

**Entwicklung und Charakterisierung
der Comparative Reactivity Method zur Messung von
Hydroxylradikal- und Chlorradikal-Reaktivitäten**

–

**Troposphärische Oxidationschemie in drei unterschiedlich
stark anthropogen beeinflussten Gebieten**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Stephan Keßel

geb. in Wiesbaden

Mainz, den 02.08.2016

Tag der mündlichen Prüfung: 27. September 2016

Kurzfassung

Biogen und anthropogen emittierte Spurengase prägen die Chemie der Atmosphäre und damit die Luftqualität, das Wetter und das Klima. Hauptsächlich in der Troposphäre gebildete reaktive Radikale initiieren die Oxidation eines großen Teils der emittierten Spurengase. Die dabei entstehenden Produkte können in nachfolgenden Reaktionsverläufen entweder bis zum Kohlenstoffdioxid (CO_2) oxidiert oder heterogen aus der Atmosphäre entfernt werden. Unter den Radikalen dient vor allem das Hydroxylradikal (OH) als Oxidationsmittel von Spurengasen, weshalb es auch als das Reinigungsmittel der Atmosphäre bezeichnet wird. Als sogenannte gesamte OH-Reaktivität bezeichnet man die Reaktionsfrequenz von atmosphärischen Gasen mit OH. Die Kenntnis der OH-Reaktivität liefert einen wichtigen Beitrag zum Verständnis grundlegender chemischer Phänomene in der Atmosphäre wie der Bildung von Ozon und sekundärem organischen Aerosol.

Zur Messung der OH-Reaktivität wurde im Rahmen der Promotionsstudie ein System, das auf der ‚Comparative Reactivity Method‘ (CRM) beruht, aufgebaut und modifiziert. Die Funktionsfähigkeit des modifizierten CRM-Systems wurde durch Labortests und durch einen Vergleich mit anderen Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität in einer Simulationskammer in Jülich (2015) charakterisiert. Bei der Analyse der Vergleichsmessungen konnte eine signifikante Ozoninterferenz für die CRM-Messungen identifiziert werden. Nach der Quantifizierung dieser Interferenz und Korrektur der Messdaten zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der meisten anderen Instrumente. Abgesehen von der Ozoninterferenz deuten die Ergebnisse der Vergleichsmessungen auf eine mögliche Unterschätzung der OH-Reaktivitäten in den bisherigen CRM-Messungen hin.

Atmosphärische Messungen der OH-Reaktivität wurden in drei Feldkampagnen durchgeführt. Die Messdaten in Hohenpeißenberg/Voralpenland (HOPE, 2012) und Zypern/Küstenregion (CYPHEX, 2014) zeigen die im Mittel ($3,1 \text{ s}^{-1}$ und $1,8 \text{ s}^{-1}$) niedrigsten OH-Reaktivitäten im Vergleich zu den seit 1999 durchgeführten Messungen. Da ein Großteil der Daten unterhalb der Nachweisgrenze für die OH-Reaktivitätsmessung lag, wurde während CYPHEX die Anwendung einer weiteren Modifikation in der CRM-Messung überprüft. Mit vergleichbaren instrumentellen Bedingungen konnte die Nachweisgrenze der Messmethode von 3 s^{-1} auf $0,7 \text{ s}^{-1}$ reduziert werden. In einer dritten Feldmesskampagne in Beijing/China (2014) wurden deutlich höhere OH-Reaktivitäten (im Mittel $22,3 \text{ s}^{-1}$) bestimmt. Beim Vergleich der Messungen in HOPE, CYPHEX und Beijing konnten signifikante Unterschiede in den Einflüssen einzelner Spurengase beim Abbau von OH und der Bildung von Ozon festgestellt werden. Diese hängen vor allem von der Konzentration anthropogen emittierter OH-reaktiver Substanzen ab. In HOPE und CYPHEX konnten zu den OH-Reaktivitäten simultan bestimmte OH-Konzentrationen herangezogen werden, um das Gleichgewicht zwischen Bildung und Abbau von OH in der Atmosphäre zu analysieren.

In bestimmten Regionen, beispielsweise in der marinen Grenzschicht, urbanen Küstenregionen oder Salzseen können zusätzlich zu OH signifikante Mengen an Chlorradikalen (Cl) vorliegen und die Oxidation von Spurengasen beeinflussen. Zur Quantifizierung dieses Einflusses existierte bislang jedoch keine Messmethode. Deshalb wurde im Rahmen der Promotionsarbeit ein neues Messinstrument auf Basis des grundlegenden Prinzips der CRM entworfen und zur Bestimmung der Cl-Reaktivität angewandt. In der vorliegenden Dissertation wird eine erstmalige Außenluftmessung der Cl-Reaktivität präsentiert.

Abstract

Biogenic and anthropogenic emitted trace gases define atmospheric chemistry and thus the air quality, weather and climate. Mainly formed in the troposphere, reactive radicals initiate the oxidation of a large part of the emitted trace gases. The resulting products can be oxidized in subsequent reaction pathways to either carbon dioxide (CO₂) or heterogeneously removed from the atmosphere. The hydroxyl radical (OH) is the most important oxidizing agent of trace gases, and therefore is often referred to as the cleaning agent of the atmosphere. So-called total OH reactivity is defined as the frequency of the reactions of atmospheric gases with OH. Quantifying the OH reactivity can lead to a better understanding of important chemical phenomena in the atmosphere like the generation of ozone and secondary organic aerosols (SOA).

A system based on the Comparative Reactivity Method (CRM) was set up and modified during this research study. The performance of the modified CRM system was characterized in laboratory tests and was compared with other OH reactivity instruments in the simulation chamber in Jülich (2015). In analyzing the comparative measurements, a significant ozone interference for the CRM measurements was identified. After quantification of the interference and correction of the data, the results concurred with most other OH reactivity instruments. Apart from the ozone interference, the results of comparison measurements denote a possible underestimation of the OH reactivity in the recent CRM measurements.

Atmospheric measurements of the OH reactivity were done in three field studies. Data from Hohenpeißenberg/alpine foothills (HOPE, 2012) and Cyprus/coastal region (CYPHEX, 2014) show on average (3.1 s^{-1} and 1.8 s^{-1}) the smallest OH reactivity values since research from 1999. Because a large part of the data was below the detection limit for OH reactivity measurement, another modification of the CRM measurement was tested. With comparable instrumental conditions, the detection limit of the method could be reduced from 3 s^{-1} to 0.7 s^{-1} . The third field study was done in Beijing/China (2014) with significantly higher measured OH reactivity (on average 22.3 s^{-1}). Significant differences in the influence of single trace gases on OH depletion and ozone generation were found in HOPE, CYPHEX and Beijing. The differences are mainly due to the concentration of anthropogenic emitted OH-reactive substances. Simultaneously measured OH concentrations in HOPE and CYPHEX were used to analyze the balance of OH generation and depletion.

In some regions, for example the marine boundary layer, urban coastal regions or salt lakes, a significant amount of chlorine radicals (Cl) besides OH can influence the oxidation of trace gases. So far there is no measurement method to quantify this influence. Therefore the basic concept of the CRM was used within the research work to setup a new instrument to determine the Cl reactivity. Presented in this thesis, as the first study of its kind, is the Cl reactivity measurement of ambient air.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1	Aufbau der Atmosphäre	1
1.2	Spurengase in der Atmosphäre	2
1.3	Oxidation atmosphärischer Spurengase	6
1.4	OH-Reaktivität in der Atmosphäre	11
1.5	Methoden zur Messung der OH-Reaktivität	16
2	Comparative Reactivity Method (CRM)	23
2.1	CRM – Konzeptionelle Diskussion	23
2.2	Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometer (PTR-MS)	32
3	Aufbau, Entwicklung und Charakterisierung eines CRM-Systems zur Messung der OH-Reaktivität	41
3.1	Aufbau und Kalibration des modifizierten CRM-Systems	41
3.1.1	Aufbau des modifizierten CRM-Systems	41
3.1.2	Kalibration des CRM-Flusssystems	48
3.1.3	Quantitative Bestimmung von Pyrrol mit dem PTR-MS	52
3.2	Modifikationen und Charakterisierung der C1- und C2-Messung	57
3.2.1	Einsatz eines OH-Scavengers (Propan) für die C1-Messung	57
3.2.2	Einsatz des Katalysators für die C2-Messung	60
3.3	Bestimmung von Korrekturfaktoren	63
3.3.1	Photolyse von Pyrrol	63
3.3.2	Feuchtigkeitsabhängige OH-Produktion	65
3.3.3	Einfluss von Stickstoffmonoxid	67
3.3.4	Einfluss von Stickstoffdioxid	70
3.3.5	CRM-Messungen von Testgasen mit bekannten Konzentrationen	71
3.3.6	Numerische Simulationen der Reaktionen im Glasreaktor mittels Facsimile	73
3.4	Tests zum Reaktionsverhalten von OH mit weiteren CRM-Reagenzien	78
3.5	Datenauswertung der OH-Reaktivitätsmessungen	79
3.5.1	Datenauswertung der modifizierten CRM-Messungen	81
3.5.2	Datenauswertung ohne Modifikationen im CRM-System	85
3.6	Betrachtung der Messunsicherheiten in der CRM	87
3.6.1	Messunsicherheit bei der Quantifizierung von Pyrrol mittels PTR-MS	88
3.6.2	Gesamtunsicherheit der gemessenen OH-Reaktivität mittels CRM	92
3.6.3	Unsicherheit der OH-Reaktivität eines Testgases im Glasreaktor	95
3.7	Vergleichskampagne zwischen OH-Reaktivitätsmessinstrumenten in Jülich 2015	97
3.8	Abschließende Betrachtungen	105

4	Entwicklung eines Instrumentes zur Messung der Cl-Reaktivität mittels CRM.....	109
4.1	Grundlegende Funktionsweise der Cl-Reaktivitätsmessung.....	110
4.2	Erste Tests zur Cl-Reaktivitätsmessung mit Pyrrol als CRM-Reagenz.....	112
4.3	Modifikation im Aufbau der Cl-Reaktivitätsmessung.....	118
4.4	Cl-Reaktivitätsmessung mit Methan-D2-ol als CRM-Reagenz.....	123
4.5	Cl-Reaktivitätsmessung mit Toluol als CRM-Reagenz.....	130
4.6	Vergleich von Cl- und OH-Reaktivitätsmessung.....	141
5	Troposphärische Oxidationschemie in drei unterschiedlich stark anthropogen beeinflussten Gebieten.....	145
5.1	Beschreibung der Feldmesskampagnen.....	145
5.1.1	Hohenpeißenberg Photochemistry Experiment 2012 (HOPE).....	145
5.1.2	Beijing 2013.....	151
5.1.3	Cyprus Photochemistry Experiment 2014 (CYPHEX).....	155
5.2	Anteile einzelner Spurengase an der OH-Reaktivität.....	165
5.3	Tagesgänge von OH-Reaktivität, Stickoxiden und Ozon.....	169
5.4	OH-Gleichgewicht: Produktion- und Verlustraten.....	173
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	177
7	Anhang.....	183
7.1	Akronyme der Feldkampagnen mit OH-Reaktivitätsmessungen.....	183
7.2	Verwendete Ratenkonstanten.....	184
7.3	Berechnung der OH-Produktion im Glasreaktor des CRM-Systems.....	186
7.4	Weitere Informationen zu den OH-Reaktivitätsmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX....	187
7.4.1	Meteorologische Parameter während der OH-Reaktivitätsmessung.....	187
7.4.2	Spurengasmessungen.....	190
7.5	Literaturverzeichnis.....	198
7.6	Danksagung.....	212

Verzeichnis der Abbildungen

1-1:	Quellen von Spurengasen und atmosphärische Reaktionswege.	3
1-2:	Bildung und Reaktionen des Hydroxylradikals.	6
1-3:	Globaler, chronologischer und quantitativer Überblick der OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999.	13
1-4:	Aufbau von LIF-Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität.	19
2-1:	Schematische Skizze des Glasreaktors und Darstellung der drei verschiedenen C-Stufen (C1, C2 und C3) eines CRM-Reagenz X in der CRM-Messung.	24
2-2:	Empfindlichkeit in der OH-Reaktivitätsmessung mittels CRM.	31
2-3:	Schematischer Aufbau eines PTR-Quad-MS und eines PTR-TOF-MS.	34
2-4:	Einfluss des am Ende der Hohlkathode eingebauten Nadelventils auf eine PTR-MS-Messung.	36
2-5:	Schematische Darstellung des PTR-Einlasssystems.	38
3-1:	Schematische Darstellung des aufgebauten und modifizierten CRM-Systems.	42
3-2:	Fotos von dem aufgebauten und modifizierten CRM-Systems.	43
3-3:	Gasdosiersystem zur Herstellung eines Standards.	51
3-4:	Korrelation zwischen den Signalen der Wassercluster in der PTR-MS-Messung und dem Signal des relativen Feuchtesensors des CRM-Systems.	53
3-5:	Unterschiedliche Normalisierung des PTR-MS-Signals.	55
3-6:	Beispiel einer Pyrrol-Kalibration aus der CYPHEX-Messkampagne.	56
3-7:	Verwendung eines OH-Scavengers (Propan) für die C1-Messung während der Kampagne in Jülich.	59
3-8:	Aufbau zur quantitativen Analyse der im Katalysator des CRM-Systems umgewandelten Substanzen.	61
3-9:	Quantitative Analyse der im Katalysator des CRM-Systems umgewandelten Substanzen.	62
3-10:	Emissionsspektren von zwei Lampen des CRM-Systems, die während der Promotionsstudie verwendet wurden.	63
3-11:	Feuchtigkeitsabhängige OH-Produktion im Glasreaktor des CRM-Systems.	65
3-12:	NO-Tests in Beijing (2013), Jülich (2015) und Mainz (2015).	68
3-13:	NO ₂ -Test bei einem Pyrrol/OH von 2,2.	71
3-14:	OH-Reaktivitäts-Tests bei unterschiedlichen Pyrrol/OH-Verhältnissen.	73
3-15:	Zeitlicher Verlauf der Molekülkonzentrationen von Pyrrol, Isopren und OH in einer Facsimile-Simulation für drei verschiedene Anfangskonzentrationen von Isopren.	74
3-16:	Ergebnisse der numerischen Simulationen von unterschiedlichen Reaktivitäts-Testgasen im Glasreaktor des CRM-Systems.	75
3-17:	Schematische Darstellung der Bestimmung einer gesamtgewichteten Ratenkonstanten k_{W+OH} für eine Feldmesskampagne.	77

3-18:	Differenz von C1 und C2 bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen verschiedener CRM-Reagenzien.	78
3-19:	Schematische Darstellung der CRM-Messung während einer Messkampagne.	79
3-20:	Schematische Darstellung der Datenauswertung der modifizierten CRM-Messung zur Bestimmung der OH-Reaktivität.	81
3-21:	Schematische Darstellung der Datenauswertung ohne die Modifikationen im CRM-System.	86
3-22:	Pyrrol-Detektion in trockener und befeuchteter Luft.	87
3-23:	Beispiel für statistische Messunsicherheit (Präzision) der Reaktivität durch CRM.	94
3-24:	Ergebnisse der Vergleichsmessungen in Jülich.	101
3-25:	HO _x -Reaktionszyklen im Glasreaktor des CRM-Systems.	106
4-1:	Schematischer Aufbau eines CRM-Systems zur Messung der Cl-Reaktivität.	111
4-2:	Absorptionsspektrum von molekularem Chlor und Emissionsspektrum der verwendeten Lampe.	111
4-3:	PTR-TOF-MS-Messung während der Zugabe von molekularem Chlor zu Pyrrol in synthetischer Luft.	113
4-4:	Elektronenstruktur von Pyrrol.	116
4-5:	Problematik der Verwendung von Chlor in einer PTR-MS-Messung.	119
4-6:	Glasreaktor für die Cl-Reaktivitätsmessungen.	121
4-7:	Ergebnisse der numerischen Simulationen von unterschiedlichen Reaktivitäts-Testgasen und Methan-D2-ol als CRM-Reagenz.	126
4-8:	Zugabe von Reaktivitäts-Testgasen während einer CRM-Messung mit Methan-D2-ol als CRM-Reagenz.	128
4-9:	Cl-Produktion während einer CRM-Messung mit Toluol als CRM-Reagenz.	133
4-10:	Ergebnisse der Reaktivitäts-Tests bei verschiedenen Toluol/Cl-Verhältnissen.	135
4-11:	NO-Test in einer Cl-Reaktivitätsmessung unter Verwendung von Toluol als CRM-Reagenz. ..	138
4-12:	Erste Außenluftmessung der Cl-Reaktivität.	139
5-1:	Lage des Meteorologischen Observatoriums Hohenpeißenberg (MOHp).	145
5-2:	Windrose für HOPE.	148
5-3:	Übersicht einer Auswahl von Messungen einschließlich der OH-Reaktivitäten während HOPE.	149
5-4:	Korrelationsgraph zwischen den gemessenen OH-Reaktivitätsdaten des CRM-Systems und des CIMS.	150
5-5:	Lage des Messstandortes der Beijing-Kampagne.	151
5-6:	Windrose für die Beijing-Messkampagne.	152
5-7:	Aufbau zur manuellen Einstellung der befeuchteten synthetischen Luft des PKU-CRM-Systems.	152
5-8:	Übersicht einer Auswahl von Messungen einschließlich der OH-Reaktivitäten während Beijing 2013.	154
5-9:	Lage des Messstandortes der CYPHEX-Kampagne.	156

5-10:	Windrose und Herkunftsregionen der gemessenen Luftmassen während CYPHEX.	159
5-11:	Übersicht einer Auswahl von Messungen einschließlich der OH-Reaktivitäten während CYPHEX.	160
5-12:	Vergleich zwischen Außenluftmessung der OH-Reaktivitäten unter Verwendung von Pyrrol und Acetaldehyd als CRM-Reagenzien.	162
5-13:	OH-Reaktivitäts-Tests im CRM-System mit Acetaldehyd als CRM-Reagenz und Analyse einer Korrelation der OH-Reaktivitäten mit Ozon.	163
5-14:	Anteile einzelner Spurengase an der gesamten OH-Reaktivität für die Messungen in HOPE, Beijing und CYPHEX.	166
5-15:	Tagesgänge der gemessenen OH-Reaktivitäten in HOPE, Beijing und CYPHEX.	170
5-16:	Tagesgänge von O ₃ und NO _x der Feldmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX.	172
5-17:	Einzelne OH-Produktionsraten und gesamte OH-Verlustrate während HOPE und CYPHEX. ...	174
7-1:	Durch das CRM-System gemessene OH-Reaktivitäten und meteorologische Parameter während HOPE.	187
7-2:	Durch das CRM-System gemessene OH-Reaktivitäten und meteorologische Parameter während der Beijing-Kampagne.	188
7-3:	Durch das CRM-System gemessene OH-Reaktivitäten und meteorologische Parameter während CYPHEX.	189

Verzeichnis der Tabellen

1-1	Übersicht von literaturbekannten Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität.	17
3-1:	Flussmesser zur Kalibration des CRM-Systems.	49
3-2:	Während der Promotionsstudie genutzten Gase im CRM-System.	50
3-3:	Parameter der Modell-Korrektur für die Messungen in HOPE, Beijing und CYPHEX.	77
3-4:	Zur Datenauswertung einer CRM-Messung benötigte Parameter.	80
3-5:	Leistungskriterien der PTR-MS-Messung in HOPE, Beijing und CYPHEX.	91
3-6:	Übersicht aller Unsicherheiten bei der OH-Reaktivitätsmessung mittels CRM.	92
3-7:	Flussgrößen und Verdünnungsfaktoren für die CRM-Messungen in HOPE, Beijing, CYPHEX und Jülich.	93
3-8:	Messunsicherheiten der Ratenkonstanten von Reaktionen verwendeter Testgase mit OH. .	96
3-9:	OH-Reaktivitätsmessinstrumente, die während den Vergleichsmessungen in Jülich (2015) eingesetzt wurden.	98
3-10:	Experimente der Vergleichsmessungen in Jülich.	100
3-11:	Modifikationen des neuen CRM-Systems und die daraus entstehenden Vorteile im Vergleich zum vorherigen CRM-System.	105
4-1:	Identifikation der Produkte, die bei der Zugabe von molekularem Chlor zu Pyrrol entstehen.	114
4-2:	Berechnung der theoretisch zu erwartenden Intensitäten im Isotopenmuster der chlorierten Pyrrol-Derivate 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol und Pentachlorpyrrol.	115
4-3:	VOC-Messwerte zur Analyse der erstmaligen Cl-Reaktivitätsmessung in Mainz.	141
4-4:	Unterschied im Aufbau und in der Messung von OH-Reaktivität und Cl-Reaktivität.	142
5-1:	Während HOPE bestimmte und für die Analyse der OH-Reaktivitätsdaten des CRM-Systems verwendete Messgrößen.	146
5-2:	Spurengase und Photolysefrequenz, die während den Messungen in Beijing bestimmt und für die Analyse der OH-Reaktivitätsdaten genutzt wurden.	153
5-3:	Spurengase und Photolysefrequenzen, die während CYPHEX bestimmt und für die Analyse der OH-Reaktivitätsdaten genutzt wurden.	157
7-1:	Akronyme der Feldkampagnen mit OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999.	183
7-2:	Ratenkonstanten k_{X+OH} für die Reaktionen der Substanzen X mit OH.	184
7-3:	Ratenkonstanten k_{X+Cl} für die Reaktionen der Substanzen X mit Cl.	186
7-4:	Arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse (MV) und der berechneten OH-Reaktivitäten $R(OH)$ der Spurengase für den CRM-Messzeitraum in HOPE.	190
7-5:	Arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse (MV) und der berechneten OH-Reaktivitäten der Spurengase für den CRM-Messzeitraum in Beijing.	192
7-6:	Arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse (MV) und der berechneten OH-Reaktivitäten der Spurengase für den CRM-Messzeitraum in CYPHEX.	195

Abkürzungen und Akronyme

Instrumente und Messtechnik

CIMS	Chemical Ionization Mass Spectrometer
CLD	Chemiluminescence Detector
CRM	Comparative Reactivity Method
EI	Electron Ionization
FAGE	Fluorescence Assay with Gas Expansion
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC-FID	Gas Chromatography–Flame Ionization Detector
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometer
GC-PID	Gas Chromatography-Photo-Ionization Detector
LIF	Laser Induced Fluorescence
LIF-DF	Laser Induced Fluorescence–Discharge Flow
LIF-PP	Laser Induced Fluorescence–Pump and Probe
MCP	Multi-Channel Plate
MFC	Mass Flow Controller
NDIR	Nondispersive Infrared Sensor
PLP-LIF	Pulsed Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence
PTR-MS	Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometer
QMS	Quadrupol Mass Spectrometer
SAPHIR	Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a Large Reaction Chamber
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TOF-MS	Time Of Flight–Mass Spectrometer
TRISTAR	Tracer In Situ TDLAS for Atmospheric Research
UV	Ultraviolet (Wellenlänge: 10 nm – 380 nm)
VIS	Visible (Wellenlänge: 380 nm – 780 nm)
WS-CRDS	Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy

Substanzklassen/Materialien

BVOC	Biogenic Volatile Organic Compound
CFC	Chlorofluorocarbon
NMHC	Non-Methane Volatile Organic Compound
OVOC	Oxygenated Volatile Organic Compound
SOA	Secondary Organic Aerosol
SVOC	Semi-Volatile Organic Compound
VOC	Volatile Organic Compound

FEP	Fluorethylen-Propylen
PEEK	Polyetheretherketon
PPS	Polyphenylensulfid
PTFE	Polytetrafluorethylen

Institutionen, Arbeitsgruppen, Projekte

CYPHEX	Cyprus Photochemistry Experiment 2013
DWD	Deutscher Wetterdienst
FMI	Finnish Meteorological Institute, Finnland
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GAW	Global Atmosphere Watch
HOPE	Hohenpeißenberg Photochemistry Experiment 2012
HORUS	Hydroxyl Radical Measurement Unit based on Fluorescence Spectroscopy
IISER	Indian Institute of Science Education and Research, Indien
IU	Indiana University, USA
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Frankreich
MD	Ecole de Mines Douai, Frankreich
MOHp	Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg
MPIC	Max-Planck-Institut für Chemie
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration, USA
PKU	Peking University, China
PSU	Pennsylvania University, USA
WMO	World Meteorological Organization

Einheiten

A	Ampere
ccm	cubic centimeters per minute
cps	counts per second
h	Stunde
K	Kelvin
m	Meter
ncps	normalized counts per second
Pa	Pascal
ppmv	parts per million by volume (1 ppmv = 10^{-6} mol/mol = $\mu\text{mol/mol}$)
ppbv	parts per billion by volume (1 ppbv = 10^{-9} mol/mol = nmol/mol)
pptv	parts per trillion by volume (1 pptv = 10^{-12} mol/mol = pmol/mol)
sccm	standard cubic centimeters per minute
s	Sekunde
slm	standard liter per minute
Td	Townsend (1 Td = 10^{-21} Vm ²)
UTC	Coordinated Universal Time
V	Volt

Physikalische Präfixe

Symbol	Name	Bedeutung	Symbol	Name	Bedeutung
T	Tera	10^{12}	c	Zenti	10^{-2}
G	Giga	10^9	m	Milli	10^{-3}
M	Mega	10^6	μ	Mikro	10^{-6}
k	Kilo	10^3	n	Nano	10^{-9}
h	Hekto	10^2	p	Piko	10^{-12}

Symbole physikalischer Größen, Konstanten, Parametern und Faktoren (im Text: kursiv)

<i>A</i>	Absorption
<i>a</i>	Steigung der linearen Regression
β	Anteil einer Gesamtmenge von O(¹ D), der mit H ₂ O zum OH reagiert
<i>B</i>	Broadening Faktor (Ratenkonstante)
<i>B_C</i>	Center Broadening Faktor (Ratenkonstante)
<i>B_m</i>	Bestimmtheitsmaß
<i>b</i>	Achsenabschnitt der linearen Regression
<i>C_E</i>	Empirische Korrekturfaktor für die Reaktivität (CRM)
<i>C_M</i>	Modell-Korrekturfaktor für die Reaktivität (CRM)
<i>C_T</i>	Korrekturfaktor des Testgases in einem Reaktivitäts-Experiment (CRM)
<i>E</i>	Elektrische Feldstärke
<i>E_A</i>	Aktivierungsenergie
<i>E_{kin}</i>	Kinetische Energie
ϵ	Molare dekadische Extinktionskoeffizient
<i>F</i>	Gasfluss (Volumenstrom)
$\gamma(T)$	Temperaturabhängiger Faktor in der Berechnung der Messunsicherheit der Ratenkonstanten <i>k</i>
<i>h</i>	Planck-Konstante (= $6,62608 \cdot 10^{-34}$ J·s)
<i>I</i>	Strahlungsintensität <i>I</i> nach Absorption
<i>I₀</i>	Strahlungsintensität <i>I₀</i> vor Absorption
<i>I_{hc}</i>	Strom der Hohlkathode (PTR-MS)
<i>J</i>	Photolysefrequenz
<i>K_{Fp}</i>	Mischungsverhältnis von Pyrrol in der Kalibrationsgasflasche
<i>k</i>	Ratenkonstante
<i>L</i>	Länge, Wegstrecke
λ	Wellenlänge
<i>m</i>	Masse
μ_1, μ_2	Parameter der NO-Korrektur (CRM)
<i>N</i>	Teilchenzahl
<i>N_A</i>	Avogadro-Konstante (= $6,022137 \cdot 10^{23}$ Teilchen·mol ⁻¹)

Symbole physikalischer Größen, Konstanten, Parametern und Faktoren (im Text: kursiv)

<i>NWG</i>	Nachweisgrenze
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>v</i>	Wellenzahl
$\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$	Parameter der Modellkorrektur (CRM)
<i>p</i>	Druck
P_r	Produktionsrate
ΔP_s	Präzision
ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3	Parameter der Präzision (CRM)
<i>R</i>	Gesamte Reaktivität (kurz: Reaktivität)
R°	Gaskonstante (= 8,31451 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
<i>RH</i>	Relative Luftfeuchtigkeit
ϱ	Parameter der OH-Korrektur (Steigung; CRM)
σ	Standardabweichung
<i>T</i>	Temperatur
[<i>TG_F</i>]	Molekülkonzentration eines Testgases in der Kalibrationsgasflasche (CRM)
<i>t</i>	Zeit
τ	Lebensdauer
<i>U</i>	Spannung
<i>u</i>	Power Koeffizient (Ratenkonstante)
<i>V</i>	Volumen
V_r	Verlustrate
VF_A	Verdünnungsfaktor der Außenluft im CRM-System
VF_K	Verdünnungsfaktor des Kalibrationsgases
VF_T	Verdünnungsfaktor des Testgases in einem Reaktivitäts-Experiment (CRM)
<i>v</i>	Geschwindigkeit
<i>w</i>	Wichtungsfaktor
X_F	Korrekturfaktor für Feuchtigkeitsänderungen (PTR-MS)
$X_{tr/ft}$	Korrekturfaktor zwischen trockener und befeuchteter Luft (CRM)
<i>z</i>	Elektrische Ladungszahl

Angabe von Literaturstellen

Im nachfolgenden Text werden die zitierten Literaturstellen als Zahlen in eckigen Klammern angegeben (Literaturverzeichnis auf Seite 198).

1 Theoretische Grundlagen

In der Einleitung werden für die vorliegende Dissertation grundlegende relevante Themenbereiche beschrieben. In Kapitel 1.1 wird zunächst auf den allgemeinen Aufbau und die Bestandteile der Atmosphäre eingegangen. Das Kapitel 1.2 beschäftigt sich mit den atmosphärischen Prozessen von Spurengasen. Im Anschluss erfolgt eine Beschreibung der Entstehung und der Reaktionswege des Hydroxylradikals sowie der Bedeutung von Chlorradikalen in der Atmosphäre (siehe Kapitel 1.3). Kapitel 1.4 beinhaltet einen Überblick der seit 1999 durchgeführten Messungen der OH-Reaktivität und legt dar, inwiefern die gemessenen Reaktivitäten zur Interpretation atmosphärischer Prozesse genutzt werden können. Im abschließenden Teil der Einleitung (siehe Kapitel 1.5) wird die bei der Forschungsarbeit angewendete Messtechnik mit anderen Techniken zur Messung der OH-Reaktivität verglichen.

1.1 Aufbau der Atmosphäre

Schichten der Atmosphäre

Im Allgemeinen wird die Atmosphäre der Erde in vier grundlegende aufeinanderliegende Schichten, die Troposphäre, die Stratosphäre, die Mesosphäre und die Thermosphäre, unterteilt. Jede Schicht ist durch einen bestimmten Anstieg bzw. Abfall der Temperatur mit zunehmender Höhe charakterisiert. Die Höhe einer Schicht ist von der Jahreszeit und dem Breitengrad abhängig. Im Rahmen der Promotionsstudie durchgeführte atmosphärische Messungen fanden ausschließlich in der Troposphäre statt. Diese enthält etwa 90 % der Gesamtmasse der Atmosphäre und bestimmt maßgeblich das Klima und Wetter auf der Erde. Charakteristisch für eine angenommene trockene Troposphäre ist ein Temperaturabfall mit steigender Höhe von 9,7 K pro km. In einer bestimmten Höhe sinkt der Abfall auf 2 K pro km, wodurch nach der WMO (engl.: World Meteorological Organization) die obere Grenze der Troposphäre und damit der Beginn der Tropopause definiert sind. Die Tropopause ist eine sogenannte Grenzschicht, die sich zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre befindet. An diesem Punkt herrscht ein globaler Mittelwert der Temperatur von 217 K (-56 °C). Die Lage der Tropopause ist über den Polen im Mittel in 8 km, über dem Äquator in 18 km Höhe. Innerhalb der Troposphäre werden wiederum zwei atmosphärische Schichten unterschieden, die atmosphärische Grenzschicht und die freie Troposphäre.^[1] In der atmosphärischen Grenzschicht interagieren die Biosphäre, die Hydrosphäre und die Lithosphäre mit der Luft darüber. Sie erstreckt sich von der Erdoberfläche bis zu einer Höhe von etwa 0,5 bis 2 km. Die Höhe der atmosphärischen Grenzschicht ist vor allem abhängig von der Rauigkeit des Untergrundes, von Albedo, Temperaturschichtung, Windgeschwindigkeit, Tageszeit und geographischer Lage. Innerhalb der Grenzschicht sinkt die Temperatur mit zunehmender Höhe. Die Obergrenze der Grenzschicht ist dann durch einen Wechsel zum Temperaturanstieg mit zunehmender Höhe (Inversion) gekennzeichnet. Die Gase in der Grenzschicht können daher nicht innerhalb eines Tages mit der freien Troposphäre ausgetauscht werden. Dies erlangt besondere Bedeutung für atmosphärische Messungen, da bei Einbruch der Nacht die Obergrenze der atmosphärischen Grenzschicht sinkt. Demzufolge mischen sich bei Nacht

emittierte Spurengase innerhalb der Grenzschicht in einem kleineren Volumen, weshalb deren Konzentration ansteigt. Allerdings sind die Quellen für beispielsweise biogene Emissionen von Spurengasen in der Nacht kleiner als am Tag. Somit müssen für die Betrachtung eines Tagesganges der Konzentrationen von Spurengasen beide Aspekte berücksichtigt werden. Im Gegensatz zur freien Troposphäre entstehen innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht durch Reibungsprozesse der Luft an der Erdoberfläche stark turbulente Bewegungen, die von der jeweiligen Topographie abhängen. Durch den hohen Grad an Turbulenz erfolgt eine, im Vergleich zu oberen atmosphärischen Schichten, schnelle vertikale Durchmischung von Spurengasen, Wärme (Energie) und Wasserdampf. In der freien Troposphäre sind die Spurengase dagegen bereits gut gemischt.^[2]

Bestandteile der Atmosphäre

Die gesamte Atmosphäre mit allen darin liegenden Schichten, besteht neben den Gasen aus festen und flüssigen Partikeln, bzw. Aerosolen. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich hauptsächlich mit den Reaktionen atmosphärischer Gase. Der Hauptbestandteil aller atmosphärischen Gase setzt sich aus etwa 78,09 % Stickstoff, 20,93 % Sauerstoff und 0,93 % Argon zusammen.^[1] Diese Gase sind chemisch wenig reaktiv und nehmen meist nur als Stoßpartner in Reaktionen teil. Kohlenstoffdioxid (404 ppmv im Mai 2016), Kohlenstoffmonoxid (150 ppbv: Nordhemisphäre; 50 ppbv: Südhemisphäre) und Methan (1,803 ppmv in 2011), die die am häufigsten vorkommenden Verbindungen unter den Spurengasen sind, beeinflussen insbesondere physikalische Phänomene wie den Treibhauseffekt.^{*[3-5]} Andere kohlenstoffhaltige Verbindungen liegen in geringeren Mengen vor und beeinflussen vor allem chemische Phänomene, wie die Bildung von Ozon (O₃) oder Smog.^[6]

Atmosphärische Gase werden grundsätzlich in kohlenwasserstoffhaltige (organische) und nicht-kohlenwasserstoffhaltige (anorganische) Substanzklassen eingeteilt.^[1] Organische Substanzen, die einen Dampfdruck größer als 10 Pa bei 25 °C, einen Siedepunkt bis zu 260 °C bei Atmosphärendruck und weniger als 16 Kohlenstoffatome haben, werden als flüchtige organische Verbindungen (VOCs: Volatile Organic Compounds) bezeichnet. Alle weiteren gasförmigen organischen Substanzen nennt man semi-VOCs (SVOCs).^[7]

1.2 Spurengase in der Atmosphäre

Im Folgenden wird die Freisetzung bedeutender Spurengase von der Erdoberfläche in die Troposphäre und deren anschließende atmosphärische Prozesse bis zur abschließenden Ablagerung diskutiert (siehe Abbildung 1-1). Allgemeine Quellen von Spurengasen werden in biogen (Wald, Böden, Meer) und anthropogen eingeteilt.^[8]

* Angabe des CO₂-Mischungsverhältnisses: Nach Korrektur für den Zyklus der Jahreszeiten angegebener monatlicher Mittelwert (Messstation: Mauna Loa/Hawaii)

ppmv: parts per million by volume (1 ppmv = 10⁻⁶ mol/mol = μmol/mol)

ppbv: parts per billion by volume (1 ppbv = 10⁻⁹ mol/mol = nmol/mol)

pptv: parts per trillion by volume (1 pptv = 10⁻¹² mol/mol = pmol/mol)

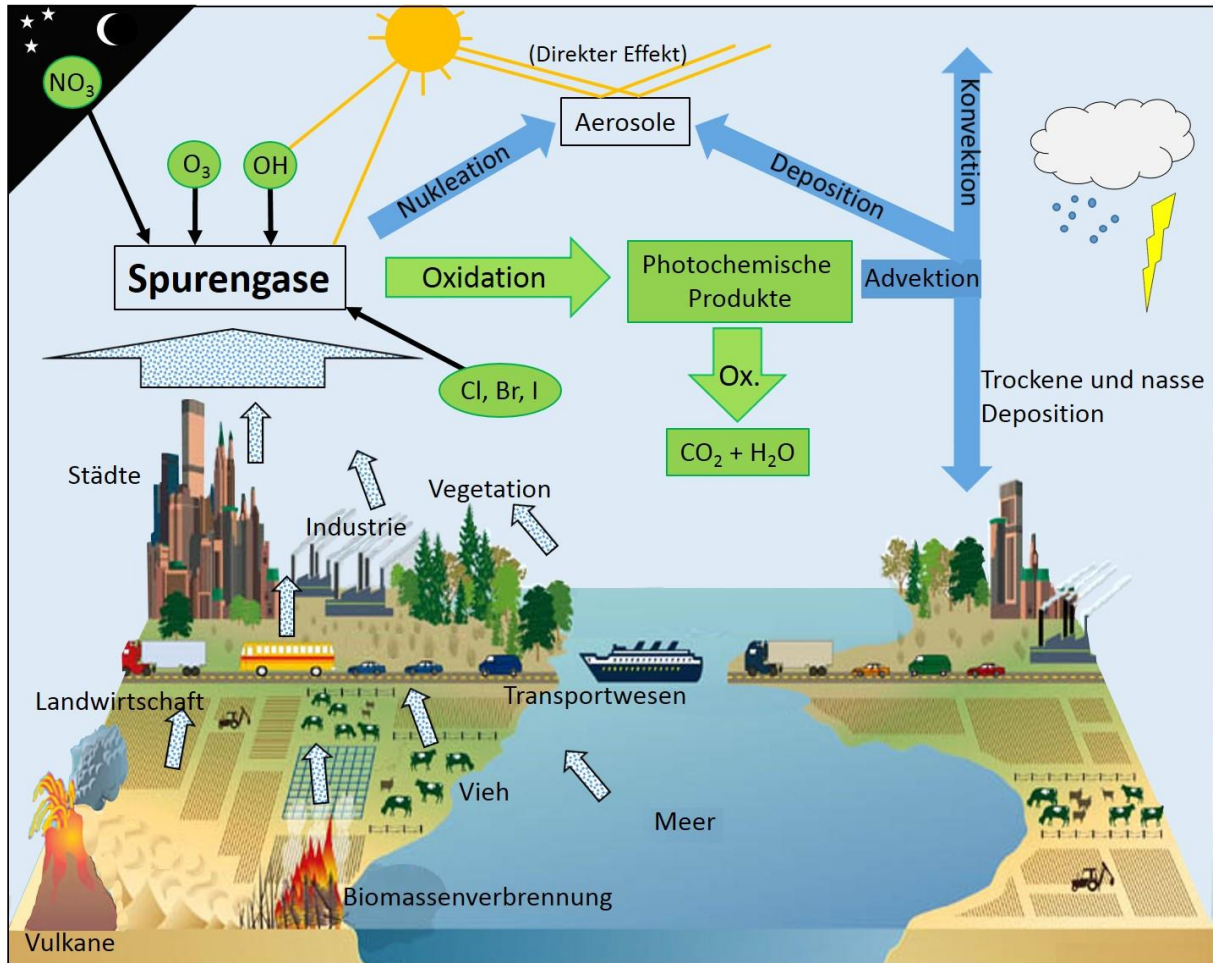


Abbildung 1-1: Quellen von Spurengasen und atmosphärische Reaktionswege. Der allgemeine Oxidationsweg von Spurengasen ist grün hinterlegt. Die chemischen Details werden in Kapitel 1.3 beschrieben. Für die Abbildung wurde die schematische Darstellung von Oceanworld.tamu.edu verwendet und durch Angaben aus R. Koppmann (2008) ergänzt.^[7, 9]

Quellen von Spurengasen

In diesem Absatz beschriebene Quellen von Spurengasen sind in Abbildung 1-1 als Übersicht dargestellt. Die Erdoberfläche besteht aus 70,8 % Meer und 29,2 % Land.^[3] Das Meer emittiert vergleichsweise wenig VOCs, beispielsweise einige Alkane und Alkene, sowie Dimethylsulfid (DMS) und Methyljodid.^[6] Etwa 30 % der Landmasse besteht aus Wäldern, die das Klima durch Austausch von Energie, Wasser und Spurengasen, wie beispielsweise Kohlendioxid, mit der Atmosphäre maßgeblich beeinflussen.^[10] Biogene Emissionen von VOCs (1150 Tg Kohlenstoff pro Jahr) sind global hauptsächlich in den tropischen Regionen zu finden. Sie sind knapp neunmal so hoch wie die anthropogenen Emissionen (142 Tg Kohlenstoff pro Jahr).^[11-15] Anthropogene VOCs werden überwiegend in der Nordhemisphäre zwischen 40° und 50° freigesetzt.^[3, 6] Der Hauptvertreter unter den biogenen Emissionen ist Isopren (570 Tg pro Jahr), welches meist von Laubvegetation in Anwesenheit photosynthetisch aktiver Strahlung emittiert wird.^[6] Dabei ist die Emissionsrate licht- und temperaturabhängig und steigt mit zunehmender Temperatur an.^[1] Im

Gegensatz dazu sind die biophysikalischen Prozesse, die eine Emission von Monoterpenen (97 Tg pro Jahr) auslösen, nicht so stark von der Lichteinstrahlung abhängig und halten auch nachts an.^[1, 3] Zur Gesamtmenge an freigesetzten biogenen VOCs tragen weiterhin Methanol (160 Tg pro Jahr) und Sesquiterpene (12 Tg pro Jahr) zu großen Teilen bei.^[3] Allgemein hängt die Stärke und Diversität biogener Emissionen von der Temperatur, von solarer Strahlung, Luft- und Bodenfeuchtigkeit sowie dem Stress, dem eine Pflanze ausgesetzt ist (beispielsweise Anwesenheit von Pflanzenfressern), ab.^[13] Anthropogen freigesetzte VOCs kommen vor allem bei der Nutzung fossiler Brennstoffe (Kohle, Öl und Gas), in der Lösungsmittelindustrie und bei der Biomassenverbrennung vor.^[6, 7] Lewis et al. erfassten im Jahr 2000 in Melbourne (Australien) eine Gesamtzahl von mehr als 500 verschiedenen VOCs in einer urbanen Region, darunter etwa 100 mehrfach substituierte Monoaromaten und oxidierte VOCs (OVOCs).^[16] Der am meisten vorhandene Kohlenwasserstoff der Atmosphäre ist Methan mit einer globalen Emission von 598 Tg pro Jahr.^[1] Dabei ist die Kohleproduktion eine Hauptquelle von Methan.^[7] Bei den anthropogen emittierten anorganischen Spezies haben Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), zusammengefasst als NO_x aufgrund ihrer Reaktionswege eine besondere Bedeutung (siehe Kapitel 1.3). Globale troposphärische NO_x-Emissionen im Jahr 2000 lagen bei insgesamt 51,9 Tg N pro Jahr und entstehen überwiegend durch die Nutzung fossiler Brennstoffe und die Biomassenverbrennung, zu einem kleineren Teil durch biogene Quellen wie Blitzschläge und Böden.^[1] Dadurch kommen Mischungsverhältnisse von NO_x innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht in städtischen bis vorstädtischen Gebieten von 10 bis 1000 ppbv, in ländlichen Gebieten von 0,2 bis 10 ppbv und in abgelegenen tropischen Wäldern sowie dem offenen Meer von 20 bis 80 pptv vor.^[1]

Abbau von Spurengasen in der Atmosphäre

An welchem chemischen oder physikalischen Prozess Spurengase in der Troposphäre teilnehmen können, hängt von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Spurengase, meteorologischen Bedingungen und von der Verfügbarkeit von Radikalen, Sonnenstrahlung und Oberflächen ab. Abhängig von der Anwesenheit solarer Strahlung und der jeweiligen chemischen Struktur des Spurengases kann dieses neben der direkten Oxidation, initiiert durch Radikale, auch zunächst photolytisch gespalten werden. Im Anschluss erfolgt meist die Oxidation der Produkte, die aus der Photolyse entstehen. Die Oxidation von Spurengasen oder ihrer photolytisch entstehenden Produkte verläuft, global gemittelt gesehen, größtenteils über das Hydroxylradikal (OH). Der Grund darin liegt in der, im Vergleich zu anderen Radikalen, höheren Verfügbarkeit und größeren Ratenkonstanten k für die Reaktionen der meisten Spurengase mit OH. In Kapitel 1.3 wird die Entstehung des Hydroxylradikals und der anschließende chemische Reaktionsweg mit atmosphärisch relevanten Substanzen im Detail beschrieben. Neben dem Hydroxylradikal können weiterhin das Nitratradikal (NO₃) und Ozon (O₃) signifikant zur Oxidation von Spurengasen beitragen. Unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen spielen allerdings auch Halogenradikale wie das Chlornradikal (Cl), Bromradikal (Br) und Iodradikal (I) eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 1.3). Das zentrale Thema der vorliegenden Dissertation ist der Oxidationsweg der Spurengase, initiiert durch OH und Cl.

Allgemein werden bei der Oxidation die meist wasserunlöslichen Spurengase in eine wasserlösliche Form umgewandelt.^[17] Der Oxidationsweg führt zu Substanzen mit niedrigerem Dampfdruck als ihre Vorläufer, gegebenenfalls zu SVOCs, wodurch die Möglichkeit zur Teilnahme an weiteren atmosphärischen

Prozessen besteht: Es treten heterogene Prozesse auf, wie die Konversion von Gas- zu Partikelphase auf Aerosolen oder trockene Deposition auf Oberflächen.^[18-24] Die trockene Deposition von Gasen ist der direkte Transfer einer Spezies auf eine Oberfläche und erfolgt durch Adhäsion, Absorption auf festen oder Lösungsvorgängen auf flüssigen Oberflächen. Sie ist abhängig von den Eigenschaften des Gases, der verfügbaren Oberfläche und den atmosphärischen Bedingungen, beispielsweise von Turbulenzen oder Luftfeuchtigkeit. Befinden sich die Produkte, die bei der Oxidation von Spurengasen entstehen, auf einer flüssigen Oberfläche (Aerosole), findet eine nasse Deposition (Regen, Schnee) statt. Aus der Oxidation von Spurengasen entstehende sekundäre organische Aerosole (SOA) oder durch Konversion der Spurengase bzw. ihrer Oxidationsprodukte von Gas- zu Partikelphase modifizierte Aerosole beeinflussen wiederum sowohl das Klima durch direkte und indirekte Effekte als auch die Luftqualität.*

Lebensdauer von Spurengasen in der Atmosphäre

Aus der Summe der Raten aller atmosphärischen Abbauprozesse eines Spurengases (Reaktionen mit Radikalen, Photolyse, Transportprozessen, nasse und trockene Deposition), kann die atmosphärische Lebensdauer des Spurengases τ berechnet werden.^[6] In vielen Fällen ist der größte Beitrag zum Abbau die Reaktion mit dem Hydroxylradikal. Die Lebensdauer kann im Bereich von Sekunden (Radikale), Minuten bis Stunden (Terpene und Isopren), Tage bis Wochen (Aceton, Methanol, Propan), Jahre bis Jahrzehnte (τ von Methan = 9 Jahre), Jahrhunderte (τ von Fluorchlorkohlenwasserstoff CFC-12 = 100 Jahre) bis hin zu mehr als 10 000 Jahre (τ von CF_4 = 50 000 Jahre) liegen.^[5, 6, 25]

Verteilung von Spurengasen in der Atmosphäre

Nachdem in diesem Kapitel die Quellen, allgemeinen Reaktionswege und daraus folgenden Lebensdauern von Spurengasen in der Atmosphäre diskutiert wurden, wird abschließend auf die Verteilung der Spurengase in der Atmosphäre eingegangen.

Die gerichtete Eigenbewegung von Teilchen ist relativ langsam. Deshalb verteilen sich Spurengase in der Atmosphäre hauptsächlich durch meteorologische Prozesse.^[6] Meteorologische Verteilungsprozesse der Spurengase bzw. der oxidierten Produkte in der Atmosphäre finden durch thermische Auf- und Abtriebsbewegungen (Konvektion) und Turbulenzen statt.^[1] Abhängig von der Lebensdauer können sich Spurengase unterschiedlich weit räumlich verteilen. Eine Lebensdauer von bis zu einem Tag führt zu einer regionalen Verteilung innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht. Bei Lebensdauern von ein bis zwei Tagen können Spurengase von der Grenzschicht in die freie Troposphäre gelangen. Ab zwei Wochen bis zu einem Monat verteilen sie sich durch Advektion in der Nord- oder Südhemisphäre und ab einem Jahr interhemisphärisch. Ab vier bis sechs Jahren kann ein Transport der Spurengase von der Troposphäre in die Stratosphäre erfolgen.^[6] Auf diese Weise kann sich beispielsweise Methan, das eine Lebensdauer von etwa 9 Jahren und Quellen vor allem in der Nordhemisphäre hat, global verteilen.

* **Direkter Effekt:** Reflektion der Sonnenstrahlung an Aerosolpartikeln (siehe Abbildung 1-1).

Indirekter Effekt: Aerosolpartikel fungieren als Kondensationskeime zur Wolkentropfenbildung. Die Sonnenstrahlung wird dann durch die entstehenden Wolken reflektiert.

Sowohl der direkte als auch der indirekte Effekt führen zu einer Abkühlung der Erdoberfläche.

1.3 Oxidation atmosphärischer Spurengase

In Kapitel 1.2 wurden die allgemeinen Quellen von Spurengasen und ihre unterschiedlichen atmosphärischen Abbauewege einschließlich der Oxidation beschrieben. Dieses Kapitel geht näher auf die Bildung des in globaler Hinsicht wichtigsten Oxidationsmittels (OH) in der Atmosphäre und dessen Reaktionswege mit Spurengasen ein. Am Ende des Kapitels wird außerdem die Bedeutung des Chlorradikals unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen erläutert.

Selbstreinigungskraft der Atmosphäre

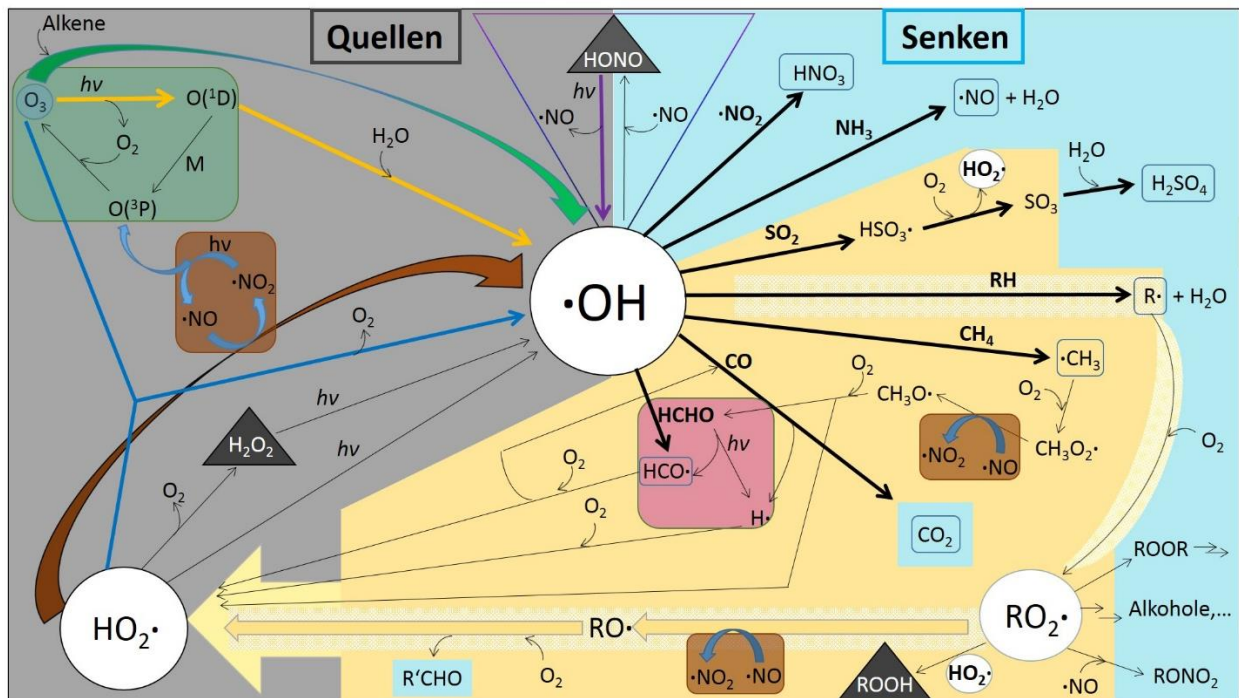


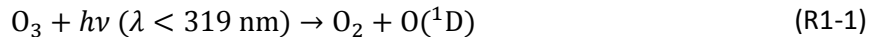
Abbildung 1-2: Bildung und Reaktionen des Hydroxylradikals. OH-Quellen sind grau und OH-Senken blau markiert. Die Beteiligung von NO_x an den Reaktionen ist braun unterlegt, der Nullzyklus grün und die Reaktionen mit Formaldehyd (HCHO) lila. In schwarzen Dreiecken sind die Reservoir-Moleküle gekennzeichnet. Gelb sind die Reaktionswege markiert, die zur Bildung von HO_2 führen können.^[1, 2, 7, 28] Die elektronische Struktur aller Radikale ist mit einem Punkt (\cdot) gekennzeichnet.

Die zentrale Rolle des Hydroxylradikals in atmosphärischen Oxidationsprozessen wurde 1971 von Levy erkannt.^[26] Dabei ist die durch OH initiierte Oxidation von Spurengasen auf der einen Seite verantwortlich für die Bildung von Ozon, Smog und SOA.^[20, 27] Dies führt zu Auswirkungen auf Klima, Luftqualität und somit die Gesundheit der Menschen. Auf der anderen Seite würden sowohl biogen als auch anthropogen emittierte Spurengase ohne die Oxidationsprozesse in der Atmosphäre akkumulieren und letztendlich zu einer Vervielfachung von organischem und anorganischem Material in dieser führen. Das Hydroxylradikal verringert die Lebensdauer von Spurengasen wesentlich und hält somit die Selbstreinigungskapazität der Atmosphäre aufrecht.^[25] Quellen, Senken, sowie die bedeutendsten atmosphärischen Reaktionswege von OH sind in Abbildung 1-2 dargestellt. Es wird darauf hingewiesen, dass die elektronische Struktur aller

Radikale in der Abbildung mit einem Punkt (·) gekennzeichnet wurde. Im nachfolgenden Text der Dissertationsarbeit wird hingegen hauptsächlich die Summenformel des Radikals ohne Punkt verwendet.

Primärquelle des Hydroxylradikals (OH) in der Atmosphäre

Die Primärquelle von OH (gelbe Pfeile in Abbildung 1-2) beruht auf der Photodissoziation von Ozon (O_3) zu Sauerstoff (O_2) und $O(^1D)$:^[26, 29]



Bei einem angenommenen Anteil von 1 % Wasser in Luft, reagiert etwa 10 % des $O(^1D)$ in einer Folgereaktion mit den Wassermolekülen (H_2O) zu OH:^[30]



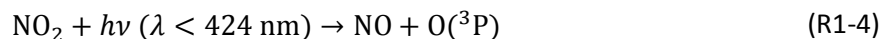
$O(^1D)$ kann sich allerdings auch durch Kollision mit einem Stoßpartner M ($M = N_2, O_2$) in den Grundzustand $O(^3P)$ energetisch abregen und anschließend durch Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül wieder das Ozon bilden. Die Reaktionsfolge bis zur Regeneration von Ozon bezeichnet man als Null-Zyklus (Abbildung 1-2, grün unterlegter Bereich). Die Bildung des Hydroxylradikals aus $O(^1D)$ und H_2O ist abhängig von Luftfeuchtigkeit, Wolkenbedeckung und Sonnenstrahlung. In globaler Hinsicht sind deshalb die troposphärischen OH-Konzentrationen in den Tropen am größten, da dort der Sonnenzenitwinkel am kleinsten, Photonenfluss am höchsten, die stratosphärische Ozonschicht am dünnsten und die Luftfeuchtigkeit am größten ist.^[25] In von anthropogenen Emissionen abgelegener Umgebung entsteht OH überwiegend aus der Reaktion 1-2.^[31]

Sekundärquellen von OH in der Atmosphäre

In globaler Mittelung betrachtet wird OH primär aus der Photolyse von Ozon und anschließender Reaktion 1-2 gebildet. Daneben sind andere OH-Quellen Sekundärreaktionen wie die Ozonolyse von Alkenen (grüner Pfeil in Abbildung 1-2), die Reaktion von Ozon mit dem Hydroperoxyradikal (HO_2 , blauer Pfeil), die Photolyse von HO_2 und die Reaktion des HO_2 mit Stickstoffmonoxid (NO, brauner Pfeil).^[32-40] Durch die Reaktion von HO_2 mit NO entsteht OH und NO_2 :



Das entstandene NO_2 kann bei Anwesenheit von Sonnenstrahlung zu NO und $O(^3P)$ photolysieren:^[41]



welches durch Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül Ozon bildet:



Die Reaktionen 1-4 und 1-5 zeigen den einzigen signifikanten Weg der Ozonbildung in der Troposphäre.^[1] Zu weiteren sekundären OH-Quellen gehören die Reservoir-Moleküle Salpetrige Säure (HONO), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Alkylhydroperoxide (ROOH), die abhängig von atmosphärischen

Bedingungen unterschiedlich lang existieren (schwarze Dreiecke in Abbildung 1-2). Durch Photolyse von HONO, meist am frühen Tag (lila Pfeil), Photolyse von H₂O₂ und ROOH entsteht wiederum OH.^[17]

Reaktionen von Spurengasen mit OH und OH-Recycling

Wie aus Abbildung 1-2 deutlich wird, ist HO₂ eng mit OH verknüpft, weshalb beide Radikale zusammen auch als HO_x (= OH + HO₂) bezeichnet werden. Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Reaktionsmöglichkeiten, die von HO₂ zu OH führen, diskutiert. Der folgende Abschnitt zeigt, dass im nachfolgenden Verlauf der Reaktion von OH mit Schwefeldioxid (SO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (RH) wie beispielsweise Methan (CH₄) das HO₂ gebildet werden kann (dunkelgelb markierter Bereich in Abbildung 1-2).

Das Hydroxylradikal greift bei der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen (RH) bevorzugt das Wasserstoffatom mit der schwächsten Bindung an. Es entsteht ein Radikal (R), welches durch unmittelbare Reaktion mit Sauerstoff das Alkylperoxyradikal (RO₂) bildet. RO₂ kann unter troposphärischen Bedingungen mit NO₂ zu Peroxynitraten (RONO₂), mit HO₂ zu Alkylhydroperoxiden (ROOH), mit sich selbst oder mit NO reagieren. Durch Reaktion von RO₂ mit NO entstehen das Alkoxyradikal (RO) und das NO₂, welches durch Photolyse wiederum zur Ozonbildung führen kann. Ein weiteres Wasserstoffatom des RO kann mit einem Sauerstoffmolekül reagieren, worauf sich ein Kohlenwasserstoff mit einer Carbonylgruppe (Aldehyd, R'CHO) und HO₂ bildet:



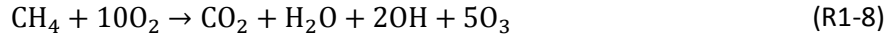
Der Reaktionsverlauf der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (RH), initiiert durch das OH, ist in Abbildung 1-2 auch am Beispiel des Methans (CH₄) gezeigt. Bei der Reaktion von CH₄ mit OH entsteht zunächst das Methylradikal (CH₃), welches mit Sauerstoff das Methylperoxid (CH₃O₂) bildet. Bei der Anwesenheit von NO folgt die Reaktion des CH₃O₂ zum Methoxyradikal (CH₃O). Das CH₃O bildet mit Sauerstoff das HO₂ und Formaldehyd analog zur Reaktion 1-6. Formaldehyd bildet sowohl durch weitere Reaktion mit OH oder photolytisch das HCO, welches mit Sauerstoff zu HO₂ und CO reagiert (lila markierter Bereich in Abbildung 1-2). Aus der Reaktion von CO mit OH entsteht das chemisch stabile Kohlenstoffdioxid (CO₂) und das Wasserstoffradikal (H). Das Wasserstoffradikal, das auch durch Photolyse von Formaldehyd gebildet werden kann, reagiert mit Sauerstoff ebenfalls zu HO₂. HO₂ führt wie bereits beschrieben bei Anwesenheit von NO und Licht zur Bildung von Ozon und OH.

Troposphärische Ozonbildung

Wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, bildet sich troposphärisches Ozon als Nebenprodukt bei der Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen unter anderem CH₄ in Anwesenheit von NO_x (= NO + NO₂).^[5] Weil das OH bei der Reaktion mit CO im weiteren Reaktionsverlauf regeneriert wird, tritt es in folgender Nettoreaktion 1-7 nicht auf:



Bei der Nettoreaktion 1-8 von OH mit CH₄ werden zusätzlich zwei Hydroxylradikale gebildet:

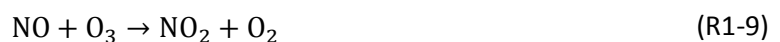


Die Reaktionen 1-7 und 1-8 beschreiben die theoretisch maximale Ausbeute von Ozon bei der Oxidation von CO und CH₄. Die Bedingungen zur maximalen Ausbeute von Ozon sind allerdings in der Atmosphäre nicht vollständig erfüllt, da mögliche Nebenreaktionen der Zwischenprodukte im Verlauf der Reaktionskette von Bedeutung sind. Beispielsweise kann das Zwischenprodukt CH₃O₂, das bei der Reaktion von CH₄ mit OH entsteht, anstatt zu HCHO und HO₂ zu reagieren, auch direkt mit HO₂ das Methylhydroperoxid (CH₃OOH) bilden. Das Methylhydroperoxid kann dann durch trockene oder nasse Deposition abgelagert werden.

Bei Bedingungen im sogenannten NO_x-limitierten Bereich (niedriges NO_x/VOC-Verhältnis) reagieren überwiegend VOCs mit OH und die entstehenden Peroxyradikale (RO₂ oder HO₂) können dann das verfügbare NO zu NO₂ umwandeln, was zur Ozonproduktion führt. Die verbleibenden Kohlenwasserstoffradikale gehen weitere Radikal-Radikal-Reaktionen ein. Im NO_x-limitierten Bereich führt daher eine Abnahme der NO_x-Emissionen zu einer Abnahme der Ozonkonzentrationen, eine Erhöhung der VOC-Emissionen ändert allerdings nicht das Ausmaß der Ozonbildung. Bei Bedingungen im sogenannten VOC-limitierten Bereich (hohes NO_x/VOC-Verhältnis) konkurriert NO_x mit den VOCs um die direkte Reaktion mit OH. Aus der Reaktion von NO₂ mit OH entsteht Salpetersäure (HNO₃), wodurch die Reaktionskette beendet ist.^[1] Der verbleibende Anteil an OH kann mit den VOCs eine Reaktion eingehen. Werden die NO_x-Emissionen verringert, steht mehr OH für die Reaktion mit VOCs unter Bildung von Peroxyradikalen zur Verfügung, weshalb die Ozonkonzentration steigt. Nur die Abnahme der VOC-Emissionen führt zu einer Abnahme der Ozonkonzentration. Die Ozonproduktion ist normalerweise auch von der bereits vorhandenen Menge an HO_x limitiert. Aus Sicht von OH wird in Städten bei hohen NO_x-Konzentrationen eine steigende Konzentration von VOCs die atmosphärische OH-Konzentration erhöhen. Fernab von anthropogen beeinflussten Gebieten ist die OH-Produktion durch NO_x limitiert und eine steigende Konzentration organischer Spezies verkleinert die Menge an atmosphärischem OH.^[6] Troposphärisches Ozon selbst wird durch die zwei Hauptwege der Photolyse und der Reaktion mit HO₂ zu OH abgebaut.^[1] Da die aktuelle Emission von Ozon-Vorläufern im Vergleich zur Zeit vor der Industrialisierung gestiegen ist, haben sich auch die troposphärischen Ozonkonzentrationen erhöht- mit unterschiedlichen regionalen Variationen.^[5]

Verhältnis von HO₂ zu OH

Die Größe des Verhältnisses der Konzentrationen von HO₂ zu OH ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre bzw. den Konzentrationen von VOCs und NO_x.^[27] Hohe NO-Konzentrationen in urbaner Atmosphäre können die Austauschrate zwischen HO₂ und OH beschleunigen.^[42] Neben der Reaktion mit HO₂ kann NO allerdings auch mit vorhandenem Ozon zu NO₂ reagieren:^[1]



Aus den Reaktionen 1-4, 1-5 und 1-9 ergibt sich deshalb ein photostationäres Gleichgewicht zwischen NO und NO₂. In New York City fanden Ren et al. im Jahr 2001 HO₂/OH-Verhältnisse zwischen 5 und 40, Hofzumahaus im chinesischen Perlfussdelta im Jahr 2006 dagegen ein Verhältnis von etwa 100 in der

Mittagszeit, was normalerweise eher in sauberer Atmosphäre mit niedrigen Konzentrationen von NO_x gefunden wird.^[42-44]

Atmosphärische OH-Konzentrationen

Aus den in diesem Kapitel bereits beschriebenen Quellen und Senken von OH ergibt sich eine global gemittelte OH-Konzentration von etwa $1 \cdot 10^6$ Radikale/ cm^3 .^[25] Aufgrund der OH-Quellen haben die OH-Konzentrationen einen ausgeprägter Tagesgang mit vergleichsweise kleinen Werten in der Nacht und einem maximalen Wert um die Mittagszeit. Beispielsweise wurde im Sommer 1999 in Nashville/Tennessee (USA) mit einer gemischt biogen-anthropogenen Luft ein maximaler OH-Wert von etwa 0,8 pptv OH ($\sim 2 \cdot 10^7$ Radikale/ cm^3) und 80 pptv HO_2 an einem heißen, feuchten und sonnigen Tag im Juli gemessen.^[45] Der Mittelwert des Maximums im Tagesgang zur Mittagszeit war 0,4 pptv OH (30 pptv HO_2), bei typischen Nachtwerten von etwa 0,035 pptv OH (4 pptv HO_2). Auch in Mexiko City sind maximale Werte in der Mittagszeit aus dem Jahr 2003 von etwa 0,25-0,4 pptv OH ($5-8 \cdot 10^6$ Radikale/ cm^3) und 15-60 pptv HO_2 ($3-12 \cdot 10^8$ Radikale/ cm^3) bekannt.^[46] Im bornesischen Regenwald liegen die Maxima für OH mit $2,5 \cdot 10^6$ Radikale/ cm^3 etwas kleiner.^[31] Untersuchungen weisen darauf hin, dass sich die OH-Konzentration in den letzten Jahrhunderten nicht signifikant geändert haben, möglicherweise jedoch die quantitativen Beiträge der einzelnen Quellen.^[25] Global gemittelt dominiert Ozon als Quelle von OH, allerdings spielen die Sekundärquellen in stark anthropogen beeinflussten Regionen eine große Rolle. Beispielsweise wurde in New York City 2001 die Produktion von HO_x am Tag zu 56 % aus HONO, 13 % Photolyse von Ozon, 10 % Ozonolyse von Alkenen und 8 % Photolyse von Formaldehyd berechnet.^[47] In der Nacht dominierte die lichtunabhängige Ozonolyse von Alkenen. Als OH-Quelle spielt allgemein die Photolyse von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Formaldehyd, HONO und H_2O_2 in urbanen Regionen eine größere Rolle als in Regionen mit überwiegend biogenen Emissionen und kann quantitativ vergleichbar mit der Ozonphotolyse sein.^[48]

Die Oxidationsmittel Ozon (O_3), Nitratradikal (NO_3) und Halogenradikale (Cl, Br, I)

Neben dem in globaler Hinsicht wichtigsten Oxidationsmittel OH, tragen Ozon (O_3), Nitratradikale (NO_3), und Halogenradikale (Cl, Br, I) signifikant zur atmosphärischen Oxidationschemie bei. Die troposphärischen Quellen von O_3 wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert. Die einzige direkte Quelle für NO_3 ist die Oxidation von NO (Reaktion 1-9) und NO_2 durch O_3 :^[1]



NO_3 ist während des Tages photochemisch instabil und photolysiert schnell zu NO ($\lambda < 700$ nm) oder NO_2 ($\lambda < 580$ nm). In der Nacht allerdings überwiegt die Oxidation durch Ozon (Reaktion 1-10) und das entstehende NO_3 kann in urbanen Gebieten mit hohen NO_x -Konzentrationen durch die Reaktion mit NO_2 das Distickstoffpentoxid (N_2O_5) bilden:



N_2O_5 ist eine wichtige Substanz bei der Entstehung des Halogenradikalvorläufers Nitrylchlorid (ClNO_2). Die Halogenchemie erlangte durch deren Entdeckung beim stratosphärischen Ozonabbau Ende der 1970er

Jahre besondere Aufmerksamkeit.^[49, 50] Doch auch in der Troposphäre, besonders in der marinen Grenzschicht, urbanen Küstenregionen, manchen industriell genutzten Gebieten und um Salzseen, spielen Halogenradikale eine wichtige Rolle. Das Chloridion (Cl⁻) ist das am meisten vorhandene Halogen im Meerwasser und demzufolge auch in Seesalzpartikeln.^[51] Die Chloridionen der Seesalzpartikel können mit N₂O₅ reagieren und das Nitrylchlorid (ClNO₂) bilden:^[52-54]



Abhängig von dem Chlorid- und Wassergehalt der Partikel kann N₂O₅ auch zur stabilen Salpetersäure (HNO₃) hydrolysieren und damit dem atmosphärischen System NO_x entziehen, denn HNO₃ lagert sich durch trockene oder nasse Deposition ab. Maximale Mischungsverhältnisse von gemessenem ClNO₂ am Golf von Mexiko und Florida, Boulder (USA), Calgary (Kanada), Kleiner Feldberg (Deutschland) und Kalifornien (USA) belaufen sich auf 1200, 450, 250, 800 und 2100 pptv.^[55-59] Das Nitrylchlorid hat in der Nacht außer der trockenen Deposition keine signifikanten Abbauprozesse und kann folglich mehrere hunderte Kilometer weit transportiert werden, bevor es bei Anbruch des Tages photolysiert:^[60]



Die Produktionsrate der so entstehenden Chlorradikale am Morgen kann unter entsprechenden Bedingungen mit niedrigen Ozonkonzentrationen für einige Stunden die Produktionsrate von OH übersteigen.^[58] Chlorradikale entstehen neben der photolytischen Spaltung von ClNO₂ auch durch Photolyse von Cl₂ und ClNO oder durch Reaktion von HCl mit OH.^[51] Allerdings sind sowohl zusätzliche Quellen als auch die Beiträge aller Quellen zur Gesamtchlorkonzentration aufgrund wenig vorhandener Messungen relativ unsicher.^[59] Bei der Reaktion von Cl mit Kohlenwasserstoffen (RH) wird analog zur Reaktion von OH mit RH ein Wasserstoff angegriffen. Dabei entsteht Wasser und das Alkylradikal (R).^[60, 61] Wie bereits bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit OH beschrieben, führt das Alkylradikal typischerweise zur troposphärischen Ozonbildung (siehe Abbildung 1-2).^[51] Die Ratenkonstanten der meisten Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Cl sind in der Größenordnung relativ ähnlich der mit OH.^[60, 61] Einige Spurengase, darunter beispielsweise Methan, reagieren sogar deutlich schneller mit Cl ($k_{\text{CH}_4+\text{Cl}} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 298 K) als mit OH ($k_{\text{CH}_4+\text{OH}} = 6,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[61] Deshalb kann Cl, trotz global weitaus geringerer Konzentration als OH, mit etwa 3 bis 15 % zum atmosphärischen Methanabbau beitragen.^[62, 63] Chlorradikale können somit die Oxidation von VOCs und Bildung von Ozon signifikant beschleunigen. Der quantitative Effekt des troposphärischen Abbaus von Spurengasen ist bislang jedoch relativ unbekannt. Daher wurde während der Promotionsstudie eine Methode entwickelt, die in zukünftigen Feldmesskampagnen wichtige Informationen des Oxidationsbeitrags der Chlorradikale liefern kann.

1.4 OH-Reaktivität in der Atmosphäre

In Kapitel 1.3 wurden die Quellen und atmosphärisch signifikante Reaktionswege des Hydroxylradikals (OH) diskutiert. Das folgende Kapitel fokussiert sich auf die Gesamt-Senke von OH und zeigt auf, inwiefern ihre Messung von Nutzen sein kann.

Einführung der OH-Reaktivität

Als sogenannte ‚gesamte OH-Reaktivität‘ (kurz: OH-Reaktivität) $R(\text{OH})$ bezeichnet man die Reaktionsfrequenz von atmosphärischen Gasen mit OH.^[64] Sie ist definiert als die Summe der Produkte der Konzentrationen aller mit OH reagierenden Substanzen X multipliziert mit den Ratenkonstanten $k_{\text{X}+\text{OH}}$ für die bimolekularen Reaktionen der Substanzen X mit OH:

$$R(\text{OH}) = \sum_i k_{\text{VOC}_i+\text{OH}} \cdot [\text{VOC}_i] + k_{\text{NO}_2+\text{OH}} \cdot [\text{NO}_2] + k_{\text{NO}+\text{OH}} \cdot [\text{NO}] + k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}] + k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4] + \dots = \sum_X k_{\text{X}+\text{OH}} \cdot [\text{X}] \quad (\text{G1-1})$$

Die OH-Reaktivität quantifiziert also das Vermögen aller OH-reaktiven Substanzen der Luft die Hydroxylradikale abzubauen. Die Ratenkonstante $k_{\text{X}+\text{OH}}$ kann von relativ hohen Werten, beispielsweise für α -Terpinen ($k_{\alpha\text{-Terpinen}+\text{OH}} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) über Formaldehyd ($k_{\text{Formaldehyd}+\text{OH}} = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Methan ($k_{\text{Methan}+\text{OH}} = 6,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bis zu sehr niedrigen Werten wie für Trichlorfluormethan ($k_{\text{CCl}_3\text{F}+\text{OH}} < 1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) stark variieren.^[61, 65] Eine Übersicht der in der vorliegenden Dissertation verwendeten Ratenkonstanten bei 298 K und 1 bar ist im Anhang (siehe Kapitel 7.2) gegeben. Aus Gleichung 1-1 lässt sich ableiten, dass der Beitrag einer relativ kleinen Menge von beispielsweise 0,33 ppbv α -Terpinen ($R(\text{OH}) = 2,8 \text{ s}^{-1}$) zur OH-Reaktivität um ein Zehnfaches höher liegt als eine weitaus größere Menge von 1800 ppbv Methan ($R(\text{OH}) = 0,28 \text{ s}^{-1}$).^{*[66]}

Messungen der OH-Reaktivität seit 1999

In Abbildung 1-3 ist ein globaler, chronologischer und quantitativer Überblick der OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999 dargestellt. Das Balkendiagramm zeigt Minimum und Maximum der OH-Reaktivität im gemittelten Tagesgang (gefüllte Balken), bzw. einzelner Messungen (gepunktete Balken). Der Strich innerhalb eines Balkens kennzeichnet den Mittelwert bzw. Median der jeweiligen Kampagne. Die Bedeutung der im Balkendiagramm angegebenen Akronyme der Feldmesskampagnen ist im Anhang (siehe Kapitel 7.1) ausgeführt. Neben den Messungen der OH-Reaktivität auf der Erdoberfläche wurde eine Flugzeug-Kampagne über dem Pazifischen Ozean im Jahr 2006 von Mao et al. durchgeführt, die die Auswirkungen asiatischer Schadstoffemissionen untersuchte.^[67] Die Messungen der OH-Reaktivität auf der Erdoberfläche variieren im Tagesgang der städtischen Metropolen New York City im Sommer 2001 ($15 \text{ s}^{-1} - 25 \text{ s}^{-1}$) und Winter 2004 ($16 \text{ s}^{-1} - 36 \text{ s}^{-1}$), Mexiko-Stadt 2003 ($18 \text{ s}^{-1} - 130 \text{ s}^{-1}$), Houston 2006 ($9 \text{ s}^{-1} - 21 \text{ s}^{-1}$), am Stadtrand von Beijing 2006 ($10 \text{ s}^{-1} - 44 \text{ s}^{-1}$) und in Waldgebieten wie dem Whiteface Mountain in USA 2002 ($4 \text{ s}^{-1} - 7 \text{ s}^{-1}$), Danum Valley in Borneo 2008 ($7 \text{ s}^{-1} - 29 \text{ s}^{-1}$), Hyytiälä in Finnland 2008 ($5 \text{ s}^{-1} - 12 \text{ s}^{-1}$) und 2010 ($2 \text{ s}^{-1} - 69 \text{ s}^{-1}$).^[31, 42, 46, 47, 68-74] Der höchste einzelne Messwert von 200 s^{-1} ist aus Mexiko-Stadt von Shirley et al. im Jahr 2003 bekannt.^[46] Der Tagesgang der OH-Reaktivität ist stark von den Beiträgen einzelner OH-reaktiver Substanzen abhängig. In anthropogen beeinflussten Gebieten findet

* Zur Berechnung der Reaktivität muss das Mischungsverhältnis in die Molekülkonzentration umgerechnet werden (allgemeine Gasgleichung). Für die in Kapitel 1 angegebenen OH-Reaktivitäten wurden eine Temperatur von 298 K und ein Druck von 1 bar angenommen.

1.4 OH-Reaktivität in der Atmosphäre

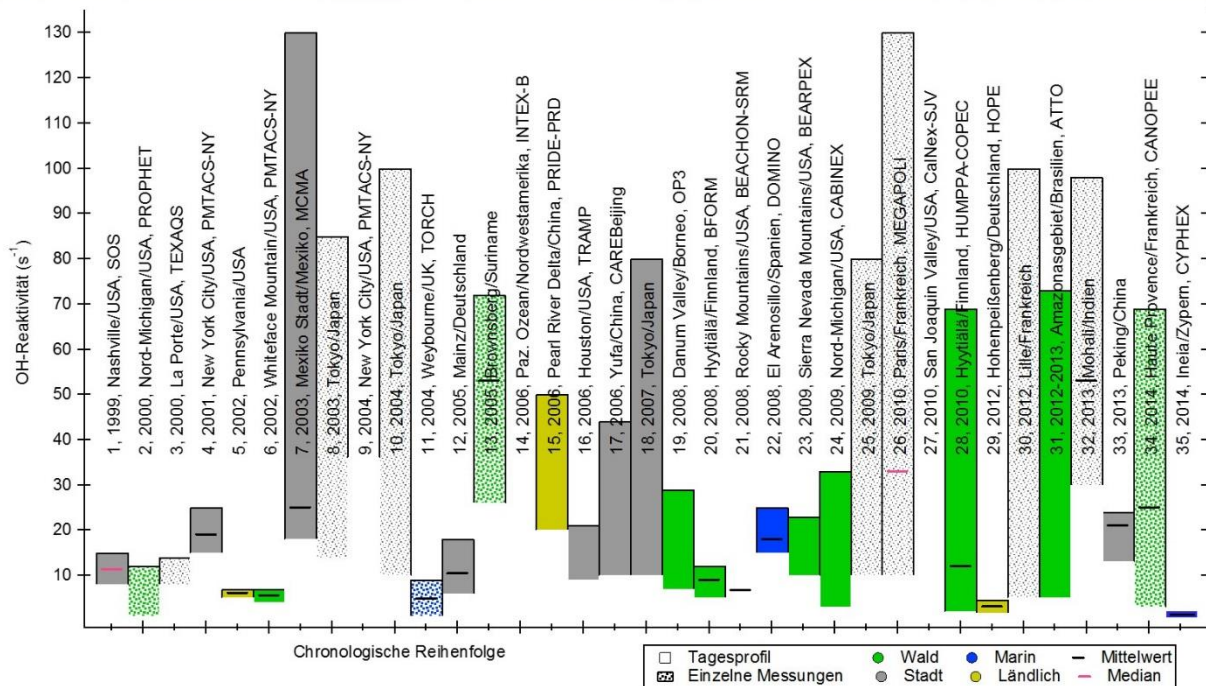
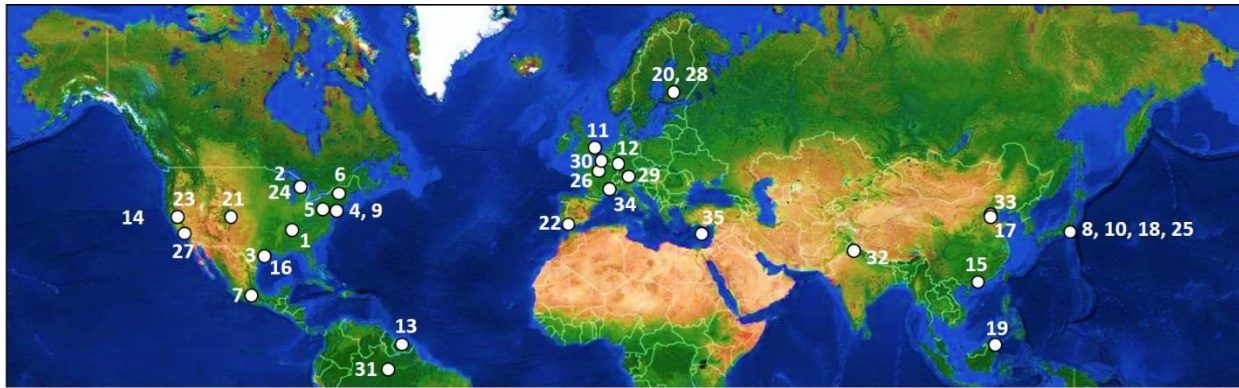


Abbildung 1-3: Globaler, chronologischer und quantitativer Überblick der OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999. Das Balkendiagramm zeigt Minimum und Maximum des Tagesganges während der jeweiligen Feldmesskampagne (gefüllt) oder von einzelnen Messungen (gepunktet). Die Messungen sind je nach Umgebung mit einer Farbe gekennzeichnet. Der in der Literatur angegebene Mittelwert bzw. Median der Feldmesskampagne ist mit einem Strich im jeweiligen Balken markiert. Für weitere Details der Messungen wird auf die Literaturstellen verwiesen: 1-Nashville/USA (LIF-DF)^[45, 75, 76], 2-Nord-Michigan/USA (LIF-DF)^[18], 3-La Porte/USA (LIF-DF)^[69], 4-New York City/USA (LIF-DF)^[42, 47], 5-Pennsylvania/USA (LIF-DF)^[77], 6-Whiteface Mountain/USA (LIF-DF)^[71], 7-Mexiko Stadt/Mexiko (LIF-DF)^[46], 8-Tokyo/Japan (LIF-PP)^[28, 78, 79], 9-New York City/USA (LIF-DF)^[68], 10-Tokyo/Japan (LIF-PP)^[80], 11-Weybourne/UK (LIF-DF)^[81, 82], 12-Mainz/Deutschland (CRM)^[83], 13-Brownsberg/Suriname (CRM)^[83], 14-Paz. Ozean/Nordwest-amerika (LIF-DF)^[67], 15-Pearl River Delta/China (LIF-PP)^[43, 84], 16-Houston/USA (LIF-DF)^[69], 17-Yufa/China (LIF-PP)^[70], 18-Tokyo/Japan (LIF-PP)^[85, 86], 19-Danum Valley/Borneo (LIF-DF)^[31, 72, 81], 20-Hyytiälä/Finnland (CRM)^[73], 21-Rocky Mountains/USA (LIF-PP)^[87], 22-El Arenosillo/Spanien (CRM)^[88], 23-Sierra Nevada Mountains/USA (LIF-DF)^[89], 24-Nord-Michigan/USA (LIF-DF)^[90, 91], 25-Tokyo/Japan (LIF-PP)^[85], 26-Paris/Frankreich (CRM)^[92], 27-San Joaquin Valley/USA (LIF-DF)^[93], 28-Hyytiälä/Finnland (CRM)^[74], 29-Hohenpeißenberg/Deutschland (CRM)^[Dissertation], 30-Lille/Frankreich (CRM, LIF-PP)^[94], 31-Amazonasgebiet/Brasilien (CRM)^[95, 96], 32-Mohali/Indien (CRM)^[97], 33-Beijing/China (CRM)^[Dissertation, 96, 98], 34-Haute Provence/Frankreich (CRM)^[99] und 35-Ineia/Zypern (CRM)^[Dissertation]. Für Informationen über LIF-DF (Laser Induced Fluorescence-Discharge Flow), LIF-PP (Laser Induced Fluorescence-Pump and Probe) und CRM (Comparative Reactivity Method) siehe Kapitel 1.5. Akronyme siehe Kapitel 7.1.

man das Maximum häufig während der Hauptverkehrszeit am Morgen, verursacht vor allem durch relativ hohe NO_x -Emissionen.^[42, 43, 46, 47, 68, 69, 84, 100] Ausschließlich biogen beeinflusste Gebiete dagegen weisen meist ein Maximum zur Mittagszeit auf, da durch Temperatur und Sonneneinstrahlung angetriebene vegetative Emissionen OH-reaktiver Substanzen zu dieser Zeit ein Höchstmaß erreichen.^[31, 72, 83, 90, 91] In einigen Fällen ist im Tagesgang kein ausgeprägtes Maximum zu finden und die Reaktivität variiert im Laufe des Tages um einen relativ konstanten Wert.^[45, 73, 76] Die Beurteilung der Netto-Emission von OH-reaktiven Substanzen anhand des Tagesganges ist allerdings aufgrund des Auftretens einer nächtlichen Inversionslage schwierig. Denn ein Absinken der atmosphärischen Grenzschicht in der Nacht verkleinert das Volumen, in dem OH-reaktive Substanzen freigesetzt werden (siehe Kapitel 1.1).

Lebensdauer von OH

Die inverse OH-Reaktivität bezeichnet man als Lebensdauer von OH bezüglich aller Reaktionen von OH mit gasförmigen Bestandteilen der Atmosphäre. Sie beträgt in einer Luft mit relativ kleinen Mengen an stark OH-reaktiven Substanzen etwa eine Sekunde. Dagegen ist sie in urbanen und in tropischen Gebieten am Tag aufgrund hoher Emissionsraten von stark OH-reaktiven Substanzen deutlich geringer.^[27, 76]

Fehlende Reaktivität der atmosphärischen Messungen

Zum einen kann die Gesamtmenge an OH-reaktiven Substanzen durch Messung der Konzentration von allen Substanzen, die in signifikanten Mengen zur OH-Reaktivität beitragen, durch Gleichung 1-1, berechnet werden ($R(\text{OH})_{\text{ber}}$). Allerdings ist die Erfassung aller Substanzen äußerst aufwendig und erfordert eine Vielzahl von unterschiedlichen Messtechniken für verschiedene Substanzklassen. Beispielsweise postulierten Goldstein und Galbally (2007) eine Existenz von mehr als 10^5 verschiedenen VOCs in der Troposphäre.^[101] Zum anderen kann man die Gesamtmenge an OH-reaktiven Substanzen mit der Messung der OH-Reaktivität $R(\text{OH})$ direkt bestimmen (siehe dazu Techniken in Kapitel 1.5). Die Feldmesskampagnen, in denen $R(\text{OH})_{\text{ber}}$ und $R(\text{OH})$ bestimmt wurden, zeigen, dass meist Stickstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Isopren, Formaldehyd und Monoterpene große Anteile zu $R(\text{OH})$ beitragen. Der Vergleich zwischen der gemessenen OH-Reaktivität $R(\text{OH})$ und der berechneten OH-Reaktivität aus den Spurengasmessungen $R(\text{OH})_{\text{ber}}$ wird üblicherweise durch die sogenannte fehlende Reaktivität $R(\text{OH})_f$ ausgedrückt. Die fehlende Reaktivität kann entweder durch Gleichung 1-2a oder als prozentualer Anteil durch Gleichung 1-2b ausgedrückt werden:

$$R(\text{OH})_f = \frac{R(\text{OH})}{R(\text{OH})_{\text{ber}}} \quad \text{mit } R(\text{OH})_f \geq 1 \quad (\text{G1-2a})$$

$$R(\text{OH})_f = 100\% \cdot \frac{R(\text{OH}) - R(\text{OH})_{\text{ber}}}{R(\text{OH})} \quad \text{mit } R(\text{OH})_f \leq 100\% \quad (\text{G1-2b})$$

Seit 1999 wurden in urbanen Gebieten und in Gebieten mit überwiegend biogenen Emissionen viele Feldmesskampagnen durchgeführt, in denen $R(\text{OH})_f$ bestimmt wurde. Dabei konnte man eine fehlende Reaktivität von annähernd 1 bis zu 9 (Gleichung 1-2a) feststellen. Insgesamt zeigte sich ein besseres Verständnis der Beiträge zur OH-Reaktivität mit der Tendenz zu kleineren fehlenden Reaktivitäten $R(\text{OH})_f$ in urbanen Gebieten als in Gebieten mit überwiegend biogenen Emissionen. Die Beurteilung der

fehlenden Reaktivität $R(\text{OH})_f$ hängt jedoch stark von der Anzahl der Messungen an OH-reaktiven Substanzen ab. Werden in Feldmesskampagnen beispielsweise Messungen von Substanzklassen, die üblicherweise große Beiträge zur OH-Reaktivität haben, nicht durchgeführt, steigt die fehlende Reaktivität meist an. Die fehlende Reaktivität wird entweder durch nicht-identifizierte primär emittierte VOCs oder nicht-identifizierte Oxidationsprodukte von primär emittierten VOCs erklärt.^[102] Beide Substanzklassen können kurzlebige hoch-reaktive, schwer messbare VOCs oder VOCs mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen sein, die üblicherweise nicht auf Messkampagnen gemessen werden.^[16, 76] Di Carlo et al. (2004) fanden in biogener Umgebung eine Zunahme der fehlenden Reaktivität mit steigender Temperatur, was auf unbekannte biogene VOCs (BVOCs) wie beispielsweise einige Terpene deutet, die ähnliches Verhalten zeigen.^[18]

Die Werte der fehlenden Reaktivität aus verschiedenen Feldmesskampagnen zeigen eine deutliche Unterschätzung der berechneten Bildung von Ozon und sekundärem organischen Aerosol (SOA) aus der Berechnung einzelner Messungen von OH-reaktiven Substanzen ($R(\text{OH})_{\text{ber}}$).^[85] Für eine zutreffendere Quantifizierung bezüglich Ozon- und SOA-Bildung ist eine Messung der OH-Reaktivität ohne die aufwendige Durchführung der Messungen aller OH-reaktiven Substanzen deshalb ausreichend und vollständiger. Die Kenntnis der OH-Reaktivität kann daher maßgeblich zu einem besseren Verständnis der Ozon- und sekundären Aerosolbildung beitragen. Weiterhin können mithilfe der gemessenen OH-Reaktivität und paralleler Messung von HO_2 , RO_2 und NO die Ozonproduktionsraten bestimmt werden.^[76, 77]

Produktions- und Verlustraten von OH in der Atmosphäre

Aufgrund der kurzen Lebensdauer von OH kann angenommen werden, dass die Produktion und der Verlust von OH in weniger als einer Sekunde im Gleichgewicht stehen.^[47] Daraus folgt, dass sich Produktionsrate $P_r(\text{OH})$ und Verlustrate $V_r(\text{OH})$ von OH aus dem Produkt der OH-Reaktivität $R(\text{OH})$ und der Gleichgewichtskonzentration von OH berechnen lässt:

$$R(\text{OH}) \cdot [\text{OH}] = P_r(\text{OH}) = V_r(\text{OH}) \quad (\text{G1-3})$$

Vergleicht man die auf diese Weise ermittelte Produktionsrate $P_r(\text{OH})$ mit der Produktionsrate, bestimmt durch Messung bekannter OH-Quellen $P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$, lässt sich das Verständnis der atmosphärischen OH-Chemie in verschiedenen Umgebungen prüfen. Ist beispielsweise $P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$ kleiner als $P_r(\text{OH})$, existieren zusätzliche unbekannte OH-Quellen oder es existiert ein nicht berücksichtigter Prozess, der HO_2 zu OH recycelt.^[31] Die Messung der OH-Reaktivität kann somit helfen, das Verständnis der Quellen und Senken von OH zu verbessern. Dies kann in modifizierten Modellsystemen für eine genauere und präzisere Simulation der atmosphärischen Chemie von OH genutzt werden.

Oxidationschemie von OH in Kammerexperimenten

Des Weiteren kann die Messung der OH-Reaktivität zur Aufklärung der Oxidationschemie von OH in Kammerexperimenten genutzt werden. Beispiele hierfür sind die Untersuchungen an biogen emittierten VOCs, Emissionsraten einer Fichte, Abgasen von Fahrzeugen, dem Mechanismus bei der Oxidation von Isopren und aromatischen Kohlenwasserstoffen.^[103-109]

1.5 Methoden zur Messung der OH-Reaktivität

Im Vergleich zu bereits standardisierten analytischen Messmethoden ist die Geschichte der OH-Reaktivitätsmessungen relativ kurz (siehe Abbildung 1-3). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Aspekte der seit 1999 verwendeten vier Messmethoden gegeben.

Alle Methoden zur Messung der OH-Reaktivität basieren auf der Reaktion von künstlich erzeugten Hydroxylradikalen mit OH-reaktiven Substanzen der Außenluft. Bei der Laser Induced Fluorescence – Pump and Probe (LIF-PP) und der Laser Induced Fluorescence – Discharge Flow (LIF-DF) wird die OH-Konzentration direkt nachgewiesen. In der Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS) wird das OH hingegen zunächst nahezu vollständig in das Hydrogensulfat-Ion (HSO_4^-) umgewandelt und anschließend detektiert. In der Comparative Reactivity Method (CRM) wird nicht die Gesamtmenge an OH direkt oder indirekt nachgewiesen, sondern ein sogenanntes CRM-Reagenz (z.B. Pyrrol) verwendet, das nur mit einem Teil des künstlich erzeugtem OH reagiert. Bei der Zuführung von Außenluft konkurrieren dann alle OH-reaktiven Substanzen mit dem CRM-Reagenz um die Reaktion mit OH. In diesem Kapitel werden die Methoden in der Reihenfolge ihrer ersten Veröffentlichungen beschrieben. Sowohl OH-Quellen und jeweils nachgewiesene Substanz als auch Messunsicherheit, Nachweisgrenze und Zeitauflösung der Reaktivitätsmessung der jeweiligen Methode sind in Tabelle 1-1 zusammengefasst.

Laser Induced Fluorescence – Pump and Probe (LIF-PP)

Die Technologie der Laser-Induced Fluorescence (LIF) bzw. der Fluorescence Assay with Gas Expansion (FAGE) wurde ursprünglich von Hard et al. 1984 entwickelt und nutzt die Absorption der Hydroxylradikale durch von einem gepulsten Laser emittierte Photonen bei 308 nm (UV).^[110] Nachdem OH angeregt wurde, gibt es seine Energie in Form von Fluoreszenz wieder ab, was durch einen geeigneten Detektor (Mikrokanalplatte) rechtwinklig zum Laserstrahl und Probefluss nachgewiesen werden kann. Die Fluoreszenzlebensdauer wird durch eine Expansion der Probe in die evakuierte Detektionskammer durch eine etwa 1 mm große Blende erhöht.^[94] Der Aufbau eines LIF-Instrumentes ist in Abbildung 1-4 (a) unterhalb des oberen Rohres dargestellt. Er besteht aus vier Teilen: einem Laser, einem Detektor, einem Vakuumsystem und der Elektronik zur Systemsteuerung und Datenerfassung. Üblicherweise werden die LIF-Instrumente mit zwei untereinanderliegenden Lasern und Detektionsstufen konstruiert (nicht in der Abbildung 1-4 gezeigt). In der ersten Stufe wird OH detektiert. In der zweiten Stufe wird das HO_2 durch Zugabe von NO zu OH (Reaktion 1-3) umgewandelt und somit die Gesamtmenge an HO_x simultan zur OH-Menge der ersten Stufe nachgewiesen.^[111] Die Kalibration des LIF erfolgt durch Photolyse von H_2O bei 185 nm zu OH und atomarem Wasserstoff:



Für die OH-Kalibration ist die Kenntnis des Luft-Flusses, des Mischungsverhältnisses von Wasser, des Absorptionskoeffizienten von Wasser, der Quantenausbeute von OH und des aktinischen Flusses erforderlich.^[42]

1.5 Methoden zur Messung der OH-Reaktivität

Tabelle 1-1: Übersicht von literaturbekannten Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität. Vier unterschiedliche Messmethoden: Laser Induced Fluorescence – Pump and Probe (LIF-PP), Laser Induced Fluorescence – Discharge Flow (LIF-DF), Comparative Reactivity Method (CRM) und Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS).

Methoden- Institut ^(a)	OH- Quelle	Detektion (Instrument)	Messun- sicherheit ^(b) (%)	Nachweis- grenze (s ⁻¹)	Zeitauflösung (min)	Lit.
<u>LIF-PP</u>						
FZJ	Ozon	OH (LIF)	10	0,9	1-3	[84]
Lille	"	"		3,6-0,9	1-3	[94]
<u>LIF-DF</u>						
PSU	H ₂ O	OH (LIF)	25 ^(c)	2,4	4	[67]
Leeds	"	"		2	5	[82]
IU	"	"		2,1	2,5	[91]
<u>CRM</u>						
MPIC	H ₂ O	Pyrrol (PTR-QMS) ^(g)	25 ^(d) bzw. 20 ^(e)	6 bzw. 3,5 ^(e)	1	[83] bzw. [73]
LSCE	"	"	18	3	2	[92]
MPIC	"	Pyrrol (GC-PID) ^(g)	25	3-6	1	[112]
IISER	"	Pyrrol (PTR-Quad- MS)	18,8	4,5	1	[97]
MD	"	Pyrrol (PTR-TOF- MS) ^(g)	38-19 ^(f)	3,0	5	[94, 102]
<u>CIMS</u>						
DWD	H ₂ O	HSO ₄ ⁻ (~OH; CIMS)		2	-	[113, 114]

(a): FZJ (Forschungszentrum Jülich); Lille (Université de Lille, Frankreich); PSU (Pennsylvania University, USA); Leeds (University of Leeds und National Centre for Atmospheric Science, UK); IU (Indiana University, USA); MPIC (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz); LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Frankreich); IISER (Indian Institute of Science Education and Research, Indien); MD (Ecole de Mines Douai, Frankreich); DWD (Deutscher Wetterdienst, Hohenpeißenberg).

(b): Die Messunsicherheiten beziehen sich auf Messungen mit vernachlässigbarem NO-Gehalt.

(c): 25 % für Reaktivitäten größer als 7 s⁻¹.

(d): 25 % für Reaktivitäten größer als 8 s⁻¹; 50 % zwischen 6 s⁻¹ und 8 s⁻¹.

(e): Die Messunsicherheit von 25 % und die Nachweisgrenze von 6 s⁻¹ beziehen sich auf die 1. veröffentlichte Version des CRM-Systems.^[83] Die Messunsicherheit von 20 % und die Nachweisgrenze von 3,5 s⁻¹ beziehen sich auf die optimierte Version des CRM-Systems, veröffentlicht in 2010.^[73]

(f): Messunsicherheit ist für 5, 15, 30 und 60 s⁻¹ angegeben mit 38, 24, 20 und 19 %.

(g): PTR-Quad-MS (engl.: Proton Transfer Reaction-Quadrupol Mass Spectrometer); GC-PID (engl.: Gas Chromatography-Photo-Ionization Detector); TOF-MS (engl.: Time Of Flight-Mass Spectrometer)

Die erste Ausführung eines Messgerätes zur Bestimmung der OH-Reaktivität war ein LIF-PP-Instrumentes von Calpini et al. (1999), allerdings wurde keine längere atmosphärische Messung durchgeführt.^[17, 115] Nachfolgend veröffentlichten andere Arbeitsgruppen weitere Beschreibungen ähnlich gebauter LIF-PP-Instrumente zum Einsatz in Feldmessungen.^[79, 84] Im LIF-PP System ist zusätzlich zum ersten Laser für die Detektion von OH (probe-Laser, untere Rohr in Abbildung 1-4 (a)) ein zweiter Laser (pump-Laser, obere Rohr in Abbildung 1-4 (a)) eingebaut. Dieser zweite Laser photolysiert einen Teil des addierten Ozons durch Photonen mit einer Wellenlänge von 266 nm in O(¹D) und O₂.^[79]



Das so entstehende O(¹D) reagiert mit H₂O zu OH (Reaktion 1-2) analog zur atmosphärischen OH-Bildung (siehe Kapitel 1.3). O(¹D) kann auch mit einem Stoßpartner (z.B. N₂, O₂) kollidieren und sich dabei zu O(³P) energetisch abregen. Mit einem Gemisch aus 90 % N₂, 8 % O₂ und 2 % H₂O reagieren auf diese Weise etwa 12 % O(¹D) mit Wasser zu OH. Bei einer Zugabe von 50 ppbv Ozon entstehen etwa 6 % Hydroxylradikale (7,2·10¹⁰ Radikal/cm³), also ein Vielfaches atmosphärischer OH-Konzentrationen. Zur Messung der OH-Reaktivität wird die Atmosphärenluft mit einem relativ hohen Fluss (etwa 20 L min⁻¹) durch das Rohr des pump-Lasers geleitet. In der Atmosphärenluft enthaltene OH-reaktive Substanzen reagieren mit den in kurzen Pulsen erzeugtem OH. Ein Teil des Flusses im pump-Laser wird dann zur Detektion des verbliebenen OH mittels probe-Laser genutzt. Nach jedem Puls im pump-Laser kann zu unterschiedlichen Zeiten *t* die Emission von Photonen des probe-Lasers zum Nachweis der OH-Konzentration durchgeführt werden. Wird die Zeitdifferenz *t* zwischen pump- und probe-Laser kontinuierlich erhöht (1 ms – 20 ms), erhöht sich die Reaktionszeit von OH und es ergibt sich ein Abfall der OH-Konzentration. Der jeweilige Abfall ist von der Größe der OH-Reaktivität der Außenluft abhängig. Wenn sich während der Reaktion der OH-reaktiven Substanzen mit OH die Konzentration der OH-reaktiven Substanzen sich nicht signifikant verändert, so läuft die Reaktion unter der Bedingung pseudo-1. Ordnung ([OH-reaktive Substanzen] » [OH]) ab und es kann folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp(-(R(\text{OH}) + k_0) \cdot t) \quad (\text{G1-4})$$

[OH]₀ ist die Anfangskonzentration der Hydroxylradikale (t = 0 s). Die Verlustprozesse (z. B. Wandverluste) von OH ohne die Anwesenheit OH-reaktiver Substanzen der Atmosphärenluft werden durch eine Messung des Abfalls der OH-Konzentrationen in Nullluft *k*₀ bestimmt. Durch Umstellung der Gleichung 1-4 kann aus jedem Abfall der OH-Konzentration ein Reaktivitätswert berechnet werden:

$$R(\text{OH}) = - \left(\ln \frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0} \right) \cdot \frac{1}{t} - k_0 \quad (\text{G1-5})$$

Die absolute Konzentration von OH muss dementsprechend nicht exakt bekannt sein. Allerdings muss zum einen das OH-Signal groß genug sein, dass Interferenzen durch atmosphärisches OH oder sekundär produziertes OH ausgeschlossen werden können. Zum anderen muss die OH-Konzentration klein genug sein, dass sich die Konzentration der Spurengase bei der Reaktion mit OH nicht signifikant ändert (Bedingung pseudo-1. Ordnung). Für längere Zeiten zwischen pump- und probe-Laser *t* als 20 ms ist die

Bedingung pseudo-1. Ordnung nicht mehr erfüllt, da dann die Sekundärbildung von OH eine größere Rolle spielt.

Liegen in der Atmosphäre ausreichend NO-Konzentrationen vor kann in der LIF-PP analog zu den anderen drei Methoden zur Messung der OH-Reaktivität HO₂ über den Reaktionsweg von Kohlenwasserstoffen mit OH im pump-Laser gebildet werden (siehe Abbildung 1-2). Das HO₂ kann bei Anwesenheit von NO, insbesondere in urbanen Gebieten zusätzliches OH bilden (siehe Kapitel 1.3, Reaktion 1-3), was einer Datenkorrektur mit zunehmender Messunsicherheit bedarf. Der entscheidende Vorteil der LIF-PP-Methode im Vergleich zu den anderen drei Methoden ist, dass bei der OH-Produktion im pump-Laser durch Ozon kein zusätzliches HO₂ gebildet wird. Demzufolge ist die Menge an HO₂ und dadurch entstehender zusätzlicher OH-Bildung durch NO deutlich kleiner als bei den anderen drei Methoden.

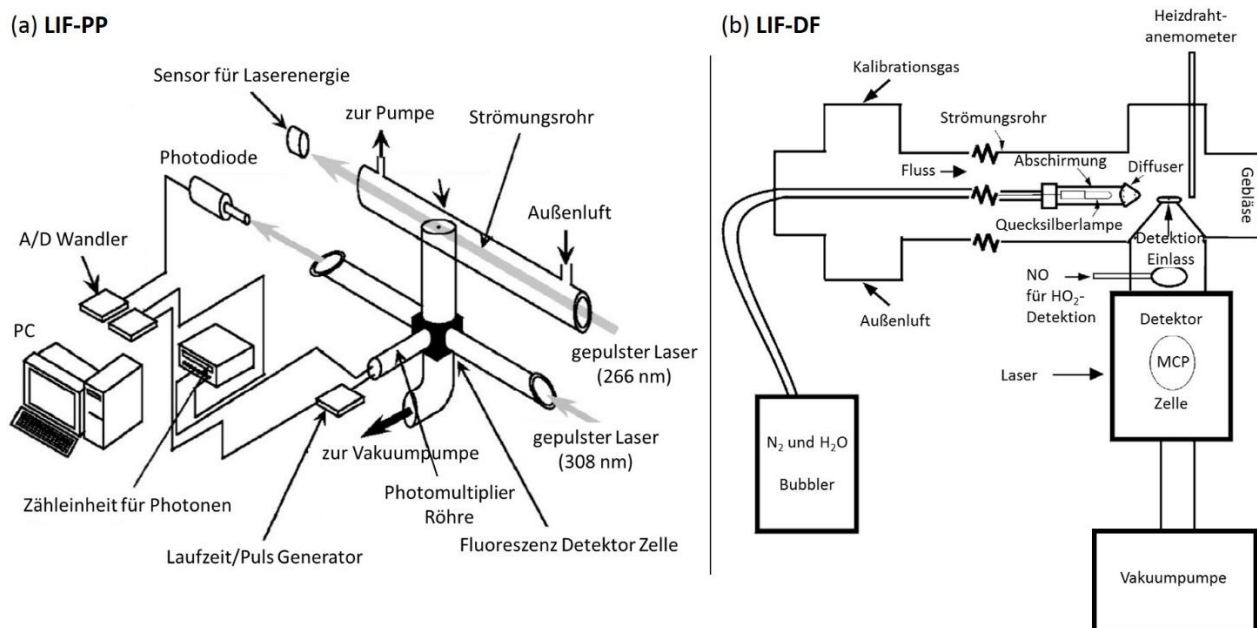
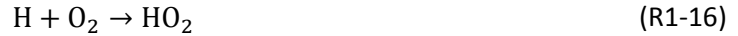


Abbildung 1-4: Aufbau von LIF-Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität. (a) LIF-PP. (b) LIF-DF.^[28, 75, 76, 78, 79]

Laser Induced Fluorescence – Discharge Flow (LIF-DF)

Die Laser Induced Fluorescence – Discharge Flow (LIF-DF) wurde zuerst durch Kovacs und Brune (2001) bekannt.^[75] Ähnlich wie bei der LIF-PP basiert die Methode auf der Detektion einer künstlich erzeugten Menge an OH, die durch Fluoreszenzanregung nachgewiesen wird. Für die LIF-DF wird ebenfalls ein Strömungsrohr (100 cm lang und 5 cm Durchmesser) verwendet, allerdings befindet sich in der Mitte ein zusätzliches verschiebbares Edelstahlrohr (OH-Injektor, 1 cm Durchmesser). Innerhalb des Edelstahlrohres ist an dem offenen Ende zum Strömungsrohr eine Quecksilberlampe montiert. Über diese Lampe fließt mit etwa 4 L min⁻¹ ein mit hochreinem Wasser befeuchteter Stickstoffstrom. Bei eingeschalteter Lampe photolysiert H₂O in OH und H (Reaktion 1-14). Das Wasserstoffradikal reagiert mit O₂ zum HO₂:



Die Entstehung von HO₂ bei der OH-Bildung ist verantwortlich für die NO-Interferenz der Messmethode bei Außenluftmessungen mit einem NO-Mischungsverhältnis von größer als 1 ppbv. NO bildet wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben mit HO₂ eine zusätzliche OH-Quelle (Reaktion 1-3). Eine weitere theoretisch mögliche OH-Quelle ist die Reaktion von HO₂ mit O₃. Allerdings ist diese Reaktion in der LIF-DF-Methode mit typischen troposphärischen Ozonkonzentrationen nicht signifikant.^[81] OH und HO₂ werden in einem Verhältnis von etwa 1:1 direkt am Injektor erzeugt. Nach dem Injektor wird das [HO₂]/[OH]-Verhältnis größer als Eins, da HO₂ weniger schnell auf Oberflächen umgewandelt wird als OH.^[81] Etwa 5 cm vom Injektorrohr entfernt existieren etwa 500 pptv (10¹⁰ Radikale/cm³) OH und damit um einige Größenordnungen mehr als sich in der Außenluft befinden. Die Außenluft wird entweder mit einem laminaren (60 – 100 L min⁻¹) oder turbulenten Fluss (100 – 400 L min⁻¹) ins LIF-DF geleitet.^[94] Das erzeugte OH aus dem Injektorrohr vermischt sich mit der Atmosphärenluft und reagiert mit den OH-reaktiven Substanzen, bevor es in der Detektor-Zelle nachgewiesen werden kann. Nach einer gewissen Messdauer (10-20 Sekunden) verschiebt man das Injektorrohr, sodass sich der Abstand zwischen Detektor-Zelle und OH-Injektionspunkt $L_{\text{In-Det}}$ vergrößert ($\approx 1\text{-}2$ cm).^[72, 76] Somit haben die Hydroxylradikale mehr Zeit mit den Spurengasen zu reagieren und folglich fällt die OH-Konzentration stärker ab. Auf diese Weise wird das Injektorrohr in 10 bis 13 Stufen verschoben und man erhält 10 bis 13 verschiedene OH-Konzentrationen, die abhängig vom Abstand zwischen Rohr und Detektor sind.^[46, 76] Die Reaktionszeit variiert zwischen 0,15 s und 0,4 s, sodass das OH-Signal [OH] um einen Faktor von 10 bis 20 vom Anfangssignal [OH]₀ abfällt.^[72, 76] Ein jeweiliger Abfall in 10 bis 13 Stufen ergibt einen OH-Reaktivitätswert alle 4 Minuten. Zur Berechnung der OH-Reaktivität kann dementsprechend unter der gleichen Bedingung pseudo-1. Ordnung wie bei der LIF-PP die Gleichung 1-5 mit:

$$\frac{1}{t} = \frac{L_{\text{In-Det}}}{v_{\text{F}}} \quad (\text{G1-6})$$

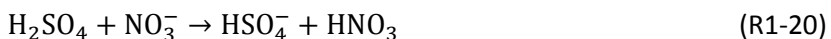
genutzt werden. Die Geschwindigkeit des Gesamtflusses im Strömungsrohr v_{F} wird durch ein Hitzdrahtanemometer gemessen. Bei signifikanten Mengen von NO wird das lineare Verhalten des Signals von OH gegen die Reaktionszeit kurvig und es ist eine Korrektur mit bekannten Mengen von NO und HO₂ erforderlich.^[42, 46] Eine Korrektur der OH-Reaktivität von beispielsweise 10 s⁻¹ verursacht bei 5 ppbv NO einen Faktor 1,48 und bei 10 ppbv einen Faktor 1,97 der Ursprungs-Reaktivität.^[76] Der Korrekturfaktor ist 2-3 bei NO > 100 ppbv.^[46]

Comparative Reactivity Method (CRM)

In der vorliegenden Dissertation wurde die Comparative Reactivity Method (CRM) genutzt, die im Jahr 2008 veröffentlicht wurde.^[83] Die CRM beruht auf dem grundlegenden Prinzip der Konkurrenz zwischen einer OH-reaktiven Substanz X (CRM-Reagenz) und allen OH-reaktiven Substanzen der atmosphärischen Luft um die Reaktion mit künstlich generiertem OH. In dieser Methode wird nicht OH selbst detektiert, sondern die Substanz X. Während der Promotionsstudie wurde ein neues CRM-System aufgebaut, weiterentwickelt und charakterisiert. Das grundlegende Konzept der CRM wird in Kapitel 2 diskutiert.

Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS)

Die Messung der OH-Reaktivität mittels Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS) wird beim Deutschen Wetterdienst (DWD) in Hohenpeißenberg (siehe Kapitel 5) seit August 2009 durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten CIMS wird von Berresheim et al. (2000) gegeben, die Anwendung des CIMS in der OH-Reaktivitätsmessung ist allerdings noch nicht veröffentlicht.^[30] Als Literaturquellen werden deshalb der Vortrag und das Poster von T. Elste und C. Plass-Dülmer der im Oktober 2014 stattgefundenen ORSUM (OH Reactivity Specialists Uniting Meeting)-Konferenz in Mainz genutzt.^[113, 114] Das Prinzip der Reaktivitätsmessungen des CIMS beruht, analog zu den beiden LIF-Methoden, auf dem Abfall einer künstlich generierten Menge von OH in Außenluft und in Nullluft. Zur Erzeugung von OH wird analog zu LIF-DF und CRM die Photolyse von Wassermolekülen (Reaktion 1-14) genutzt. Hydroxylradikale werden allerdings nicht wie bei den LIF-Methoden direkt sondern indirekt als Hydrogensulfat-Ion detektiert. Dabei wird das OH mit einem Überschuss von Schwefeldioxid (SO₂) vollständig titriert, wobei das Hydrogensulfitradikal (HSO₃) entsteht (Reaktion 1-17). Dieses bildet mit Sauerstoff Schwefeltrioxid (SO₃) und HO₂ (Reaktion 1-18). SO₃ reagiert dann mit Wasser zur Schwefelsäure (H₂SO₄) (Reaktion 1-19). Durch einen radioaktiven α-Emitter (²⁴¹Am) erzeugtes NO₃⁻ aus HNO₃-Dampf ionisiert die Schwefelsäure (Reaktion 1-20) zum Hydrogensulfat-Ion (HSO₄⁻), welches massenspektrometrisch (per Quadrupol-MS) nachgewiesen werden kann.



Um einen Abfall der anfangs gemessenen OH-Konzentration zu detektieren, muss nach einer bestimmten Zeit Δt ein zweites Mal mit SO₂ titriert werden. Analog zu den beiden LIF Methoden nutzt man die Bedingung pseudo-1. Ordnung aus, um mit Gleichung 1-5 die OH-Reaktivität zu berechnen. Die standardisierte Vorgehensweise des CIMS in Hohenpeißenberg ist eine Messung von 10 Minuten atmosphärischer OH-Konzentration und Reaktivität, gefolgt von 10 Minuten RO_x und H₂SO₄. Somit ergibt sich ein Wert der gemessenen OH-Reaktivität alle 20 Minuten.

2 Comparative Reactivity Method (CRM)

2.1 CRM – Konzeptionelle Diskussion

In der vorliegenden Dissertation wurde das Konzept der CRM, das erstmals von Sinha et al. (2008) veröffentlicht wurde, zur Messung der OH-Reaktivität angewandt.^[83] Bei der CRM wird eine konstante Menge einer reaktiven Substanz X (CRM-Reagenz) in einen Glasreaktor gegeben und im Anschluss von einem geeigneten Detektor nachgewiesen (C1-Stufe, siehe Abbildung 2-1 (b)). Werden im Glasreaktor Hydroxylradikale (OH) erzeugt, reagieren diese mit dem CRM-Reagenz (C2-Stufe). Liegen im Glasreaktor zusätzlich noch OH-reaktive Substanzen der Außenluft vor, reagieren neben dem CRM-Reagenz auch die Substanzen der Außenluft mit OH (C3-Stufe). Das Prinzip der CRM zur Messung der OH-Reaktivität beruht auf der Konkurrenz zwischen dem CRM-Reagenz und allen OH-reaktiven Substanzen der Außenluft um die Reaktion mit OH im Glasreaktor. Zur Detektion des CRM-Reagenz wurde in der vorliegenden Promotionsstudie ausschließlich ein Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometer (PTR-MS) verwendet (siehe Kapitel 2.2).

Glasreaktor des CRM-Systems

In Abbildung 2-1 (a) ist eine schematische Skizze des Glasreaktors im CRM-System dargestellt. Der Reaktor ist 3 cm breit, 14 cm lang und hat ein Volumen von 100 cm³ (ohne Reaktorarme). Der Druck im Glasreaktor wird durch einen Sensor in Arm C aufgezeichnet. Der Temperatursensor befindet sich außerhalb des Glasreaktors an dem Bereich, wo das Gas aus Arm A auf das Gas aus Arm B zusammentrifft. Vor Arm A des Glasreaktors wird ein Fluss (2-5 sccm) des CRM-Reagenz X entweder mit einem Fluss (240-260 sccm) trockener synthetischer Luft (C1), Nullluft (C2) oder Außenluft (C3) gemischt.* In Arm B ist ein Hg-Linienstrahler montiert, über den entweder ein trockener- (C1) oder befeuchteter (C2 und C3) Stickstoff-Fluss (70-110 sccm) geleitet wird. Die Befeuchtung des Stickstoffs erfolgt durch vorheriges Einleiten in Wasser. Bei eingeschalteter UV-Lampe (C2 und C3) entsteht in Arm B OH durch die H₂O-Photolyse:



Ein Teil der Lampenstrahlung aus Arm B wird in das Innere des Reaktors und somit in Richtung Gas aus Arm A emittiert. Dies ist der Grund, weshalb die Menge der entstehenden Hydroxylradikale im Reaktor nicht nur von der Feuchtigkeit des Gases aus Arm B, sondern auch von der Feuchtigkeit des Gases aus Arm A abhängt. Durch die Form des sogenannten Wood's Horn (Arm E) wird eine Reflektion der Lampenstrahlung nach einmaligen Durchqueren der Breite des Reaktors zurück in den Reaktor verhindert.

* sccm (engl.: standard cubic centimeters per minute).

Die Angaben der Flussgrößen beziehen sich auf die bislang üblicherweise genutzten Einstellungen. Unter bestimmten Bedingungen wie beispielsweise hohen NO_x-Konzentrationen ist es erforderlich die Flüsse für eine größere Verdünnung der Außenluft zu ändern (siehe Kapitel 5.1.2).

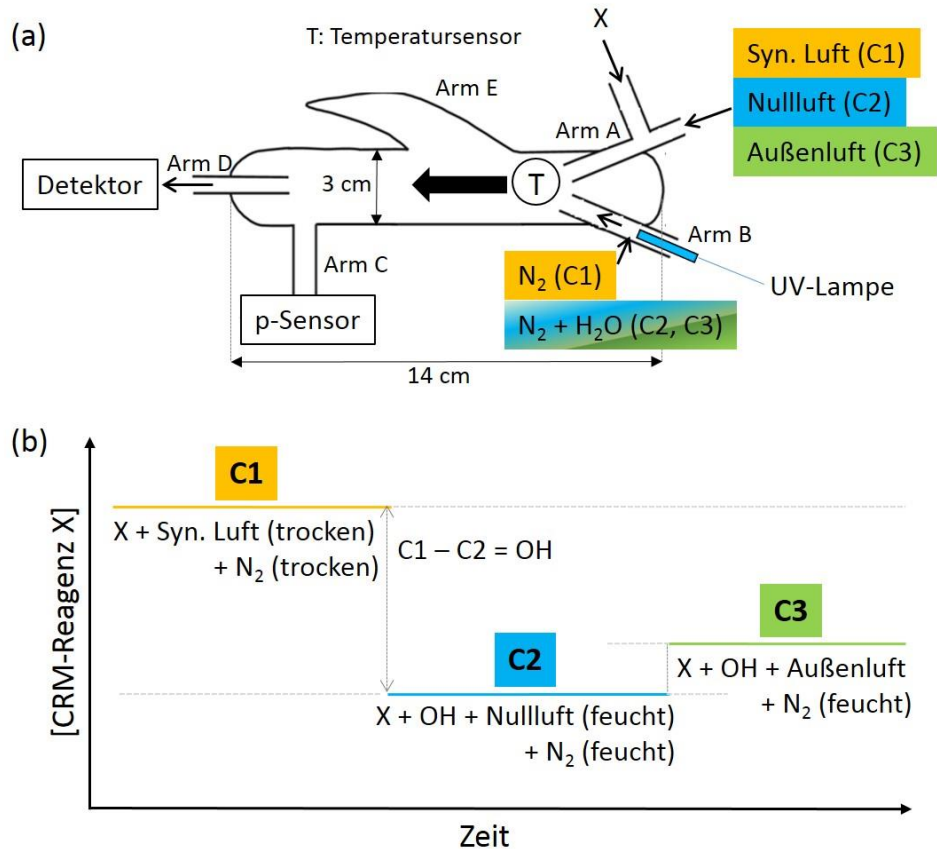


Abbildung 2-1: Schematische Skizze des Glasreaktors und Darstellung der drei verschiedenen C-Stufen (C1, C2 und C3) eines CRM-Reagenz X in der CRM-Messung.

Das Wood's Horn hat den Zweck, durch Reduktion des Weges der Lampenstrahlung im Reaktorinnenraum, die Photolyse von Pyrrol (siehe Kapitel 3.3.1), Wasser (siehe Kapitel 3.3.2) und OH-reaktiven Substanzen der Außenluft möglichst klein zu halten.^[83] Je nach C-Stufe (C1, C2 oder C3) verwendetes Gas aus Arm A wird mit dem Gas aus Arm B im Reaktor turbulent gemischt und tritt anschließend durch Arm D in Richtung des Detektors (PTR-MS) aus.

C-Stufen in einer CRM-Messung

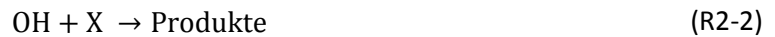
In Abbildung 2-1 (b) sind die drei C-Stufen (C1, C2 und C3) des CRM-Reagenz X während einer CRM-Messung dargestellt. Für eine C1-Messung (keine OH-Radikale) wird das CRM-Reagenz X bei eingeschalteter UV-Lampe mit trockener synthetischer Luft aus Arm A und trockenem Stickstoff aus Arm B gemischt.* Befeuchtet man anschließend sowohl Stickstoff als auch synthetische Luft, photolysieren die H₂O-Moleküle und es entsteht OH (Reaktion 2-1). Das OH reagiert mit der Substanz X, weshalb das Detektionssignal von der C1-Stufe auf die C2-Stufe abfällt. Tauscht man im Anschluss einer C2-Messung die befeuchtete synthetische Luft gegen Außenluft aus, können die darin enthaltenen Substanzen ebenfalls mit OH reagieren (C3). Durch die Konkurrenz zwischen dem CRM-Reagenz und allen OH-

* Die C1-Messung wurde während der Promotionsstudie modifiziert (siehe Kapitel 3.2.1)

reaktiven Substanzen der Außenluft um die Reaktion mit OH steigt das Detektionssignal des CRM-Reagenz im Vergleich zur C2-Messung an. Die Differenz von C3 und C2 ist dementsprechend von der OH-Reaktivität der Außenluft abhängig.

Herleitung der CRM-Gleichung

Bei der Herleitung einer Gleichung zur Berechnung der OH-Reaktivität aus den drei gemessenen C-Stufen (C1, C2 und C3) geht man zunächst von zwei bimolekularen Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems aus. Zum einen der Reaktion des CRM-Reagenz X mit OH (Reaktion 2-2) und zum anderen der Reaktion der Summe aller OH-reaktiven Substanzen der Außenluft (abgekürzt: Luft) mit OH (Reaktion 2-3):



Es wird angenommen, dass in einer C3-Messung das CRM-Reagenz X und alle OH-reaktiven Substanzen der Außenluft vollständig miteinander gemischt sind. Danach sind alle Moleküle X und alle OH-reaktiven Substanzen im Glasreaktor räumlich gleichverteilt.* Bei vollständiger Mischung der Gase im Glasreaktor, lässt sich aus den Reaktionen 2-2 und 2-3 die zeitliche Abnahme der OH-Konzentration berechnen:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_X \cdot [\text{OH}][\text{Substanz X}] + k_{\text{OH+Luft}} \cdot [\text{OH}][\text{Luft}] \quad (\text{G2-1})$$

Nach Gleichung 2-1 wäre zur Bestimmung der OH-Reaktivität im Glasreaktor ($-\frac{d[\text{OH}]}{dt}$) die Kenntnis der OH-Konzentration notwendig. Allerdings ist die OH-Konzentrationsbestimmung äußerst komplex und kann vermieden werden, wenn die Konzentration des CRM-Reagenz X um ein Vielfaches größer ist als die OH-Konzentration ($[\text{X}] \gg [\text{OH}]$). In diesem Fall finden die Reaktionen 2-2 und 2-3 unter der Bedingung pseudo-1. Ordnung statt und die OH-Konzentration kann vernachlässigt werden:†

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_X \cdot [\text{OH}][\text{Substanz X}] + k_{\text{OH+Luft}} \cdot [\text{OH}][\text{Luft}] \quad (\text{G2-2})$$

Die gesamte OH-Reaktivität im Glasreaktor R_{Reaktor} ($-\frac{d[\text{OH}]}{dt}$) ergibt sich als die Summe der Reaktivität des CRM-Reagenz X (R_X) und der Reaktivität aller OH-reaktiven Substanzen der Außenluft (R_{Luft}). Um die Reaktivität der Außenluft (R_{Luft}) zu bestimmen, muss ein Zusammenhang mit den drei C-Stufen der CRM-Messung hergestellt werden. Reagieren in einer C2-Messung alle im Glasreaktor vorliegenden Hydroxylradikale ausschließlich und vollständig mit dem CRM-Reagenz, entspricht die Differenz von C1

* An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass Testmessungen während der Promotionsstudie zeigten, dass die Bedingung der vollständigen Mischung der Gase im Glasreaktor unter Umständen nicht erfüllt ist (siehe Kapitel 3.4).

† Das Verhältnis von X zu OH wird nachfolgend als $C1/(C1-C2)$ ausgedrückt. In CRM-Messungen werden aus Gründen, die am Ende des Kapitels 2.1 beschrieben werden, üblicherweise X/OH-Verhältnisse von 1,8 bis 3,2 erreicht. Die Bedingung pseudo-1. Ordnung in CRM-Messungen ist demnach nicht erfüllt. Die Auswirkungen einer falschen Annahme zur Herleitung von Gleichung 2-2 und letztendlich von der CRM-Gleichung 2-7 auf die gemessene OH-Reaktivität wird in Kapitel 3.3.5 und 3.3.6 diskutiert.

und C2 der OH-Konzentration.* In einer C3-Messung reagiert OH entweder mit dem CRM-Reagenz oder den OH-reaktiven Substanzen der Außenluft. Die Differenz von C1 und C3 ist dann die OH-Konzentration multipliziert mit dem Anteil der Reaktivität von CRM-Reagenz X an der Gesamtreaktivität im Reaktor ($R_X + R_{Luft}$):

$$(C1 - C3) = \frac{R_X}{R_X + R_{Luft}} \cdot [OH] = \frac{R_X}{R_X + R_{Luft}} \cdot (C1 - C2) \quad (G2-3)$$

Stellt man die Gleichung 2-3 nach R_{Luft} um, so wird Gleichung 2-4 erhalten:

$$R_{Luft} = R_X \frac{(C1 - C2)}{(C1 - C3)} - R_X = R_X \left[\frac{(C1 - C2)}{(C1 - C3)} - 1 \right] = R_X \left[\frac{(C1 - C2) - (C1 - C3)}{(C1 - C3)} \right] \quad (G2-4)$$

Aus Abbildung 2-1 (b) lässt sich der folgende graphische Zusammenhang zwischen den C-Stufen ableiten:

$$(C3 - C2) = (C1 - C2) - (C1 - C3) \quad (G2-5)$$

Die allgemeine Definition der Reaktivität einer Substanz X (siehe Kapitel 1.4) ist:

$$R_X = k_{X+OH} \cdot [X] = k_{X+OH} \cdot C1, \quad (G2-6)$$

wobei die Konzentration der Substanz X, der Konzentration in C1 entspricht. Aus Gleichung 2-4, 2-5 und 2-6 wird dann die CRM-Gleichung 2-7 erhalten:

$$R_{Luft} = R(OH) = \frac{(C3 - C2)}{(C1 - C3)} \cdot C1 \cdot k_{X+OH} \quad (G2-7)$$

Durch die Messung der C-Stufen (C1, C2 und C3) und die Kenntnis der Ratenkonstanten des CRM-Reagenz mit OH (k_{X+OH}) kann anhand der CRM-Gleichung 2-7 die OH-Reaktivität $R(OH)$ der Außenluft berechnet werden.

Bedingungen des CRM-Reagenz X

Damit eine Substanz sich als CRM-Reagenz X eignet, muss sie folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Verfügbarkeit eines stabilen gasförmigen Standards
- 2) Quantitative Bestimmbarkeit durch einen geeigneten Detektor (z.B. PTR-MS)
- 3) Keine signifikante Interferenz in der Außenluft enthaltener Substanzen auf dem Detektionssignal des CRM-Reagenz
- 4) Kenntnis der Ratenkonstante der Reaktion des CRM-Reagenz mit OH

* Die Reaktionen von OH auf Oberflächen oder mit anderen Substanzen werden vernachlässigt. Während der Promotionsstudie durchgeführte Testmessungen (siehe Kapitel 3.4) zeigen jedoch, dass in einer C2-Messung die gesamte Menge an OH im Glasreaktor nicht ausschließlich und vollständig mit dem CRM-Reagenz reagieren. Die möglichen Reaktionen von OH im Glasreaktor des CRM-Systems werden in Kapitel 3.8 diskutiert.

Detektor des CRM-Reagenz

Seit der ersten Veröffentlichung der CRM im Jahr 2008 wurde zur quantitativen Bestimmung des CRM-Reagenz hauptsächlich ein PTR-MS eingesetzt. Die CRM mit dem GC-PID (engl.: Gas Chromatography-Photo-Ionization Detector) und dem GC-FID (engl.: Gas Chromatography-Flame Ionization Detector) sind bisher ausschließlich von Nölscher et al. (2012) und Kato et al. (2013) bekannt.^[112, 116] Der Vorteil des Einsatzes eines PTR-MS gegenüber den GCs ist die hohe Zeitauflösung und die damit verbundene quasi online-Detektion der Feuchtigkeitsschwankungen in einer CRM-Messung (siehe Kapitel 3.3.2).

Pyrrol als CRM-Reagenz

Neben einer veröffentlichten Studie über die Verwendung von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien als CRM-Reagenz wurde bislang ausschließlich Pyrrol (C_4H_5N) als CRM-Reagenz genutzt.^[116] Gasförmiges Pyrrol (ppmv-Bereich) verdünnt in Stickstoff ist in einer Kalibrationsgasflasche (Westfalen, Deutschland) erhältlich und über mehrere Jahre stabil (Bedingung 1). Die Protonenaffinität von Pyrrol (209,2 kcal/mol) ist größer als die Protonenaffinität von H_2O (165,2 kcal/mol), weshalb in der Driftröhre des PTR-MS eine Protonenübertragungsreaktion mit anschließender Detektion des protonierten Pyrrols $(C_4H_5N)H^+$ erfolgen kann (siehe Kapitel 2.2). Die Ionisierung (Protonierung) von Pyrrol findet ohne signifikante nachfolgende Fragmentierung des Quasimoleküliens $(C_4H_5N)H^+$ statt, sodass die Detektion auf dem Masse/Ladungsverhältnis (m/z) 68 erfolgt (Bedingung 2). Im Gegensatz zu den Quasimolekülienen von Kohlenwasserstoffen (RH^+), die keinen Stickstoff enthalten, hat das protonierte Pyrrol ein geradzahliges m/z . Deshalb sind während einer Außenluftmessung auch keine signifikanten Interferenzen auf dem m/z 68 von VOCs ohne Stickstoffatom zu erwarten. In der Atmosphäre entsteht Pyrrol ausschließlich durch die Biomassenverbrennung und bei der Energieproduktion durch Nutzung von Kohle. Atmosphärische Pyrrol-Konzentrationen sind meist relativ klein.^[117, 118] Da im CRM-System ein relativ großes Pyrrol-Mischungsverhältnis (50-80 ppbv) genutzt wird, ändert sich das Detektionssignal des m/z 68 durch die geringen Konzentrationen von Pyrrol in der Außenluft insignifikant (Bedingung 3). Die Ratenkonstante und dessen Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von Pyrrol mit OH ist bekannt (Bedingung 4) und beträgt $k_{Pyrrol+OH} = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe nächster Abschnitt).

Ratenkonstante der Reaktion von Pyrrol mit OH

Die genaue Kenntnis der Ratenkonstanten der Reaktion von Pyrrol mit OH ist die notwendige Voraussetzung für die CRM-Messungen mit Pyrrol als CRM-Reagenz. In bisherigen Veröffentlichungen über CRM-Messungen wird als Ratenkonstante $1,2 \cdot 10^{-10}$, $1,20 \cdot 10^{-10}$ oder $1,28 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für deren Messunsicherheit 8 %, 13 % oder 14% angegeben.^[73, 74, 83, 88, 92, 94, 97, 102-104, 108, 119] Aufgrund der unterschiedlichen Angabe der Ratenkonstanten und ihrer Messunsicherheit wird nachfolgend eine formale Herleitung der während der Promotionsstudie genutzten Ratenkonstanten diskutiert.

Über die Ratenkonstante $k_{Pyrrol+OH}$ der Reaktion von Pyrrol mit OH wurden bislang drei Studien veröffentlicht. [Atkinson et al. \(1984\)](#) untersuchten die Reaktion in Luft bei Atmosphärendruck und 295 K mittels der Relative Rate Methode unter der Verwendung von Propen als Referenzmolekül und einen GC-

FID zur quantitativen Bestimmung von Pyrrol und Propen.^{*[120]} Daraus ergab sich ein Verhältnis der Ratenkonstanten $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}/k_{\text{Propen}+\text{OH}}$ von $4,55 \pm 0,13$ (2σ). Verwendet man für $k_{\text{Propen}+\text{OH}}$ die von IUPAC (engl.: International Union of Pure and Appplied Chemistry) empfohlene Ratenkonstante ($= 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bei Atmosphärendruck und 298 K, folgt:^[61]

$$k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}(\text{Atkinson et al., 1984}) = (1,32 \pm 0,33) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Wallington (1986) bestimmte $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ in 33 bis 133 mbar Argon bei Temperaturen von 298 K bis 440 K.^[121] Unter diesen Bedingungen konnte keine Druckabhängigkeit der Ratenkonstanten festgestellt werden. Bei 298 K erhielt Wallington die Ratenkonstante:

$$k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}(\text{Wallington, 1986}) = (1,03 \pm 0,06) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (33 \text{ bis } 133 \text{ mbar})$$

Von Dillon et al. (2012) wurde $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ durch zwei verschiedene Methoden bestimmt.^[122] Relative Rate Messungen (RM) mit Isopren als Referenzmolekül und FTIR (engl.: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) für die Detektion von Pyrrol und Isopren ergaben bei 1011 mbar ein Verhältnis der Ratenkonstanten $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}/k_{\text{Isopren}+\text{OH}}$ von $1,10 \pm 0,03$. Mit einer Ratenkonstanten $k_{\text{Isopren}+\text{OH}}$ von $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ folgt:^[61]

$$k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}(\text{Dillon et al., 2012}) = k_{\text{RM}} = (1,10 \pm 0,27) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

In PLP-LIF (engl.: Pulsed Laser Photolysis–Laser Induced Fluorescence)-Messungen wurden absolute Ratekoeffizienten in einem Temperaturbereich von 240 bis 357 K und Druckbereich von 5 bis 850 mbar Stickstoff/Luft bestimmt und für eine Parametrisierung genutzt (AM).[†] Aus der Parametrisierung erhält man bei 1011 mbar und 298 K:

$$k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}(\text{Dillon et al., 2012}) = k_{\text{AM}} = (1,28 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Messunsicherheit der Ratenkonstante beinhaltet neben den rein statistischen Fehlern auch systematische Fehler.

Zur Verwendung einer geeigneten Ratenkonstanten $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ bei Atmosphärendruck und 298 K für die Auswertung der CRM-Messungen wurden ausschließlich die beiden Ratenkonstanten der Parametrisierung und der Relativmethode aus Dillon et al. genutzt. Da Relativmethoden am genauesten

* In der Relative Rate Methode reagieren in einer Reaktionskammer eine Referenzsubstanz A (z.B. Propen) und eine Substanz B (z.B. Pyrrol) simultan, allerdings unabhängig voneinander mit einer dritten Substanz C (z.B. OH). Durch die Detektion des zeitabhängigen Abbaus von Substanz B im Vergleich zum Abbau von Referenzsubstanz A und Kenntnis der Ratenkonstante der Reaktion von A mit C kann die unbekannte Ratenkonstante der Reaktion von B mit C bestimmt werden.

† In PLP-LIF-Messungen wird eine Vorläufersubstanz (z.B. H_2O_2) durch einen Laserpuls (z.B. Excimerlaser, $\lambda = 248 \text{ nm}$) photolysiert und die dabei entstehenden Hydroxylradikale mittels Fluoreszenzanregung eines zweiten Lasers (z.B. Nd:YAG, $\lambda = 281,997 \text{ nm}$) detektiert. Zur Bestimmung der Ratenkonstanten (z.B. $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$) gibt man eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz (z.B. Pyrrol) im Überschuss zu den Hydroxylradikalen (Bedingung pseudo-1. Ordnung) und bestimmt den zeitlichen Abfall des OH-Detektionssignals. Durch Wiederholung dieser Prozedur mit unterschiedlichen Konzentrationen der zu untersuchenden Substanz (z.B. Pyrrol) kann die Ratenkonstante (z.B. $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$) berechnet werden.

sind, wenn das Verhältnis von unbekannter Ratenkonstante zu Ratenkonstanten des Referenzmoleküls nahe bei eins liegt, wurde der Messwert von Atkinson et al. (Verhältnis = 4,55) nicht berücksichtigt.^[122] Die von Wallington bestimmte Ratenkonstante wurde ebenfalls nicht zur Berechnung einer allgemein gültigen Ratenkonstante $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ für CRM-Messungen herangezogen, weil sie sich ausschließlich auf einen niedrigen Druckbereich bis maximal 133 mbar Argon bezieht. Für die beiden, von Dillon et al. bestimmten Ratenkonstanten wurde ein gewichteter Mittelwert berechnet, der nach J. R. Taylor (1997) die beste Abschätzung einer physikalischen Größe ist, die durch zwei separate und voneinander unabhängige Messungen bestimmt wurde:^[123]

$$k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}} = \left(\frac{w_{\text{AM}} \cdot k_{\text{AM}} + w_{\text{RM}} \cdot k_{\text{RM}}}{w_{\text{AM}} + w_{\text{RM}}} \right) \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (\text{G2-8})$$

Die Wichtungsfaktoren der Absolutmethode w_{AM} und der Relativmethode w_{RM} ergeben sich aus dem inversen Quadrat der Messunsicherheiten der Ratenkonstanten σ_{AM} und σ_{RM} :

$$w_{\text{AM}} = \frac{1}{(\sigma_{\text{AM}})^2} = \frac{1}{(0,1 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1})^2} = 1,00 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-6} \text{Moleküle}^2 \text{s}^2 \quad (\text{G2-9})$$

$$w_{\text{RM}} = \frac{1}{(\sigma_{\text{RM}})^2} = \frac{1}{(0,27 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1})^2} = 1,37 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-6} \text{Moleküle}^2 \text{s}^2 \quad (\text{G2-10})$$

Die Ratenkonstante der Reaktion von Pyrrol mit OH bei 298 K und 1 bar beträgt somit:

$$k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}} = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung lässt sich die Unsicherheit der gewichteten Ratenkonstanten $\sigma(k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}})$ als reziproke Wurzel der Summe der Wichtungsfaktoren w_{AM} und w_{RM} berechnen:

$$\sigma(k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}) = \frac{1}{\sqrt{w_{\text{AM}} + w_{\text{RM}}}} = 9,4 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (\text{G2-11})$$

Zur Berechnung der Messunsicherheit der Reaktivität (siehe Kapitel 3.6) aus den CRM-Messungen müssen die Unsicherheiten von Messparametern in unterschiedlichen Einheiten berücksichtigt werden. Deshalb ist die Umrechnung von $\sigma(k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}})$ in Prozent nötig:

$$\Delta k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}} = \frac{2 \cdot \sigma(k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}})}{k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}} = 0,15 \triangleq 15 \%$$

Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$

In der CRM findet die Reaktion von Pyrrol mit OH im Glasreaktor statt (siehe Abbildung 2-1 (a)). Temperatur und Druck innerhalb des Glasreaktors weichen durch den Einsatz der UV-Lampe und der

Pumpen im CRM-System (siehe Kapitel 3.1.1) üblicherweise von den typischen Laborbedingungen ($T = 25\text{ °C}$, $p = 1\text{ bar}$) ab und ändern sich gegebenenfalls im Laufe einer Messung. Der Einfluss von sich änderndem Druck und ändernder Temperatur auf die Ratenkonstante $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ wurde von Dillon et al. (2012) charakterisiert.^[122] $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ zeigt eine positive Abhängigkeit mit zunehmendem Druck und eine negative mit zunehmender Temperatur. Vergleicht man die Messwerte der PLP-LIF-Messungen von $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ bei -5 °C (847 mbar) bzw. bei 83 °C (849 mbar), ergibt sich ein Anstieg von 30 % bzw. Abfall von 25 % im Vergleich zu $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ bei 25 °C . Interpoliert man diese prozentuale Änderung linear auf mögliche Temperaturen des Glasreaktors in der CRM von 15 °C bzw. 35 °C , folgt eine Abweichung der Ratenkonstanten $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ von etwa 4 % im Vergleich zu $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ bei 25 °C .

Für die Darstellung der druckabhängigen Ratenkonstanten $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ wurde in Dillon et al. der Troe Formalismus angewandt:^[124-126]

$$k_{\text{Pyrrol+OH}} = \frac{k_0 \cdot [M] \cdot k_\infty \cdot B}{k_0 \cdot [M] + k_\infty} \quad (\text{G2-12})$$

Der Ratenkoeffizient im ‚low-pressure limit‘ k_0 berechnet sich durch:

$$k_0 = k_0^{298} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^{u_0} \quad (\text{G2-13})$$

mit $k_0^{298} = (1,07 \pm 0,04) \cdot 10^{-26}\text{ cm}^6\text{ Moleküle}^{-2}\text{ s}^{-1}$ und dem Power Koeffizient $u_0 = -7,0 \pm 0,3$. Der Ratenkoeffizient im ‚high-pressure limit‘ k_∞ folgt aus:

$$k_\infty = k_\infty^{298} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^{u_\infty} \quad (\text{G2-14})$$

mit $k_\infty^{298} = (1,45 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ Moleküle}^{-1}\text{ s}^{-1}$ und dem Power Koeffizient $u_\infty = 1,40 \pm 0,04$. Der Broadening Faktor B ist definiert als:

$$\log B = \frac{\log B_C}{1 + \left[\log\left(\frac{k_0[M]}{k_\infty}\right)/G\right]^2} \quad (\text{G2-15})$$

mit dem Center Broadening Faktor $B_C (= 0,39)$ und:

$$G = 0,75 - 1,27 \cdot \log B_C \quad (\text{G2-16})$$

Durch Einsetzen von k_0 (Gleichung 2-13), k_∞ (Gleichung 2-14) und B (Gleichung 2-15) in Gleichung 2-12 lässt sich die Ratenkonstante $k_{\text{Pyrrol+OH}}$ bei unterschiedlichen Drücken ausrechnen. Für einen Druckbereich von 900 bis 1100 mbar im Glasreaktor des CRM-System folgt eine Abweichung der Ratenkonstante von $-0,3\%$ bis $0,3\%$ im Vergleich zur Ratenkonstanten bei 1 bar. Druckschwankungen im Glasreaktor der CRM von bis zu 100 mbar haben also keinen signifikanten Einfluss auf die Ratenkonstante der Reaktion von Pyrrol mit OH.

Geeignete Mischungsverhältnisse von Pyrrol in den C-Stufen einer CRM-Messung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das grundlegende Konzept der CRM einschließlich der CRM-Gleichung 2-7 zur Berechnung der OH-Reaktivität vorgestellt. Um eine geeignete Wahl für die Größe der C-Stufen (C1, C2 und C3) in einer CRM-Messung zu treffen, müssen mehrere experimentelle Aspekte beachtet werden. In den folgenden Abschnitten werden diese Aspekte im Kontext einer möglichst genauen und empfindlichen OH-Reaktivitätsmessung erläutert. Die Bedingung pseudo-1. Ordnung ($[\text{Pyrrol}] \gg [\text{OH}]$), die zur Herleitung der CRM-Gleichung genutzt wurde wird nachfolgend durch das Pyrrol/OH-Verhältnis quantifiziert:

$$\frac{\text{Pyrrol}}{\text{OH}} = \frac{C1}{C1 - C2} \quad (\text{G2-17})$$

Das Mischungsverhältnis von Pyrrol in einer C1-Messung sollte aus zwei Gründen nicht zu klein (< 10 ppbv) gewählt werden. Zum einen wäre dann der Einfluss signifikanter Pyrrolkonzentrationen der Außenluft auf die CRM-Messung nicht vernachlässigbar. Zum anderen wird die Empfindlichkeit der OH-Reaktivitätsmessung bei kleineren Pyrrolkonzentrationen in C1 kleiner. Die Empfindlichkeit der OH-Reaktivitätsmessung ist ein Maß für die Fähigkeit der CRM, zwischen kleinen Differenzen der OH-Reaktivität unterscheiden zu können.^[127] Trägt man die Differenz des Pyrrolsignals in C3 und C2 gegen die daraus resultierende OH-Reaktivität auf, kann aus der Steigung der Regressionsgeraden die theoretische Empfindlichkeit der CRM bestimmt werden. In Abbildung 2-2 (b) sind zwei verschiedene theoretische Empfindlichkeiten anhand von zwei unterschiedlich großen C1-Stufen aber gleichem Pyrrol/OH-Verhältnis

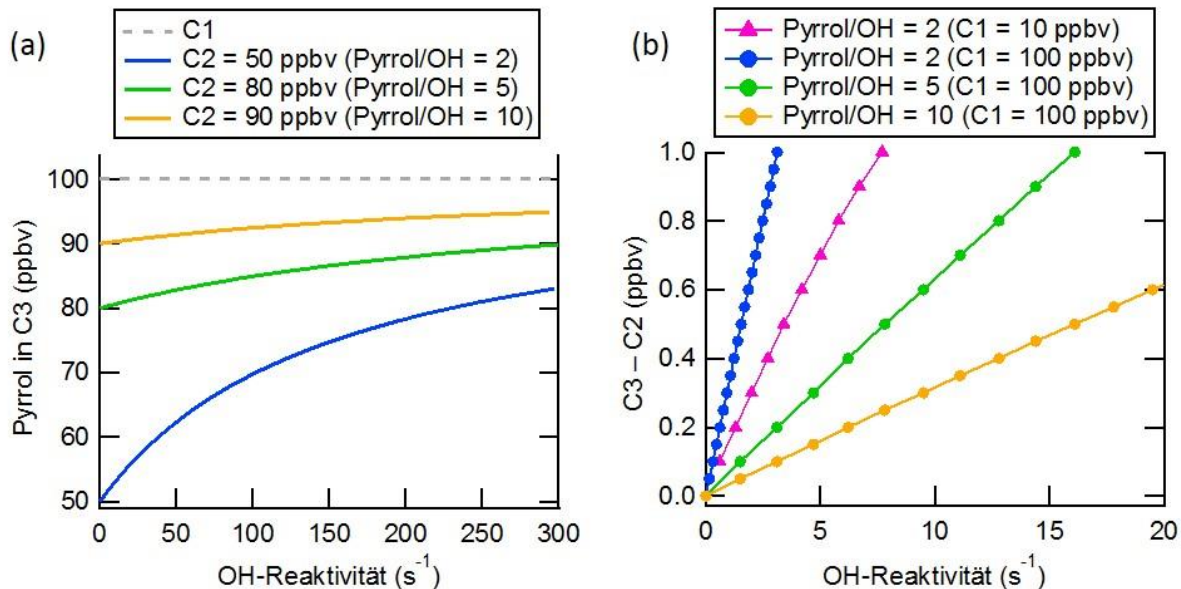


Abbildung 2-2: Empfindlichkeit in der OH-Reaktivitätsmessung mittels CRM. (a) OH-Reaktivitäten zwischen 0 und 300 s⁻¹ für drei verschiedene CRM-Messungen mit jeweils unterschiedlichen Pyrrol/OH-Verhältnissen (2, 5 und 10) bei gleichem C1 (100 ppbv). (b) Auftragung der Differenz von C3 und C2 gegen die daraus resultierende Reaktivität (CRM-Gleichung 2-7) für die drei CRM-Messungen der Abbildung (a) und einer CRM-Messung mit einem Mischungsverhältnis in C1 von 10 ppbv bei einem Pyrrol/OH-Verhältnis von 2.

(= 2) veranschaulicht. Verwendet man 10 ppbv Pyrrol in C1 und 5 ppbv in C2, führt die Änderung (C3-C2) von 1 ppbv Pyrrol zu einer Reaktivität von $7,7 \text{ s}^{-1}$. Bei einer CRM-Messung von 100 ppbv Pyrrol in C1 und 50 ppbv in C2 führt die Änderung von 1 ppbv (C3-C2) zu einer Reaktivität von $3,1 \text{ s}^{-1}$. Bei der Verwendung von einem größeren C1 bei gleichem Pyrrol/OH nimmt also die Steigung der Regressionsgeraden bzw. die Empfindlichkeit der CRM deutlich zu. Allerdings ist auch zu beachten, dass das statistische Rauschen in der PTR-MS-Messung von Pyrrol bei größeren Konzentrationen ebenfalls zunimmt. Für CRM-Messungen während der Promotionsstudie mit sehr hohen Pyrrol-Mischungsverhältnissen ($C1 > 100 \text{ ppbv}$) zeigte sich, dass Gleichgewichtseinstellungen nach Umschalten zwischen C1, C2 und C3 relativ lange Zeit benötigen.

Zur Herleitung der CRM-Gleichung wurde angenommen, dass die Konzentration von Pyrrol um ein Vielfaches größer ist als die OH-Konzentration (Bedingung pseudo-1. Ordnung). Um diese Bedingung in einer CRM-Messung zu realisieren, muss also das Verhältnis der Pyrrolkonzentration (C1) vor Reaktion mit OH zur produzierten OH-Konzentration (C1-C2) im Reaktor groß sein (Abbildung 2-1). Dieser theoretische Sachverhalt ist zwar auch experimentell realisierbar, allerdings geht mit der Erhöhung des Pyrrol/OH-Verhältnisses eine Erniedrigung der Empfindlichkeit der Reaktivitätsmessung mittels CRM einher. Abbildung 2-2 (a) zeigt die Auftragung des Mischungsverhältnisses von Pyrrol in C3 gegen die daraus resultierende OH-Reaktivität (CRM-Gleichung 2-7) für drei verschiedene CRM-Messungen mit einer jeweils unterschiedlich produzierten Menge an OH, aber gleichem C1 (= 100 ppbv). C2 liegt in den drei CRM-Messungen bei 50 ppbv, 80 ppbv oder 90 ppbv, woraus Pyrrol/OH-Verhältnisse von 2, 5 und 10 entstehen. In der Abbildung 2-2 (b) ist die Differenz von C3 und C2 gegen die daraus resultierende OH-Reaktivität aufgetragen. Beide Abbildungen veranschaulichen, dass sich bei einer gegebenen Änderung im Pyrrolsignal ($\Delta C3$) die OH-Reaktivität deutlich stärker bei CRM-Messungen mit höherem Pyrrol/OH-Verhältnissen ändert als bei CRM-Messungen mit kleinerem Pyrrol/OH. Beispielsweise folgt aus einer Differenz von C3 und C2 von 1 ppbv für die CRM-Messung mit einem Pyrrol/OH von 10 eine OH-Reaktivität von 34 s^{-1} . Für die CRM-Messung mit einem Pyrrol/OH von 2 resultiert aus $C3-C2 = 1 \text{ ppbv}$ eine OH-Reaktivität von $3,1 \text{ s}^{-1}$. Die Empfindlichkeit bei der Messung der OH-Reaktivität mittels CRM wird also größer, wenn sich das Pyrrol/OH-Verhältnis verkleinert. Auf der anderen Seite wird durch Erhöhung des Pyrrol/OH-Verhältnisses die Bedingung pseudo-1. Ordnung, die bei der Herleitung der CRM-Gleichung angenommen wurde, zunehmend nicht erfüllt.

Während der Promotionsstudie wurde aufgrund der diskutierten Argumentation der Empfindlichkeit beim Nachweis der OH-Reaktivität, Stabilität des CRM-Systems und Bedingung pseudo-1. Ordnung in den Außenluftmessungen (siehe Kapitel 5) ein C1 zwischen 55 und 70 ppbv und ein Pyrrol/OH von 1,7 bis 2,7 verwendet.

2.2 Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometer (PTR-MS)

Die Bestimmung der OH-Reaktivität anhand der Comparative Reactivity Method (CRM) erfordert eine geeignete Detektion des CRM-Reagens. Als CRM-Reagenz wurden während der Promotionsstudie neben Pyrrol weitere VOCs verwendet (siehe Kapitel 3.4). Zur quantitativen Analyse von VOCs in der Atmosphäre werden derzeit hauptsächlich, gaschromatographische Methoden oder Ionisierungsmethoden mit massenspektrometrischer Analyse angewandt. Die Leistungskriterien beim Nachweis von VOCs durch gaschromatographische Methoden sind zwar meist unübertroffen, allerdings haben die Messdaten

aufgrund der verwendeten Vorkonzentrierung und den relativ langen Retentionszeiten der zu trennenden VOCs auf der Säule eine geringe Zeitauflösung (Minuten bis Stunden).^[128] Dagegen haben die Ionisierungsmethoden mit massenspektrometrischer Analyse eine hohe Zeitauflösung (Sekunden bis Minuten). Für die CRM spielt die hohe Zeitauflösung eine wichtige Rolle, wie in Kapitel 3.3.2 näher erläutert wird. Zur Detektion des CRM-Reagenz wurde deshalb bislang die Verwendung von Ionisierungsmethoden den gaschromatographischen Methoden vorgezogen. Unter den Ionisierungsmethoden werden grundsätzlich sogenannte harte und weiche Methoden unterschieden. Die harte Ionisierungsmethode von VOCs durch Elektronenstoß (EI, engl.: Electron Ionization) wird zur quantitativen Analyse selten angewandt, was an der hohen Überschussenergie bei der Ionisierung und daraus folgender Fragmentierung des gebildeten Molekülions ($M^{+\bullet}$ bzw. $VOC^{+\bullet}$) liegt.* Bei der weichen Methode durch chemische Ionisierung (CI, engl.: Chemical Ionization) wird im Gegensatz zur EI nicht die Reaktion eines hochenergetischen Elektrons mit den zu analysierenden VOCs ausgenutzt, sondern die Reaktion mit einem Ion. Für die CI ist daher die Überschussenergie bei der Ionisierung der VOCs und daraus folgender Fragmentierung der gebildeten Produkte deutlich kleiner, was die Analyse der VOCs erheblich vereinfacht. Das Ion der CI kann negativ sein (z.B. NO_3^- , HSO_4^- , I^- , Cl_3^- , CO_3^- , CF_3O^- , SF_5^- , SF_6^-), was zu einer meist selektiven Analyse von VOCs führt, oder positiv (z. B. H_3O^+ , NO^+ , O_2^+). Die erste Veröffentlichung des sogenannten PTR-MS (engl.: Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometer) zur Ionisierung von VOCs stammt aus dem Jahr 1995 von Hansel et al.^[129] Aufgrund der nachfolgenden Entwicklungsarbeiten können heutzutage mit dem PTR-MS nach Herstellerangaben (Ionicon Analytik GmbH, Österreich) Nachweisgrenzen von bis zu < 1 pptv erreicht werden. Durch die Möglichkeit zahlreiche VOCs in geringen Konzentrationen durch Protonenübertragung zeitlich hoch aufgelöst zu detektieren, hat die Anwendung der PTR-MS-Messung in vielfältigen Bereichen (u.a. Atmosphärenchemie, Lebensmittelwissenschaft, Monitoring industrieller Emissionen, Medizin) in den letzten zwei Jahrzehnten enorm zugenommen.

Zur Detektion des CRM-Reagenz wurden während der Promotionsstudie vier verschiedene PTR-MS verwendet. Der schematische Aufbau eines PTR-MS ist in Abbildung 2-3 (Herstellerangaben; Ionicon Analytik GmbH) dargestellt und setzt sich aus folgenden vier Hauptbestandteilen zusammen: Ionenquelle (Hohlkathode), Reaktionskammer (Driftröhre), Analysator und Detektor. In der Ionenquelle werden die H_3O^+ -Ionen erzeugt, die dann in der Driftröhre mit den zu analysierenden VOCs eine Protonenübertragungsreaktion eingehen. Die protonierten VOCs (Quasimolekülionen) trennt man anschließend im Analysator nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis (m/z). Die während der Promotionsstudie verwendeten PTR-MS hatten als Analysator entweder ein Quadrupol-MS (Quad-MS) oder ein Flugzeit-MS (TOF-MS, engl.: Time Of Flight).^[130] Nach erfolgter Trennung der Quasimolekülionen werden diese durch einen Photomultiplier (für Quadrupol-MS) oder eine Mikrokanalplatte (MCP, engl.: Multi-Channel Plate; für TOF-MS) detektiert. Im Folgenden wird die Funktionsweise der wichtigsten Bestandteile des PTR-MS diskutiert. Außerdem werden die Einstellungen und Aspekte in Hinsicht der Detektion des CRM-Reagenz näher erläutert. Für detaillierte Informationen bezüglich des PTR-MS wird auf die Veröffentlichungen von Hansel et al. (1995), Lindinger et al. (1998), de Gouw et al. (2007) und

* Zur qualitativen Analyse können allerdings für die Molekülstruktur charakteristische Fragmentierungsmuster zur Identifikation von unbekanntem Verbindungen genutzt werden.

Blake et al. (2009) und die darin enthaltenen anwendungsbezogenen Literaturstellen hingewiesen.^[128, 129, 131-133]

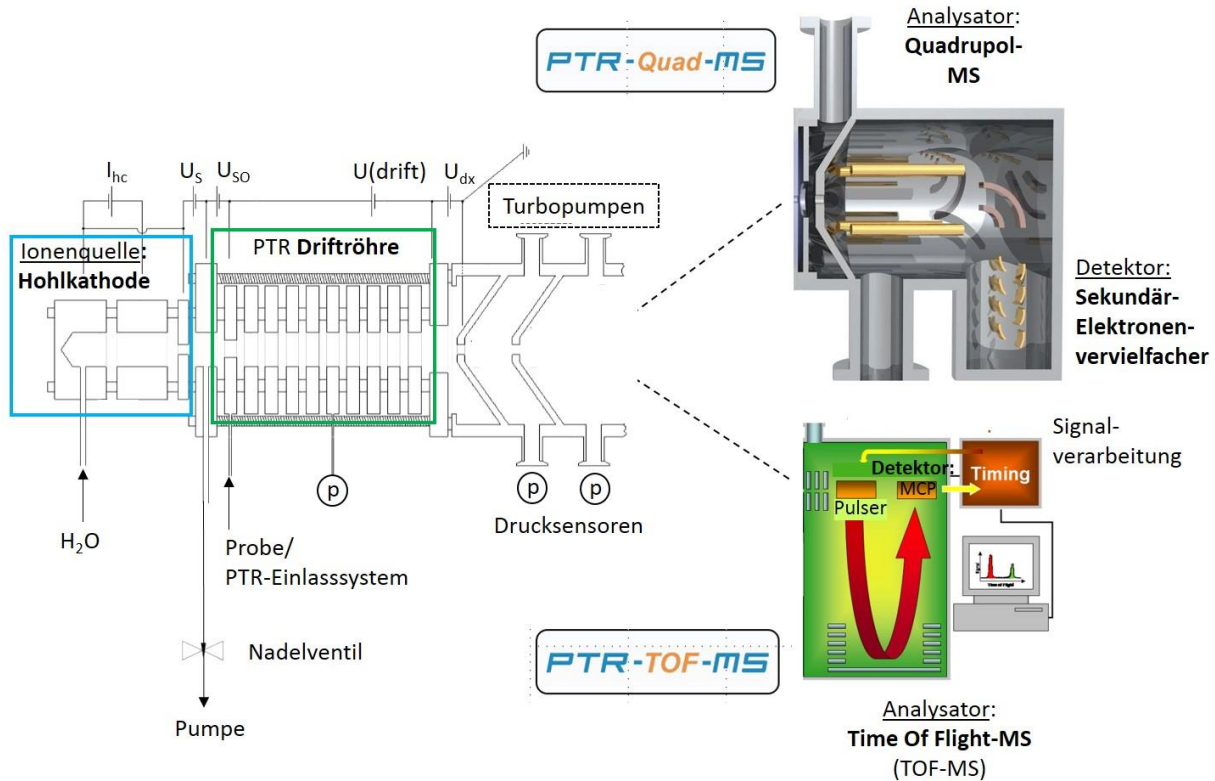


Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau eines PTR-Quad-MS und eines PTR-TOF-MS.

Ionenquelle (Hohlkathode)

Die Ionenquelle des PTR-MS ist eine zylindrische Hohlkathode aus Edelstahl, in die Wasserdampf eingeleitet wird. Der Wasserdampf wird in der Hohlkathode dem durch Glimmentladung entstehenden Plasma ausgesetzt.^[134] Im Plasma findet die Bildung, Umwandlung und Vernichtung von Ladungsträgern statt. Die H₂O-Moleküle werden darin durch Elektronenstoß ionisiert:



Neben den H₂O⁺-Ionen entstehen in der Hohlkathode weitere Ionen (O⁺, H⁺, H₂⁺) durch Elektronenstoßionisation. Diese führen jedoch durch schnelle Reaktion mit H₂O ebenfalls zu H₂O⁺-Ionen:^[129]



Aus den Reaktionen 2-5 folgt ein wichtiger Aspekt des PTR-MS, die Erzeugung der H_3O^+ -Ionen in der Hohlkathode mit einer sehr hohen Effizienz (> 99,5 %):



In der Ionenquelle liegt ein etwas geringerer Druck als in der Driftröhre vor (siehe nächster Abschnitt), sodass ein kleiner Teil der Probenluft von der Driftröhre in die Hohlkathode gelangen kann (Rückdrift). In der Probenluft enthaltenes O_2 kann entweder durch direkte Elektronenstoßionisation oder durch Reaktion mit H_2O^+ zu O_2^+ ionisiert werden. Das O_2^+ reagiert im Gegensatz zu N_2^+ (oder N^+) aus der Probenluft nicht mit H_2O und führt deshalb auch nicht zur H_3O^+ -Bildung. Neben O_2^+ kann auch aus NO der Probenluft eine kleine Menge an NO^+ entstehen.

Ein Teil des Gases der Hohlkathode wird zwischen Ionenquelle und Driftröhre abgepumpt. An dieser Stelle wurde während der Promotionsstudie analog zu moderneren Versionen des PTR-MS ein Nadelventil eingebaut (siehe Abbildung 2-3). Die Auswirkung verschiedener Einstellungen des Nadelventils auf eine PTR-MS-Messung wird im nächsten Abschnitt diskutiert (siehe Abbildung 2-4).

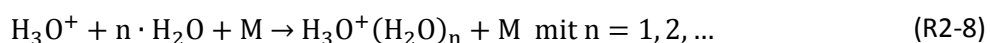
Reaktionskammer (Driftröhre)

Zwischen der Hohlkathode und der Driftröhre werden zwei elektrische Felder angelegt (U_s und U_{s0} in Abbildung 2-3), welche gewährleisten, dass die in der Hohlkathode entstehenden H_3O^+ -Ionen in die Driftröhre überführt werden können. Über einen Probeneinlass an der Driftröhre wird die Probenluft, bzw. das Gas aus dem CRM-System in die Driftröhre eingeleitet und darin enthaltene VOCs (R, z.B. Pyrrol) können durch Kollision mit den H_3O^+ -Ionen eine Protonenübertragungsreaktion eingehen:



Die Reaktion 2-7 ist exotherm, wenn die Protonenaffinität (PA) von R größer ist als die PA von H_2O (= 165,2 kcal mol⁻¹).^{*} Die meisten VOCs, die ein freies Elektronenpaar oder mehrere π -Elektronen enthalten, haben höhere PA-Werte als H_2O und können dementsprechend eine Protonenübertragungsreaktion eingehen. Beispielsweise hat das CRM-Reagenz Pyrrol eine Protonenaffinität von 209,2 kcal mol⁻¹. Weil die Überschussenergie bei der Protonenübertragung im Vergleich zur Elektronenstoßionisation relativ gering ist, tritt bei der Detektion eines VOCs durch das PTR-MS meist nur das Quasimolekülion (RH^+) auf und keine weiteren Fragmentierungsprodukte von RH^+ . Die Hauptbestandteile der Außenluft (N_2 , O_2 , Ar), aber auch Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und kurzkettige Alkane (z.B. Methan) haben kleinere PA-Werte als H_2O , weshalb sie keine Protonenübertragungsreaktion eingehen.

In der Driftröhre des PTR-MS findet neben der Reaktion von H_3O^+ -Ionen mit VOCs (Reaktion 2-7) auch die Assoziationsreaktion mit H_2O unter Bildung von Wasserclustern $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ statt:



^{*} Die SI-Einheit der Energie ist das Joule (J). Im Zusammenhang der PTR-MS-Messung werden die Protonenaffinitäten allerdings üblicherweise in Kalorie (cal) angegeben (1 cal = 4,184 J).

M ist ein neutraler Stoßpartner (z.B. N_2), der zur Kollisionsstabilisierung bei der Assoziationsreaktion beiträgt. Das Verhältnis der Konzentration der Wassercluster $H_3O^+(H_2O)_n$ zur H_3O^+ -Ionenkonzentration ist von der Feuchtigkeit der Probenluft bzw. der H_2O -Konzentration in der Driftröhre abhängig. Die Wassercluster $H_3O^+(H_2O)_n$ können analog zu den H_3O^+ -Ionen ebenfalls zur Protonierung von VOCs führen. Da sich allerdings die Ratenkonstanten bei der Reaktion von VOCs mit H_3O^+ -Ionen und bei der Reaktion von VOCs mit den Wasserclustern unterscheiden und die Konzentration des Wasserclusters sich während der Messung von Probenluft ändern kann, wird in der Driftröhre versucht, die Bildung von Clustern weitestgehend zu minimieren. Dies wird durch Erhöhung des Verhältnisses (E/N_d) von elektrischer Feldstärke E zur Teilchendichte N_d in der Driftröhre erreicht. Bei hohen E/N_d werden zum einen weniger Clusterionen gebildet, zum anderen können die vorhandenen Clusterionen durch erhöhte Kollisionsraten wieder in H_3O^+ und H_2O zerfallen. Da die Reaktion 2-8 nicht nur in der Driftröhre, sondern auch in der Hohlkathode stattfindet, ist die Konzentration der Wassercluster in der Driftröhre neben dem E/N_d -Verhältnis von der Einstellung des

Nadelventils am Ende der Hohlkathode abhängig (siehe Abbildung 2-3). Die Abbildung 2-4 zeigt eine PTR-MS-Messung, in der das Nadelventil vom nahezu geschlossenen Zustand in sieben Schritten weiter geöffnet wurde. Um den Detektor nicht zu überlasten, wurde in jeder PTR-MS-Messung während der Promotionsstudie anstelle des H_3O^+ -Ionensignals (m/z 19) das $H_3^{18}O^+$ -Ionensignal (m/z 21) in Counts pro Sekunde (cps) aufgezeichnet.^[119] Für natürlich vorkommenden Sauerstoff existiert eine Verteilung der drei stabilen Isotope von 99,759 % ^{16}O , 0,037 % ^{17}O und 0,204 % ^{18}O .^[135] Das Signal der $H_3^{18}O^+$ -Ionen (m/z 21) lässt sich deshalb durch Multiplikation mit dem natürlichen Verhältnis von ^{16}O zu ^{18}O (= 489) in das Signal der H_3O^+ -Ionen

(m/z 19) umrechnen. In Abbildung 2-4 sind neben den Mittelwerten des $H_3^{18}O^+$ -Ionensignals (m/z 21) die des Signals des 1. Wasserclusters $H_3O^+(H_2O)$ (m/z 37), die des Signals der O_2^+ -Ionen (m/z 32) und die der Verhältnisse von m/z 32 zu m/z 19 ($m32/m19$) bei den 7 verschiedenen Einstellungen des Nadelventils dargestellt (Fehlerbalken: Standardabweichung bei der Mittelwertbildung). Die Messung zeigt, dass sich die Konzentrationen der H_3O^+ -, $H_3O^+(H_2O)$ - und O_2^+ -Ionen anhand des Nadelventils regulieren lassen. Beim Öffnen des Nadelventils wird mehr Gas aus der Ionenquelle abgepumpt. Daher gelangen weniger H_2O -Moleküle in die Driftröhre. Die niedrigere H_2O -Konzentration in der Driftröhre kann die abnehmende Bildung des Wasserclusters und zunehmende H_3O^+ -Ionenkonzentration erklären. Nachteilig beim Öffnen des Nadelventils ist dagegen ein niedrig werdender Druck in der Hohlkathode und daher zunehmender Rückdrift eines Teils der Probe von der Driftröhre mit darin enthaltenem Sauerstoff in die Hohlkathode.

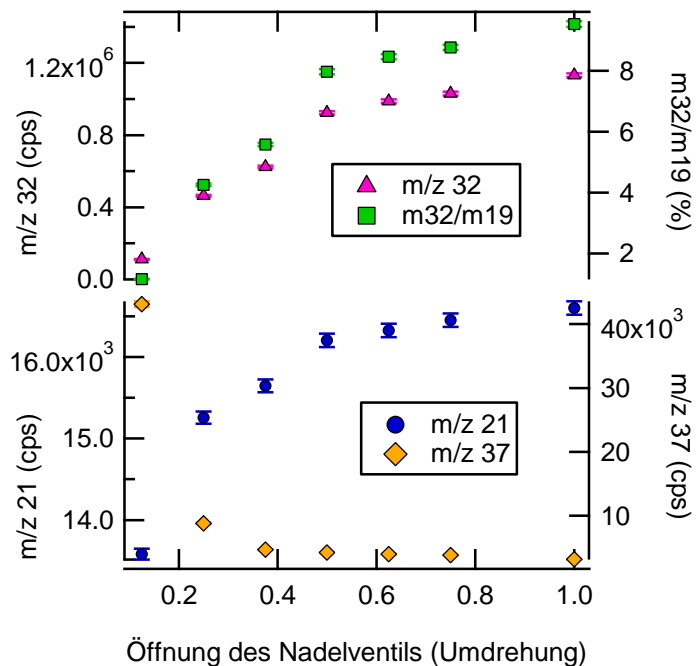


Abbildung 2-4: Einfluss des am Ende der Hohlkathode eingebauten Nadelventils auf eine PTR-MS-Messung.

Dadurch kann die O₂-Konzentration in der Hohlkathode steigen, die darin zur Bildung von O₂⁺ führt. Die O₂⁺-Ionen können zurück in die Driftröhre überführt werden und dann neben den H₃O⁺-Ionen (bzw. Wasserclustern) ebenfalls mit den VOCs reagieren. Die Reaktion von O₂⁺ mit VOCs ist ein Ladungstransfer mit deutlich mehr Überschussenergie als bei einer entsprechenden Protonenübertragung, sodass Fragmentierungsprodukte entstehen können. Um die Ionisierung der VOCs durch O₂⁺ vernachlässigen zu können, wurde das Nadelventil so eingestellt, dass das Verhältnis von *m*32/*m*19 weniger als 5 % betrug.

Analysator (Quad-MS oder TOF-MS) und Detektor (Photomultiplier oder MCP)

Durch die Protonenübertragungsreaktion ionisierte VOCs (Quasimolekülonen) können im Analysator anhand ihres *m/z* voneinander getrennt werden. Das Quadrupol-MS (Quad-MS) ist ein sogenannter kontinuierlich arbeitender Analysator, der die verschiedenen *m/z* sequentiell erfasst. Er besteht aus vier zylindrischen Metallstäben, die als Elektroden dienen. Zwei gegenüberliegende Elektroden sind elektrisch miteinander an den positiven Pol einer variablen Gleichstromquelle verbunden, die anderen zwei gegenüberliegenden Elektroden an den negativen Pol. Das auf diese Weise entstehende konstante elektrische Feld wird durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung von einem Hochfrequenzfeld überlagert. Beide zusammen bilden das hyperbolische elektrische Wechselfeld des Quad-MS. Werden die zu analysierenden Quasimolekülonen zwischen die vier Elektroden geleitet, unterliegen sie dem hyperbolischen elektrischen Wechselfeld. Nur für eine bestimmte Einstellung am Quadrupol befinden sich die Ionen eines bestimmten *m/z* auf einer stabilen Flugbahn in Richtung des Detektors. Ionen mit einem größeren (Tiefpassfilter) oder kleineren (Hochpassfilter) *m/z* kollidieren an den Metallstäben, werden neutralisiert und dementsprechend nicht detektiert. Durch die elektrische Ansteuerung des Quadrupols können sequentiell Ionen mit verschiedenen *m/z* zum Detektor durchgelassen werden (Massenfilter).^[127] Für die CRM-Messung wurde während der Promotionsstudie das CRM-Reagenz (z.B. Pyrrol, *m/z* 68) zwischen 10 und 30 Sekunden gemessen (engl.: dwell time).

Das TOF-MS (engl: Time Of Flight) ist ein sogenannter gepulst arbeitender Analysator, der die Ionen mit verschiedenen *m/z* quasi simultan erfasst. Die zu analysierenden Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und besitzen deshalb eine nahezu gleiche kinetische Energie ($E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2 = zeU$).^{*} Die Geschwindigkeit *v* (= *L*/*t*) bzw. die Flugzeit *t* der einzelnen Ionen hängt von ihrer Ionenmasse *m* ab. Leichtere Ionen erreichen nach kürzeren Flugzeiten den Detektor als schwerere. Um allerdings über die Messung der Flugzeit *t* (µs-Bereich) die Masse (bzw. *m/z*) des betreffenden Ions bestimmen zu können, muss ein Startzeitpunkt *t* = 0 festgelegt werden. Aus diesem Grund ist es im TOF-MS erforderlich den kontinuierlichen Ionenstrahl in diskrete Ionenpulse umzuwandeln. Der Abstand zwischen zwei Ionenpulsen kann eingestellt werden und betrug während den Messungen der Promotionsstudie 40 µs (25 000 Spektren von *m/z* 0 bis 500 in 1 Sekunde).

* *U*: Beschleunigungspotential

L: Wegstrecke der Ionen zwischen dem Punkt an dem die Pulse erzeugt werden und Detektor

Ionen gleicher Masse haben nur eine nahezu gleiche kinetische Energie (Energieverteilung). Um die Unterschiede in der kinetischen Energie (Geschwindigkeitsverteilung) zwischen Ionen gleicher Masse auszugleichen, bzw. die Auflösung in der TOF-MS-Messung zu verbessern, verwendete das PTR-TOF-MS ein orthogonal beschleunigtes Reflekttron.

Die durch den Analysator aufgetrennten Ionen mit unterschiedlichen m/z werden im Quadrupol-MS anhand eines Photomultipliers und im TOF-MS anhand eines MCP detektiert. Sowohl der Photomultiplier als auch der MCP arbeiten nach dem Prinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers.

PTR-MS, die während der Promotionsstudie eingesetzt wurden

Während der Promotionsstudie wurden drei verschiedene PTR-MS der Arbeitsgruppe von J. Williams (MPIC) verwendet, die im Laufe der Dissertationsarbeit als PTR-Quad-1-MS, PTR-Quad-2-MS und PTR-TOF-MS (8000) bezeichnet werden.^{*[83, 136, 137]} Das vierte PTR-MS der Peking University wurde ausschließlich für die Messungen, die in Kapitel 5.1.2 beschrieben werden, genutzt und wird darin als PTR-Quad-MS (PKU) bezeichnet. Alle PTR-MS stammen von Ionicon Analytik GmbH (Innsbruck, Österreich). Sie wurden bei einem Druck von 2,20 mbar, Temperatur von 60 °C und einer Spannung der Driftröhre $U(\text{drift})$ von 600 V (siehe Abbildung 2-3) betrieben (E/N_d : 120 – 140 Td).[†] Für die Messungen des PTR-TOF-MS wurden die Einstellungen $U_s (= U_5 = 100 \text{ V})$, $U_{SO} (= U_4 = 70 \text{ V})$, $U_{dx} (= 35 \text{ V})$, Strom der Ionenquelle $I_{hc} (= 3 \text{ mA})$, SV (Source Valve = 45 %), Fluss des PTR-Einlasses FC (Inlet = 120 sccm) und Wasserfluss $F_{H_2O} (= 5 \text{ sccm})$ verwendet. In den PTR-Quad-MS-Messungen waren die Einstellungen $U_s (= 110 \text{ V})$, $U_{SO} (= 80 \text{ V})$, Strom der Ionenquelle $I_{hc} (= 8 \text{ mA})$, Fluss des PTR-Einlasses $F_c (= 30\text{-}100 \text{ sccm})$ und Wasserfluss $F_{H_2O} (= 3\text{-}6 \text{ sccm})$.

PTR-Einlasssystem

Das Einlasssystem des PTR-MS gewährleistet die Vorregulierung eines geeigneten Flusses bzw. Drucks der Probe direkt vor der Zufuhr in die Driftröhre (2,2 mbar). Außerdem kann die Probe im Einlasssystem ohne oder mit Durchlaufen eines Katalysators in die Driftröhre gelangen. Der Katalysator besteht aus einem Edelstahlrohr, das mit 1 %igem Platin auf Aluminiumoxid (Sigma-Aldrich, Deutschland) befüllt und auf 350 °C erhitzt wird. Platin katalysiert die Oxidation der kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen durch Sauerstoff zu CO_2 und H_2O (siehe Kapitel 3.2.2).

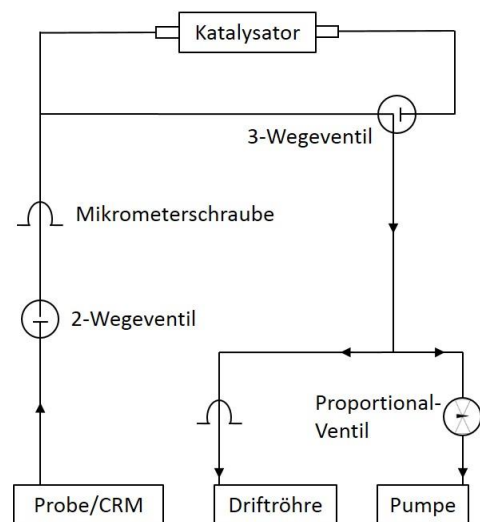


Abbildung 2-5 Schematische Darstellung des PTR-Einlasssystems.

In Abbildung 2-5 ist das Einlasssystem des PTR-Quad-1-MS und PTR-Quad-2-MS dargestellt. Für das Einlasssystem des PTR-Quad-2-MS wurde während der Promotionsstudie eine temperierbare (60 °C) Kiste aus Aluminium angefertigt. Das PTR-TOF-MS und das PTR-Quad-MS (PKU) hatten bereits vom Hersteller eingebaute temperierbare Einlasssysteme. Die Probe in den Einlasssystemen des PTR-Quad-1-MS und PTR-Quad-2-MS trat ohne Verwendung des Katalysators ausschließlich mit PTFE (Polytetrafluorethylen)-Oberflächen in Kontakt. Im PTR-Quad-MS (PKU) und PTR-TOF-MS wurden neben PTFE-Schläuchen auch PEEK-Schläuche (Polyetheretherketon) eingesetzt. Im Gegensatz zu den Quadrupol-Instrumenten wurde

* Das PTR-Quad-1-MS und das PTR-Quad-2-MS waren ursprünglich Instrumente der 1. Generation, in denen bereits vor Beginn der Promotionsstudie je eine 3. Turbopumpe und eine neue Ionenquelle eingebaut wurden.

† Td: Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ Vm}^2$)

im PTR-TOF-MS im Einlasssystem eine Permeationsquelle aus 1,3,5-Trichlorbenzol zur Kalibration der m/z -Skala (> 100) verwendet.

Auswertesoftware

Für die Datenauswertung der PTR-MS- bzw. CRM-Messungen wurde Igor 6.37 verwendet. Die einzelnen Auswertungsschritte zur Bestimmung der OH-Reaktivität werden in Kapitel 3.5 diskutiert. Die PTR-TOF-MS-Messdaten wurden vor der Datenauswertung in Igor mit der Software ‚PTR-TOF Data Analyzer‘ analysiert.^[138, 139] Dabei wurde die Kalibration der m/z -Skala anhand der m/z 21,0221 ($\text{H}_3^{18}\text{O}^+$), 39,0326 ($\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$) und 180,9373 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$; 1,3,5-Trichlorbenzol) durchgeführt.

3 Aufbau, Entwicklung und Charakterisierung eines CRM-Systems zur Messung der OH- Reaktivität

In Kapitel 2 wurde zur Bestimmung der OH-Reaktivität das grundlegende Konzept der Comparative Reactivity Method (CRM) unter Verwendung des Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometers (PTR-MS) als Detektor diskutiert. Seit Beginn der Promotionsstudie wurde das CRM-System der Arbeitsgruppe J. Williams für OH-Reaktivitätsmessungen im Amazonasgebiet/Brasilien von Nölscher et al. (2015) eingesetzt.^[95] Im Zuge der Promotionsstudie wurde am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz im Jahr 2012 ein neues CRM-System aufgebaut. Dieses CRM-System wurde in den darauf folgenden Jahren zur Optimierung der OH-Reaktivitätsmessung weiterentwickelt, vollständig automatisiert und charakterisiert. In diesem Kapitel wird eine detaillierte Beschreibung des Systems mit den durchgeführten Tests zur Validierung der Messmethode expliziert (siehe Kapitel 3.1 bis 3.4). Die vollständige Auswerteprozedur der Daten des modifizierten CRM-Systems und die Unterschiede zur Auswertung mit dem CRM-System vor Beginn der Promotionsstudie sind in Kapitel 3.5 dargelegt. Die Beurteilung der Unsicherheiten der gemessenen OH-Reaktivität durch die CRM erfolgt in Kapitel 3.6. Zum Vergleich der Funktionsweise des CRM-Systems mit denen anderer CRM-, LIF-PP- und LIF-DF-Messinstrumente (siehe Kapitel 1.5) wurden in einer Simulationskammer (SAPHIR) des Forschungszentrums in Jülich im Oktober 2015 OH-Reaktivitätsmessungen durchgeführt (siehe Kapitel 3.7). Für die OH-Reaktivitätsmessung der Atmosphärenluft wurde das CRM-System in Hohenpeißenberg im Jahr 2012 (siehe Kapitel 5.1.1) und in Zypern im Jahr 2014 (siehe Kapitel 5.1.3) eingesetzt.

3.1 Aufbau und Kalibration des modifizierten CRM-Systems

3.1.1 Aufbau des modifizierten CRM-Systems

Zur Außenluftmessung der OH-Reaktivität sind das Einlasssystem für die Außenluft, das CRM-System und das PTR-MS als Detektor des CRM-Reagenz erforderlich. Der schematische Aufbau und die Fotos des neu aufgebauten CRM-Systems sind in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 dargestellt.

Das CRM-System wurde in einem 55 cm x 63 cm x 117 cm (Breite x Tiefe x Höhe) großen Rack mit vier Ebenen aufgebaut (siehe Abbildung 3-2). In der untersten Ebene befindet sich die Verteilung der Stromversorgung. Darüber wurden zwei Pumpen (Pumpe 2 und 3) und der Katalysator montiert. In der dritten Ebene von unten befindet sich das V25-System zur Steuerung und Datenerfassung des CRM-

Systems.* Die oberste Ebene beinhaltet den Glasreaktor, PTFE (Polytetrafluorethylen)-Ventile, MFCs (engl.: Mass Flow Controller), Druck-, Temperatur- und Feuchtesensoren. Während einer Außenluftmessung ist diese Ebene durch Aluminiumplatten abgedeckt und weitestgehend von der Laborluft isoliert. Auf der obersten Ebene befindet sich ein abnehmbarer Aluminiumkasten mit den Wassergefäßen und dazugehörigen MFCs (MFC 3 und 8). An die MFCs angeschlossene Gasflaschen befinden sich hinter dem CRM-Rack.

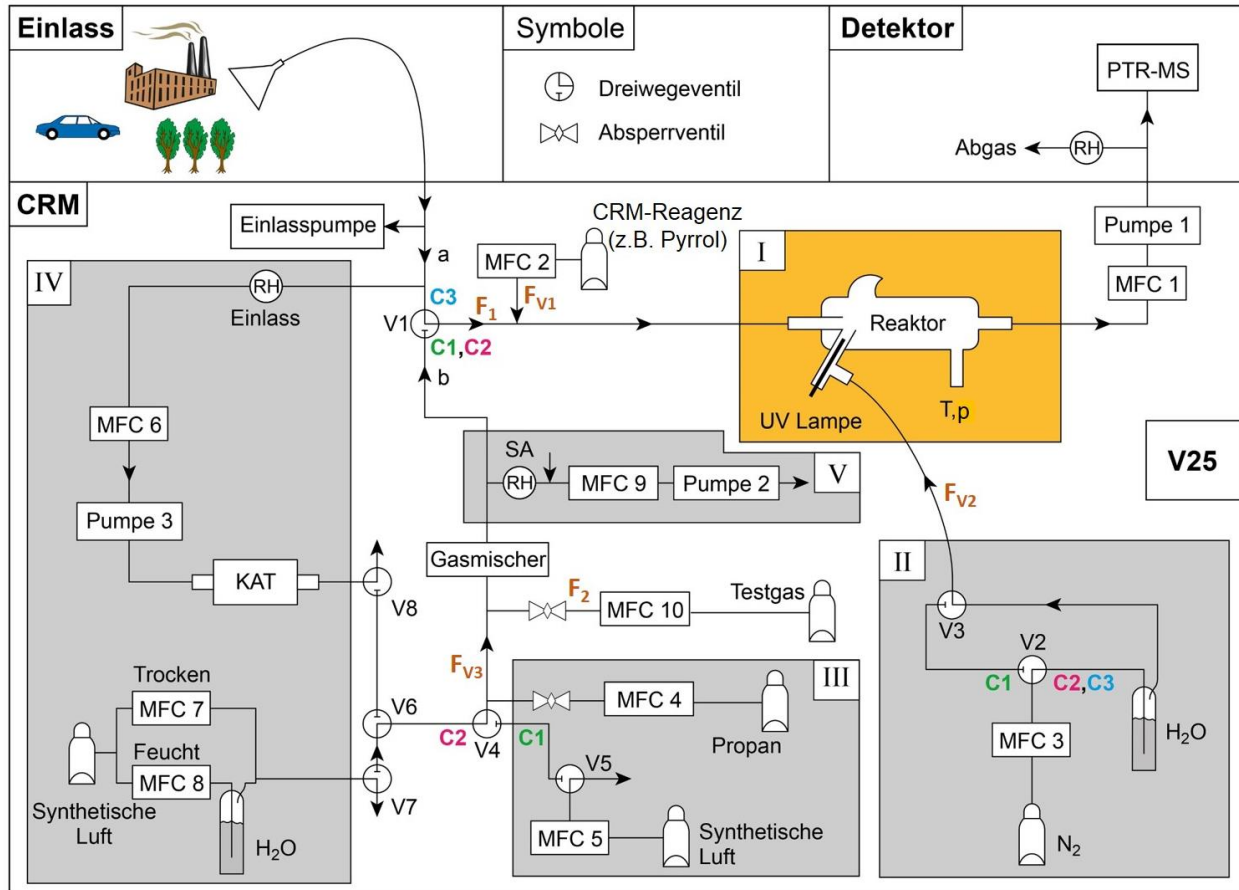


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des aufgebauten und modifizierten CRM-Systems. Bezeichnungen im CRM-System: KAT (Katalysator), MFC (engl.: Mass Flow Controller), V (Ventil), T (Temperatursensor), p (Drucksensor), RH (Sensor für relative Luftfeuchtigkeit, engl.: Relative Humidity), SA (engl. Synthetic Air), F (Gasfluss) und F_v (Verdünnungsgasfluss).

Einlasssystem zur Außenluftmessung der OH-Reaktivität

Der Einlass zur Außenluftmessung der OH-Reaktivität besteht aus einem PTFE-Filter, Trichter, PTFE-Schlauch und einer Einlasspumpe. In den Feldmesskampagnen (siehe Kapitel 5) während der Promotionsstudie betrug die Länge des PTFE-Schlauches zwischen 8 m und 18 m und hing von dem Abstand zwischen der Probenahmestelle und dem CRM-System ab. Um im PTFE-Schlauch den Kontakt

* Das V25-System wurde in der Elektronikeinrichtung des MPICs für einen vielfältigen Einsatz im direkten Zusammenhang der wissenschaftlichen Forschungstätigkeit des MPICs entwickelt.

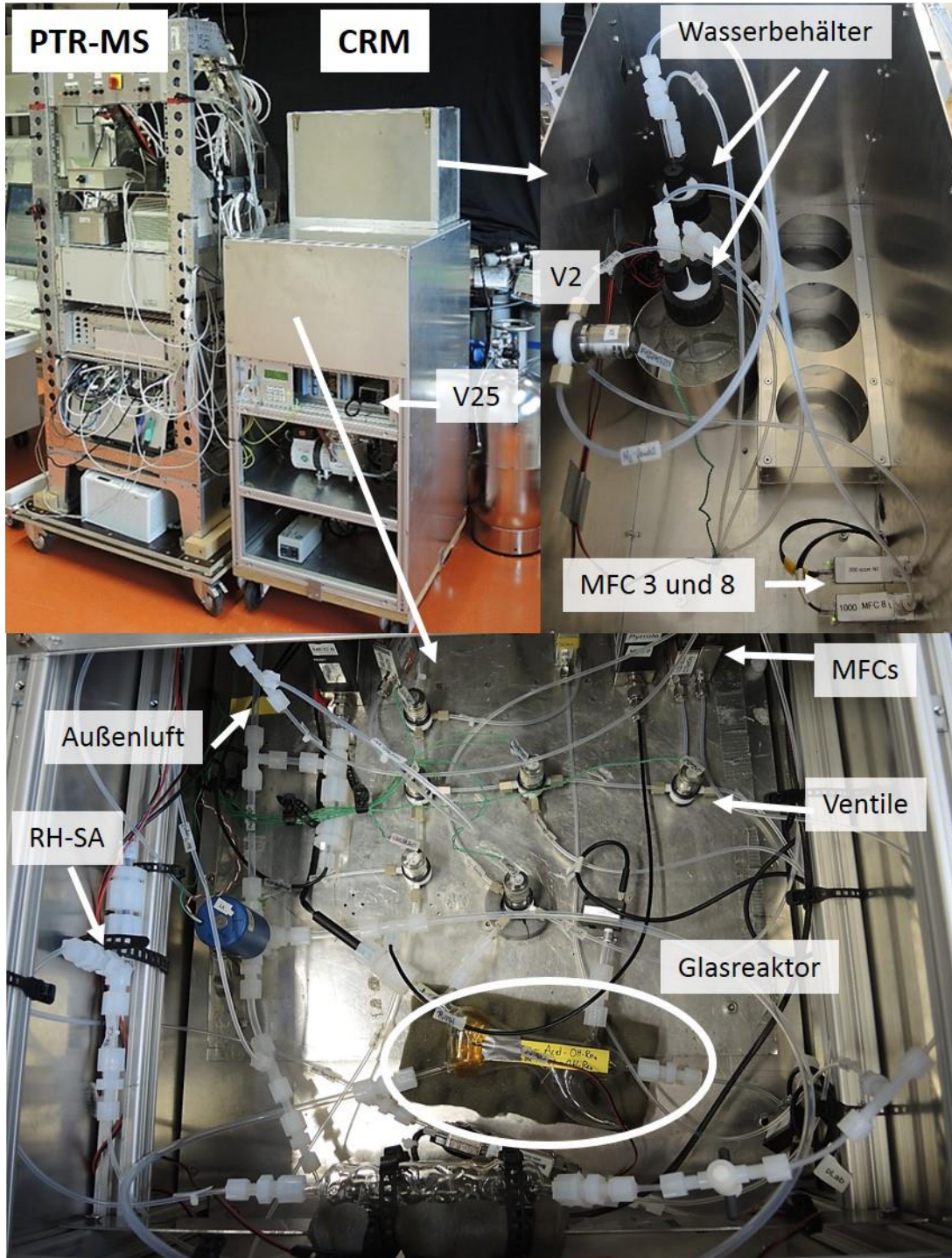


Abbildung 3-2: Fotos von dem aufgebauten und modifizierten CRM-Systems.

von OH-reaktiven Substanzen der Außenluft zur Oberfläche zu reduzieren, wurde ein möglichst großer Durchmesser des Einlassschlauches (0,95 cm oder 1,27 cm) verwendet. Mögliche Verluste von OH-reaktiven Substanzen auf der Oberfläche im PTFE-Schlauch können temperaturabhängig sein und sich deshalb unterschiedlich stark auf die Effizienz der Probenahme-Überführung in das CRM-System je nach

Tageszeit auswirken. Um eine konstante Effizienz der Probenahme-Überführung zu erreichen, wurde der PTFE-Schlauch isoliert und auf 40 bis 60 °C beheizt. Das konstante Beheizen des Schlauches hilft nicht nur die unterschiedlichen Verlust-Effekte der Probenahme bei unterschiedlichen Tageszeiten auszugleichen, sondern auch die Quantität der Überführung reaktiver Substanzen in das CRM-System zu erhöhen. Weiterhin verhindert die lichtundurchlässige Isolation des PTFE-Schlauches einen Verlust von Photolyseempfindlichen Molekülen der Außenluft durch Sonneneinstrahlung. Bei der Probenahme wurde das Ende des Einlassschlauches zur Erdoberfläche gerichtet und mit einem um 180 ° gedrehten Trichter verbunden, um ein Eindringen von Wasser in den Schlauch weitestgehend zu verhindern. Des Weiteren befindet sich an dem Ende zur Probenahme ein Membranfilter aus reinem PTFE (Porengröße: 5 µm, 11842-47-N, Sartorius, Deutschland), der Feststoffe (Partikel) daran hindert in das CRM-System zu gelangen und es auf Dauer zu kontaminieren. Außerdem kann durch die genutzte Gasfiltration ausgeschlossen werden, dass nach der Probenahme ein Austausch zwischen Gas- und Partikelphase, insbesondere aufgrund unterschiedlicher Temperaturen, zwischen Außenluft und Labor stattfindet. Die Zeit, in der sich die Gasphase der Probe im Einlassschlauch befindet, wird durch den Einsatz einer Einlasspumpe verkürzt. Die Einlasspumpe (Membranpumpe ME 4 NT, Vacuubrand) befindet sich unmittelbar vor dem CRM-System (a in Abbildung 3-1 < 20 cm), allerdings in einem Seitenarm des Gasflusses zwischen Probenahmen und CRM-System. Der Gasfluss der Einlasspumpe in den Feldmesskampagnen betrug 6-7 slm (engl.: standard liter per minute). Davon wurde nur ein kleiner Teil von etwa 0,2 bis 0,3 slm durch die Pumpe 1 (siehe Abbildung 3-1) ins CRM-System überführt. Die Außenluft tritt bis zum Glasreaktor des CRM-Systems ausschließlich mit chemisch inerten PTFE-Oberflächen in Kontakt.

Ein wichtiger Aspekt des Einlasssystems in CRM-Messungen ist der entstehende Druck im Glasreaktor des CRM-Systems. Der Druck im Glasreaktor ist vom Druckabfall im Einlass abhängig und kann durch Einlassfluss, Länge- und Durchmesser des Einlassschlauches reguliert werden. Je größer der Druckabfall im Einlass ist, desto kürzer ist die Einlasszeit der Außenluft von der Probenahme bis zur Reaktion mit OH im Glasreaktor. Durch die Verkürzung der Einlasszeit der Außenluft werden Verlustprozesse der OH-reaktiven Substanzen der Außenluft im Einlasssystem minimiert. Je größer der Druckabfall im Einlass ist, desto größer ist allerdings auch die Druckdifferenz zwischen Außenluft vor dem Einlass und im Glasreaktor des CRM-Systems. Durch die CRM gemessene OH-Reaktivität der Außenluft beinhaltet jedoch die druckabhängigen Ratenkonstanten (siehe Kapitel 1.4). Ist die Druckdifferenz zwischen der Außenluft vor dem Einlass und im Glasreaktor sehr groß (> 100 mbar) wird durch die CRM eine andere Reaktivität gemessen als in der Atmosphäre tatsächlich vorliegt. Aus diesem Grund ist die Wahl des Einlasssystems ein Kompromiss aus möglichst kurzer Einlasszeit der Probe auf der einen Seite und möglichst geringer Druckdifferenz zwischen Außenluft vor dem Einlass und im Glasreaktor des CRM-System auf der anderen Seite.

Hauptbestandteile des CRM-Systems

Der schematische Aufbau des CRM-Systems ist in Abbildung 3-1 dargestellt und besteht aus einem Glasreaktor, drei Pumpen, einem Katalysator, zwei Wassergefäßen, zehn MFCs, acht PTFE-Ventilen, Gasflaschen (Pyrrol, N₂, synthetische Luft, Propan, Testgase), Temperatur-, Druck- und relative Feuchtesensoren sowie dem Mess- und Steuersystem V25. Das V25-System reguliert die Flüsse der MFCs, Ein- und Ausschalten der UV-Lampe und die Schaltung der PTFE-Ventile. Außerdem werden im V25-

System die Drücke, Temperaturen und relativen Feuchten der entsprechenden Sensoren in einem zeitlichen Abstand von einer Sekunde aufgezeichnet. Der Aufbau des CRM-Systems lässt sich systematisch in fünf Bereiche unterteilen (siehe Abbildung 3-1), Glasreaktor (I), N₂-Zufuhr (trocken oder befeuchtet; Arm B in Abbildung 2-1 (a); II in Abbildung 3-1), Gas für eine C1-Messung (Arm A; III), Gas für eine C2-Messung (Arm A; IV) und Druckausgleich-Bereich zwischen C1/C2 und C3 (V). Die fünf Bereiche werden nachfolgend diskutiert.

Der Glasreaktor des CRM-Systems (I)

Das Herzstück der CRM ist der bereits in Kapitel 2.1 beschriebene Glasreaktor (I in Abbildung 3-1). Zur Produktion der Hydroxylradikale ist in Arm B (1,27 cm Durchmesser) ein Hg-Linienstrahler (0,95 cm Durchmesser, LSP035, LOT-Quantum Design GmbH, Darmstadt) montiert, um den ein befeuchteter Fluss von Stickstoff geleitet wird. Um den Verlust der erzeugten Hydroxylradikale auf der Oberfläche in Arm B zu reduzieren, ist die Oberfläche im Glasreaktor mit FEP (Fluorethylen-Propylen, DuPont, Schweiz) beschichtet. Außerdem kann die FEP-Beschichtung zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung zwischen Oberfläche und Gasphase bei Änderungen der Feuchtigkeit oder Pyrrolkonzentrationen im Glasreaktor führen.^[112]

Im Reaktor finden die Reaktionen von Pyrrol bzw. von OH-reaktiven Substanzen der Außenluft mit OH statt. Numerische Simulationen des CRM-Systems (siehe Kapitel 3.3.6) zeigten, dass die OH-Konzentration an der Stelle, wo das Gas aus Arm A mit dem Gas aus Arm B aufeinander trifft, unter den experimentell genutzten Bedingungen in etwa 15 ms (siehe Kapitel 3.3.6) auf 5 % der Anfangskonzentration fällt. Mit einem Gesamtgasfluss durch den Glasreaktor von 350 sccm bewegen sich die Hydroxylradikale in 15 ms um 0,1 cm³. Bei einem Innendurchmesser des Reaktors von 3 cm findet die Reaktion von OH mit Pyrrol oder OH-reaktiven Substanzen deshalb unmittelbar an der Stelle statt, wo das Gas von Arm A auf das Gas von Arm B trifft.

Das vom PTR-MS detektierte Pyrrolsignal (cps, engl.: counts per second) einer C1-, C2- oder C3-Messung wird in der Datenauswertung (siehe Kapitel 3.1.3) normalisiert (ncps, engl.: normalized counts per second) und anschließend durch Anwenden einer Kalibration in ein Mischungsverhältnis (ppbv) umgerechnet. Zur Berechnung der OH-Reaktivität anhand der CRM-Gleichung 2-7 ist die Umrechnung des Mischungsverhältnisses von Pyrrol (ppbv) in die Molekülkonzentration (Moleküle/cm³) notwendig (allgemeine Gasgleichung).^[66] Für die Umrechnung ist die Kenntnis des Drucks und der Temperatur des Glasreaktors erforderlich. Der Druck wird durch einen Sensor (AMS 4711-1200-B, Amsys, Mainz) mit einem Messbereich von 700 bis 1200 mbar in Arm C des Glasreaktors aufgezeichnet. Der Temperatursensor (NTC-Thermistor, 3 kΩ, RS Components GmbH, Mörfelden-Walldorf) befindet sich außerhalb des Glasreaktors an dem Bereich, wo das Gas aus Arm A auf das Gas aus Arm B trifft.

Stickstofffluss im CRM-System (Arm B des Glasreaktors, II)

Um für eine C2- und C3-Messung die Hydroxylradikale aus Wassermolekülen in Arm B des Glasreaktors erzeugen zu können, muss der Stickstofffluss (MFC 3) vor Erreichen des Reaktors befeuchtet werden (II in Abbildung 3-1). Die Befeuchtung erfolgt durch Einleiten des Stickstoffflusses in flüssiges Wasser (Wasser für die Chromatographie, LiChrosolv, Merck). Weil die Befeuchtung des Stickstoffflusses von der

Temperatur im Labor abhängt, wurde das Wassergefäß in ein Wasserbad gestellt und in einem geschlossenen Aluminiumkasten isoliert (siehe Abbildung 3-2). Auf diese Weise wirken sich kleinere Temperaturfluktuationen im Labor etwas weniger stark auf die Befeuchtung des Stickstoffflusses aus als ohne Isolation der Wassergefäße. Die Temperatur im Aluminiumkasten wird durch einen Temperatursensor aufgezeichnet. Die C1-Messung der CRM findet ohne die Anwesenheit von OH im Glasreaktor statt. Durch das Schalten der beiden Ventile V2 und V3 wird der Stickstofffluss nicht durch das Wasser geleitet und tritt trocken in den Glasreaktor ein. Bei vollständiger Trockenheit im Glasreaktor liegen keine H₂O-Moleküle zur Photolyse in OH-Radikale vor. Während der Promotionsstudie durchgeführte Messungen zeigten, dass sich die Feuchtigkeitsänderungen im CRM-System zwischen C1 und C2/C3 deutlich schneller einstellen, wenn sich das Ventil V3 unmittelbar vor dem Arm B des Glasreaktors befindet.

Gas für die C1-Messung (Arm A des Glasreaktors, III)

In einer C1-Messung liegen im Glasreaktor des CRM-Systems keine Hydroxylradikale vor. Schaltet man die UV-Lampe in Arm A des Glasreaktors aus, kann die Dissoziation der Wassermoleküle nicht stattfinden und die Entstehung der Hydroxylradikale wird verhindert. Eine C1-Messung bei ausgeschalteter Lampe kann für Pyrrol als CRM-Reagenz allerdings nicht verwendet werden, da ein Teil der in den Reaktor gegebenen Gesamtmenge von Pyrrol durch die Lampenstrahlung bei einer Wellenlänge von 184,9 nm photolysiert (siehe Kapitel 3.3.1). Um den Anteil an Pyrrol, welches durch die Lampenstrahlung dissoziiert, zu berücksichtigen, muss das C1 bei eingeschalteter UV-Lampe erfolgen. Damit bei eingeschalteter Lampe jedoch keine Hydroxylradikale entstehen, muss das Gas im Glasreaktor absolut trocken sein. Zu diesem Zweck werden die Ventile V1-V5 zur Verwendung von trockener synthetischer Luft (MFC 5) und trockenem Stickstoff (MFC 3) geschaltet. Die Messungen während der Promotionsstudie zeigten allerdings, dass bei einem Umschalten von C2/C3 auf C1 das Erreichen der absoluten Trockenheit im CRM-System zwischen zwei und fünf Stunden dauern kann. In dieser Zeit können keine OH-Reaktivitäten (C3) der Außenluft bestimmt werden. Um die Messdauer von C1 deutlich zu verkürzen, wurde deshalb während der Promotionsstudie anstelle der Messung im trockenen Zustand der Einsatz eines OH-Scavengers (Radikalfänger) im feuchten CRM-Zustand (C2) nach Zannoni et al. (2015) überprüft (siehe Kapitel 3.2.1).^[140] Gibt man in einer C2-Messung den OH-Scavenger (Propan, MFC 4) zur Nullluft, reagiert dieser im Reaktor unmittelbar mit den vorhandenen Hydroxylradikalen und das Pyrrolsignal steigt in kurzer Zeit auf die C1-Stufe an.

Gas für die C2-Messung (Arm A des Glasreaktors, IV)

Vor Beginn der Promotionsstudie wurde die Nullluft in einer C2-Messung (Hintergrundmessung) erzeugt, indem die Außenluft vor Erreichen des Glasreaktors durch einen Katalysator geleitet wurde. Der Katalysator besteht aus einem 35 cm langen und 1,27 cm breiten Edelstahlrohr, welches mit 1%igem Platin auf Aluminiumoxid (3,2 mm Pellets, Sigma Aldrich) befüllt ist. Das Edelstahlrohr befindet sich in einem Heizgerät (Carrier Gas Purifier 2-3801, Supelco), welches auf 570 °C temperiert ist. Alle kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen der Außenluft werden initiiert durch den Katalysator zu CO₂ und H₂O oxidiert. Die Umwandlung anorganischer Gase im Katalysator wird anhand experimenteller Messungen in Kapitel 3.2.2 diskutiert. An dieser Stelle soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass NO_x im Katalysator

unvollständig zu nicht-OH-reaktiven Substanzen umgewandelt wird. Daher ist für die CRM-Messungen in stark anthropogen beeinflussten Gebieten mit hohen NO_x -Konzentrationen eine Alternative zur C2-Messung mit dem Katalysator notwendig.

Während der Promotionsstudie wurde ein Regelsystem (PID) aufgebaut bestehend aus zwei relativen Feuchtesensoren (RH-Einlass, RH-SA; Hygrochip HYT-221, Innovative Sensor Technology, Schweiz) und zwei MFCs für trockene (MFC 7) und befeuchtete (MFC 8) synthetische Luft. Die befeuchtete synthetische Luft entsteht analog zum befeuchteten Stickstoff durch Einleiten des Gases in flüssiges Wasser. Der Gesamtfluss von trockener und befeuchteter synthetischer Luft wird zunächst auf einen festen Wert eingestellt (z.B. 300 sccm). Die relative Luftfeuchtigkeit dieses Gesamtflusses an synthetischer Luft wird von einem Sensor RH-SA (Istwert) kontinuierlich gemessen und kann mit der relativen Luftfeuchtigkeit der Außenluft vom Sensor RH-Einlass (Sollwert) verglichen werden. Unterscheidet sich RH-SA von RH-Einlass, also der Istwert vom Sollwert, verändert das Regelsystem das Verhältnis des Flusses von befeuchteter zu trockener synthetischer Luft. Ist beispielsweise der Istwert kleiner als der Sollwert, wird der Fluss der befeuchteten synthetischen Luft erhöht und der Fluss der trockenen synthetischen Luft gleichermaßen erniedrigt. Wie alle Regelsysteme sind auch bei der Regulierung der relativen Luftfeuchtigkeit der befeuchteten synthetischen Luft gewisse Überschwingungen zu verzeichnen. Diese Überschwingungen wurden durch Variation des Proportional-, Integral- und Differentialteils bei der Regelung optimiert.

Der Vorteil bei der Verwendung von befeuchteter synthetischer Luft für die C2-Messung ist eine Gewährleistung der Abwesenheit von OH-reaktiven Substanzen (außer Pyrrol) im Glasreaktor. Der Nachteil ist, dass bei schnellen Änderungen der Feuchtigkeit in der Außenluft die Regulierung der Feuchtigkeit der befeuchteten synthetischen Luft durch die Trägheit des Regelsystems einige Minuten braucht, bis die Feuchtigkeit von C3 und C2 miteinander übereinstimmen. Der Vorteil bei der Verwendung eines Katalysators ist, dass schnelle Feuchtigkeitsänderungen der Außenluft unmittelbar messbar sind. Nachteilig ist, dass bei hohen NO_x -Konzentrationen unter Umständen noch OH-reaktive Substanzen in der C2-Messung verbleiben. In dem aufgebauten CRM-System ist die Verwendung des Katalysators und der befeuchteten synthetischen Luft durch das Schalten der Ventile V6, V7 und V8 möglich. Je nach den Anforderungen der Außenluftmessung kann entweder der Katalysator oder die befeuchtete synthetische Luft für die C2-Messung verwendet werden.

Druckdifferenz zwischen C1, C2 und C3 (Arm A des Glasreaktors, V)

Ein wichtiger Aspekt im CRM-Flusssystem ist, dass der Durchfluss in Arm A (siehe Abbildung 2-1 oder F_1 in Abbildung 3-1) des Glasreaktors für die C1-, C2- und C3-Messung übereinstimmt. Trifft dies nicht zu, wird Pyrrol in den verschiedenen C-Stufen unterschiedlich stark verdünnt, was zu einem systematischen Fehler in der CRM-Messung führt. Die Ursache für unterschiedliche Durchflüsse in Arm A zwischen den verschiedenen C-Stufen sind Druckunterschiede, die durch den Drucksensor detektiert werden können. Der Druck in einer C3-Messung hängt von den Bedingungen im Einlasssystem (Einlasspumpe, Länge- und Durchmesser des Einlass-Schlauches) ab und ändert sich deshalb in verschiedenen Feldmesskampagnen. Im Folgenden wird beschrieben, wie diese Druckunterschiede zwischen den C-Stufen im CRM-System ausgeglichen wurden:

Zunächst wurde darauf geachtet, dass die Flüsse der Nullluft einer C2-Messung und der synthetischen Luft einer C1-Messung gleich groß sind. Ist dies der Fall, entspricht im Glasreaktor üblicherweise der Druck einer C2-Messung dem Druck einer C1-Messung. Im Anschluss wurde festgestellt, ob der Druck in C3 größer oder kleiner als in C2 und C1 war. Während der Feldmesskampagnen in Hohenpeißenberg (siehe Kapitel 5.1.1), Beijing (siehe Kapitel 5.1.2) und Zypern (siehe Kapitel 5.1.3) wurde ein Einlassfluss von 6-7 slm der Einlasspumpe verwendet. Die Folge war ein kleinerer Druck in C3 als in C1 und C2. Für diesen Fall wurde in einer C2/C1-Messung der Aufbau mit MFC 9 und Pumpe 2 (**V** in Abbildung 3-1) verwendet. In diesem Aufbau fließt ein Teil der überschüssigen Nullluft/synthetischen Luft einer C2-Messung durch den MFC 9 und Pumpe 2 ab. Weiterhin wird durch das offene Ende zwischen dem RH-SA-Sensor und MFC 9 Laborluft in Richtung Pumpe 2 angesaugt. Mit diesem Aufbau kann die Größe des Unterdrucks im Glasreaktor durch Variation des Flusses von MFC 9 reguliert werden. Je größer der Fluss durch den MFC 9, desto größer der Unterdruck im Glasreaktor. Der Fluss von MFC 9 wird solange variiert, bis der Druck der C2-Messung mit dem Druck der C3-Messung übereinstimmt. Ist der Druck im Glasreaktor in einer C1-, C2- und C3-Messung gleich, kann der Durchfluss an Arm A mit einem Flussmessgerät (siehe Kapitel 3.1.2) überprüft werden.

Für den eher seltenen Fall, dass der Druck in C3 größer ist als der Druck in C2/C1, kann auf den Einsatz des MFC 9 und der Pumpe 2 verzichtet werden. Hinter dem Sensor RH-SA erfolgt dann der direkte Austritt des überschüssigen Gases in die Laborluft. Die Erhöhung des Drucks im Glasreaktor in einer C2/C1-Messung kann erreicht werden, indem entweder der Fluss der Nullluft bzw. synthetischen Luft erhöht wird oder der Abstand **b** (siehe Abbildung 3-1) zwischen Ventil V1 und Gasmischer verkürzt wird. Dieser Aufbau wurde für die Vergleichskampagne von Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität in Jülich (siehe Kapitel 3.7) genutzt.

3.1.2 Kalibration des CRM-Flusssystemes

Flussgrößen des CRM-Systems

Die Funktionsweise der CRM beruht auf einem dynamischen Gasflusssystem, in dem die Flussgrößen bekannt und im Verlauf der Messung stabil sind. In Kapitel 3.1.1 wurden die einzelnen Einstellungen bzw. Flüsse des während der Promotionsstudie modifizierten dynamischen Flusssystemes in der C1-, C2- und C3-Messung diskutiert. Die Modifikationen im Flusssystem wurden unter anderem zur Optimierung der Stabilität der Flüsse beim sequentiell automatischen Umschalten zwischen den C-Stufen über einen längeren Zeitraum (Wochen) durchgeführt. Für die Stabilität ist der Einsatz der MFCs 1 bis 10, Pumpen 1 bis 3, Länge und Durchmesser der PTFE-Leitungen im Flusssystem verantwortlich (siehe Abbildung 3-1). Die einzelnen Flüsse F_1 , F_2 , F_{V1} , F_{V2} und F_{V3} wurden in den unterschiedlichen C-Stufen alle 1 bis 3 Tage mit verschiedenen Flussmessern quantifiziert. Die Messwerte zeigten stabile Flüsse des modifizierten CRM-Systems über mehrere Wochen.

Die Messung eines Flusses im CRM-System wurde 10mal mit einem der in Tabelle 3-1 aufgeführten Flussmessern durchgeführt. Die Flussmesser der drei Firmen beruhen auf unterschiedlichen Messprinzipien. Deshalb wurden die unterschiedlichen Flussmesser anhand der Messung eines konstanten Flusses mehrfach miteinander verglichen. Es ergab sich eine Abweichung von kleiner als 3 %

zwischen den unterschiedlichen Flussmessern. Die Flussmesser der Firma Gilibrator bestimmen ausschließlich den Volumenstrom $F(\text{ccm})$ in ccm (engl.: cubic centimetres per minute), der von Temperatur und Druck abhängig ist. Durch die Kenntnis der Temperatur T_F und des Druckes p_F während der Flussmessung kann $F(\text{ccm})$ in den temperatur- und druckunabhängigen Volumenstrom $F(\text{sccm})$ (engl.: standard cubic centimeters per minute) umgerechnet werden:

$$F(\text{sccm}) = F(\text{ccm}) \cdot \frac{T_S}{T_F} \cdot \frac{p_F}{p_S} \quad (\text{G3-1})$$

In der vorliegenden Dissertation sind die Flüsse ausschließlich in sccm mit einer standardisierten Temperatur T_S von 25 °C und einem standardisierten Druck p_S von 1 bar angegeben.

Tabelle 3-1: Flussmesser zur Kalibration des CRM-Systems.

Firma: Messgerät	Messbereich	Messgenauigkeit
Gillian Inst. Corp., Sensidyne (USA): Gilian Gilibrator 2 – Low Flow Cell	1 – 250 ccm	± 1 %
Gilian Gilibrator 2 – Standard Flow Cell Gilibrator	20 – 6 000 ccm	± 1 %
Gilian Gilibrator 2 – High Flow Cell Gilibrator	2 000 – 30 000 ccm	± 1 %
Bios International Corp. (USA): Definer 220-L	5 – 500 sccm	± 1 %
Definer 220-H	50 – 50 000 sccm	± 1 %
Analyt-MTC (Mülheim): Model 35803S	0 – 5 sccm	± 0,8 %

Kalibrations- und Testgase in einer CRM-Messung

Um die Funktionsfähigkeit der OH-Reaktivitätsbestimmung durch Einsetzen der C1-, C2- und C3-Messwerte in die CRM-Gleichung 2-7 zu überprüfen, wurde ein Testgas-Experiment durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.5). In diesem Experiment wurde anstelle der C3(Außenluft)-Messung die Nullluft mit einer bekannten Konzentration eines Testgases gemischt C3(Testgas). Durch die Kenntnis der Ratenkonstante der Reaktion des Testgases mit OH kann die Testgaskonzentration in die OH-Reaktivität des Testgases im Glasreaktor des CRM-Systems umgerechnet werden. Diese erwartete OH-Reaktivität des Testgases wird dann mit der OH-Reaktivität verglichen, die erhalten wird, wenn man die gemessenen C1-, C2- und C3-(Testgas) Stufen in die CRM-Gleichung 2-7 einsetzt. Die Abweichung der gemessenen Reaktivität mittels CRM-Gleichung von der erwarteten Reaktivität kann unterschiedliche Ursachen haben, darunter auch die nicht-erfüllte Bedingung der pseudo-1. Ordnung für die Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems (siehe Kapitel 2.1). Bislang wurde die nicht-erfüllte Bedingung pseudo-1. Ordnung in den Reaktivitätsmessungen der Arbeitsgruppe von J. Williams durch numerische Simulationen korrigiert. In Kapitel 3.3.5, 3.3.6 und 3.7 wird jedoch gezeigt, dass die Abweichung der Reaktivität durch die CRM-Messung eines Testgases von der erwarteten Reaktivität neben der nicht-erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung auch andere Ursachen hat. Deshalb wird für zukünftige Reaktivitätsmessungen an dieser Stelle bereits empfohlen die empirische Korrektur nach Michoud et al. (2015) der Korrektur durch

Simulationen vorzuziehen.^[102] In der empirischen Korrektur verwendet man einen Korrekturfaktor, der aus der mittleren Abweichung der gemessenen Reaktivitäten verschiedener Testgase durch die CRM-Messungen von den erwarteten Reaktivitäten bestimmt wird. In der empirischen Korrektur dient also das Testgas als Kalibrationsgas für die gemessene Reaktivität.

Alle während der Promotionsstudie verwendeten Kalibrationsgase einschließlich der Gase, die als CRM-Reagenz verwendet wurden, sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Das Kalibrationsgas wurde auf unterschiedliche Weise vor dem Glasreaktor des CRM-Systems mit Nullluft gemischt. Um die bestmögliche Mischung durch turbulente Strömung zu gewährleisten, wird für zukünftige Reaktivitätsmessungen empfohlen, dass die Nullluft und das Kalibrationsgas in einem T-Stück frontal aufeinander zuströmen und der gemischte Fluss vertikal dazu abfließt.

Tabelle 3-2: Während der Promotionsstudie genutzten Gase im CRM-System.

Gas	Messunsicherheit (%)	Hersteller
Kalibrationsgase		
Acetaldehyd (1,00 ppmv) in Stickstoff N50	10	Air Liquide GmbH
Chlor N28 (0,574 %) in Stickstoff N50	3	"
Isopren (0,84 ppmv) in Stickstoff 6.0	5	Westfalen AG
Methan-D2-ol (4,15 ppmv) in Stickstoff N50	10	Air Liquide GmbH
Methanol (1,104 ppmv) in Stickstoff N50	5	"
Propan (30 ppmv) in Stickstoff N50	2	"
Propen (587 ppbv) in Stickstoff N50	2	"
Pyrrol (4,70 ppmv) in Stickstoff 6.0	10	Westfalen AG
Stickstoffmonoxid (1,994 ppmv) in Stickstoff	2	Air Liquide GmbH
Stickstoffdioxid (14,57 ppmv) in Stickstoff	2	"
Stickstoffdioxid (671 ppbv) in Stickstoff	10	Westfalen AG
Toluol (463 ppbv) in Stickstoff N50	10	Air Liquide GmbH
VOC-Mischung (14 Komponenten) ^(a) in Stickstoff	5	Apel-Riemer Environmental Inc.
Gase zur Verdünnung bzw. zur Hintergrundmessung		
Stickstoff 6.0 (Reinheit = 99,9999 %)	-	Westfalen AG
Synthetische Luft	-	"

(a): 14 Komponenten: Acetaldehyd (526 ppbv), Acetonitril (510 ppbv), Aceton (500 ppbv), Benzol (503 ppbv), DMS (Dimethylsulfid, 493 ppbv), Formaldehyd (1021 ppbv), Isopren (488 ppbv), Methanol (557 ppbv), Methylethylketon (508 ppbv), Methylvinylketon (472 ppbv), α -Pinen (496 ppbv), Toluol (490 ppbv), 1,3,5-Trimethylbenzol (484 ppbv) und p-Xylol (446 ppbv)

Aufbau zur Herstellung einer Testgasmischung in einer Druckgasflasche

Für das CRM-System wurde neben Pyrrol als bekanntes CRM-Reagenz die Anwendung verschiedener alternativer CRM-Reagenzien untersucht (siehe Kapitel 3.4). Zu diesem Zweck wurde während der Promotionsstudie ein Gasdosiersystem aufgebaut, in dem aus der flüssigen Form des CRM-Reagenz ein Standard in einer Druckgasflasche hergestellt werden konnte. Der Aufbau des Gasdosiersystems ist in Abbildung 3-3 dargestellt und besteht aus Glaskolben, Ventilen, Drucksensoren (AMS 4711-1000-A, Amsys, Mainz; PS 00.3.1.1.3, Profimess GmbH, Bremerhaven), Turbopumpe (Mini-Task ISO 63, Agilent Technologies, England), einer N₂-Gasflasche und einer zweiten Gasflasche (10 L) zur Herstellung des Standards. Die zweite Gasflasche wurde zunächst gereinigt, indem sie dreimal im Wechsel evakuiert und anschließend mit 5 bar Stickstoff befüllt wurde. Abschließend wurde die Gasflasche evakuiert und geschlossen. Bei geschlossenem 1. Hahn des 34 L Glaskolbens konnte der Kolben und alle Leitungen bis zur Gasflasche des Standards durch mehrfaches Evakuieren und Befüllen mit 1 bar N₂ gereinigt werden. Im Anschluss wurde der kleine Glaskolben mit dem flüssigen CRM-Reagenz befüllt und mit dem 34 L Kolben verbunden. Die Laborluft im kleinen Kolben und in der Leitung zwischen kleinem und großem Kolben wurde durch wiederholtes Öffnen des 1. Hahns mit anschließender Evakuierung entfernt. Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, dass nach vollständiger Evakuierung des 34 L Kolbens beim Öffnen des 1. Hahns der zu beobachtende Druckanstieg ausschließlich aufgrund des jeweiligen Dampfdrucks der Flüssigkeit des CRM-Reagenz zustande kam. Während der 1. Hahn, die N₂-Zufuhr und der Anschluss zur Pumpe geschlossen waren, wurde die evakuierte Gasflasche zur Befüllung des Standards geöffnet. Das gasförmige CRM-Reagenz im 34 L Kolben strömte somit in Richtung der evakuierten Gasflasche. Der 2. Hahn wurde geschlossen und die entsprechende Druckdifferenz im Kolben vor- und nach der Befüllung der Gasflasche notiert. Abschließend wurde die N₂-Gasflasche anhand eines Edelstahlschlauchs direkt mit der Gasflasche des Standards verbunden, um diese mit 50 bis 70 bar N₂ zu befüllen. Das Mischungsverhältnis des CRM-Reagenz im Standard konnte durch die allgemeine Gasgleichung berechnet werden.

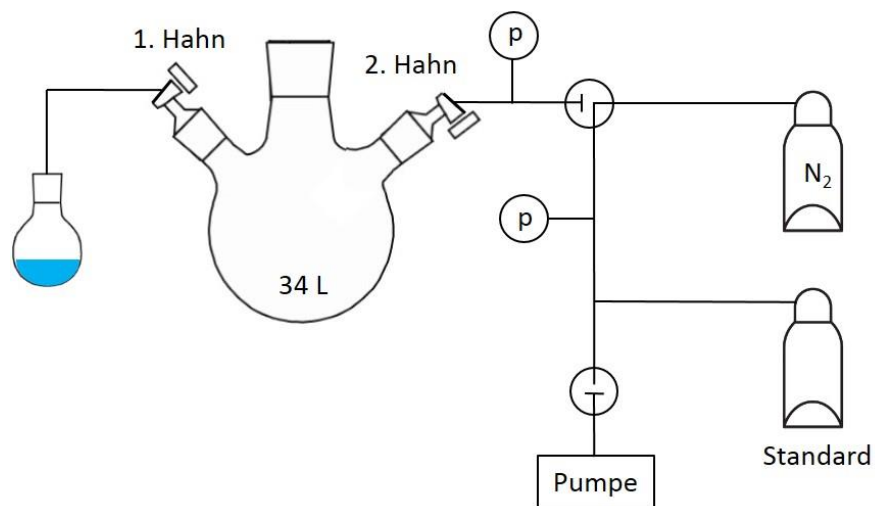


Abbildung 3-3: Gasdosiersystem zur Herstellung eines Standards.

Der Aufbau des Gasdosiersystems zur Herstellung eines Gasstandards kann nur dann angewendet werden, wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit des CRM-Reagenz groß genug ist, um einen signifikanten Druckanstieg nach Öffnen des 1. Hahns zum zuvor evakuierten 34 L Kolben aufweisen zu können. Wenn dies nicht der Fall war, wurde eine zweite Methode zur Herstellung des Gasstandards verwendet. In dieser zweiten Methode wurde die N₂-Gasflasche durch einen Edelstahlschlauch mit der gereinigten und evakuierten Gasflasche zur Herstellung des Standards verbunden. Vor der evakuierten Gasflasche wurde ein T-Stück aus Edelstahl mit eingebautem Septum verwendet. Während von der N₂-Gasflasche ein Fluss in die evakuierte Flasche angelegt wurde, spritzte man durch das Septum die Flüssigkeit des CRM-Reagenz (µL-Pipette) ein. Im Anschluss erfolgte die Befüllung der Gasflasche des Standards mit 50 bis 70 bar N₂. Durch beide Methoden wurden Gasstandards im ppmv Bereich hergestellt und ausschließlich für die ersten Tests neuer CRM-Reagenzien verwendet. Für genauere Untersuchungen wurden zertifizierte und quantitativ exakt bestimmte Kalibrationsgasflaschen verwendet.

3.1.3 Quantitative Bestimmung von Pyrrol mit dem PTR-MS

Die Anwendung der CRM-Gleichung 2-7 zur Berechnung der gemessenen OH-Reaktivität erfordert zum einen die Kenntnis der Ratenkonstanten der Reaktion von Pyrrol mit OH (siehe Kapitel 2.1) und zum anderen die Molekülkonzentrationen von Pyrrol in C1, C2 und C3. Das Pyrrolsignal wird während der PTR-MS-Messung allerdings nicht in der Molekülkonzentration, sondern in Counts pro Sekunde (cps) aufgezeichnet. Zur Umrechnung des Pyrrolsignals (cps) in die entsprechende Molekülkonzentration werden drei Auswertungsschritte durchgeführt: Normalisierung der Rohdaten (cps) des PTR-MS (cps → ncps), Anwendung der Pyrrol-Kalibration (ncp → ppbv) und Umrechnung in die Pyrrol-Molekülkonzentration (ppbv → Moleküle cm⁻³). In diesem Kapitel werden die Normalisierung und die Durchführung der Pyrrol-Kalibration beschrieben. Die Umrechnung des Mischungsverhältnisses von Pyrrol in die entsprechende Molekülkonzentration kann durch die Kenntnis der Temperatur und des Druckes im Glasreaktor anhand der allgemeinen Gasgleichung durchgeführt werden.^[66]

Normalisierung des Pyrrolsignals (cps → ncps)

Die folgenden fünf Parameter einer PTR-MS-Messung beeinflussen das Pyrrolsignal (cps) und können sich im Laufe der Messung ändern:

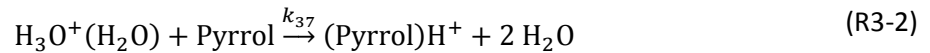
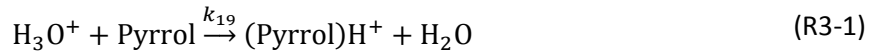
- 1) Primärionenignal H₃O⁺ (Masse/Ladungsverhältnis (*m/z*) 19)
- 2) Signal des 1. Wasserclusters H₃O⁺(H₂O) (*m/z* 37)
- 3) Druck in der Driftröhre (*p_{Drift}*)
- 4) Temperatur in der Driftröhre (*T_{Drift}*)
- 5) Feuchtigkeit in der Driftröhre

Im ersten Datenauswertungsschritt werden die Rohdaten von Pyrrol (cps) in ein normalisiertes Signal (ncps) umgerechnet, das unabhängig von den Änderungen der Parameter 1) bis 5) ist:

$$\text{Pyrrol(ncps)} = \frac{\text{Pyrrol(cps)} \cdot 10^6}{m/z \ 21(\text{cps}) \cdot 500 + X_F \cdot m/z \ 37(\text{cps})} \cdot \frac{p_{\text{drift}}}{2 \text{ mbar}} \cdot \frac{298,15 \text{ K}}{T_{\text{drift}}} \quad (\text{G3-2})$$

Die Normalisierung der Rohdaten (Gleichung 3-2) erfolgt konventionell auf eine Million Counts, 2 mbar und 25°C. Nachfolgend werden die fünf Aspekte 1) bis 5) bei der Detektion von Pyrrol mittels PTR-MS im Einzelnen expliziert.

Zu 1) und 2): In der Driftröhre des PTR-MS werden fast ausschließlich Protonen (H^+) der Primärionen H_3O^+ (m/z 19) und des 1. Wasserclusters $H_3O^+(H_2O)$ (m/z 37) auf Pyrrol übertragen:



Die Protonenübertragungsreaktion mit den 2. und höheren Wasserclustern $H_3O^+(H_2O)_n$ ($n = 2, 3, \dots$) ist insignifikant und kann dementsprechend vernachlässigt werden.^[119] Das Verhältnis der Konzentration an $H_3O^+(H_2O)$ -Ionen zur Konzentration an H_3O^+ -Ionen hängt von der Feuchtigkeit in der Driftröhre ab. Erhöht sich beispielsweise die Feuchtigkeit und damit auch der Anteil an Wassermolekülen in der Driftröhre, wird durch die zunehmende Bildung des 1. Wasserclusters:



das $H_3O^+(H_2O)/H_3O^+$ -Verhältnis größer. Die Korrelation des 1. Wassercluster-Signals mit dem Signal des 2. Wasserclusters und die Korrelation des 1. Wassercluster-Signals mit der relativen Luftfeuchtigkeit des Gases in einer CRM-Messung (RH-Abgas, siehe Abbildung 3-1) sind in Abbildung 3-4 (a) und (b) dargestellt.

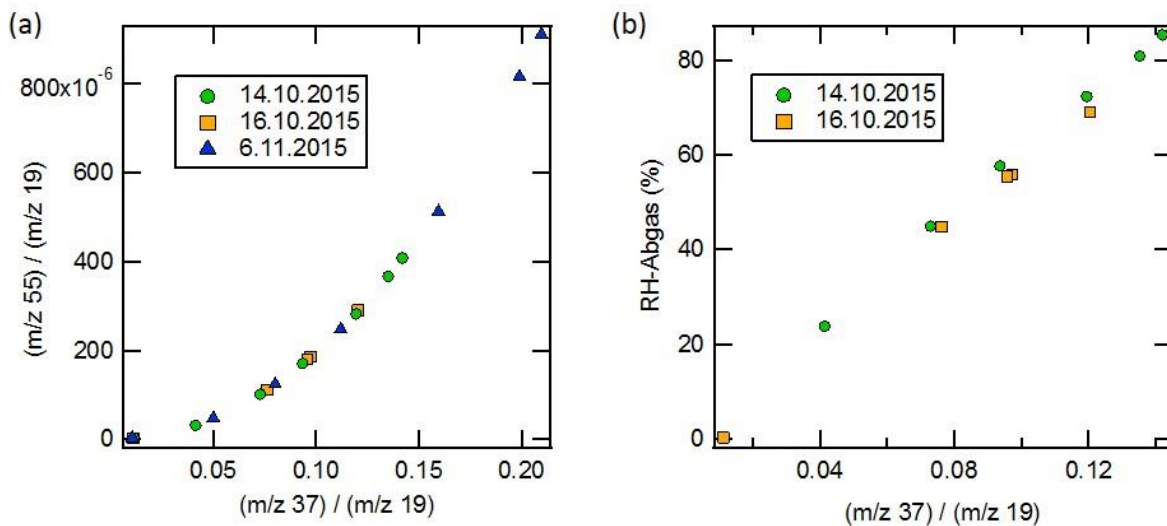


Abbildung 3-4: Korrelation zwischen den Signalen der Wassercluster in der PTR-MS-Messung und dem Signal des relativen Feuchtesensors des CRM-Systems. (a) Korrelation der PTR-TOF-MS-Signale des 1.- und 2. Wasserclusters bei Messungen im Oktober und November 2015. Fehlerbalken: Standardabweichung σ bei der Mittelwertbildung. (b) Korrelation des Signals des 1. Wasserclusters und der relativen Luftfeuchtigkeit des Sensors RH-Abgas aus dem CRM-System. Fehlerfortpflanzung für RH-Abgas: Fehlerfortpflanzung aus σ bei der Mittelwertbildung und 1,8 % Genauigkeit des Feuchtesensors.

Wenn das Primärionensignal bzw. das Signal des 1. Wasserclusters abfällt, stehen weniger H_3O^+ bzw. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen für eine Protonenübertragungsreaktion zur Verfügung und das $(\text{Pyrrol})\text{H}^+$ -Signal fällt ebenfalls ab. Die Änderungen im Primärionensignal bzw. im Signal des 1. Wasserclusters während einer CRM-Messung können signifikant sein und verschiedene Ursachen haben. Darunter sind vor allem die vergleichsweise schnellen Änderungen der Luftfeuchtigkeit während einer Außenluftmessung von Bedeutung. Langsame Prozesse wie die Alterung des Detektors, ein leer laufender Wasserbehälter des PTR-MS oder die Verschmutzung der Ionenquelle durch darin verbrannte Substanzen mit möglicher Blockierung des Übergangs zur Driftröhre können über einen vergleichsweise langen Zeitraum (Wochen/Monate) ebenfalls das Abfallen des Primärionensignals verursachen.

Zu 3) und 4): In allen CRM-Messungen der Promotionsstudie wurden in der Driftröhre des jeweils genutzten PTR-MS ein Druck von 2,2 mbar und eine Temperatur von 60 °C eingestellt. Nimmt während einer PTR-MS-Messung bei konstanter Temperatur der Druck in der Driftröhre zu, liegt eine zunehmende Anzahl von Teilchen vor (ideale Gasgleichung).^[66] Deshalb steigt die Anzahl der Stöße der Pyrrol-Moleküle mit den H_3O^+ -Ionen und den $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen. Die Wahrscheinlichkeit für die Protonenübertragung nimmt folglich zu, weshalb das Signal von $(\text{Pyrrol})\text{H}^+$ ansteigt. Steigt während einer PTR-MS-Messung bei konstantem Druck die Temperatur der Driftröhre, liegen weniger Teilchen vor, allerdings haben diese eine größere kinetische Energie. Die Wahrscheinlichkeit für die Protonenübertragung und das Signal von $(\text{Pyrrol})\text{H}^+$ nehmen ab. Die Änderungen der Temperatur und des Druckes in der Driftröhre waren in den PTR-MS-Messungen während der Promotionsstudie relativ klein und hatten somit einen geringen Einfluss auf das Pyrrolsignal. Verschiedene PTR-MS-Messungen ergaben einen repräsentativen Wert der Standardabweichung von 0,3 °C und $1,2 \cdot 10^{-3}$ mbar bei 5-minütiger Mittelwertbildung (Datenpunkte alle 10 Sekunden).

Zu 5): Aus den Reaktionen 3-1 und 3-2 folgt, dass die Entstehung der $(\text{Pyrrol})\text{H}^+$ -Ionen neben der Pyrrolkonzentration auch von der Konzentration der H_3O^+ -Ionen, der $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen und der Ratenkonstanten k_{19} und k_{37} abhängt. In den Punkten 1) und 2) wurde bereits die Abhängigkeit des $(\text{Pyrrol})\text{H}^+$ -Signals von der Konzentration der H_3O^+ -Ionen und der $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen diskutiert. Das $(\text{Pyrrol})\text{H}^+$ -Signal hängt allerdings nicht nur von der absoluten Konzentration der beiden Ionen ab, sondern auch von dem Verhältnis der Ionen zueinander ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$) bzw. der Feuchtigkeit in der Driftröhre. Dieser Zusammenhang hat zwei Ursachen, die auf den physikalischen Effekten einer PTR-MS-Messung beruhen. Zum einen kann nicht jedes Ion der Driftröhre auch letztendlich von dem Detektor nachgewiesen werden (Transmission). Diese Detektionseffizienz hängt mit der Funktionsweise des Analysators (Quadrupol oder TOF) zusammen und ändert sich mit dem (m/z).^{*} Deshalb unterscheiden sich die beiden Anteile an H_3O^+ -Ionen und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen, die zur Detektion führen, voneinander. Zum anderen sind die Ratenkonstanten k_{19} und k_{37} der Protonenübertragungsreaktionen 3-1 und 3-2 unterschiedlich groß. Die unterschiedliche Detektionseffizienz der H_3O^+ -Ionen und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen und die Differenz der Ratenkonstanten k_{19} und k_{37} führen zu einer Abhängigkeit bei der Pyrrol-Detektion vom $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ -

* Für das TOF als Analysator im PTR-MS nimmt die Transmission mit zunehmendem m/z zu. Beim Quadrupol nimmt die Transmission bis etwa m/z 90 zu und fällt dann für größere m/z wieder ab. Im Gegensatz zu den während der Promotionsstudie genutzten PTR-Quad-1-MS und PTR-Quad-2-MS wird im PTR-TOF-MS die unterschiedliche Transmission bei verschiedenen m/z von der genutzten Auswertesoftware korrigiert (siehe Kapitel 2.2).

Verhältnis. Zu Beginn der Promotionsstudie wurde zur Korrektur für Änderungen während einer CRM-Messung in diesem Verhältnis eine Methode angewandt, die in Kapitel 3.5.2 beschrieben wird. Während der Promotionsstudie konnte festgestellt werden, dass die Korrektur der Feuchteänderungen mit der Methode nach de Gouw et al. (2003) ein genaueres Messergebnis liefert.^[141] Danach wird bei der Normalisierung der Pyrrol-Rohdaten in Gleichung 3-2 das Signal des 1. Wasserclusters mit dem sogenannten X_F -Faktor multipliziert. Der Faktor X_F ist spezifisch für eine Substanz und für ein Massenspektrometer sowie dessen Einstellungen und berücksichtigt sowohl die m/z -abhängige Effizienz der Detektion von H_3O^+ und $H_3O^+(H_2O)$ als auch die Unterschiede der Ratenkonstanten k_{19} und k_{37} der Protonenübertragungsreaktionen 3-1 und 3-2. Da der Faktor X_F für verschiedene PTR-MS und Detektionseinstellungen variiert, wurde er empirisch bestimmt.

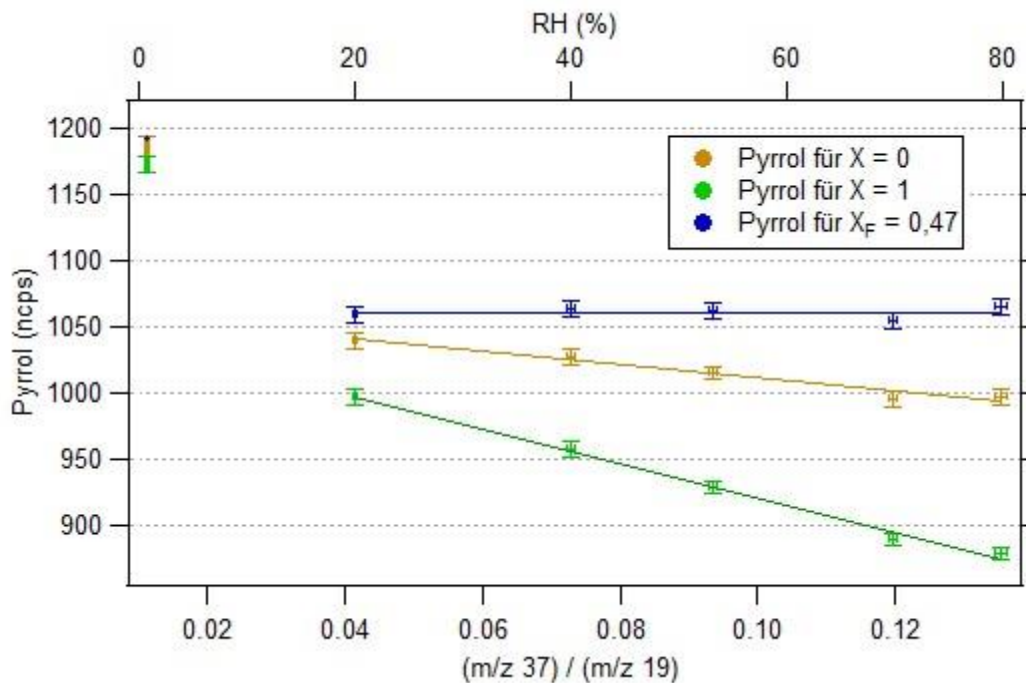


Abbildung 3-5: Unterschiedliche Normalisierung des PTR-MS-Signals. Feuchteabhängigkeit bei der Detektion von Pyrrol für drei unterschiedliche X -Faktoren.

Die Abbildung 3-5 zeigt ein Beispiel der Bestimmung des X_F -Faktors in der Messkampagne in Jülich (2015). Dazu wurde in einer C2-Messung unter Verwendung der befeuchteten synthetischen Luft die Lampe ausgeschaltet ($\hat{=}$ CO-feucht) und durch Änderung des Verhältnisses von trockener zur befeuchteten synthetischen Luft die relative Luftfeuchtigkeit zwischen 0 und 80 % variiert. In Abbildung 3-5 sind die normalisierten Werte (Gleichung 3-2) für verschiedene X -Faktoren (0, 1 und -0,47) gegen die relative Luftfeuchtigkeit bzw. das Verhältnis der $H_3O^+(H_2O)$ -Ionen zu H_3O^+ -Ionen aufgetragen. Bei der Änderung von trockener Luft auf 20 % relative Luftfeuchtigkeit liegt eine drastische Änderung des normalisierten Pyrrolsignals vor. Zwischen 20 % und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit verhält sich das normalisierte Pyrrolsignal linear mit der Änderung des $H_3O^+(H_2O)/H_3O^+$ -Verhältnisses. Bei einem bestimmten X_F -Faktor (hier: -0,47) ist die Steigung der Regressionsgeraden gleich Null, das heißt das normalisierte Pyrrolsignal ändert sich bei Änderungen der Luftfeuchtigkeit nicht. Dieser X_F -Faktor wird für die Normalisierung in

Gleichung 3-2 genutzt. Die Verwendung des X_F -Faktor ist ausschließlich auf einen Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit von größer als 20 % bezogen. Dementsprechend muss die Pyrrolkalibration zur Umrechnung des Pyrrolsignals von ncps in ppbv, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird, mit befeuchteter synthetischer Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von größer als 20 % durchgeführt werden.

Kalibration von Pyrrol (ncps → ppbv)

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Umrechnung der Rohdaten von Pyrrol (cps) in die normalisierten Counts pro Sekunde (ncps) beschrieben. Für die quantitative Bestimmung des Pyrrolsignals in ncps muss eine Kalibration durchgeführt werden. In der Pyrrol-Kalibration wurde ein Fluss aus einer Gasflasche mit bekannter Pyrrolkonzentration mit einem Fluss befeuchteter synthetischer Luft in mehreren Schritten unterschiedlich stark verdünnt. Beide Flüsse wurden mithilfe von MFCs eingestellt. Die Größe der verwendeten Flüsse wurde sowohl vor als auch nach der Kalibration mit kalibrierten Flussmessgeräten bestimmt (siehe Kapitel 3.1.2). Um eine vollständige Mischung der zwei Flüsse durch Turbulenz zu gewährleisten, wurde in einem T-Stück der Pyrrolfluss frontal mit dem Fluss der synthetischen Luft angelegt, wobei der gemischte Strom vertikal dazu abfloss. Außerdem wurde ein ausreichend langer PTFE-Schlauch (2 m) mit einem Durchmesser von 0,32 cm zwischen Zusammenreffen der zwei Flüsse im T-Stück und Einlass am PTR-MS verwendet. Das PTR-MS nutzte zwischen 30 und 80 sccm (für die Quadrupol-MS) des gemischten Flusses zur Detektion von Pyrrol. Der überschüssige Fluss wurde in einem weiteren T-Stück kurz vor dem PTR-MS zum Abgas geleitet.

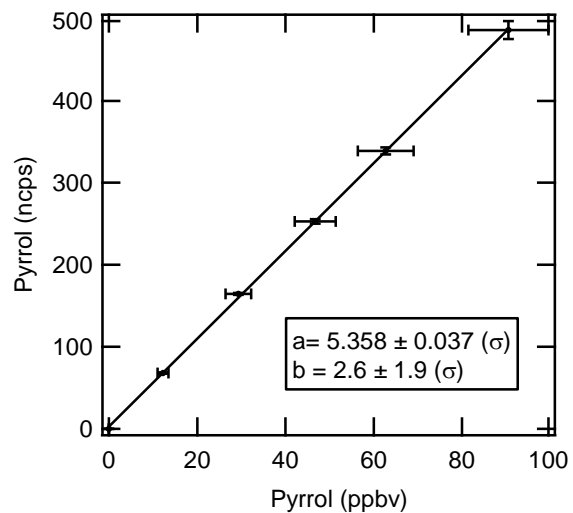


Abbildung 3-6: Beispiel einer Pyrrol-Kalibration aus der CYPHEX-Messkampagne.

Während der Kalibration wurde Pyrrol in vier bis sieben Schritten unterschiedlich stark verdünnt, sodass ein geeigneter Kalibrationsbereich für die CRM-Messungen zwischen 0 und 100 ppbv Pyrrol abgedeckt wurde. Eine Pyrrol-Kalibrationsstufe wurde abhängig von der Stabilität des Signals zwischen 30 Minuten und 3 Stunden gemessen. Für die Messungen des Hintergrundsignals von Pyrrol wird in PTR-MS-Messungen üblicherweise ein Katalysator (Platin auf Aluminiumoxid, 3,2 mm Pellets, Sigma Aldrich) verwendet, der die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO_2 initiiert. Aufgrund der hohen Pyrrolkonzentrationen in einer CRM-Messung ist die Verwendung des Katalysators allerdings ungeeignet. Die Katalysator-Messungen der verschiedenen Stufen zeigten, dass aufgrund der hohen Pyrrolkonzentrationen keine vollständige Oxidation stattfand. Deshalb wurde für die Bestimmung des Hintergrundsignals eine Messung mit synthetischer Luft verwendet.

Von den stabilen Messwerten einer Pyrrolkonzentration (ncps) wird der Mittelwert gebildet und anschließend der Wert des Hintergrundsignals abgezogen. Das Mischungsverhältnis von Pyrrol der

Kalibrationsstufe berechnet sich aus dem Mischungsverhältnis der Gasflasche und dem Verdünnungsfaktor VF_K :

$$\text{Pyrrol (ppbv)} = \text{Gasflasche (ppbv)} \cdot VF_K = \text{Gasflasche (ppbv)} \cdot \frac{F_{\text{Pyrrol}}}{F_{\text{Pyrrol}} + F_{\text{syn.Luft}}} \quad (\text{G3-3})$$

Der Verdünnungsfaktor VF_K lässt sich wiederum aus den gemessenen Flüssen von Pyrrol und synthetischer Luft der entsprechenden Kalibrationsstufe berechnen. Trägt man die Mittelwerte des Pyrrolsignals in ncps der Kalibrationsstufen gegen die entsprechenden Mischungsverhältnisse von Pyrrol (Gleichung 3-3) auf, kann durch lineare Regression die Kalibrationsgerade mit der Steigung a und dem Achsenabschnitt b bestimmt werden:

$$\text{Pyrrol (ncps)} = a \cdot \text{Pyrrol (ppbv)} + b \text{ (ncps)} \quad (\text{G3-4})$$

In Abbildung 3-6 ist ein Beispiel der Kalibration von Pyrrol dargestellt, die in der CYPHEX-Messkampagne (siehe Kapitel 5.1.3) durchgeführt wurde. Die horizontalen Fehlerbalken repräsentieren die Gesamtmessunsicherheit des Mischungsverhältnisses von Pyrrol nach der Verdünnung. Diese setzt sich aus der Unsicherheit der Kalibrations-Gasflasche (10 %) und der des Verdünnungsfaktors (1 %; siehe Kapitel 3.6.1) zusammen. Die vertikalen Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung bei der Mittelwertbildung der PTR-MS-Daten von Pyrrol in ncps. Liegt bei Bildung der Regressionsgeraden der Nullpunkt im Bereich von zweimal der Standardabweichung des Achsenabschnitts b , kann der Achsenabschnitt vernachlässigt werden und die Umrechnung des Pyrrolsignals von ncps in ppbv erfolgt durch:

$$\text{Pyrrol (ppbv)} = \frac{\text{Pyrrol (ncps)}}{a} \quad (\text{G3-5})$$

3.2 Modifikationen und Charakterisierung der C1- und C2-Messung

3.2.1 Einsatz eines OH-Scavengers (Propan) für die C1-Messung

In dem ursprünglichen CRM-System wurde für eine C1-Messung (keine OH-Radikale) im Glasreaktor bei eingeschalteter Lampe trockener Stickstoff mit trockener synthetischer Luft gemischt. Die Feldmessungen in HOPE (2012), Beijing (2013) und CYPHEX (2014) zeigten jedoch, dass nach einer C2- oder C3-Messung das Erreichen einer stabilen C1-Messung zwischen zwei und fünf Stunden dauern kann. Dies hängt damit zusammen, dass für die C1-Messung der Glasreaktor vollständig trocken sein muss, weil ansonsten verbleibende H_2O -Moleküle photolysieren und die entstehenden Hydroxylradikale mit Pyrrol reagieren. Ein wesentlicher Nachteil der relativ langen C1-Messung ist, dass währenddessen keine Messwerte für die OH-Reaktivität der Außenluft (C3) bestimmt werden können. Deshalb wurde gegen Ende der Promotionsstudie eine weitere Möglichkeit zur Messung der C1-Stufe untersucht. Diese besteht darin, während einer C2-Messung (befeuchteter Stickstoff und befeuchtete Nullluft) Propan als OH-Scavenger (Radikalfänger) in den Glasreaktor zu geben.^[140, 142] Das Propan reagiert unmittelbar nach der Zugabe im

Glasreaktor mit den Hydroxylradikalen und das Pyrrolsignal steigt auf die C1(Propan)-Stufe an. Um zu gewährleisten dass alle im Glasreaktor vorhandenen Hydroxylradikale ausschließlich und vollständig mit Propan reagieren, muss das Mischungsverhältnis von Propan ausreichend groß sein (≈ 750 ppmv, $\triangleq 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ OH-Reaktivität). Des Weiteren sind für den Einsatz von Propan als OH-Scavenger folgende Voraussetzungen erfüllt:

- Propan reagiert ausreichend schnell mit OH ($k_{\text{Propan} + \text{OH}} = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar und 25 °C)^[61]
- Kein OH-Recycling bei der Reaktion von Propan mit OH (potentiell nur bei der Anwesenheit von NO)
- Keine bzw. sehr langsame Reaktion von Propan und Ozon bzw. keine OH-Bildung aus der Reaktion von Propan mit Ozon ($k_{\text{Propan} + \text{Ozon}} = 7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar und 25 °C)^[143, 144]

Die Messung von C1 im trockenen CRM-System wird nachfolgend als C1(trocken) und die Messung von C1 mit dem OH-Scavenger als C1(Propan) bezeichnet. Der wesentliche Vorteil bei der Messung von C1(Propan) gegenüber C1(trocken) ist, dass das CRM-System nicht trocken sein muss, sondern die Zugabe des OH-Scavengers im feuchten CRM-System stattfinden kann. Aus diesem Grund folgt eine deutliche Verkürzung der Messdauer von C1(Propan) gegenüber C1(trocken). Nachfolgend werden die Ergebnisse der C1(Propan)-Messungen während der Vergleichskampagne für OH-Reaktivitäts-Instrumente in Jülich im Oktober 2015 präsentiert.

In Abbildung 3-7 (a) ist eine Messung von Pyrrol (ppbv) und der Luftfeuchtigkeit (%) in der Sequenz C2-C1(Propan)-C2-C1(trocken) dargestellt. Nach der Zugabe von Propan für die C1(Propan)-Messung dauert es 10 Minuten, bis das Pyrrolsignal eine stabile Stufe erreicht. Das stabile Pyrrolsignal der C1(Propan)-Stufe wurde für weitere 10 Minuten gemessen und anschließend die Propan-Zufuhr unterbrochen (C2). Die im Anschluss einer C1(Propan)-Messung folgende C2-Messung zeigte, dass das Pyrrolsignal noch zwischen 10 und 20 Minuten kontinuierlich abfällt, bevor es ein stabiles Niveau erreichte. Dieser Abfall ist auf das große Mischungsverhältnis von Propan im Glasreaktor (750 ppmv) in einer C1(Propan)-Messung zurückzuführen. Propan, das auf den Oberflächen vor oder im Reaktor adsorbiert war, kann im Laufe dieser 10 bis 20 Minuten wieder in die Gasphase treten und im Glasreaktor mit OH eine Reaktion eingehen. Dies führt dazu, dass weniger OH für die Reaktion mit Pyrrol zur Verfügung stehen, folglich ist das Pyrrolsignal höher als bei der Abwesenheit von Propan. Im Anschluss an die C2-Messung wurde eine C1(trocken)-Messung durchgeführt. Am Signal der relativen Luftfeuchtigkeit ist zu erkennen, dass die Luft des Glasreaktors relativ schnell (7 Minuten) einen Wert nahe 0 % erreicht. Dennoch werden durch verbleibende geringe Mengen an H_2O -Molekülen Hydroxylradikale erzeugt, die eine Reaktion mit Pyrrol eingehen können. Bis das Pyrrolsignal stabil war, bzw. eine vollständige Trockenheit im Glasreaktor erreichte wurde, dauerte es vier Stunden. Dieses repräsentative Beispiel der C1(Propan)- und C1(trocken)-Messung zeigt eine erhebliche Verkürzung der Messdauer von C1 bei der Nutzung des OH-Scavengers Propan.

Für die Messkampagne in Jülich wurde das PTR-TOF-MS als Detektor verwendet. In den Messungen des PTR-TOF-MS war im Gegensatz zu den Messungen des PTR-Quad-MS das Signal des 1. Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (m/z 37) gesättigt. Deshalb wurde in den PTR-TOF-MS-Messungen das Signal des ^{18}O -Isotopes

des 1. Wasserclusters $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (m/z 39,033) zur Normalisierung der Rohdaten (siehe Kapitel 3.1.3, Gleichung 3-2) verwendet. In Abbildung 3-7 (c) ist ein Massenspektrum der Messung von C2 und ein Spektrum der Messung von C1(Propan) für das m/z 39 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Zugabe von Propan ein zweiter Peak bei kleineren m/z entsteht. Dieser Peak entspricht dem m/z 39,023 und kann anhand der Atommassen theoretisch dem Fragment C_3H_3^+ von Propan zugeordnet werden. Die Existenz des Fragments C_3H_3^+ kann durch den sogenannten Rückdrift eines Teils der Gesamtmenge von Propan aus der Driftröhre des PTR-MS in die Ionenquelle erklärt werden (siehe Kapitel 2.2).^[145] In der Ionenquelle findet eine Elektronstoßionisation (EI) des Propanmolekül mit hoher Überschussenergie statt. Die Folge ist eine Fragmentierung des Quasimolekülions von Propan in das Fragment C_3H_3^+ . In der Datenauswertungs-Software (PTR-TOF Data Analyzer) wurde der Peak des Fragments C_3H_3^+ weitestgehend vom Peak des 1. Wasserclusters getrennt.^[138] Um die Genauigkeit der

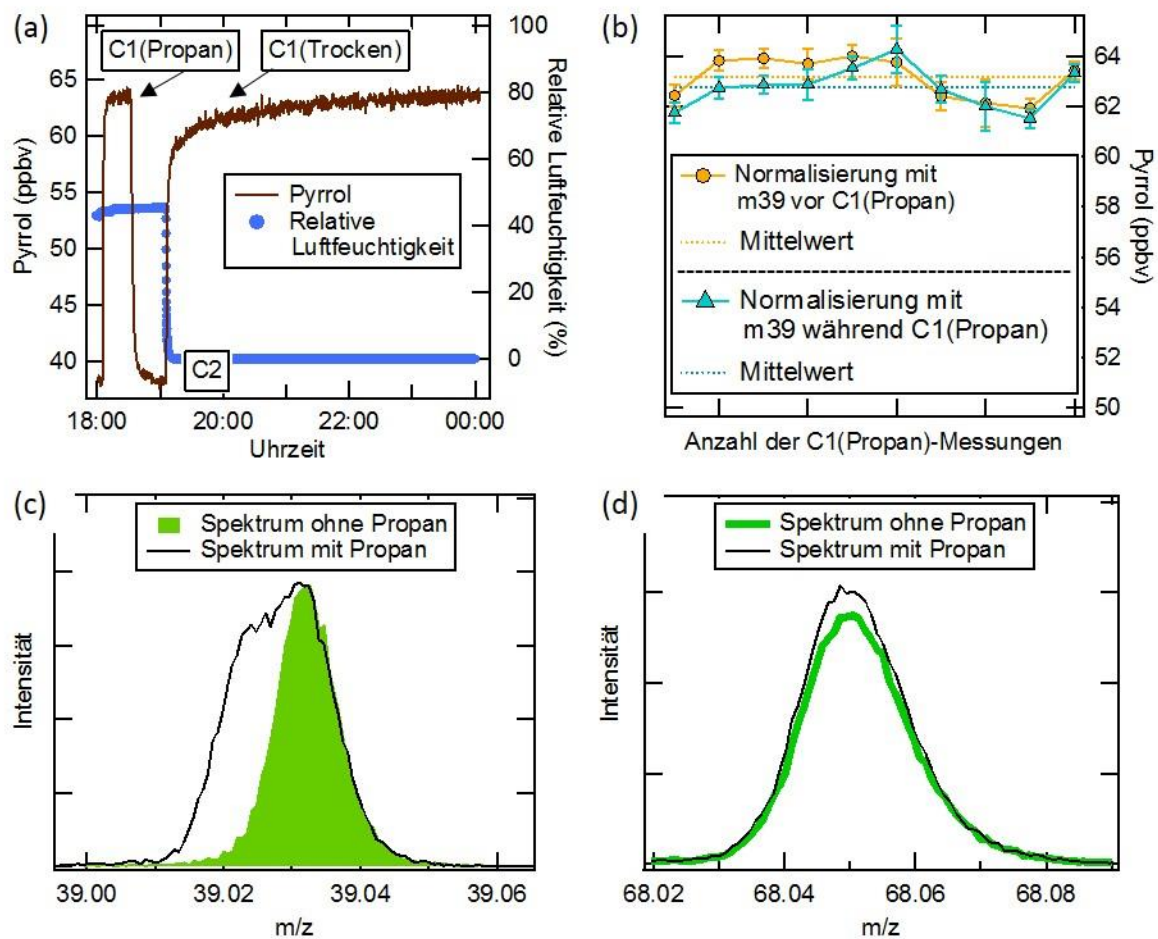


Abbildung 3-7: Verwendung eines OH-Scavengers (Propan) für die C1-Messung während der Kampagne in Jülich. Messzeitraum: 5.10.2015 bis 16.10.2015. (a) Messung von Pyrrol (ppbv) und Luftfeuchtigkeit (%) in der Sequenz C2-C1(Propan)-C2-C1(trocken). (b) Mittelwerte der zehn C1(Propan)-Messungen während der Messkampagne. Die Normalisierung der Rohdaten von Pyrrol (cps) wurde zum einen mit dem $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Signal während der C1-Messung und zum anderen mit dem $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Signal direkt vor Zugabe von Propan durchgeführt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung bei der Mittelwertbildung (10 Minuten) der C1(Propan)-Stufe. (c) Spektrum bei m/z 39 ohne und mit Propan im CRM-System. (d) Spektrum bei m/z 68 ohne und mit Propan im CRM-System.

Trennung beider Peaks zu untersuchen, wurde das Pyrrolsignal zum einen mit dem getrennten $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Peak (m/z 39,033) während der C1(Propan)-Messung normalisiert. Da zu erwarten ist, dass sich durch die Zugabe von Propan (55 sccm) in den CRM-Gesamtfluss (360 sccm) die relative Feuchtigkeit des Gases und somit des 1. Wasserclustersignals nur geringfügig ändert, wurde zum anderen das Pyrrolsignal mit dem $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Signal direkt vor der Zugabe von Propan normalisiert. Die zehn C1(Propan)-Messungen während der Vergleichskampagne in Jülich (5.10. bis 16.10.2015) wurden zum Vergleich mit dem $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Signal während der C1-Messung und mit dem $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Signal direkt vor Zugabe von Propan normalisiert und anhand der Pyrrol-Kalibration in die entsprechenden Mischungsverhältnisse umgerechnet (siehe Abbildung 3-7 (b)). Bei sechs von zehn C1-Messungen macht die unterschiedliche Normalisierung eine Abweichung im Pyrrolsignal von weniger als 0,5 ppbv aus. Bei den anderen vier C1-Messungen ist der Unterschied zwischen 0,5 ppbv und 1 ppbv. Der Mittelwert für die zehn C1(Propan)-Messungen bei der Normalisierung mit m/z 39,033 vor der C1-Messung ist $63,15 \text{ ppbv} \pm 0,83 \text{ ppbv}$ (σ) und liegt innerhalb einer Standardabweichung der Mittelwertbildung bei der Normalisierung mit m/z 39,033 während der C1-Messung $62,76 \text{ ppbv} \pm 0,84 \text{ ppbv}$ (σ).

3.2.2 Einsatz des Katalysators für die C2-Messung

In einer C2-Messung liegen im Glasreaktor des CRM-Systems Pyrrol, Hydroxylradikale und Nullluft vor. Weil die Produktion der Hydroxylradikale im Glasreaktor von der Luftfeuchtigkeit abhängt (siehe Kapitel 3.3.2), ist es erforderlich, dass die Feuchtigkeit der Nullluft in einer C2-Messung der Feuchtigkeit in einer C3-Messung (statt Nullluft, Außenluft) entspricht. Eine weitere Anforderung an die Nullluft ist, dass darin keine OH-reaktiven Substanzen enthalten sind. Um die Nullluft zu erzeugen, gibt es im CRM-System, das während der Promotionsstudie aufgebaut wurde, zwei Möglichkeiten (siehe Kapitel 3.1.1). Zum einen kann ein Gemisch aus verschiedenen Anteilen von trockener und befeuchteter synthetischer Luft durch ein Regelsystem mit Sensoren für die relative Luftfeuchtigkeit so abgestimmt werden, dass die Feuchtigkeit des Gemisches der Feuchtigkeit der Außenluft entspricht. Zum anderen kann anstelle der befeuchteten synthetischen Luft die Außenluft verwendet werden, die vor Erreichen des Glasreaktors durch einen Katalysator geleitet wird (320 sccm). Der Katalysator besteht aus einem beheizten ($570 \text{ }^\circ\text{C}$), mit 1%igem Platin auf Aluminiumoxid befüllten 35 cm langen und 1,27 cm breiten (Außendurchmesser) Edelstahlrohr. Platin katalysiert die Oxidation der in der Außenluft enthaltenen kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen durch Sauerstoff. Für die Oxidation der anorganischen Substanzen aus der Luft wurden vom Hersteller (Sigma-Aldrich) des Katalysatormaterials ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) keine Angaben gefunden. Deshalb wurden während der Promotionsstudie Testmessungen verschiedener OH-reaktiver Gase mit dem Katalysator des CRM-Systems durchgeführt, die nachfolgend beschrieben werden.

Der Aufbau zur quantitativen Analyse der Umwandlung von OH-reaktiven Testgasen im Katalysator des CRM-Systems ist in Abbildung 3-8 dargestellt. Es wurden 7 verschiedene Testgase mit bekannten Konzentrationen zum einen direkt und zum anderen nach Durchlaufen des Katalysators von einem geeigneten Detektor nachgewiesen. Auf diese Weise konnte bestimmt werden, wie viel Prozent des jeweiligen Testgases durch den Katalysator des CRM-Systems umgewandelt bzw. oxidiert wurde. Weil die Umwandlung eines Testgases im Katalysator von der Aufenthaltszeit des Gases darin abhängt, wurde darauf geachtet dass der Fluss des Testgases im Katalysator dem Fluss der Außenluft während einer CRM-

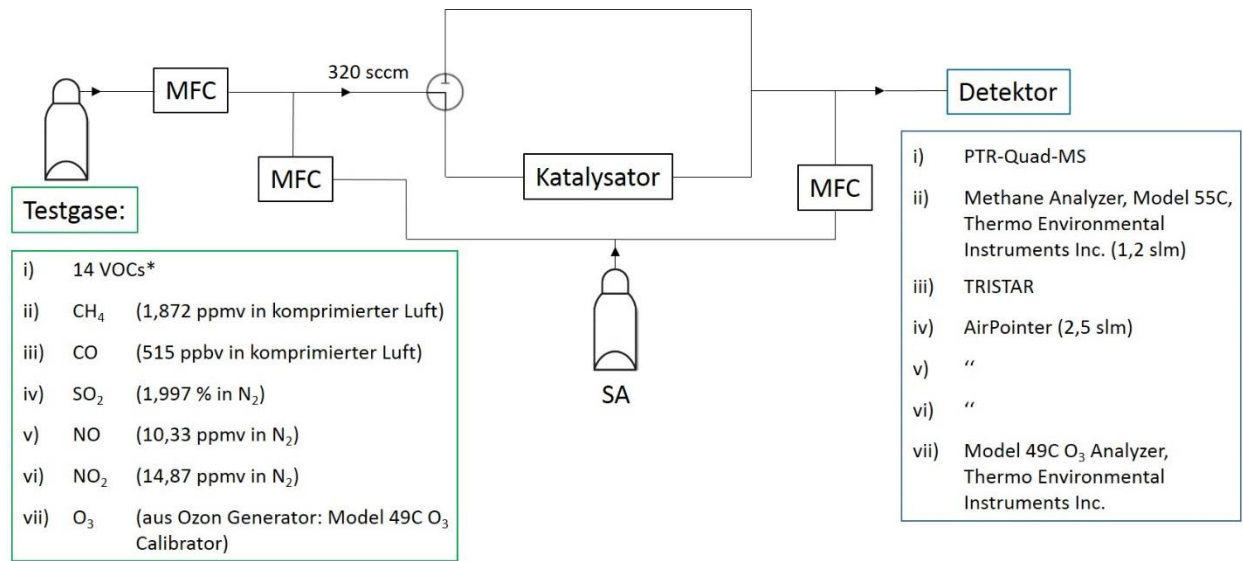


Abbildung 3-8: Aufbau zur quantitativen Analyse der im Katalysator des CRM-Systems umgewandelten Substanzen.
 * 14 VOCs: Formaldehyd, Methanol, Acetonitril, Acetaldehyd, Aceton, Dimethylsulfid, Isopren, Methylvinylketon, Methylethylketon, Benzol, Toluol, p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol und α -Pinen.

Messung entsprach (320 sccm). Abhängig von dem benötigten Probenfluss des entsprechenden Detektors musste der Fluss des Testgases entweder vor oder nach dem Katalysator mit einem Fluss von synthetischer Luft verdünnt werden. Außer für Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) wurden die in der Abbildung angegebenen Testgase jeweils getrennt voneinander mit dem entsprechend angegebenen Detektor (i) bis vii) gemessen. Stickstoffdioxid wurde mit Stickstoffmonoxid im Verhältnis 2,3 gemischt und von dem AirPointer (Recordum Messtechnik GmbH, Österreich) detektiert. Die Messungen des AirPointers fanden im MoLa (Mobile research Laboratory) der Partikelchemie-Abteilung am Max-Planck-Institut für Chemie statt.^[146] Kohlenstoffmonoxid wurde in der Arbeitsgruppe von H. Fischer der Atmosphärenchemie-Abteilung anhand der mittleren Absorption im Infrarot mit dem TRISTAR (Tracer In-Situ IDLAS for Atmospheric Research; TLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) nachgewiesen.^[147] Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Messungen diskutiert.

In Abbildung 3-9 sind vier repräsentative Beispiele der Messungen von Methan (CH₄), Kohlenstoffmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) ohne und mit Verwendung des Katalysators dargestellt. Alle durchgeführten Messungen zeigten, dass sowohl Methan, Kohlenstoffmonoxid und Schwefeldioxid als auch das 14 VOC-Gemisch und Ozon (O₃) im Katalysator vollständig umgewandelt wurden. Die abgebildete Messung des Methanflusses durch den Katalysator bei Raumtemperatur zeigt, dass keine Umwandlung stattfand. Erst bei Einschalten der Heizung des Katalysators und Erreichen einer erhöhten Temperatur kann Methan durch Sauerstoff katalytisch oxidiert werden. Bei den abgebildeten Messungen von SO₂, CH₄, NO und NO₂ wurde der Katalysator wie in den CRM-Messungen kontinuierlich bei 570 °C betrieben. Für die CRM-Messung ist es entscheidend, dass die Produkte bei der Umwandlung bzw. bei der katalytischen (Platin) Oxidation durch Sauerstoff nicht-OH-reaktive Substanzen sind. Die Produkte bei der Umwandlung wurden nicht untersucht, allerdings sind von allen kohlenwasserstoffhaltigen Komponenten und von Kohlenstoffmonoxid die Oxidation zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) durch Platin bekannt.^[148, 149] Desweiteren ist zu erwarten, dass

die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid (SO_3) führt, welches mit einem Wassermolekül die Schwefelsäure (H_2SO_4) bilden kann. Im Gegensatz zu den VOCs, CO, SO_2 und O_3 erfolgte die Umwandlung von NO und NO_2 im Katalysator nicht vollständig sondern nur zu 87 % und zu 93 %. Bei einer C2-Messung unter Verwendung des Katalysators erreicht dementsprechend ein Teil der in der Außenluft vorhandenen Menge an NO und NO_2 den Glasreaktor des CRM-Systems. Für die C2-Messung wird allerdings davon ausgegangen, dass in der verwendeten Nullluft keine OH-reaktiven Substanzen enthalten sind und im Glasreaktor ausschließlich Pyrrol mit den Hydroxylradikalen reagiert. Enthält die Nullluft NO_2 kann dieses im Glasreaktor ebenfalls mit den Hydroxylradikalen eine Reaktion eingehen und das Pyrrolsignal steigt an. Beispielsweise entspricht ein Mischungsverhältnis von 5 ppbv NO_2 im Glasreaktor des CRM-Systems bereits einer OH-Reaktivität von $1,5 \text{ s}^{-1}$ ($k_{\text{NO}_2+\text{OH}} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 298 K).^[150] Bei der Existenz von NO kann dieses mit im Glasreaktor vorhandenen Hydroperoxyradikalen reagieren und zusätzliches OH bilden. Die Folge ist ein Abfallen des Pyrrolsignals. Dieser Effekt wird im Detail in Kapitel 3.3.3 diskutiert.

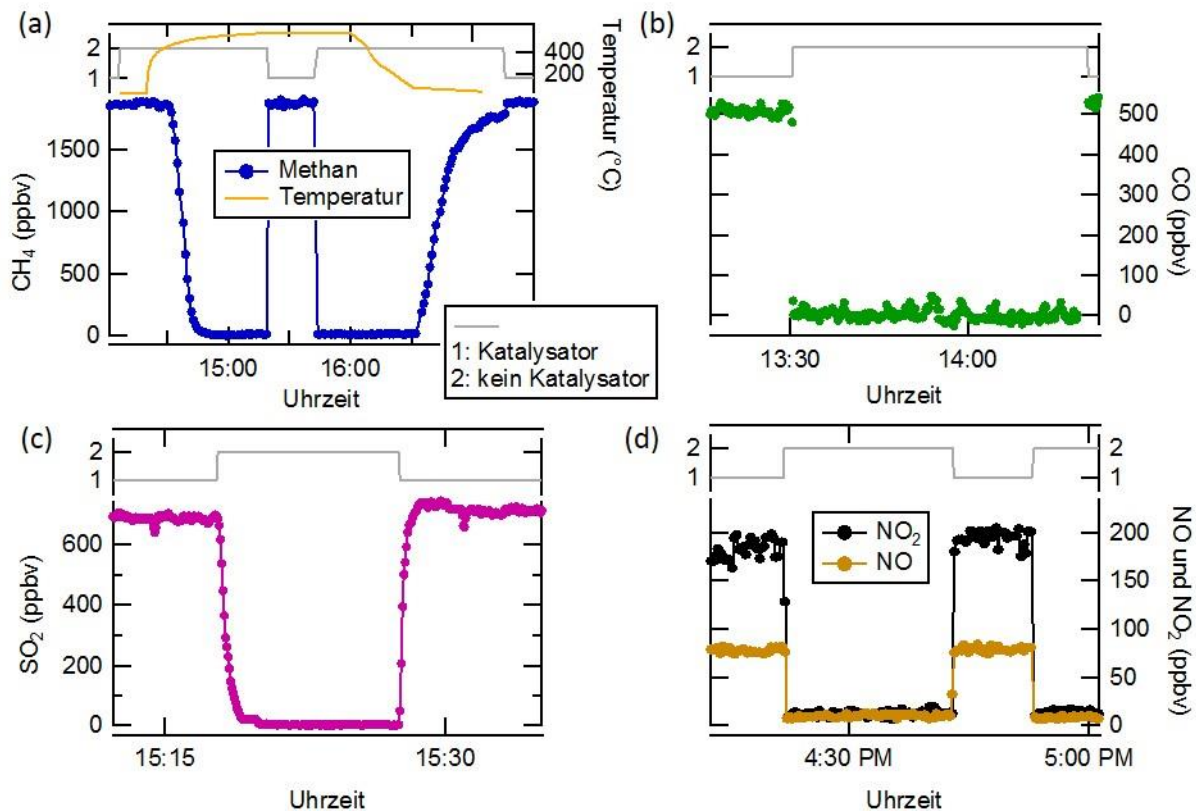


Abbildung 3-9: Quantitative Analyse der im Katalysator des CRM-Systems umgewandelten Substanzen. (a) Methan (CH_4) am 10.6.2015. (b) Kohlenstoffmonoxid (CO) am 7.5.2015, (c) Schwefeldioxid (SO_2) am 26.6.2015, (d) Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) am 25.6.2015.

In bisherigen CRM-Messungen mit geringen NO_x -Konzentrationen wurde zur Produktion der Nullluft in einer C2-Messung überwiegend der Katalysator verwendet.^[74, 83, 95, 102, 112, 140] Die während der Promotionsstudie durchgeführten Testmessungen des Katalysators zeigten, dass VOCs, CO, SO_2 und O_3 katalytisch effizient zu nicht-OH-reaktiven Substanzen oxidiert werden können. Die Umwandlung von NO

und NO_2 in nicht-OH-reaktive Substanzen findet dagegen unvollständig statt. Bei Außenluftmessungen mit höheren NO - (> 5 ppbv) und NO_2 -Mischungsverhältnissen (> 10 ppbv) ist deshalb die Verwendung des Katalysators zur Produktion der Nullluft ungeeignet und es wurde die Verwendung der befeuchteten synthetischen Luft bevorzugt.

3.3 Bestimmung von Korrekturfaktoren

3.3.1 Photolyse von Pyrrol

Im Glasreaktor des CRM-Systems wurde eine Lampe (Hg/Ar-Linienstrahler, LSP035, LOT-Quantum Design GmbH) zur Photolyse der H_2O -Moleküle in OH bei einer Wellenlänge von 184,9 nm verwendet (siehe Kapitel 2.1). Die Emissionsspektren von zwei Lampen, die während der Promotionsstudie verwendet wurden, wurden durch einen 1 m Monochromator mit Diodenarray-Detektor (InstaSpec II) gemessen und sind in Abbildung 3-10 dargestellt. Die erste Lampe wurde zur Messung des Spektrums das erste Mal verwendet, die zweite hatte eine Laufzeit von etwa drei Wochen. Beide Spektren zeigen Emissionslinien mit der größten Intensität bei 254 nm und kleineren Intensitäten bei 297, 313, 365, 405, 436, 546 und 578 nm. Die Emissionslinie der Lampe bei 184,9 nm konnte aufgrund der instrumentellen Bedingungen nicht aufgezeichnet werden. Die Spektren zeigen auch, dass bereits durch mehrwöchige Nutzung der Lampe die Intensität der Emissionslinien deutlich abfällt. Pyrrol hat Absorptionsbanden im Bereich des Emissionsspektrums der Lampe.^[122, 151, 152] Bereits in der ersten Veröffentlichung über die CRM von Sinha et al. (2008) wurde auf die Photolyse von Pyrrol durch Absorption der Lampenstrahlung der Wellenlänge 254,6 nm hingewiesen.^[83] Die Photolyse von Pyrrol kann überhaupt erst erfolgen, weil ein Teil der Lampenstrahlung aus dem Arm B (siehe Abbildung 2-1) in Richtung des Reaktorinnenraums mit den sich darin befindenden Pyrrolmolekülen emittiert wird.

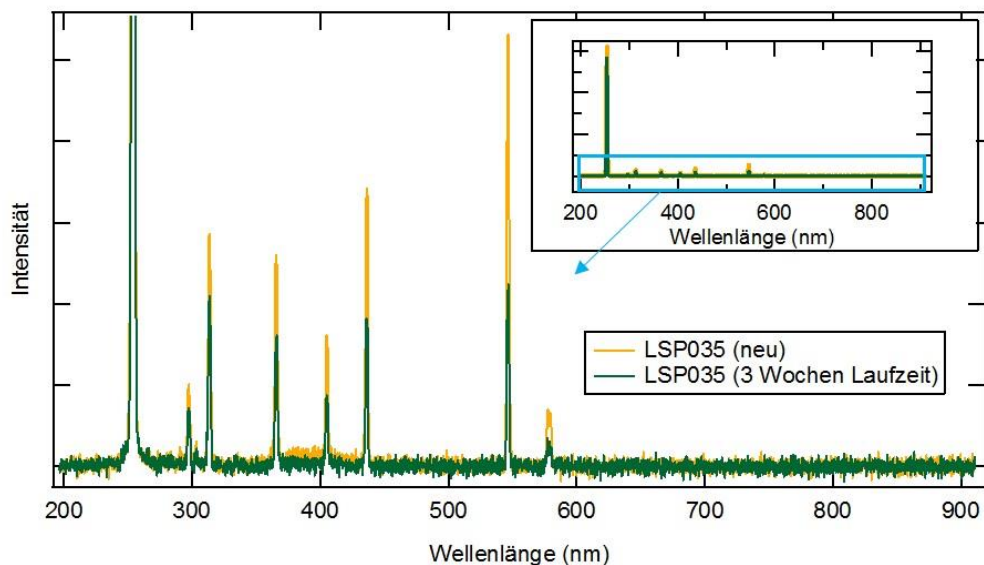


Abbildung 3-10: Emissionsspektren von zwei Lampen des CRM-Systems, die während der Promotionsstudie verwendet wurden. Die Spektren wurden am 2.7.2013 im Arbeitskreis von J. Crowley aufgenommen.

Der prozentuale Anteil von Pyrrol, welcher im Glasreaktor des CRM-Systems photolysiert, kann bestimmt werden, indem man vor/nach einer C1-Messung (kein OH) die Lampe ausschaltet (C0-Messung). Aus der Differenz von C0 und C1 kann der Anteil von Pyrrol, welcher photolysiert, berechnet werden. Das C1 kann zum einen mit trockenem Stickstoff und trockener synthetischer Luft gemessen werden (C1(trocken), trockenes CRM-System). Zum anderen kann man die C1-Messung mit befeuchtetem Stickstoff, befeuchteter synthetischer Luft (Nullluft) und einem OH-Scavenger (siehe Kapitel 3.2.1) durchführen (C1(Propan), befeuchtetes CRM-System). Die beiden unterschiedlichen C0-Messungen für ein trockenes und ein befeuchtetes CRM-System werden mit C0-trocken und C0-feucht unterschieden. Bei der trockenen Messung (C0-dry und C1) der Photolyse von Pyrrol wird angenommen, dass H₂O nicht signifikant bei einer Wellenlänge von 254 nm absorbiert und somit nicht die Photolyse von Pyrrol beeinflusst.

In der ersten Veröffentlichungen über die CRM wurde ein Anteil von bis zu 25 % photolysiertem Pyrrol angegeben.^[83] Im Laufe der Promotionsstudie wurde versucht diesen Anteil zu minimieren. Es konnte festgestellt werden, dass der Anteil hauptsächlich vom Abstand der Lampenspitze zum Reaktorinnenraum aber auch von der Laufzeit der Lampe abhängt. Durch Vergrößerung des Abstands zwischen Lampenspitze und Reaktorinnenraum konnte die Photolyse von Pyrrol nach der ersten Messkampagne in Hohenpeißenberg 2012 (21 ± 4 %; siehe Kapitel 5.1.1), in Beijing 2013 (7 ± 3 %; siehe Kapitel 5.1.2), Zypern 2014 (11 ± 2 %; Kapitel 5.1.3) und Jülich 2015 (8 ± 2 %; siehe Kapitel 3.7) reduziert werden. Bei der Geometrie des ursprünglich verwendeten Glasreaktors von Sinha et al. (2008) für die CRM ist der Abstand zwischen Lampenspitze und Reaktorinnenraum durch den Abstand zwischen Stickstoffzufuhr am Arm B und Glasreaktor begrenzt (siehe Abbildung 2-1, 1,5 cm).^[83] Damit der Abstand zwischen Lampenspitze und Reaktorinnenraum darüber hinaus vergrößert werden kann, wurde am Ende der Promotionsstudie ein neuer Glasreaktor mit einem Abstand von 6 cm zwischen Stickstoffzufuhr am Arm B und Glasreaktor aber ansonsten gleicher Geometrie wie im ursprünglich verwendeten Reaktor angefertigt. In diesem Reaktor konnte die Photolyse von Pyrrol auf weniger als 5 % reduziert werden. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass bei Vergrößerung des Abstands die produzierte Menge von OH im Reaktor sinkt.

Nach der Jülich-Kampagne 2015 (siehe Kapitel 3.7) wurden zwei Möglichkeiten zur vollständigen Vermeidung der Pyrrol-Photolyse im Glasreaktor diskutiert. Eine Möglichkeit ist die Abdeckung der Spitze der Lampe mit einem chemisch inerten Material. Die andere Möglichkeit ist die Verwendung eines neuen Glasreaktors, in dem die Position der Lampe und die Position der Stickstoff-Zufuhr vertauscht sind. Darin würde ausschließlich von der Spitze der Lampe emittiertes Licht zur Photolyse der H₂O-Moleküle beitragen. In beiden Möglichkeiten würde man verhindern, dass die Lampenstrahlung in Richtung Reaktorinnenraum emittiert wird. Für folgende Aspekte wäre ein solcher Aufbau von Vorteil:

- Keine Photolyse von Pyrrol
- Verhinderung von unbekanntem Reaktionen der bei der Photolyse von Pyrrol entstehenden Produkte
- Verhinderung der potentiellen Photolyse von u.a. OVOCs der Außenluft durch die Lampenstrahlung^[94]
- Unabhängigkeit der OH-Produktion von der Luftfeuchtigkeit der Außenluft (siehe Kapitel 3.3.2)

3.3.2 Feuchtigkeitsabhängige OH-Produktion

In der CRM-Gleichung 2-7 zur Bestimmung der OH-Reaktivität wird davon ausgegangen, dass in C2 und in C3 die gleiche OH-Konzentration im Glasreaktor des CRM-Systems vorliegt. Wenn sich allerdings die Feuchtigkeit in der C2-Messung signifikant von der Feuchtigkeit in der C3-Messung unterscheidet, wird aufgrund der unterschiedlichen Menge für die Photolyse zur Verfügung stehender H_2O -Moleküle unterschiedlich viel OH in C2 und C3 produziert. Dies führt ohne entsprechende Korrektur zu einem systematischen Fehler in der gemessenen OH-Reaktivität. Ist die Feuchtigkeit in der C3-Messung kleiner als die Feuchtigkeit in der C2-Messung, ist die Folge eine Überschätzung der OH-Reaktivität und vice versa. Im Falle der Feuchtigkeitsunterschiede in C2 und C3 müssen die Messdaten anhand der Ergebnisse eines zuvor durchgeführten OH-Tests korrigiert werden.

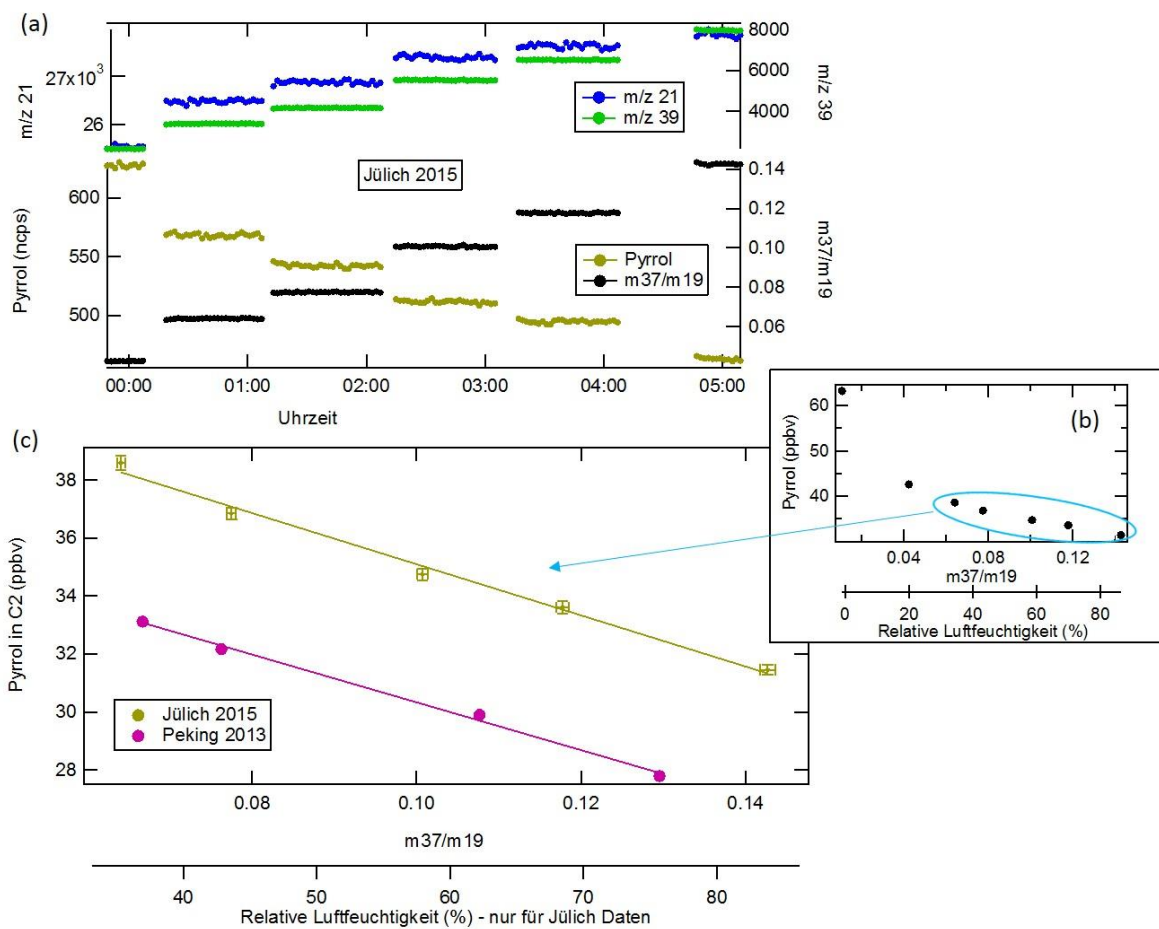


Abbildung 3-11: Feuchtigkeitsabhängige OH-Produktion im Glasreaktor des CRM-Systems. (a) PTR-TOF-MS-Signale von Pyrrol, Primärionen, 1. Wassercluster und dem Verhältnis m_{37}/m_{19} während eines OH-Tests in Jülich am 14.10.2015. (b) Auftragung der Mittelwerte der unterschiedlichen Feuchtigkeits-Stufen von Pyrrol (ppbv) gegen die entsprechenden Verhältnisse von m_{37}/m_{19} aus der Messung in (a). Außerdem wurde der Datenpunkt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0 %, der einer C1(trocken)-Messung entspricht, hinzugefügt. (c) Datenpunkte aus der Abbildung (b) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 33 % und 84 %. Fehlerbalken im Pyrrolsignal und m_{37}/m_{19} entsprechen den Standardabweichungen bei der jeweiligen Mittelwertbildung. Neben den Datenpunkten des OH-Tests in Jülich sind die Daten des OH-Tests in Beijing vom 18.8.2013 dargestellt.

Für den OH-Test wurde im modifizierten CRM-System (siehe Abbildung 3-1) das Verhältnis des Flusses der befeuchteten synthetischen Luft zu dem der trockenen synthetischen Luft während einer C2-Messung in mehreren Stufen geändert. Die Abbildung 3-11 (a) zeigt ein Beispiel des OH-Tests während der Messkampagne in Jülich (2015), bei dem die relative Luftfeuchtigkeit im Glasreaktor von 23 % bis 84 % erhöht wurde. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 diskutiert wurde, korreliert das Verhältnis ($m37/m19$) des 1. Wasserclusters $H_3O^+(H_2O)$ (m/z 37) zu den Primärionen H_3O^+ (m/z 19) mit der relativen Luftfeuchtigkeit.^{*[135]} Deshalb kann das Verhältnis $m37/m19$ zur Beschreibung des Verhaltens von Pyrrol (ppbv) mit sich ändernder Feuchtigkeit im Reaktor beschrieben werden. In Abbildung 3-11 (b) sind die Mittelwerte der einzelnen Stufen von Pyrrol (ppbv) gegen die des Verhältnisses $m37/m19$ aufgetragen. Außerdem wurde der Datenpunkt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0 %, der einer C1(trocken)-Messung entspricht, hinzugefügt. Das Verhalten des Pyrrolsignals (ppbv) mit zunehmender Feuchtigkeit im Glasreaktor zeigt einen deutlichen Abfall von 20,6 ppbv bei einer Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit von 0 % auf 23 %. Der Unterschied im Pyrrolsignal zwischen 23 % und 84 % ist 11,2 ppbv und damit deutlich geringer. Weiterhin fällt auf, dass das Pyrrolsignal (ppbv) mit steigenden Verhältnissen $m37/m19$ zwischen einer relativen Luftfeuchtigkeit von 33 % bis 84 % einen linearen Verlauf annimmt (siehe Abbildung 3-11 (c)). Durch eine lineare Regression der Datenpunkte folgt die Geradengleichung:

$$\text{Pyrrol(ppbv)} = \varrho \cdot \left(\frac{m37}{m19} \right)_{C2} + \text{Pyrrol(ppbv)}_0 \quad (\text{G3-6})$$

In einer CRM-Messung wird aufgrund des kontinuierlichen Flusses von befeuchtetem Stickstoff in den Glasreaktor eine relative Luftfeuchtigkeit von mindestens 30 % erreicht, sodass die Änderung des Pyrrolsignals bei sich ändernder Feuchtigkeit durch Gleichung 3-6 beschrieben werden kann. Unterscheidet sich die Feuchtigkeit in der C3-Messung von der Feuchtigkeit in der C2-Messung kann deshalb anhand der Steigung ϱ aus dem OH-Test und des Unterschiedes im Verhältnis $m37/m19$ einer C2- und einer C3-Messung ein feuchtigkeitskorrigiertes C2 berechnet werden:^[102]

$$\text{C2(korr)} = \text{C2} + \varrho \cdot \left[\left(\frac{m37}{m19} \right)_{C3} - \left(\frac{m37}{m19} \right)_{C2} \right] \quad (\text{G3-7})$$

Die Steigung ϱ ist von den Eigenschaften des CRM-Systems (z.B. Verhältnis von Stickstofffluss zum Fluss der Nullluft bzw. Außenluft) und der PTR-MS-Messung (z.B. Transmission des Signals von Primärionen und vom 1. Wassercluster) abhängig. Neben dem OH-Test in Jülich im Jahr 2015 ($\varrho = -88,2$ bei $C1 = 63,2$ ppbv) ist in Abbildung 3-11 (c) ein durchgeführter OH-Test in Beijing im Jahr 2013 ($\varrho = -82,4$ bei $C1 = 60,2$ ppbv) gezeigt. Für die Messungen in Beijing liegen keine Daten der relativen Luftfeuchtigkeit vor, sodass die Skala der relativen Luftfeuchtigkeit sich ausschließlich auf die Jülich-Daten bezieht. In Beijing wurde nicht das in Kapitel 3.1.1 beschriebene und in Jülich genutzte CRM-System verwendet. Für OH-Reaktivitätsmessungen an der Peking University (PKU) wurde während der Promotionsstudie ein weiteres

* Sowohl das Signal der Primärionen H_3O^+ (m/z 19) als auch das Signal des 1. Wasserclusters $H_3O^+(H_2O)$ (m/z 37) war während der PTR-TOF-MS-Messung in Sättigung. Deshalb wurden die jeweiligen Ionen m/z 21 und m/z 39 mit jeweils einem Sauerstoffisotop ^{18}O verwendet. Durch die Kenntnis der natürlichen Häufigkeit der Isotope ^{16}O (99,759 %) und ^{18}O (0,204 %) können die Signale von m/z 21 und m/z 39 in die entsprechend zu erwartenden Signale m/z 19 und m/z 37 umgerechnet werden (siehe Kapitel 2.2).

CRM-System aufgebaut (siehe Kapitel 5.1.2). Außerdem wurde als Detektor für das CRM-System in Jülich das PTR-TOF-MS der Arbeitsgruppe von J. Williams und für das CRM-System in Beijing das PTR-Quad-MS (PKU) verwendet (siehe Kapitel 2.2). Die zwei Messreihen des OH-Tests zeigen bei den zwei ähnlich aufgebauten CRM-Systemen mit vergleichbaren Eigenschaften trotz der Verwendung unterschiedlicher PTR-MS einen vergleichbaren linearen Verlauf.

Die Notwendigkeit der Anwendung einer OH-Korrektur hängt überwiegend von der Erzeugung der Nullluft in C2 ab und kann grundsätzlich durch einen optimierten Versuchsaufbau weitestgehend vermieden werden. In dem modifizierten CRM-System (siehe Kapitel 3.1.1) der Arbeitsgruppe von J. Williams gibt es zwei Möglichkeiten die Nullluft zu generieren. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Katalysators (siehe Kapitel 3.2.2), in dem die in der Außenluft enthaltenen organischen Substanzen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert werden. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der Katalysator wenig Einfluss auf den Feuchtegehalt der Außenluft hat. Die andere Möglichkeit ist die Nutzung einer Mischung von trockener und befeuchteter synthetischer Luft. Die relative Luftfeuchtigkeit der Mischung wird durch ein Regelsystem (PID-R: Proportional-Integral-Differential-Regler) automatisch auf die relative Luftfeuchtigkeit der Außenluft reguliert. In dem CRM-System in Beijing konnte aufgrund der hohen Konzentrationen an NO_x in der Außenluft kein Katalysator verwendet werden (siehe Kapitel 3.2.2). Außerdem lagen die Materialien zum Aufbau eines Regelsystems für die befeuchtete synthetische Luft nicht vor. Deshalb wurde in Beijing eine Mischung aus trockener und befeuchteter synthetischer Luft verwendet, deren Anteile mit einem Nadelventil manuell reguliert werden konnten. In diesem Aufbau wurde versucht die Feuchtigkeit in der C2-Messung der Feuchtigkeit in der C3-Messung weitestgehend anzupassen. Dies konnte allerdings nur in gewissem Maße stattfinden, sodass, insbesondere nachts, eine Anwendung der OH-Korrektur auf die Messungen unabdingbar war.

3.3.3 Einfluss von Stickstoffmonoxid

Bereits in der ersten Veröffentlichung der CRM wurde auf die Interferenz von Stickstoffmonoxid (NO) in den OH-Reaktivitätsmessungen hingewiesen.^[83] Die Ursache dieser Interferenz liegt in der Produktion der Hydroxylradikale durch Photolyse von Wassermolekülen im Glasreaktor des CRM-Systems:



Auf diese Weise entstehende H-Atome reagieren im Reaktor umgehend mit Sauerstoff und einem Stoßpartner M zum Hydroperoxyradikal (HO₂):



In der Außenluft enthaltenes NO reagiert in einer C3-Messung mit im Reaktor vorhandenem HO₂ zu OH und Stickstoffdioxid (NO₂):



mit $k_{\text{HO}_2+\text{NO}} = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 298 K).^[150] Die Folge der Reaktion 3-6 ist eine größere OH-Konzentration in der C3-Messung als in der C2-Messung (ohne NO). Wie bereits bei der

feuchtigkeitsabhängigen OH-Produktion im vorangegangenen Kapitel 3.3.2 diskutiert wurde, geht man bei der Anwendung der CRM-Gleichung 2-7 allerdings von der gleichen OH-Konzentration in C2 und in C3 aus. Deshalb ist für die CRM-Messung mit signifikanten Außenluftkonzentrationen an NO eine Korrektur der C3-Stufe notwendig. Zur Bestimmung der NO-Korrekturfaktoren ist es erforderlich, einen NO-Test durchzuführen.

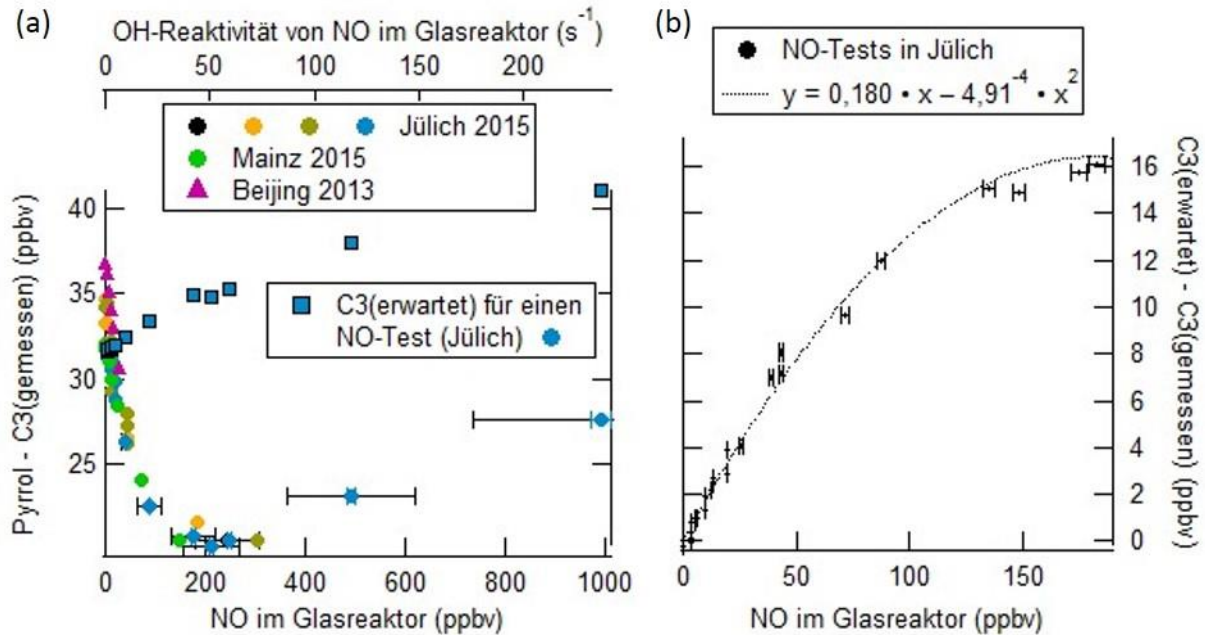


Abbildung 3-12: NO-Tests in Beijing (2013), Jülich (2015) und Mainz (2015). (a) Pyrrrolsignal (ppbv) der C3(Testgas)-Messung gegen die NO-Mischungsverhältnisse im Glasreaktor. Die Fehlerbalken sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausschließlich an einer Messreihe gezeigt. Die Fehlerbalken von Pyrrrol entsprechen der Standardabweichung bei der Mittelwertbildung der jeweiligen C3(Testgas)-Stufe. Die Fehlerbalken von NO (ppbv) beinhalten Unsicherheit des NO-Mischungsverhältnisses der Kalibrationsflasche (2 %) und Unsicherheit der Ratenkonstante der Reaktion von NO mit OH (26 %). (b) Differenz von erwarteter C3-Stufe und gemessener C3-Stufe gegen die NO-Mischungsverhältnisse im Glasreaktor für die in Jülich durchgeführten NO-Tests.

Für den NO-Test wurden während der C2-Messung eine konstante Menge einer OH-reaktiven Substanz und unterschiedliche NO-Konzentrationen in den Glasreaktor gegeben (C3(Testgas)). In Abbildung 3-12 (a) sind mehrere NO-Tests aus den Messungen in Beijing (2013), Jülich (2015) und Mainz (2015) dargestellt. Als Testgas wurde entweder Propan, Propen oder Kohlenstoffmonoxid verwendet. Die Stufe der C3(Testgas)-Messung bei Abwesenheit von NO lag in allen Tests zwischen 32 ppbv und 37 ppbv Pyrrrol. Die Abbildung 3-12 (a) zeigt, dass das Pyrrrolsignal (ppbv) mit zunehmendem Mischungsverhältnis von NO (ppbv) im Glasreaktor bis zu einem Grenzwert zunächst abnimmt. Der Grund für die Abnahme des Pyrrrolsignals bei zunehmendem NO-Mischungsverhältnis ist die Reaktion von Pyrrrol mit der steigenden Menge an produziertem OH im Glasreaktor (Reaktion 3-6). Oberhalb des Grenzwertes von 200 ppbv NO steigt das Pyrrrolsignal wieder an. Dies lässt sich dadurch erklären, dass im Glasreaktor alle zur Verfügung stehenden Hydroperoxyradikale (HO_2) durch die Reaktion mit NO in OH umgewandelt wurden. NO geht dann zunehmend eine Reaktion mit OH ein als Konkurrenz zur Reaktion von Pyrrrol mit OH und das Pyrrrolsignal nimmt zu ($k_{NO+OH} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 300 K).^[150]

Zur Erfassung einer NO-Korrektur muss die OH-Reaktivität des zugegebenen NO berücksichtigt werden. Beispielsweise entspricht ein Mischungsverhältnis von 10 ppbv NO im Glasreaktor bereits einer OH-Reaktivität von $1,43 \text{ s}^{-1}$ (1 bar, 300 K). In einer C3(Testgas)-Messung des NO-Tests befindet sich neben der konstanten OH-Reaktivität des Testgases (Propen, Propan oder Kohlenmonoxid) auch die OH-Reaktivität von NO:

$$R(\text{erwartet}) = R_0(\text{Testgas}) + R_0(\text{NO, berechnet}) \quad (\text{G3-8})$$

Die konstante OH-Reaktivität des Testgases $R_0(\text{Testgas})$ kann anhand der CRM-Gleichung 2-7 bei Abwesenheit von NO im Glasreaktor gemessen werden. Die OH-Reaktivität von NO im Glasreaktor ist das Produkt aus der Ratenkonstanten $k_{\text{NO+OH}}$ und der Molekülkonzentration von NO. Dieser Wert entspricht einer OH-Reaktivität von NO nach der Korrektur des Verdünnungsfaktors (VF) im Glasreaktor und des Korrekturfaktors (C_E) für die Bedingung pseudo-1. Ordnung (siehe Kapitel 3.5.1). Um die OH-Reaktivität von NO $R_0(\text{NO, berechnet})$ zu bestimmen, die man beim Anwenden der CRM-Gleichung direkt erhalten würde, muss deshalb das Produkt von $k_{\text{NO+OH}}$ und $[\text{NO}]$ noch durch VF und F_T geteilt werden:

$$R_0(\text{NO, berechnet}) = \frac{k_{\text{NO+OH}} \cdot [\text{NO}]}{VF \cdot C_E} \quad (\text{G3-9})$$

Die OH-Reaktivität des Testgases $R_0(\text{Testgas})$ und die OH-Reaktivität von NO $R_0(\text{NO, berechnet})$ ergeben zusammen eine theoretisch zu erwartende C3-Stufe, die allerdings aufgrund der Reaktion 3-6 nicht gemessen werden kann. Die C3(erwartet)-Stufe kann jedoch durch die Kenntnis von C_1 , C_2 und den entsprechenden OH-Reaktivitäten von NO und des Testgases durch Umstellung der CRM-Gleichung 2-7 berechnet werden:

$$C3(\text{erwartet}) = \left(\frac{R(\text{erwartet})}{k_{\text{Pyrrol+OH}}} + C2 \right) : \left(1 + \frac{R(\text{erwartet})}{C1 \cdot k_{\text{Pyrrol+OH}}} \right) \quad (\text{G3-10})$$

C3(erwartet) berücksichtigt, dass bei zunehmenden NO-Mischungsverhältnissen im Glasreaktor des NO-Tests das zu erwartende C3 durch die Zunahme der OH-Reaktivität von NO steigen sollte. Das C3(erwartet) ist für einen in Jülich durchgeführten NO-Test in Abbildung 3-12 (a) dargestellt. In Abbildung 3-12 (b) ist für die in Jülich durchgeführten NO-Tests die Differenz von C3(erwartet) und C3(gemessen) gegen das NO-Mischungsverhältnis im NO-Test aufgetragen. Der Verlauf der Datenpunkte lässt sich mit einer quadratischen Regression durch Null beschreiben. Daraus folgt das erwartete C3 bzw. das NO-korrigierte C3:

$$C3(\text{korr}) = C3(\text{gemessen}) + \mu_1 \cdot [\text{NO}] + \mu_2 \cdot [\text{NO}]^2 \quad (\text{G3-11})$$

Durch die simultane Messung von NO der Außenluft während einer OH-Reaktivitätsmessung und die in einem NO-Test bestimmten Parameter μ_1 und μ_2 können die C3-Messdaten anhand der Gleichung 3-11 korrigiert werden. Die OH-Reaktivitäts-Daten der Messkampagne in Beijing wurden ausschließlich oberhalb eines Grenzwertes von 4 ppbv NO der Außenluft korrigiert. Michoud et al. (2015) zeigten, dass die Parameter μ_1 und μ_2 der Gleichung 3-11 für große Änderungen des Pyrrol/OH-Verhältnis im Glasreaktor variieren.^[102] Eine NO-Korrektur wurde bei den durchgeführten Tests größer für kleiner

werdende Verhältnisse. Die Pyrrol/OH-Verhältnisse der NO-Tests in Beijing, Mainz und in Jülich waren auf die Verhältnisse in der entsprechenden Außenluft- bzw. Kammerluftmessungen abgestimmt und lagen zwischen 2,3 und 2,7. In diesem Bereich konnte keine signifikante Änderung der Parameter μ_1 und μ_2 festgestellt werden.

Zur Diskussion des Einflusses von NO auf die CRM-Messungen wurde bislang ausschließlich auf die Reaktion von NO mit den aus einer Folgereaktion der Photolyse von H₂O entstehenden Hydroperoxyradikalen (HO₂) eingegangen. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass HO₂ auch aus dem Oxidationsweg von Pyrrol oder Kohlenwasserstoffen der Außenluft durch OH bei Anwesenheit von NO entstehen kann (siehe Kapitel 1.3). Dieser Reaktionsweg ist von den als Zwischenprodukten entstehenden Alkylperoxyradikalen (RO₂) und Alkoxyradikalen (RO) der entsprechenden Kohlenwasserstoffe abhängig. Sowohl von Michoud et al. als auch von den während der Promotionsstudie durchgeführten Messungen konnte keine Abhängigkeit des verwendeten Testgases (Propen, Propan, Kohlenstoffmonoxid) im NO-Test festgestellt werden. Auch die Größe der hinzugegebenen OH-Reaktivität des Testgases im NO-Test hatte keinen Einfluss auf die Bestimmung der Parameter μ_1 und μ_2 in der NO-Korrektur. Die Ergebnisse der Messungen geben Hinweise darauf, dass die Bildung von HO₂ aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Glasreaktor des CRM-Systems neben der Bildung von HO₂ aus der H₂O-Photolyse vergleichsweise gering ist.

3.3.4 Einfluss von Stickstoffdioxid

Im Gegensatz zur Reaktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit dem Hydroperoxyradikal (HO₂) im Glasreaktor des CRM-Systems wird bei der Reaktion von Stickstoffdioxid (NO₂) mit HO₂ nicht das Hydroxylradikal (OH) gebildet:^[150]



Allerdings kann NO₂ im CRM-System photolytisch oder chemisch (heterogen) in NO umgewandelt werden.^[102] Auf diese Weise entstehendes NO hätte, wie bereits im vorangegangenen Kapitel 3.3.3 beschrieben, einen Einfluss auf die Menge an produziertem OH in der C3-Messung (Außenluft). In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Umwandlung von NO₂ in NO im CRM-System beschrieben.

Als Quelle von NO₂ wurde eine Kalibrationsgasflasche (14,57 ppmv NO₂ in N₂) verwendet. In einer Gasflasche kann eine signifikante NO₂-Menge über einen längeren Zeitraum (Monate bis Jahre) zerfallen, weshalb im Arbeitskreis von H. Fischer verschiedene Konzentrationsbestimmungen von NO₂ der Gasflasche mit einem photolytischen Umwandler (NO₂ in NO, Blue Light Converter, Droplet Measurement Technologies, USA) und modifizierten Chemilumineszenz-Detektor (CLD 790 SR, ECO Physics, Schweiz) durchgeführt wurden. Im Aufbau der Messungen wurde ein Fluss von NO₂ (in N₂) mit einem Fluss von synthetischer Luft verdünnt und nach ausreichender Mischung analysiert. Beide Flussraten wurden mit Hilfe von MFCs reguliert. Die Messungen von NO₂ zeigten bei gleicher Verdünnung unterschiedliche Mischungsverhältnisse für verschiedene Druckminderer an der Gasflasche, verschiedene MFCs für den NO₂-Fluss und verschiedene Flussraten von NO₂ durch den entsprechenden MFC. Diese Ergebnisse deuten auf eine heterogene oberflächenabhängige Umwandlung von NO₂ im Druckminderer und im MFC hin. Um

einen repräsentativen Vergleich mit den nachfolgend beschriebenen CRM-Messungen zu gewährleisten, wurde deshalb auch der Druckminderer und der MFC des CRM-Systems für die Gehaltsbestimmung von NO_2 verwendet. Mit einem NO_2 -Fluss zwischen 1,3 sccm und 5,6 sccm konnte ein Anteil von 35 % bis 48 % NO_2 der 14,57 ppmv NO_2 -Gasflasche nachgewiesen werden. Von dem umgewandelten NO_2 wurde als Produkt nur 2 % NO gemessen.

Um die Umwandlung von NO_2 in NO im CRM-System zu untersuchen, wurden im Anschluss einer C2-Messung unterschiedliche Konzentrationen an NO_2 in den Reaktor gegeben (C3(Testgas)-Messung). Die Zugabe von NO_2 verursacht eine Abnahme des

Pyrrolsignals, was durch die Umwandlung von NO_2 in NO und daraus folgender zusätzlicher Produktion an OH erklärt werden kann (siehe Kapitel 3.3.3). Durch die Kenntnis der zugegebenen Menge an NO_2 kann dessen OH -Reaktivität und ein entsprechendes C_3 berechnet werden ($k_{\text{NO}_2+\text{OH}} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 298 K).^[150] Für einen NO_2 -Test ist in Abbildung 3-13 die Differenz von $\text{C}_3(\text{erwartet})$ und $\text{C}_3(\text{gemessen})$ gegen das zu erwartende NO_2 -Mischungsverhältnis im Glasreaktor des CRM-System aufgetragen. Für das zu erwartende NO_2 -Mischungsverhältnis wurde der Anteil an in der Gasflasche zerfallenem NO_2 berücksichtigt. Um die Differenz von $\text{C}_3(\text{erwartet})$ und $\text{C}_3(\text{gemessen})$ erklären zu können, muss ein Anteil von $35 \pm 8 \%$ des im Glasreaktor des CRM-Systems zu erwartenden Mischungsverhältnisses von NO_2 in NO umgewandelt sein. Die Umwandlung von NO_2 in NO kann im NO_2 -Test auf den Oberflächen im Druckminderer der NO_2 -Gasflasche, im MFC für den NO_2 -Fluss, auf weiteren Oberflächen im CRM-System oder im Glasreaktor stattfinden. Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung von NO_2 und NO bei verschiedenen Druckminderern an der NO_2 -Gasflasche und verschiedenen MFCs für den NO_2 -Fluss ergaben allerdings nur geringe NO -Konzentrationen. Außer im Druckminderer und im MFC tritt NO_2 im CRM-System bis zum Glasreaktor ausschließlich mit PTFE-Oberflächen in Kontakt. Dies weist auf eine Umwandlung von NO_2 in NO im Glasreaktor hin. Möglicherweise tritt eine photolytische Spaltung von NO_2 durch die verwendete Lampenstrahlung auf (siehe Kapitel 3.3.1). Das entstehende NO kann mit dem im Glasreaktor vorhanden HO_2 zusätzliches OH bilden, weshalb das $\text{C}_3(\text{gemessen})$ bei der Zugabe von NO_2 sinkt.

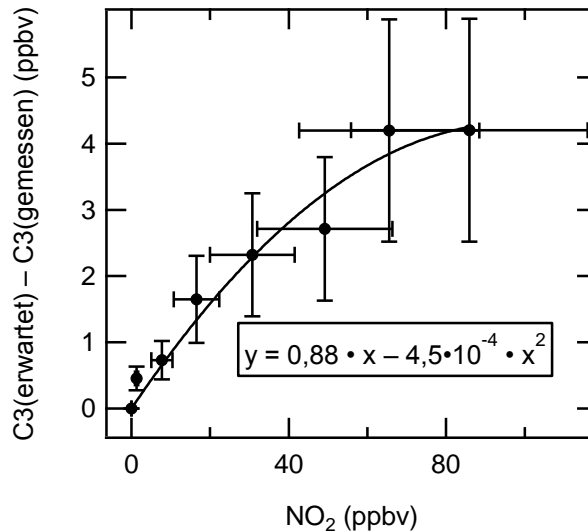


Abbildung 3-13: NO_2 -Test bei einem Pyrrol/ OH von 2,2. Fehlerbalken: Gesamtunsicherheiten der CRM- und NO_2 -Messung.

3.3.5 CRM-Messungen von Testgasen mit bekannten Konzentrationen

Bei der Herleitung der CRM-Gleichung 2-7 zur Bestimmung der OH -Reaktivität wurde einerseits angenommen, dass die Reaktionen von OH -reaktiven Verbindungen mit OH im Glasreaktor des CRM-Systems unter der Bedingung pseudo-1. Ordnung ablaufen ($[\text{Pyrrol}] \gg [\text{OH}]$). Andererseits wurde auch

darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit bei der OH-Reaktivitätsmessung für steigende Pyrrol/OH-Verhältnisse sinkt. Deshalb wurden für die Außenluftmessungen während der Promotionsstudie Pyrrol/OH-Verhältnisse von 1,7 bis 2,7 genutzt. In diesem Kapitel wird die empirisch bestimmte Auswirkung der nicht erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung analysiert. Dazu wurden in einer CRM-Messung unterschiedliche bekannte Konzentrationen verschiedener Testgase in den Glasreaktor gegeben und die theoretisch zu erwartenden Reaktivitäten mit den durch die CRM-Gleichung bestimmten Reaktivitäten verglichen. Die erwartete Reaktivität R_{TG} lässt sich aus der Multiplikation der Molekülkonzentration des Testgases im Glasreaktor $[TG_F]$ mit dem inversen Verdünnungsfaktor V_{F_T} (siehe Kapitel 3.6.3, Gleichung 3-49) und der Ratenkonstante $k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$ berechnen:

$$R_{TG} = R(\text{erwartet}) = [TG_F] \cdot \frac{1}{V_{F_T}} \cdot k_{\text{Testgas}+\text{OH}} \quad (\text{G3-12})$$

Trägt man die gemessene Reaktivität gegen die theoretisch zu erwartende Reaktivität auf, lässt sich ein linearer Zusammenhang ausdrücken als:

$$R(\text{gemessen}) = \frac{1}{c_T} \cdot R(\text{erwartet}) + b \quad (\text{G3-13})$$

Der Achsenabschnitt b kann vernachlässigt werden, wenn dieser im Bereich innerhalb zweimal der Standardabweichung von b bei der linearen Regression liegt. Es folgt dann der Korrekturfaktor c_T eines Reaktivitäts-Tests:

$$c_T = \frac{R(\text{erwartet})}{R(\text{gemessen})} \quad (\text{G3-14})$$

Im idealen Fall entspricht die erwartete Reaktivität der der gemessenen Reaktivität ($c_T = 1$). In Abbildung 3-14 (a) sind Beispiele der durchgeführten Reaktivitäts-Tests von verschiedenen Testgasen bei unterschiedlichen Pyrrol/OH-Verhältnissen dargestellt. Das Pyrrol/OH wurde variiert, indem im Aufbau des modifizierten CRM-Systems das Verhältnis zwischen befeuchteter und trockener synthetischer Luft geändert wurde (siehe Abbildung 3-1). Die Korrekturfaktoren c_T für das modifizierte CRM-System sind zusammen mit den literaturbekannten Korrekturfaktoren gegen die jeweils vorliegenden Pyrrol/OH-Verhältnisse in Abbildung 3-14 (b) aufgetragen.^[102, 140] Die Datenpunkte geben Hinweise darauf, dass der Korrekturfaktor vom Testgas bzw. der Ratenkonstante der Reaktion des Testgases mit OH und von dem Pyrrol/OH-Verhältnis abhängig ist. Testgase mit größeren Ratenkonstanten haben tendenziell einen größeren Korrekturfaktor als Testgase mit kleineren Ratenkonstanten. Außerdem zeigen die Datenpunkte größere Korrekturfaktoren für kleinere Pyrrol/OH. Zur Bestimmung der Reaktivität der Außenluft durch die CRM-Messung kann sich das Pyrrol/OH ändern, weshalb der empirische Korrekturfaktor mit einer linearen Regression der Datenpunkte in Abbildung 3-14 (b) dargestellt wird als:

$$C_E = a \cdot \frac{\text{Pyrrol}}{\text{OH}} + b \quad (\text{G3-15})$$

Grundsätzlich geht aus den Korrekturfaktoren der Reaktivitäts-Tests hervor, dass die gemessene Reaktivität bei kleineren Pyrrol/OH unterschätzt (Korrekturfaktor > 1) und bei größeren Pyrrol/OH

überschätzt (Korrekturfaktor < 1) wird. Aufgrund der nicht erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung bei kleinen Pyrrol/OH ist zu erwarten, dass sich der Korrekturfaktor für größer werdende Pyrrol/OH einem Wert von eins nähert. Interessanterweise ist dies nicht der Fall, denn der Korrekturfaktor fällt für größere Pyrrol/OH tendenziell auf kleinere Wert unterhalb von eins ab. Die Ursache dafür könnten unbekannte Reaktionsabläufe im Glasreaktor des CRM-Systems sein. Der Korrekturfaktor von eins wird nach den Angaben von Zannoni et al. (2015) für das CRM-LSCE bei einem Pyrrol/OH von 1,86 und für das CRM-MD bei einem Pyrrol/OH von 1,56 erreicht.^[140]

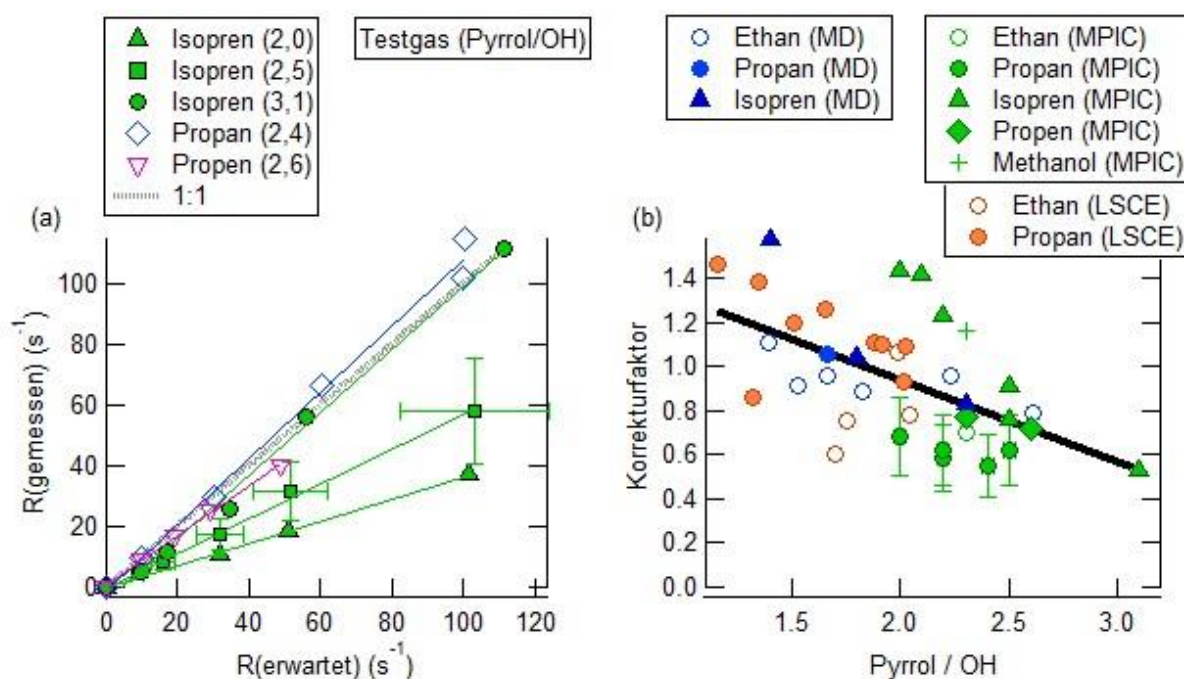


Abbildung 3-14: OH-Reaktivitäts-Tests bei unterschiedlichen Pyrrol/OH-Verhältnissen. (a) Auftragung der gemessenen OH-Reaktivität gegen die zu erwartende Reaktivität in 5 verschiedenen Reaktivitäts-Tests mit drei verschiedenen Testgasen (Isopren, Propan und Propen). (b) Empirisch bestimmte Korrekturfaktoren für die gemessenen OH-Reaktivitäten von unterschiedlichen Testgasen bei verschiedenen Pyrrol/OH-Verhältnissen. Neben den Ergebnissen des modifizierten CRM-Systems (MPIC) sind die Ergebnisse der Arbeitsgruppen aus Mines Douais (MD) und Lille (LSCE) gezeigt.^[102, 140]

3.3.6 Numerische Simulationen der Reaktionen im Glasreaktor mittels Facsimile

Welche Auswirkungen die nicht-erfüllte Bedingung pseudo-1. Ordnung für die Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems hat, wird in diesem Kapitel anhand von numerischen Simulationen diskutiert.

Konzept der numerischen Simulation mittels Facsimile

Um die Auswirkung der nicht erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung zu quantifizieren, wird im Folgenden die OH-Reaktivität aus einer simulierten CRM-Messung mit der erwarteten OH-Reaktivität verglichen. Die CRM-Messung kann anhand einer numerischen Simulation der zwei Reaktionen von Pyrrol mit OH und eines Testgases mit OH durch Facsimile dargestellt werden:^[153]

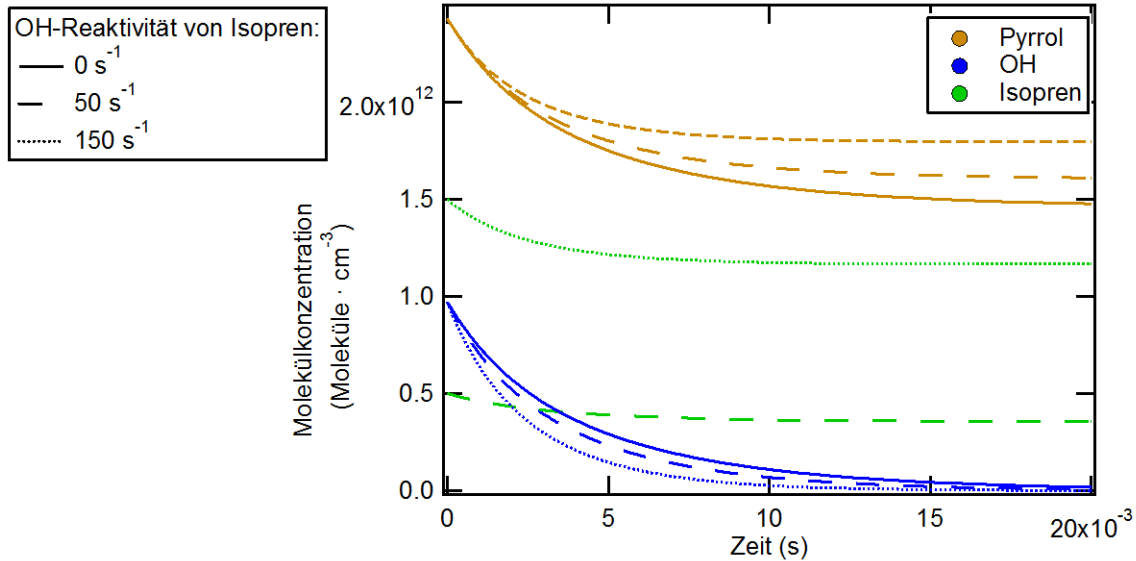


Abbildung 3-15: Zeitlicher Verlauf der Molekülkonzentrationen von Pyrrol, Isopren und OH in einer Facsimile-Simulation für drei verschiedene Anfangskonzentrationen von Isopren.

Die Produkte, die bei den Reaktionen 3-8 und 3-9 entstehen, werden nicht berücksichtigt. Für eine Simulation wird die Ausgangskonzentration von Pyrrol, die des Testgases und die von OH benötigt. Außerdem ist die Kenntnis der Ratenkonstanten $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ und $k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$ erforderlich. Facsimile löst dann die Differentialgleichung der Kinetik von den zwei Reaktionen 3-8 und 3-9 und beschreibt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von Pyrrol, die des Testgases und die von OH. Als Beispiel einer Simulation mittels Facsimile ist der zeitliche Verlauf der Molekülkonzentrationen von Pyrrol ($C_1 = 100$ ppbv), Isopren und OH (C_1 - $C_2 = 40$ ppbv) von drei Simulationen für drei verschiedene Konzentrationen von Isopren ist in Abbildung 3-15 dargestellt. Die Simulationen zeigen einen nahezu vollständigen Reaktionsablauf innerhalb von 20 ms. Die experimentelle CRM-Messung findet im Gegensatz zur Simulation nicht in einem statischen System, sondern in einem dynamischen Flusssystem mit kontinuierlicher OH-Produktion statt. Deshalb kann in der experimentellen CRM-Messung ausschließlich die Pyrrolkonzentration bei vollständigem Reaktionsablauf nach 20 ms beobachtet werden. Diese Pyrrolkonzentration entspricht bei Anwesenheit von Isopren der C3(Isopren)-Stufe und bei Abwesenheit von Isopren der C2-Stufe. Setzt man die Pyrrolkonzentrationen der C3(Isopren)-, der C2- und der C1-Stufe in die CRM-Gleichung ein, erhält man die Reaktivität von Isopren in einer simulierten CRM-Messung:

$$R(\text{simuliert}) = \frac{(C_3(\text{simuliert, Isopren}) - C_2(\text{simuliert}))}{(C_1 - C_3(\text{simuliert, Isopren}))} \cdot C_1 \cdot k_{\text{Isopren}+\text{OH}} \quad (\text{G3-16})$$

$R(\text{simuliert})$ kann mit der erwarteten Reaktivität von Isopren verglichen werden:

$$R(\text{Isopren}) = [\text{Isopren}] \cdot k_{\text{Isopren}+\text{OH}} \quad (\text{G3-17})$$

Der Unterschied zwischen der Reaktivität aus der Simulation und der erwarteten Reaktivität kommt durch die nicht erfüllte Bedingung pseudo-1. Ordnung zustande. Der Vergleich zwischen der Reaktivität aus der Simulation und der erwarteten Reaktivität wurde für insgesamt 13 verschiedene Konzentrationen von Isopren im Bereich von 0 s^{-1} bis 150 s^{-1} durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulationen mit 13 verschiedenen Konzentrationen von Isopren bzw. eines Testgases werden nachfolgend als eine Simulationsreihe bezeichnet.

Simulationsreihen mit verschiedenen Bedingungen in der CRM-Messung (Pyrrol/OH, $k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$, C1)

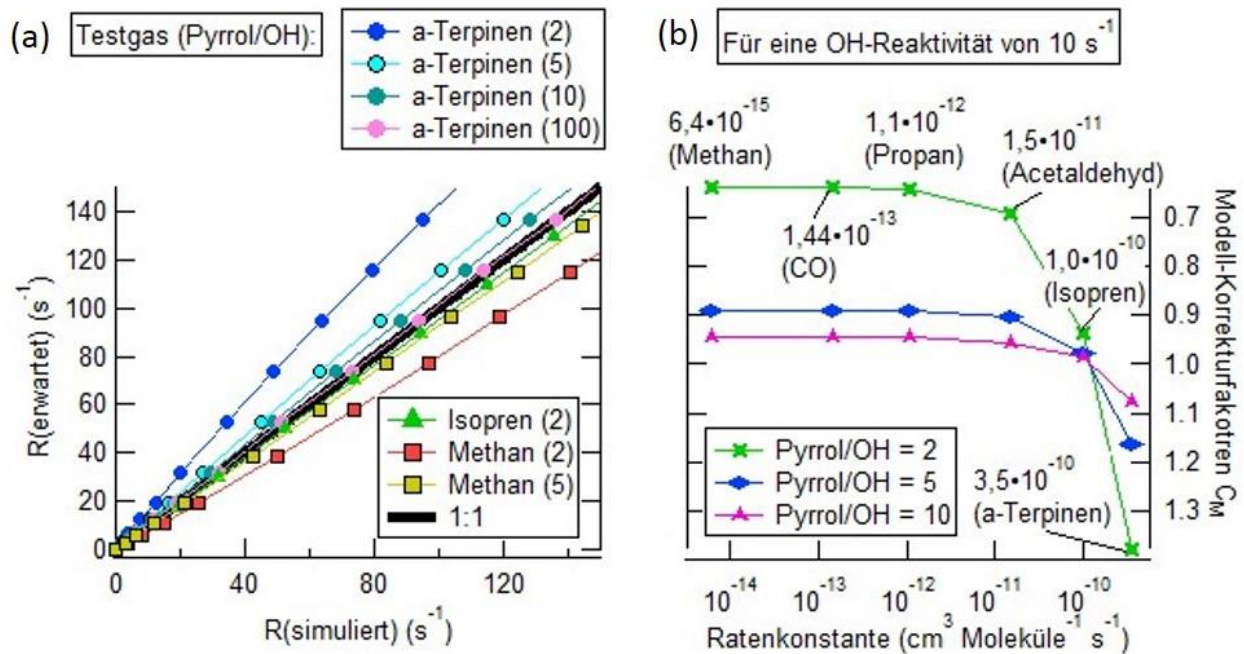


Abbildung 3-16: Ergebnisse der numerischen Simulationen von unterschiedlichen Reaktivitäts-Testgasen im Glasreaktor des CRM-Systems. (a) $R(\text{erwartet})$ für verschiedene Testgase gegen $R(\text{simuliert})$ bei verschiedenen Pyrrol/OH-Verhältnissen (2, 5, 10 und 100 bei $C_1 = 100 \text{ ppbv}$). (b) Modell-Korrekturfaktoren C_M für eine OH-Reaktivität von 10 s^{-1} verschiedener Testgase bei unterschiedlichen Pyrrol/OH-Verhältnissen (2, 5 und 10).

Um die Auswirkungen zwischen verschiedenen Parametern in der CRM-Gleichung auf den Unterschied zwischen der Reaktivität aus einer simulierten CRM-Messung $R(\text{simuliert})$ und der erwarteten Reaktivität $R(\text{erwartet})$ zu bestimmen, wurden Simulationsreihen mit verschiedenen Pyrrol/OH und $k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$ durchgeführt. In Abbildung 3-16 (a) ist $R(\text{simuliert})$ gegen $R(\text{erwartet})$ der verschiedenen Simulationsreihen gegeneinander aufgetragen. Daraus geht wie erwartet hervor, dass der Unterschied zwischen $R(\text{simuliert})$ und $R(\text{erwartet})$ kleiner für größer werdende Pyrrol/OH wird. Außerdem ist der Unterschied kleiner, je weniger die Ratenkonstante der Reaktion des Testgases mit OH ($k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$) von der Ratenkonstanten der Reaktion von Pyrrol mit OH ($k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$) abweicht. Für $k_{\text{Testgas}+\text{OH}} < k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ wird die durch CRM bestimmte Reaktivität überschätzt. Für $k_{\text{Testgas}+\text{OH}} > k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ wird die Reaktivität unterschätzt. In den empirischen Reaktivitäts-Tests wurden ausschließlich Testgase verwendet, deren Ratenkonstanten

$k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$ kleiner als $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}}$ sind. Das Ergebnis der numerischen Simulationen entspricht also ausschließlich bei kleineren Pyrrol/OH ($< 1,7$) dem Ergebnis der gemessenen Reaktivitäts-Tests. Für größeren Pyrrol/OH ($> 1,7$) weicht das Ergebnis der Simulationen vom Ergebnis der gemessenen Reaktivitäts-Tests ab. Die Simulationsreihen können mit einer quadratischen Regression genähert werden:

$$R(\text{erwartet}) = \Omega_1 + \Omega_2 \cdot R(\text{simuliert}) + \Omega_3 \cdot R(\text{simuliert})^2 \quad (\text{G3-18})$$

Ein Korrekturfaktor für die Reaktivität aus der modellierten CRM-Messung ergibt sich als:

$$C_M = \frac{R(\text{erwartet})}{R(\text{simuliert})} \quad (\text{G3-19})$$

Trägt man die Modell-Korrekturfaktoren C_M für eine Reaktivität von 10 s^{-1} gegen die Ratenkonstante der Reaktion des Testgases mit OH auf, folgt die Darstellung in Abbildung 3-16 (b). Die Abhängigkeit des Korrekturfaktors von der Ratenkonstante $k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$ erschwert eine Anwendung der Ergebnisse aus den Simulationen auf die experimentelle Messung der Reaktivität der Außenluft. Im nächsten Abschnitt wird diesbezüglich eine Näherung für die Korrektur einer experimentell gemessenen Reaktivität diskutiert.

Modell-Korrektur für Feldmesskampagnen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Modell-Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Bedingung pseudo-1. Ordnung für verschiedene Testgase im Glasreaktor des CRM-Systems diskutiert. Es wurde gezeigt, dass die Korrektur von der Ratenkonstante des Testgases abhängt. In einer Außenluftmessung tragen hingegen eine Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen Ratenkonstanten zur gemessenen Reaktivität bei. Um dennoch einen möglichst repräsentativen Korrekturfaktor zu bestimmen, wurde für $k_{\text{Testgas}+\text{OH}}$ eine sogenannte gesamtgewichtete Ratenkonstante $k_{\text{W}+\text{OH}}$ verwendet. Eine schematische Darstellung der Bestimmung der gesamtgewichteten Ratenkonstante für eine Feldmesskampagne ist in Abbildung 3-17 dargestellt. In den während der Promotionsstudie durchgeführten Feldmesskampagnen wurden neben der OH-Reaktivitätsmessung die Mischungsverhältnisse einer Vielzahl von OH-reaktiven Verbindungen bestimmt. Die Mischungsverhältnisse des Datensatzes einer OH-reaktiven Verbindung wurden durch die Kenntnis von Temperatur und Druck der Außenluft in die entsprechenden Molekülkonzentrationen umgerechnet (Schritt 1 a). Im Anschluss wurden Molekülkonzentrationen mit der Ratenkonstanten ($k_{\text{OH-reaktive Verbindung} + \text{OH}}$) multipliziert (Schritt 1 b). Auf diese Weise berechnete Reaktivitäten der OH-reaktiven Verbindung wurden über den gesamten Messzeitraum der Kampagne gemittelt (Schritt 2). Die Auswertungsschritte 1 und 2 wurden für alle gemessenen OH-reaktiven Verbindungen durchgeführt. Alle daraus erhaltenen Mittelwerte der Reaktivitäten von jeder gemessenen OH-reaktiven Verbindung wurden summiert (Schritt 3, $R(\text{total})$). Multipliziert man den Reaktivitäts-Mittelwert einer einzelnen OH-reaktiven Verbindung mit der entsprechenden Ratenkonstante und teilt diese durch die summierte Reaktivität $R(\text{gesamt})$, folgt die gewichtete Ratenkonstante einer einzelnen OH-reaktiven Verbindung (Schritt 4). Abschließend wurden die gewichteten Ratenkonstanten von allen OH-reaktiven Verbindungen summiert, woraus die gesamtgewichtete Ratenkonstante $k_{\text{W}+\text{OH}}$ resultiert (Schritt 5).

3.3 Bestimmung von Korrekturfaktoren

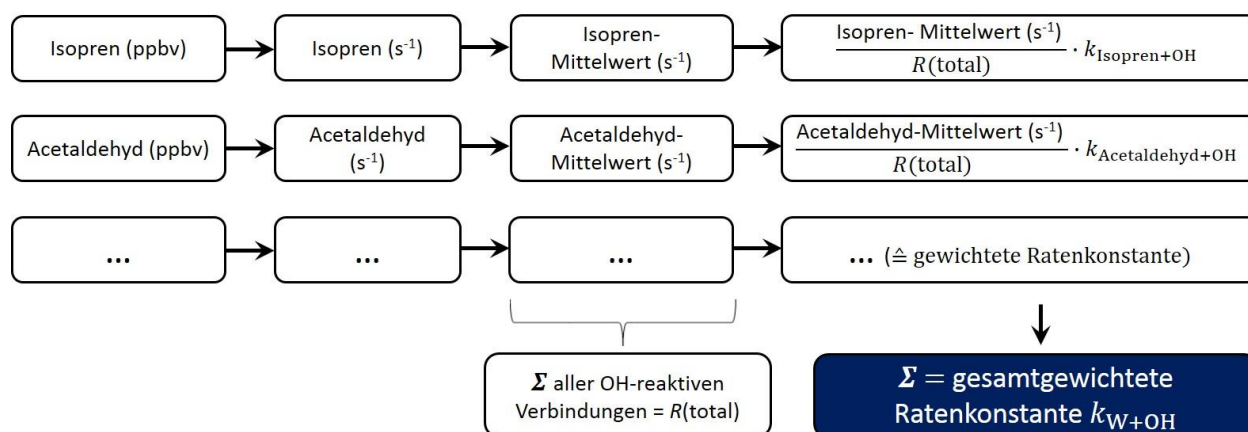


Abbildung 3-17: Schematische Darstellung der Bestimmung einer gesamtgewichteten Ratenkonstanten k_{W+OH} für eine Feldmesskampagne.

Die gesamtgewichtete Ratenkonstante k_{W+OH} , die Pyrrolkonzentration (C1) und die OH-Konzentration (C1-C2) der CRM-Messungen während der Feldmesskampagne wurden als Parameter zur Erstellung einer Simulationsreihe genutzt. Daraus folgt, wie bereits beschrieben, die Gleichung zur Korrektur der gemessenen Reaktivitäten:

$$R(\text{final}) = \Omega_1 + \Omega_2 \cdot R(\text{gemessen}) + \Omega_3 \cdot R(\text{gemessen})^2 \quad (\text{G3-20})$$

Weil sich während der CRM-Messungen in einer Feldmesskampagne die Pyrrolkonzentration in C1 und die Menge an produzierten OH änderten, wurden mehrere Simulationsreihen durchgeführt. Alle Parameter Ω_1 , Ω_2 und Ω_3 sind zusammen mit der gesamtgewichteten Ratenkonstanten k_{W+OH} für die drei durchgeführten Feldmesskampagnen (siehe Kapitel 5) in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tabelle 3-3: Parameter der Modell-Korrektur für die Messungen in HOPE, Beijing und CYPHEX.

Feldmesskampagne	k_{W+OH} ($\text{cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ω_1	Ω_2	Ω_3
HOPE	$3,375 \cdot 10^{-11}$	-5,0 $\cdot 10^{-2}$ bis -7,1 $\cdot 10^{-3}$	0,79 bis 0,86	4,1 $\cdot 10^{-4}$ bis 8,4 $\cdot 10^{-4}$
Beijing	$2,433 \cdot 10^{-11}$	-0,17 bis -4,5 $\cdot 10^{-3}$	0,78 bis 0,88	5,7 $\cdot 10^{-4}$ bis 1,1 $\cdot 10^{-3}$
CYPHEX	$2,439 \cdot 10^{-11}$	-4,3 $\cdot 10^{-2}$ bis -1,7 $\cdot 10^{-2}$	0,76 bis 0,93	3,1 $\cdot 10^{-4}$ bis 1,2 $\cdot 10^{-3}$

Die Anwendung von numerischen Simulationen für die Korrektur der durch CRM gemessenen Außenluft-Reaktivität aufgrund der nicht erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung bei den Reaktionen mit OH ist aus mehreren Studien bekannt.^[73, 74, 83, 88, 95] An dieser Stelle wird jedoch darauf hingewiesen, dass die Korrektur große Unsicherheiten in zweierlei Hinsicht hat. Zum einen basiert die Korrektur auf ausschließlich zwei Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems, der Reaktion von Pyrrol mit OH und der gesamten Menge der OH-reaktiven Substanzen in der Außenluft mit OH. Die empirischen Testmessungen, die in Kapitel 3.3.5 beschrieben wurden, geben allerdings Hinweise darauf, dass die Reaktionsabläufe im Glasreaktor äußerst komplex sind und nicht repräsentativ durch die Simulationen wiedergegeben werden können. Ein Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsabläufe wird in Kapitel 3.8

durchgeführt. Sind nicht alle Reaktionen im Glasreaktor bekannt und werden in der Simulation berücksichtigt, ist auch die Modell-Korrektur nur ansatzweise geeignet. Zum anderen beruht die Modell-Korrektur auf der möglichst repräsentativ genäherten gesamtgewichteten Ratenkonstanten k_{W+OH} , die allerdings nicht den unbekanntem Anteil der gemessenen gesamten OH-Reaktivität berücksichtigt. Außerdem wird k_{W+OH} für die jeweilige gesamte Feldmesskampagne verwendet. Zeitliche Änderungen in k_{W+OH} durch Änderungen der Anteile einzelner OH-reaktiver Verbindungen zur gesamten Reaktivität bleiben somit unberücksichtigt. Aufgrund der Messergebnisse der Reaktivitäts-Tests (siehe Kapitel 3.3.5), Vergleichsmessungen in Jülich (siehe Kapitel 3.7) und den Diskussionen zu den Reaktionsmechanismen im Glasreaktor des CRM-Systems (siehe Kapitel 3.8) wird für zukünftige CRM-Messungen die Anwendung einer empirischen Korrektur anstelle der Modell-Korrektur empfohlen.

3.4 Tests zum Reaktionsverhalten von OH mit weiteren CRM-Reagenzien

In der CRM kann anstelle des Pyrrols ein alternatives CRM-Reagenz verwendet werden. Zur Verbesserung der Nachweisgrenze bei der Bestimmung der OH-Reaktivität wurde in der Messkampagne CYPHEX (2014) die Anwendung von Acetaldehyd anstelle von Pyrrol untersucht (siehe Kapitel 5.1.3). Im Labor wurden während der Promotionsstudie Tests zu weiteren CRM-Reagenzien durchgeführt. Es zeigte sich, dass die mit dem CRM-Reagenz reagierende OH-Menge (C1-C2) unter ansonsten gleichen Bedingungen im CRM-System (relative Luftfeuchtigkeit, Druck, Temperatur, Fluss im Glasreaktor) vom entsprechend genutzten Molekül und der Konzentration des Moleküls (C1) abhängt. In Abbildung 3-18 sind die gemessenen Differenzen zwischen C1 und C2 bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in C1 für die CRM-Reagenzien Pyrrol, Toluol und Methanol dargestellt. Die Messwerte zeigen eine abnehmende Differenz von C1 und C2 mit abnehmendem Mischungsverhältnis in C1. Dieses Ergebnis ist zunächst unerwartet, da auch bei der Herleitung der CRM-Gleichung angenommen wird, dass das im Glasreaktor vorhandene OH während der C2-Messung ausschließlich und vollständig mit dem CRM-Reagenz reagiert (siehe Kapitel 2.1). Des Weiteren nehmen bei gleicher Konzentration des CRM-Reagenz die Differenzen (C1-C2) von Pyrrol über Toluol zu Methanol ab. Sinkt die Differenz zwischen C1 und C2, nimmt die Empfindlichkeit bei der OH-Reaktivitätsmessung ab (siehe Kapitel 2.1, Abbildung 2-2). Ein wichtiger Hinweis zur Aufklärung dieses Trends sind die abnehmenden Ratenkonstanten der Reaktion des CRM-Reagenz mit OH: $k_{\text{Pyrrol}+OH} = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Toluol}+OH} = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{Methanol}+OH} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die abnehmende Menge an mit OH reagierendem CRM-Reagenz (C1-C2) im Glasreaktor des CRM-Systems mit abnehmender Konzentration des CRM-Reagenz (C1) und mit abnehmender Ratenkonstante des CRM-Reagenz ($k_{\text{CRM-Reagenz}+OH}$) deutet entweder auf eine unvollständige Mischung des CRM-Reagenz mit OH oder auf einen weiteren bislang unberücksichtigten Reaktionspartner (Substanz

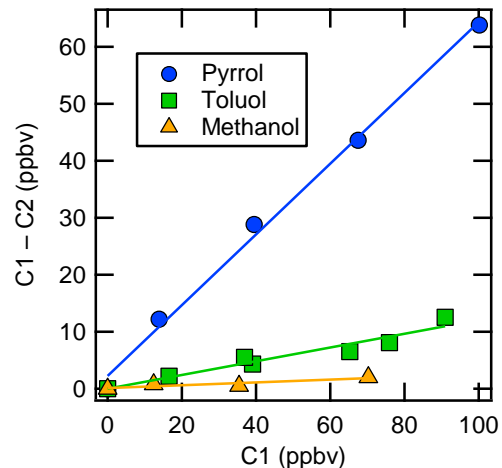


Abbildung 3-18: Differenz von C1 und C2 bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen verschiedener CRM-Reagenzien.

oder Wand) von OH im Glasreaktor hin. Ein zur Herleitung der CRM-Gleichung (siehe Kapitel 2.1) unberücksichtigter Reaktionspartner von OH im Glasreaktor ist das aufgrund der H₂O-Photolyse (Reaktionen 3-4 und 3-5) entstehende Hydroperoxyradikal HO₂ ($k_{\text{HO}_2+\text{OH}} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Reaktion von HO₂ mit OH kann theoretisch die in Abbildung 3-18 dargestellten Ergebnisse erklären: Liegt im Glasreaktor ein CRM-Reagenz (z.B. Pyrrol) mit einer relativ hohen Ratenkonstante im Bereich von $k_{\text{HO}_2+\text{OH}}$ vor, reagiert das vorhandene OH mit HO₂ und mit dem CRM-Reagenz. Verwendet man ein CRM-Reagenz (z.B. Methanol) mit einer vergleichsweise niedrigen Ratenkonstante, reagiert der größte Teil des OH mit HO₂ und nur ein kleiner Teil mit dem CRM-Reagenz. Wird das C1, also die Konzentration des CRM-Reagenz im Glasreaktor, zunehmend reduziert, reagiert die Gesamtmenge weniger mit dem CRM-Reagenz und zunehmend mit HO₂. Weitere im Glasreaktor des CRM-Systems mögliche Reaktionsabläufe werden in Kapitel 3.8 diskutiert.

3.5 Datenauswertung der OH-Reaktivitätsmessungen

Die Datenauswertung der CRM-Messung beinhaltet die quantitative Bestimmung von Pyrrol (siehe Kapitel 3.1.3), die Analyse der C-Stufen mit Berechnung der OH-Reaktivität anhand der CRM-Gleichung 2-7 und die Anwendung von Korrekturfaktoren (siehe Kapitel 3.3). In Kapitel 3.5.1 wird eine systematische Abfolge der Datenauswertungsschritte der modifizierten CRM-Messung zur Bestimmung der OH-Reaktivität veranschaulicht. Aus den während der Promotionsstudie durchgeführten Modifikationen am CRM-System ergeben sich Unterschiede in der Datenauswertung zu der ursprünglichen CRM-Messung, die in Kapitel 3.5.2 diskutiert werden. Diese Änderungen beziehen sich hauptsächlich auf die feuchteabhängige Detektion von Pyrrol, den Einsatz eines OH-Scavengers (Propan) für die C1-Messung und den Korrekturfaktor für die OH-Reaktivität aus der CRM-Gleichung (Simulation vs. Empirie). Anhand der Datenauswertungsschritte kann die Beurteilung der Messunsicherheit der OH-Reaktivität in Kapitel 3.6 erfolgen.

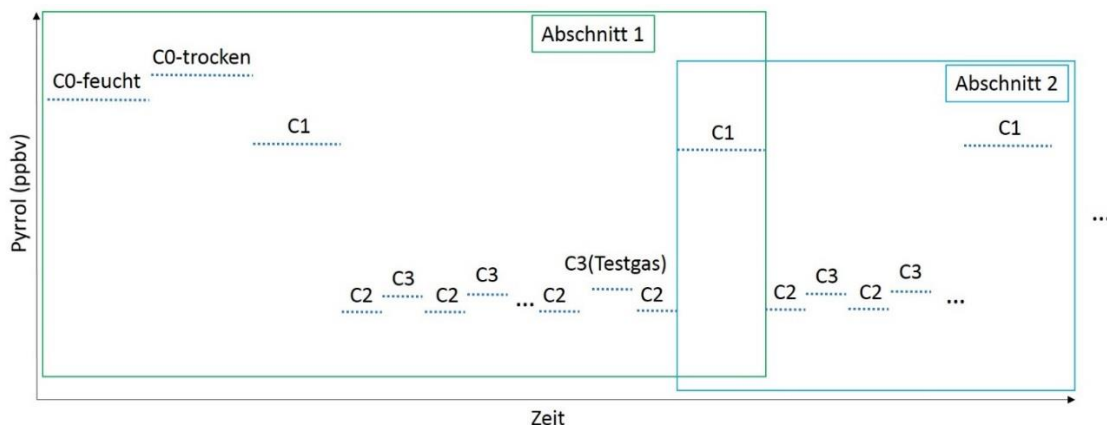


Abbildung 3-19: Schematische Darstellung der CRM-Messung während einer Messkampagne.

Während einer mehrwöchigen Messkampagne (siehe Kapitel 5) wurden C1-Messungen im Abstand von ein bis drei Tagen durchgeführt. Zwischen den C1-Messungen erfolgten im Wechsel die C2- und C3-Messungen. Die Dauer einer C2- (6 bis 14 Minuten) und C3-Messung (10 bis 30 Minuten) wurde abhängig

davon eingestellt, wie schnell und wie stark sich die Luftfeuchtigkeit in der Außenluftmessung änderte (siehe Kapitel 3.3.2). Die CO-Messungen (CO-trocken und CO-feucht) zur Bestimmung der Photolyse von Pyrrol und Empfindlichkeit der Feuchtigkeit bei der Detektion von Pyrrol fand alle 6 bis 8 Tage statt. In einem Abstand von ein bis drei Tagen wurde die Reaktivität eines Testgases im CRM-System gemessen (siehe Kapitel 3.3.5). Um die in den nachfolgenden zwei Kapiteln beschriebene Datenauswertung anwenden zu können, wurde zunächst der gesamte Datensatz der Messkampagne in Abschnitte mit ein- bis zwei C1-Messungen aufgeteilt (siehe Abbildung 3-19). In jedem dieser Abschnitte wurden die Datenauswertungsschritte aus dem Kapitel 3.5.1 bzw. 3.5.2 durchgeführt.

Tabelle 3-4: Zur Datenauswertung einer CRM-Messung benötigte Parameter.

Bezeichnung	Messinstrument	Erklärung	Auswertungsschritt in Abbildung 3-20
m/z 21	PTR-MS	Primärion $H_3^{18}O^+$	1
m/z 37 bzw. m/z 39	PTR-MS	1. Wassercluster $H_3O^+(H_2O)$ bzw. $H_3^{18}O^+(H_2O)$	1
m/z 68	PTR-MS	(Pyrrol) H^+	1
p (Drift)	Pfeiffer – CMR 263	Druck der Driftröhre des PTR-MS	1
T (Drift)	NTC-Thermistor	Temperatur der Driftröhre des PTR-MS	1
p (Reakt)	Amsys – AMS 4711-1200-B	Druck im Glasreaktor des CRM-System	8
T (Reakt)	NTC-Thermistor	Temperatur des Glasreaktors	8
Trigger	V25	Der Trigger zeichnet die Schaltung zwischen den verschiedenen C-Stufen im CRM-System auf (C0, C1, C2 oder C3)	2, 4

Die für die Datenauswertung notwendigen Messparameter sind in Tabelle 3-4 aufgeführt. Zur Überprüfung weiterer Eigenschaften der PTR-MS-Messungen bzw. des CRM-Systems werden zusätzlich die Masse/Ladungsverhältnisse (m/z) 24, 32, 33 und 59 aufgezeichnet. Bei dem m/z 24 werden keine atmosphärischen Substanzen in signifikanten Konzentrationen gemessen, weshalb dieses Signal zur Überprüfung der Lage und Größe des Hintergrundrauschens der PTR-MS-Messung herangezogen werden kann. Das m/z 32 lässt sich dem O_2^+ -Ion zuordnen, welches zur Ionisierung von Pyrrol in der Driftröhre beitragen kann. Um diesen Effekt vernachlässigen zu können, wurde durch instrumentelle Stellgrößen das Verhältnis von m/z 32 zum m/z 19 kleiner als 5 % eingestellt (siehe Kapitel 2.2). Um die Funktionalität der Modulation zwischen der C2-Messung (Nullluft) und der C3-Messung (Außenluft) überprüfen zu können, kann das (Methanol) H^+ -Signal (m/z 33) und das (Aceton) H^+ -Signal (m/z 59) herangezogen werden. Methanol und Aceton liegen in atmosphärischen Messungen meist in signifikanten Konzentrationen vor, in der Nullluft dagegen fällt das Signal des m/z 33 und m/z 59 auf ein Hintergrundniveau ab. Des Weiteren können Lecks im CRM-System durch Methanol oder Aceton

nachgewiesen werden, welche man zuvor mittels einer Spritze dem Headspace über der entsprechenden Flüssigkeit entnommen hat.

3.5.1 Datenauswertung der modifizierten CRM-Messungen

In Abbildung 3-20 ist die schematische Darstellung der Datenauswertungsschritte der modifizierten CRM-Messung zur Bestimmung der OH-Reaktivität veranschaulicht. Im grün markierten Bereich sind die Auswertungsschritte dargestellt, die sich auf die PTR-MS-Messung beziehen. Der blau markierte Bereich zeigt die Aufteilung der PTR-MS-Daten in die einzelnen C-Stufen der CRM-Messung einschließlich nachfolgender Korrekturen. Im rot markierten Bereich sind die Berechnung der Reaktivität und abschließende Korrekturen gezeigt. Im Folgenden werden die einzelnen Auswertungsschritte diskutiert:

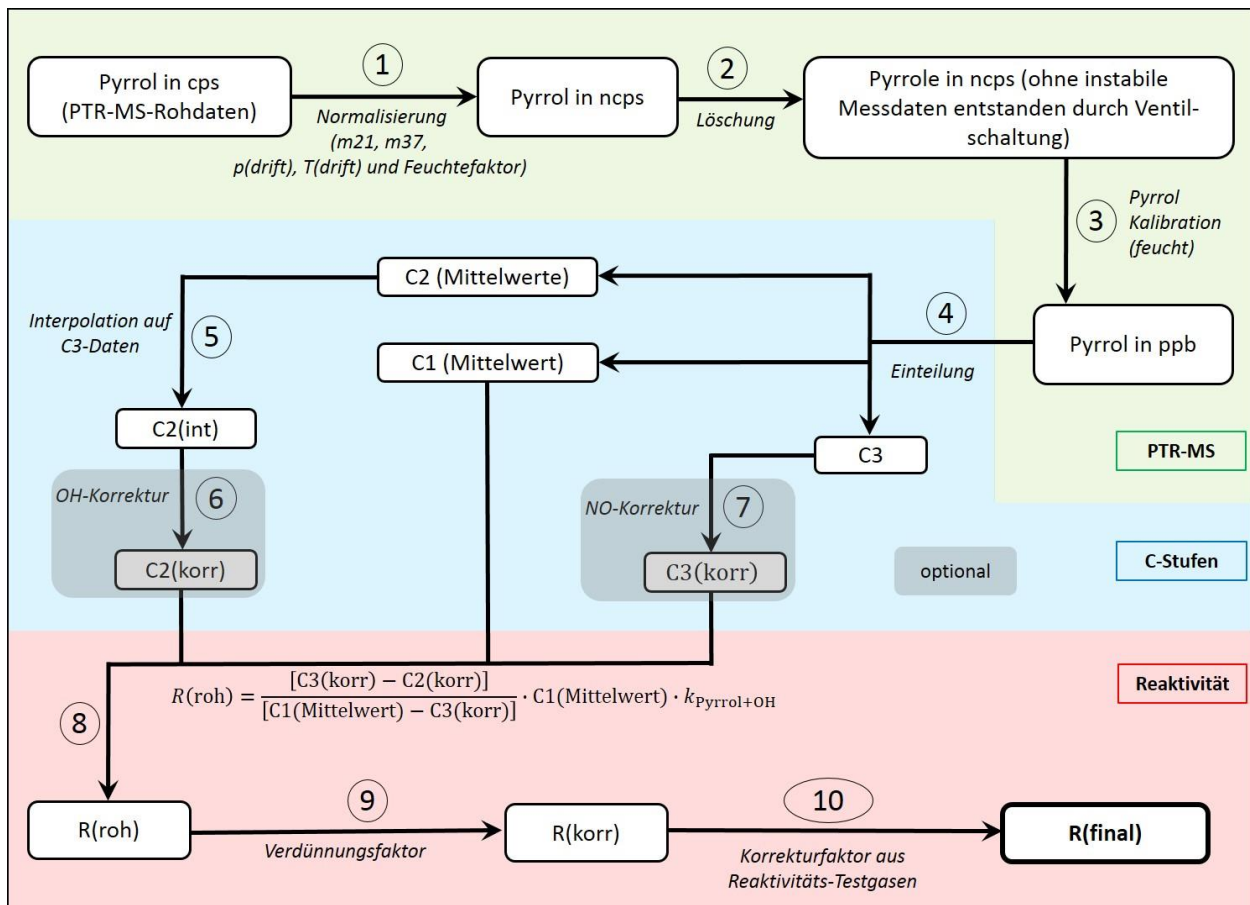


Abbildung 3-20: Schematische Darstellung der Datenauswertung der modifizierten CRM-Messung zur Bestimmung der OH-Reaktivität.

1) Normalisierung der Rohdaten (siehe Kapitel 3.1.3)

Die Rohdaten von Pyrrrol (cps) werden im ersten Auswertungsschritt in ein normalisiertes Signal (ncps) umgerechnet, das unabhängig von den Änderungen des Primärionensignals ($m/z 21$), des Signals des 1. Wasserclusters ($m/z 37$), des Drucks (p_{Drift}), der Temperatur (T_{Drift}) und der Feuchtigkeit in der Driftröhre ist (X_f):

$$\text{Pyrrol(ncps)} = \frac{\text{Pyrrol(cps)} \cdot 10^6}{m/z 21(\text{cps}) \cdot 500 + X_F \cdot m/z 37(\text{cps})} \cdot \frac{p_{\text{drift}}}{2 \text{ mbar}} \cdot \frac{298,15 \text{ K}}{T_{\text{drift}}} \quad (\text{G3-2})$$

Konventionell erfolgt eine Normalisierung auf 2 mbar, 298,15 K und eine Million Counts.

2) Löschung instabiler Daten, die durch das Schalten zwischen den C-Stufen zustande kommen

In den CRM-Messungen werden verschiedene C-Stufen (C0, C1, C2 und C3) mit unterschiedlichen Einstellungen im CRM-System genutzt (siehe Abbildung 3-1). Ein Wechsel zwischen diesen C-Stufen erfolgt durch die Schaltung der Ventile und/oder das Ein- bzw. Ausschalten der Lampe. Die Schaltung der Ventile führt zu einer kurzzeitigen Druckschwankung im Flusssystem und Störungen der OH-Produktion im Glasreaktor. CRM-Messungen zeigten, dass die Zeit bis zur Wiederherstellung eines stabilen Flusssystems etwa 20 Sekunden bis drei Minuten dauern kann, je nach Flussraten und Pyrrolkonzentrationen. Beim Ein- bzw. Ausschalten der UV-Lampe kommt es zu einer Erwärmung bzw. Abkühlung im Glasreaktor und somit zur Veränderung des Sättigungsdampfdruckes von Wasser. Weil die OH-Produktion im Glasreaktor vom Wassergehalt des Gases abhängt, kann es durch die Temperaturänderungen auch zu Konzentrationsunterschieden der Hydroxylradikale im Glasreaktor kommen. Die Zeit bis zur erneuten Gleichgewichtseinstellung nach dem Ein- bzw. Ausschalten der UV-Lampe kann von einer halben Stunde bis zu vier Stunden dauern. Alle CRM-Messdaten im Anschluss einer Schaltung der Ventile oder Ein- bzw. Ausschalten der UV-Lampe bis zu einer Gleichgewichtseinstellung im CRM-System werden im zweiten Auswertungsschritt gelöscht. Kriterien zur Löschung der Datenpunkte werden neben dem Pyrrolsignal insbesondere anhand des Verlaufs des Signals vom 1. Wassercluster und dem Druck im Glasreaktor festgelegt.

3) Anwendung der Kalibration (siehe Kapitel 3.1.3)

Die normalisierten Daten von Pyrrol (ncps) können anhand der Steigung der Kalibrationsgeraden a in die entsprechenden Mischungsverhältnisse (ppbv) umgerechnet werden:

$$\text{Pyrrol (ppbv)} = \frac{\text{Pyrrol (ncps)}}{a} \quad (\text{G3-5})$$

Während einer Messkampagne wurden mehrere Pyrrol-Kalibrationen durchgeführt. Für die CRM-Messdaten zwischen zwei unterschiedlichen Kalibrationen wurde der gemittelte Wert von a beider Kalibrationen genutzt.

4) Einteilung der PTR-MS-Messdaten in die einzelnen C-Stufen der CRM-Messung

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, besteht jeder auszuwertende Abschnitt aus ein bis zwei zusammenhängenden C1- und zahlreichen C2-C3-Messungen. Das Signal des Triggers (V25) zeichnet zu jedem Messzeitpunkt auf, in welcher C-Stufe sich das CRM-System befindet. Von den zusammenhängenden C1- und C2-Messwerten werden C1- und C2-Mittelwerte gebildet, die man in zwei Datensätze voneinander trennt. Falls zwei C1-Messungen vorliegen, werden die zwei C1(Mittelwerte) nochmals gemittelt. Die C3-Messungen werden nicht-gemittelt in einem

dritten Datensatz hinterlegt. Zur Bestimmung des empirischen Korrekturfaktors durchgeführte C3(Testgas)-Messungen können in den Schritten (5 bis 10) zusammen mit den C3(Außenluft)-Messungen ausgewertet und am Ende voneinander getrennt werden.

5) Interpolation der C2-Mittelwerte

Bei konstanten Flussraten im CRM-System hängt die Stabilität der C2-Stufen hauptsächlich von der Feuchtigkeit im Glasreaktor und der damit verbundenen Menge an produzierten Hydroxylradikalen ab. Ändert sich die Außenluftfeuchtigkeit während einer C3-Messung, sind die C2-Mittelwerte vor und nach der C3-Messung unterschiedlich groß. Aus diesem Grund werden die C2-Mittelwerte auf die C3-Messdaten interpoliert. Eine automatisierte Interpolation kann allerdings fehlerhaft sein, wenn sich die Feuchtigkeit (m/z 37 oder RH-Abgas) während der C2- oder C3-Messung in kurzer Zeit signifikant ändert. Beispielsweise kann sich in der Mitte einer C2-Messung die Feuchtigkeit (m/z 37) in kurzer Zeit signifikant erhöhen, was eine Erhöhung der OH-Konzentration im Glasreaktor und ein Abnahme des Pyrrolsignals zur Folge hat. Für eine korrekte Interpolation werden in diesem Beispiel von Anfang bis Mitte und Mitte bis Ende der C2-Messung zwei Mittelwerte gebildet.

Im fünften Auswertungsschritt wird zunächst eine automatisierte Interpolation der C2-Mittelwerte auf die C3-Messdaten durchgeführt und anschließend die Interpolation geprüft. Gegebenenfalls muss, wie bereits an dem Beispiel beschrieben, die Interpolation aufgrund von starken Feuchtigkeitsänderungen in den Messdaten durch Bildung von separaten C2-Mittelwerten vor und nach der Feuchtigkeitsänderung manuell optimiert werden.

6) OH-Korrektur (optional, siehe Kapitel 3.3.2)

Wenn sich die Feuchtigkeit in einer C2-Messung nicht von der Feuchtigkeit in der C3-Messung unterscheidet, ist die Anwendung dieses Auswertungsschrittes nicht erforderlich. Liegen kleine Änderungen der Feuchtigkeit während einer C3-Messung vor, können diese häufig durch die C2-Interpolation im 5. Auswertungsschritt berücksichtigt werden. Wenn sich allerdings die Feuchtigkeit der interpolierten C2-Datenpunkte $(m37/m19)_{C2}$ signifikant von der Feuchtigkeit in der C3-Messung $(m37/m19)_{C3}$ unterscheidet, befinden sich im Glasreaktor unterschiedliche Mengen an Hydroxylradikalen in C2 und C3. In diesem Fall müssen die interpolierten C2-Daten C2(int) korrigiert werden:

$$C2(\text{korr}) = C2(\text{int}) + \varrho \cdot \left[\left(\frac{m37}{m19} \right)_{C3} - \left(\frac{m37}{m19} \right)_{C2} \right] \quad (\text{G3-7})$$

Die Steigung ϱ wird durch den OH-Test bestimmt, der in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurde. Eine OH-Korrektur der interpolierten C2-Daten ist nur dann erforderlich, wenn der Unterschied $\Delta(m37/m19)$ in dem Verhältnis $m37/m19$ von C3 und dem Verhältnis $m37/m19$ von C2 größer als die Standardabweichung von $m37/m19$ bei der Mittelwertbildung der C2-Messung ist:

$$\Delta \frac{m37}{m19} > \sigma \left(\frac{m37}{m19} \right)_{C2} \quad (\text{G3-21})$$

7) NO-Korrektur (für NO > 4 ppbv, siehe Kapitel 3.3.3)

Befinden sich während einer C3-Messung signifikante Konzentrationen von Stickstoffmonoxid (NO) in der Außenluft, kommt es im Glasreaktor des CRM-System zu einer zusätzlichen Produktion von OH. Die Folge ist eine höhere OH-Konzentration in C3 als in C2, weshalb die C3-Daten korrigiert werden müssen:

$$C3(\text{korr}) = C3(\text{gemessen}) + \mu_1 \cdot [\text{NO}] + \mu_2 \cdot [\text{NO}]^2 \quad (\text{G3-11})$$

Für die NO-Korrektur der C3-Daten ist die Kenntnis der NO-Mischungsverhältnisse in der Außenluft und der Parameter μ_1 und μ_2 des zuvor durchgeführten NO-Tests notwendig. Das im NO-Test angegebene Mischungsverhältnis von NO bezieht sich auf das bereits verdünnte Gas im Glasreaktor. Der Außenluftfluss wird im CRM-System mit dem Stickstoff- und dem Pyrrolfluss verdünnt, weshalb zur Anwendung der NO-Korrektur in Gleichung (G3-11) die in der Außenluft vorhandene NO-Konzentration durch den Verdünnungsfaktor des CRM-Systems dividiert werden muss. Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass sich die Parameter μ_1 und μ_2 in der NO-Korrektur während einer CRM-Messung bei einer größeren Abweichung (> 0,5) im Pyrrol/OH-Verhältnis signifikant ändern können. Deshalb muss das Pyrrol/OH-Verhältnis im NO-Test mit dem Verhältnis in der CRM-Messung zur Bestimmung der OH-Reaktivität der Außenluft übereinstimmen.

8) Berechnung der OH-Reaktivität (siehe Kapitel 2.1)

Die OH-Reaktivität $R(\text{roh})$ wird anhand der CRM-Gleichung berechnet:

$$R(\text{roh}) = \frac{(C3(\text{korr}) - C2(\text{korr}))}{(C1(\text{Mittelwert}) - C3(\text{korr}))} \cdot C1(\text{Mittelwert}) \cdot k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}} \quad (\text{G3-22})$$

mit $k_{\text{Pyrrol}+\text{OH}} = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 2.1). Liegen NO-Mischungsverhältnisse kleiner als 4 ppb in der Außenluft und keine signifikanten Feuchtigkeitsunterschiede zwischen C2 und C3 im Glasreaktor des CRM-Systems vor, werden anstelle der korrigierten Messdaten $C3(\text{korr})$ und $C2(\text{korr})$ die Daten von $C2(\text{int})$ und C3 in Gleichung 3-22 eingesetzt.

9) Verdünnung der Außenluft im CRM-System

Der Außenluft-Fluss F_1 wird im CRM-System durch Hinzugabe des Pyrrol- F_{V1} und des Stickstoffflusses F_{V2} verdünnt. Der Verdünnungsfaktor VF_A für die Außenluft lässt sich berechnen als:

$$VF_A = \frac{(F_1 + F_{V1} + F_{V2})}{F_1} \quad (\text{G3-23})$$

Mit Ausnahme der Messkampagne in Beijing wurden während der Promotionsstudie Flüsse von 240-260 sccm Außenluft, 2-5 sccm Pyrrol und 70-110 sccm Stickstoff genutzt ($VF_A = 1,28-1,48$). Bei den CRM-Messungen in Beijing wurde aufgrund der hohen NO_x -Konzentrationen in der Außenluft ein größerer Verdünnungsfaktor von 2,03 eingestellt. Für die gemessene Reaktivität $R(\text{roh})$ wird die Verdünnung der Außenluft im CRM-System mit der Gleichung 3-24 berücksichtigt:

$$R(\text{korr}) = R(\text{roh}) \cdot VF_A \quad (\text{G3-24})$$

10) Korrekturfaktor für die gemessene OH-Reaktivität

CRM-Messungen mit bekannten Konzentrationen von Testgasen im Glasreaktor des CRM-Systems zeigten, dass die gemessene OH-Reaktivität von der erwarteten OH-Reaktivität für verschiedene Pyrrol/OH-Verhältnisse unterschiedlich stark abweicht. Für die OH-Reaktivität einer Außenluftmessung wird diese Abweichung anhand des empirischen Korrekturfaktors C_E (siehe Kapitel 3.3.5) berücksichtigt:

$$R(\text{final}) = C_E \cdot R(\text{korr}) \quad (\text{G3-25})$$

In einem abschließenden Auswertungsschritt können die finalen Reaktivitätsdaten $R(\text{final})$ über angemessene Zeitintervalle gemittelt werden.

3.5.2 Datenauswertung ohne Modifikationen im CRM-System

Zur Optimierung der CRM-Messungen wurden während der Promotionsstudie Modifikationen durchgeführt, die Änderungen in der Datenauswertung zur Folge haben. In Abbildung 3-21 sind die Datenauswertungsschritte des vorherigen CRM-Systems ohne die Modifikationen dargestellt. Die Änderungen in der Datenauswertung im Vergleich zum modifizierten System sind mit einer orangefarbenen Umrandung gekennzeichnet. Nachfolgend werden diese Änderungen im Einzelnen diskutiert.

Quantitative Bestimmung von Pyrrol vor und nach Modifikationen in den CRM-Messungen (siehe Kapitel 3.2.1)

Der Einsatz von Propan als OH-Scavenger für die C1(Propan)-Messung führt in den modifizierten CRM-Messungen dazu, dass außer zur Bestimmung der Pyrrol-Photolyse alle C-Stufen in befeuchteter Luft stattfinden. Im Gegensatz dazu wurde die C1(trocken)-Messung ohne Verwendung des OH-Scavengers in trockener Luft durchgeführt. Die Messung von C1(Propan) oder C1(trocken) in befeuchteter oder trockener Luft hat Auswirkungen auf die quantitative Bestimmung von Pyrrol mit dem PTR-MS, da diese von der Luftfeuchtigkeit abhängt. Bei der Änderung von trockener Luft auf 20 % relativer Luftfeuchtigkeit liegt eine starke Änderung des normalisierten Pyrrolsignals vor (siehe Kapitel 3.1.3). Zwischen 20 und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit verhält sich das normalisierte Pyrrolsignal linear zu der Änderung des Verhältnisses von m/z 37 zu m/z 19 (m_{37}/m_{19}). In den modifizierten CRM-Messungen wurde C1(Propan) und eine Pyrrol-Kalibration in befeuchteter Luft ($RH > 20$ %) verwendet. Änderungen der Luftfeuchtigkeit während einer CRM-Messung ($RH > 20$ %) werden anhand des X_F -Faktors bei der Normalisierung berücksichtigt. In den ursprünglichen CRM-Messungen wurde kein X_F -Faktor bei der Normalisierung genutzt (Schritt 1 in Abbildung 3-21) und die Pyrrol-Kalibration fand ausschließlich in trockener Luft statt

(Schritt 3). * Eine Änderung der Empfindlichkeit bei der Pyrrol-Detektion von 0 % auf 20-100 % wurde durch Anwenden des Korrekturfaktors $X_{tr/ft}$ auf die C2- und C3-Messung berücksichtigt (Schritt 6):

$$C2(korr_1) = C2(\text{Mittelwerte}) \cdot X_{tr/ft} \quad (G3-26)$$

$$C3(korr_2) = C3 \cdot X_{tr/ft} \quad (G3-27)$$

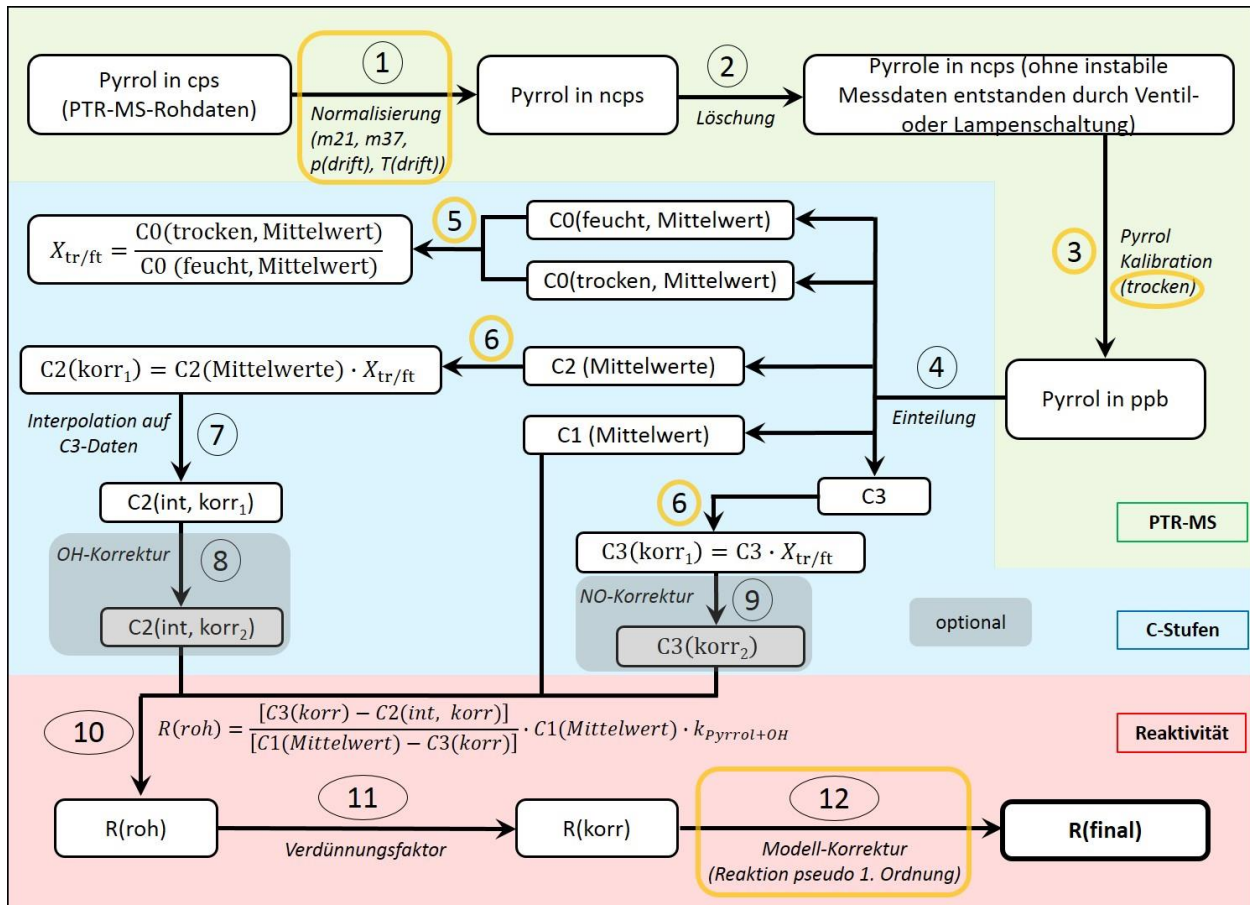


Abbildung 3-21: Schematische Darstellung der Datenauswertung ohne die Modifikationen im CRM-System. Die Unterschiede zur Datenauswertung mit den Modifikationen im CRM-System sind mit einer orangefarbenen Umrandung gekennzeichnet.

Der Korrekturfaktor $X_{tr/ft}$ kann durch das Verhältnis einer C0-trocken- ($\cong C1 + \text{Lampe aus}$) zur C0-feucht-Messung ($\cong C2 + \text{Lampe aus}$) mit dem normalisierten Pyrrolsignal (ncps) ohne Berücksichtigung des X_F -Faktors ($X_F = 1$, siehe Kapitel 3.1.3) bestimmt werden (Schritt 5). Mit dem PTR-Quad-1-MS, PTR-Quad-MS (PKU), PTR-Quad-2-MS und PTR-TOF-MS (siehe Kapitel 2.2) in den Messkampagnen HOPE (2012), Beijing (2013), CYPHEX (2014) und Jülich (2015) bestimmte Korrekturfaktoren $X_{tr/ft}$ sind in Abbildung 3-21

* Es wird darauf hingewiesen, dass prinzipiell auch die Möglichkeit besteht mehrere Pyrrol-Kalibrationen mit jeweils unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit durchzuführen. Daraus kann eine Abhängigkeit der Steigung der Kalibrationsgeraden von der Luftfeuchtigkeit gebildet werden. Aufgrund vergleichsweise langer Zeit bis zur Stabilisierung der Kalibrationsstufen von Pyrrol und sich ändernder Empfindlichkeit des verwendeten PTR-MS ist diese Methode allerdings sehr zeitintensiv und für CRM-Messungen während einer Messkampagne ungeeignet.

dargestellt. $X_{tr/ft}$ ist vom Verhältnis von $m37/m19$ in C0-trocken zu $m37/m19$ in C0-feucht und vom verwendeten PTR-MS abhängig. Aufgrund der Korrektur der unterschiedlichen Transmission bei verschiedenen m/z -Verhältnissen in der Datenauswertung der PTR-TOF-MS-Messungen in Jülich, unterscheiden sich die Korrekturfaktoren $X_{tr/ft}$ deutlich von denen der PTR-Quad-MS-Messungen.

Da erst gegen Ende der Promotionsstudie der Einsatz eines OH-Scavengers für die C1(Propan)-Messung analysiert wurde, wurde in den Messkampagnen HOPE (2012), Beijing (2013) und CYPHEX (2014) die C1(Trocken)-Messung mit einer Pyrrol-Kalibration in trockener Luft und dem Korrekturfaktor $X_{tr/ft}$ verwendet. Diese ursprünglich verwendete Methode wurde mit der modifizierten CRM-Messung unter Verwendung

von C1(Propan), dem Faktor X_F bei der Normalisierung des Pyrrolsignals und einer Pyrrol-Kalibration in befeuchteter Luft in Jülich 2015 verglichen. Die modifizierte CRM-Messung zeigte deutlich kürzere Analysezeiten (keine C0- und kürzere C1-Messungen), weniger erforderliche Datenauswertungsschritte (5 und 6 in Abbildung 3-21 entfallen), eine höhere Genauigkeit der bestimmten OH-Reaktivität durch die Berücksichtigung kleinerer Änderungen der Luftfeuchtigkeit (X_F -Faktor) und kleinere Messunsicherheiten.

Modellkorrektur (Schritt 12 in Abbildung 3-21)

In den ursprünglichen CRM-Messungen wurde eine Modellkorrektur für die nicht erfüllte Bedingung pseudo 1. Ordnung bei den Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems ([Pyrrol]» [OH]) angewandt:

$$R(\text{final}) = \Omega_1 + \Omega_2 \cdot R(\text{gemessen}) + \Omega_3 \cdot R(\text{gemessen})^2 \quad (\text{G3-20})$$

Die Bestimmung der Parameter Ω_1 , Ω_2 und Ω_3 wurde bereits in Kapitel 3.3.6 diskutiert. Sowohl die während der Promotionsstudie durchgeführten empirischen Messungen von bekannten Konzentrationen verschiedener Testgase im Glasreaktor des CRM-Systems als auch die Ergebnisse der Jülich-Vergleichskampagne weisen darauf hin, dass die Modellkorrektur die Reaktionen im Glasreaktor nicht repräsentativ wiedergeben kann. Für zukünftige CRM-Messungen wird deshalb anstelle der Modellkorrektur die empirische Korrektur empfohlen.

3.6 Betrachtung der Messunsicherheiten in der CRM

In Kapitel 3.5.1 wurde die Datenauswertung der modifizierten CRM zur Bestimmung der OH-Reaktivität beschrieben. Anhand der durchgeführten Auswertungsschritte wird in diesem Kapitel die

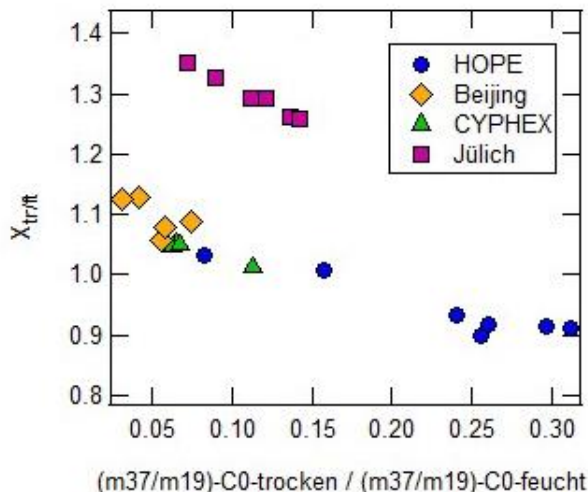


Abbildung 3-22: Pyrrol-Detektion in trockener und befeuchteter Luft. Mit dem PTR-Quad-1-MS, PTR-Quad-MS (PKU), PTR-Quad-2-MS und PTR-TOF-MS (siehe Kapitel 2.2) in den Messkampagnen HOPE 2012, Beijing 2013, CYPHEX 2014 und Jülich 2015 bestimmte Korrekturfaktoren $X_{tr/ft}$.

Gesamtmessunsicherheit der OH-Reaktivität diskutiert. Zunächst wird dabei auf die Messunsicherheit bei der Quantifizierung von Pyrrol mit dem PTR-MS (siehe Kapitel 3.6.1) und im Anschluss die Unsicherheiten sowohl der Außenluft-Reaktivität (siehe Kapitel 3.6.2) als auch der berechneten Reaktivität eines Testgases im Glasreaktor (siehe Kapitel 3.6.3) eingegangen.

3.6.1 Messunsicherheit bei der Quantifizierung von Pyrrol mittels PTR-MS

Eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung der CRM ist die geeignete Detektion und Quantifizierung von Pyrrol. In der vorliegenden Dissertation wurde dazu ein PTR-MS verwendet. Um die mit dem PTR-MS aufgezeichneten Pyrrol-Rohdaten (cps) in die entsprechenden Molekülkonzentrationen (Moleküle cm^{-3}) umzurechnen, wurden drei Auswertungsschritte durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.3): Normalisierung der Rohdaten des PTR-MS (cps \rightarrow ncps), Anwendung der Pyrrol-Kalibration (ncp \rightarrow ppbv) und Umrechnung in die Pyrrol-Molekülkonzentration (ppbv \rightarrow Moleküle cm^{-3}). Im Folgenden werden die Messunsicherheiten der drei Auswertungsschritte diskutiert.

Unsicherheit bei der Normalisierung des Pyrrolsignals (cps \rightarrow ncps)

Bei der Normalisierung der Pyrrol-Rohdaten (cps) werden die Schwankungen berücksichtigt, die durch Veränderungen des Primärionensignals, 1. Wassercluster-Signals, Druck und Temperatur der Driftröhre zustande kommen. Im Allgemeinen werden die Unsicherheiten der Normalisierung als vernachlässigbar betrachtet.^[102] Außerdem ist die Detektion von Pyrrol mit dem PTR-MS vom Wassergehalt der Luft abhängig. Da sich im Laufe einer Außenluftmessung der Wassergehalt kontinuierlich ändert, wird bei der Normalisierung der Pyrrol-Rohdaten (cps) der Faktor X_F genutzt. Durch die Verwendung des Faktors X_F ist das normalisierte Pyrrolsignal (ncps) unabhängig von den Änderungen der Außenluftfeuchtigkeit. Es wird angenommen, dass ausschließlich die statistische Schwankung des Signals im PTR-MS zur Messunsicherheit des Faktors X_F beiträgt.^[102] Diese wird im Zusammenhang mit der Messunsicherheit der Reaktivität in Kapitel 3.6.2 diskutiert.

Unsicherheit bei der Umrechnung des normalisierten Pyrrolsignals in das Pyrrol-Mischungsverhältnis (ncps \rightarrow ppbv)

Um das normalisierte Pyrrolsignal (ncps) in die entsprechenden Mischungsverhältnisse (ppbv) umzurechnen, ist es erforderlich eine Kalibration anzuwenden (siehe Kapitel 3.1.3). In der Kalibration wird ein Fluss aus der Kalibrationsgasflasche von Pyrrol mit einem Fluss synthetischer Luft verdünnt und anhand des PTR-MS ein entsprechendes Signal aufgezeichnet. Die Flüsse werden durch Mass Flow Controller (MFCs) reguliert. Um das Mischungsverhältnis von Pyrrol zu variieren, wird der synthetische Luftfluss oder gegebenenfalls der Pyrrol-Fluss mehrfach geändert, sodass zwischen 4 und 6 Kalibrationsstufen erhalten werden. Der Kalibrationsbereich ist auf den jeweiligen Bereich der CRM-Messung abgestimmt und beträgt meist zwischen 0 und 80 ppbv Pyrrol. Ein Beispiel der Kalibration von Pyrrol ist in Abbildung 3-6 gezeigt. Nachfolgend wird die Messunsicherheit einer einzelnen Kalibrationsstufe und der Kalibrationsgeraden diskutiert. Im Anschluss folgt eine Beschreibung von sowohl Präzision und Nachweisgrenze als auch der Gesamtunsicherheit bei der Detektion von Pyrrol mit dem PTR-MS.

Kalibration von Pyrrol – Messunsicherheit einer einzelnen Kalibrationsstufe

Das Mischungsverhältnis von Pyrrol in einer Kalibrationsstufe berechnet sich aus dem Mischungsverhältnis der Kalibrationsflasche (KF_P) und dem Verdünnungsfaktor (VF_K):

$$\text{Pyrrol(ppbv)} = \frac{KF_P}{VF_K} = KF_P \cdot \frac{F_P}{F_P + F_{SL}} \quad (\text{G3-28})$$

Der Verdünnungsfaktor (VF_K) kann mit der Kenntnis des Flusses von Pyrrol (F_P) und des Verdünnungsflusses der synthetischen Luft (F_{SL}) berechnet werden. Die Messunsicherheit des Mischungsverhältnisses von Pyrrol in einer einzelnen Kalibrationsstufe setzt sich dementsprechend aus der Unsicherheit des Mischungsverhältnisses in der Kalibrationsgasflasche (ΔKF_P für Pyrrol: 10 %) und den Unsicherheiten der beiden Flüsse von Pyrrol (F_P) und der synthetischen Luft (F_{SL}) zusammen. Die Unsicherheiten der beiden Flüsse können als prozentuale systematische Fehler der MFCs betrachtet werden. Da allerdings der verwendete Fluss von Pyrrol (F_P) und der synthetischen Luft (F_{SL}) vor und nach der Pyrrol-Kalibration mit einem Flussmessgerät (siehe Kapitel 3.1.2) gemessen wurde, wird die Unsicherheit des Verdünnungsfaktors als statistisch verteilte Schwankungen der beiden Flüsse betrachtet. In diesem Fall setzt sich die Unsicherheit des Verdünnungsfaktors aus den Unsicherheiten der Flussmessungen von Pyrrol und synthetischer Luft zusammen und es kann die Gaußsche Fehlerfortpflanzung angewandt werden:

$$\Delta VF_K = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial VF_K}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad \text{mit } x_i = \{F_P, F_{SL}\} \quad (\text{G3-29})$$

Wird der Verdünnungsfaktor (VF_K) partiell nach dem Fluss von Pyrrol (F_P) und der synthetischen Luft (F_{SL}) abgeleitet, folgt:

$$\Delta VF_K = \sqrt{\left(-\frac{F_{SA}}{F_P^2} \Delta F_P \right)^2 + \left(\frac{1}{F_P} \Delta F_{SL} \right)^2} \quad (\text{G3-30})$$

Nach den Richtlinien des ‚National Institute of Standards and Technology‘ (NIST) für die Auswertung und Formulierung von Messresultaten ergibt sich die Gesamtunsicherheit des Mischungsverhältnisses von Pyrrol als Kombination des systematischen Fehlers der Kalibrationsgasflasche (ΔKF_P) und der statischen Unsicherheit des Verdünnungsfaktors (ΔVF_K) als:^[154]

$$\Delta \text{Pyrrol(ppbv)} = \sqrt{(\Delta KF_P)^2 + \left(\frac{\Delta VF_K}{VF_K} \right)^2} \approx \sqrt{(\Delta KF_P)^2} \quad (\text{G3-31})$$

$\Delta VF_K / VF_K$ wurde für unterschiedliche Kalibrationen aus verschiedenen Messkampagnen berechnet und beträgt weniger als 1 %. Daraus folgt, dass die Unsicherheit des Verdünnungsfaktors vernachlässigbar ist und die Unsicherheit des Mischungsverhältnisses von Pyrrol in einer Kalibrationsstufe der Unsicherheit des Mischungsverhältnisses in der Kalibrationsflasche entspricht. Die Größe des Fehlerbalkens in der x-Achse der Kalibrationspunkte am Beispiel von Pyrrol in Abbildung 3-6 entspricht demzufolge 10 %.

Kalibration von Pyrrol – Messunsicherheit der Kalibrationsgeraden

In den CRM-Messungen werden Mischungsverhältnisse von Pyrrol im Bereich von 20 bis 70 ppbv genutzt. Deshalb werden zur Kalibration des Pyrrolsignals der PTR-MS-Messung insgesamt 4 bis 6 Kalibrationsstufen im Bereich von 0 bis 80 ppbv Pyrrol gemessen. Zur Umrechnung des normalisierten Pyrrolsignals (ncps) einer CRM-Messung in das entsprechende Mischungsverhältnis (ppbv) ist die lineare Regression der 4 bis 6 Kalibrationspunkte notwendig. Dabei wird geprüft, ob der Achsenabschnitt b innerhalb der zweifachen Standardabweichung (σ) von b liegt. Ist dies der Fall, erfüllt die Kalibration die erwarteten Bedingungen, dass bei einem Mischungsverhältnis von 0 ppbv Pyrrol auch kein signifikantes Signal im PTR-MS detektiert wird. Folglich wird zur Umrechnung des Pyrrolsignals von ncps in ppbv ausschließlich die Steigung der Regressionsgeraden a und nicht zusätzlich der Achsenabschnitt b verwendet. Um die Linearität von Pyrrol-Mischungsverhältnis und normiertem Signal des PTR-MS zu prüfen, wird die Messunsicherheit der Kalibrationsgerade als Verhältnis der Standardabweichung des linearen Fits zur Steigung ausgedrückt als:

$$\Delta a = \frac{\sigma(a)}{a} \quad (\text{G3-32})$$

Δa beträgt für die durchgeführten Messungen je nach Instrument zwischen 1 und 2 % (siehe Tabelle 3-5).

Präzision und Nachweisgrenze bei der Detektion von Pyrrol

Die Präzision (Wiederholgenauigkeit) bei der Detektion von Pyrrol ΔP_s ist ein Maß für die nichtsystematische oder statistisch verteilte Unsicherheit bei der PTR-MS-Messung.^[127] Sie ist von der absoluten Höhe des Pyrrolsignals (ppbv) abhängig und lässt sich durch die Standardabweichung (σ) bei der Mittelwertbildung ($\overline{\text{Pyrrol(ncps)}}$) einer Kalibrationsstufe und eines Hintergrundsignals bestimmen:

$$\Delta P_s(\text{PTR, ppbv}) = \sqrt{\left(\frac{\sigma \text{Pyrrol(ncps)}}{\overline{\text{Pyrrol(ncps)}}} \cdot \text{Pyrrol(ppbv)}\right)^2 + (\sigma \text{Pyrrol}_{\text{Hintergrund}}(\text{ppbv}))^2} \quad (\text{G3-33})$$

Die Präzision der drei unterschiedlichen verwendeten PTR-MS in den drei durchgeführten Feldmessungen wurde für ein Mischungsverhältnis von 30 bis 35 ppbv bestimmt und ist in Tabelle 3-5 angegeben. Dabei wurde eine Mittelwertbildung der jeweiligen Kalibrationsstufe von Pyrrol und des Hintergrundsignals über einen Zeitraum von 15 Minuten genutzt.

Die Nachweisgrenze (NWG) bei der Detektion von Pyrrol mittels PTR-MS wurde als das Zweifache der Standardabweichung (σ) bei der Mittelwertbildung über 15 Minuten von mehreren Hintergrundmessungen berechnet:

$$NWG_{\text{Pyrrol}} = 2 \cdot \sigma \text{Pyrrol}_{\text{Hintergrund}}(\text{ppbv}) \quad (\text{G3-34})$$

In Tabelle 3-5 ist die maximal berechnete Nachweisgrenze für alle durchgeführten Feldmesskampagnen aufgeführt.

Tabelle 3-5: Leistungskriterien der PTR-MS-Messung in HOPE, Beijing und CYPHEX. Präzision, Nachweisgrenze und Unsicherheit der linearen Regression bei der Kalibration von Pyrrol mit unterschiedlichen PTR-MS in den durchgeführten Feldmesskampagnen. Die Präzision und die Nachweisgrenze wurden für eine 10-minütige Mittelwertbildung berechnet. Die Bestimmung der Präzision wurde für ein Pyrrol-Mischungsverhältnis zwischen 30 und 35 ppbv durchgeführt.

PTR-MS	Kampagne / Kapitel	Präzision (%)	NWG_{Pyrrol} (pptv)	Δa (%)
PTR-Quad-1-MS	HOPE / 5.1.1	2,0	94	1,7
PTR-Quad-MS (PKU)	Beijing / 5.1.2	0,7	40	2,1
PTR-Quad-2-MS	CYPHEX / 5.1.3	0,8	81	1,3

Gesamtmessunsicherheit bei der Quantifizierung von Pyrrol

Aus den beschriebenen signifikanten einzelnen Unsicherheiten des Mischungsverhältnisses der Kalibrationsflasche (ΔKF_p), Linearität der Kalibrationsgeraden (Δa) und der statistisch verteilten Schwankung des PTR-MS-Signals (Präzision) folgt die Gesamtunsicherheit Δ_{PTR} bei der Detektion von Pyrrol mit dem PTR-MS. Die aus einer CRM-Messung berechnete OH-Reaktivität beinhaltet mehrere Pyrrol-Messstufen, weshalb die Präzision im Zusammenhang der Reaktivitäts-Messung in Kapitel 3.6.2 diskutiert wird und es folgt:

$$\Delta_{PTR} = \sqrt{(\Delta KF_p)^2 + (\Delta a)^2} \quad (G3-35)$$

Messunsicherheit bei der Umrechnung des Pyrrol-Mischungsverhältnisses in die Molekülkonzentration (ppbv \rightarrow Moleküle cm^{-3})

Zur Berechnung der gemessenen Reaktivität muss das Mischungsverhältnis der C1-, C2- und C3-Stufen von Pyrrol in eine Molekülkonzentration (Moleküle cm^{-3}) umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt anhand der allgemeinen Gasgleichung, die die Kenntnis der Temperatur und des Druckes im Glasreaktor voraussetzt. Um die Auswirkungen einer fehlerhaften oder fehlenden Temperatur- oder/und Druckmessung im Glasreaktor der CRM einschätzen zu können, wurde folgende Berechnung durchgeführt. Es wurde 65 ppbv in C1, 30 ppbv in C2 und ein theoretisches C3 von 33,2 ppbv Pyrrol angenommen. Setzt man typische Laborbedingungen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1000 \text{ mbar}$) voraus, folgt aus der CRM-Gleichung 2-7 eine OH-Reaktivität von $20,0 \text{ s}^{-1}$. Wird die gleiche Rechnung allerdings bei 950 mbar bzw. 1050 mbar und $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, erhält man $19,0 \text{ s}^{-1}$ bzw. $21,0 \text{ s}^{-1}$, also 5 % Abweichung vom ursprünglichen Wert. Eine Rechnung mit $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar führt zu einer Reaktivität von $20,4 \text{ s}^{-1}$ bzw. $19,7 \text{ s}^{-1}$. Dieses Rechenbeispiel zeigt, dass für eine exakte CRM-Messung die Kenntnis der Temperatur und des Druckes notwendig ist. Um diese Fehlerquelle ausschließen zu können, wurden beim Aufbau des neuen CRM-Systems entsprechende Sensoren installiert. Genau wie bei der Normalisierung der Rohdaten wird die Messunsicherheit bei der Umrechnung des Mischungsverhältnisses von Pyrrol in die entsprechende Molekülkonzentration deshalb als vernachlässigbar angenommen.

3.6.2 Gesamtunsicherheit der gemessenen OH-Reaktivität mittels CRM

Die Gesamtunsicherheit der gemessenen OH-Reaktivität mittels CRM setzt sich aus den Unsicherheiten der Detektion von Pyrrol durch die PTR-MS-Messung (siehe Kapitel 3.6.1) und einzelnen Datenauswertungsschritten der CRM bei der Bestimmung der OH-Reaktivität zusammen. Die Tabelle 3-6 zeigt alle einzelnen Messunsicherheiten mit dem korrespondierenden Datenauswertungsschritt (siehe Abbildung 3-21) und den jeweilig berechneten Wertebereichen für alle durchgeführten Messkampagnen.

Tabelle 3-6: Übersicht aller Unsicherheiten bei der OH-Reaktivitätsmessung mittels CRM. In Klammern ist die Zuordnung zu einem systematischen (a) oder statistischen (b) Fehler angegeben.

Messunsicherheit	Symbol	Auswertungsschritt (siehe Abbildung 3-21) / Wert
PTR-MS		
Genauigkeit der PTR-MS Messung \approx Unsicherheit Mischungsverhältnis Kalibrationsflasche (a)	ΔK_{FP}	3 / 10 %
Linearität der Kalibrationsgeraden (a, b)	Δa	3 / 1-2 %
CRM		
Ratenkonstante des CRM-Reagenz mit OH (a)	Δk	8 / für Pyrrol: 15 %
Präzision der Reaktivität (Rauschen der Reaktivität verschiedener C3(Testgas)-Messungen) (b)	ΔP_s	-/ 50-6 % (4 s^{-1} bis $> 25 \text{ s}^{-1}$)
CRM-Korrekturfaktoren		
OH-Korrektur (a)	$\Delta \varrho$	6 / 4-6 %
NO-Korrektur (a)	ΔC_3	7 / abhängig von [NO]
Verdünnungsfaktor der Außenluft (b)	ΔV_{FA}	9 / < 1 %
Empirischer Korrekturfaktor (a)	ΔC_E	10 / 16-26 %

Die Berechnung der in Tabelle 3-6 als Übersicht dargestellten Messunsicherheiten wird nachfolgend im Detail beschrieben. Aus der PTR-MS Messung folgende Unsicherheiten bei der Kalibration sind bereits in Kapitel 3.6.1 erläutert. Die statistisch verteilten Schwankungen des PTR-MS-Signals von Pyrrol werden anhand der Präzision der CRM-Messung in diesem Kapitel beschrieben.

Feuchtigkeitsabhängige OH-Produktion im Glasreaktor (OH-Korrektur, Auswertungsschritt 6)

Die Messunsicherheit der OH-Korrektur wird anhand der Standardabweichung der Steigung ϱ des OH-Tests beschrieben:^[102]

$$\Delta \varrho = \frac{\sigma(\varrho)}{\varrho} \quad (\text{G3-36})$$

Korrektur der C3-Daten bei signifikanten Konzentrationen von NO (Auswertungsschritt 7)

Die Gesamtmessunsicherheit von C3(korr) setzt sich sowohl aus den Unsicherheiten der Parameter μ_1 und μ_2 des NO-Tests als auch aus der Gesamtunsicherheit bei der Außenluftmessung von NO zusammen:

$$\Delta C3 = \sqrt{(\mu_1)^2 + (\mu_2)^2 + (\Delta[\text{NO}])^2} \quad (\text{G3-37})$$

Ratenkonstante der Reaktion von Pyrrol mit OH (Δk , Auswertungsschritt 8)

Die Messunsicherheit der Ratenkonstanten der Reaktion von Pyrrol mit OH wurde bereits in Kapitel 2.1 diskutiert und beträgt 15 %.

Verdünnungsfaktor für die Außenluft im CRM-System (Auswertungsschritt 9)

Der Außenluft-Fluss (F_1) wird im CRM-System mit den Flüssen von Pyrrol (F_{V1} , Verdünnung 1) und Stickstoff (F_{V2} , Verdünnung 2) verdünnt (siehe Gleichung 3-23). Die Unsicherheit des Verdünnungsfaktors lässt sich als systematischer Fehler der MFCs für Pyrrol und Stickstoff beschreiben. Allerdings wurden alle drei Flüsse mit einem Fluss-Kalibrator gemessen, weshalb die Messunsicherheit des Verdünnungsfaktors ΔVF_A als Fortpflanzung der statistischen Schwankungen der drei Flussmessungen berechnet wird:

$$\Delta VF_A = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial VF_A}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad \text{mit } x_i = \{ F_1, F_{V1}, F_{V2} \} \quad (\text{G3-38})$$

Leitet man VF_A (siehe Gleichung 3-23) partiell nach dem Außenluftfluss F_1 , Pyrrolfluss F_{V1} und Stickstofffluss F_{V2} ab, folgt:

$$\Delta VF_A = \sqrt{\left[\left(\frac{1}{F_1} - \frac{VF_A}{F_1} \right) \Delta F_1 \right]^2 + \left[\left(\frac{1}{F_1} \right) \Delta F_{V1} \right]^2 + \left[\left(\frac{1}{F_1} \right) \Delta F_{V2} \right]^2} \quad (\text{G3-39})$$

Die Flüsse der Außenluft (F_1), des Pyrrol (F_{V1}) und des Stickstoff (F_{V2}) sowie der Verdünnungsfaktor (VF_A) mit der jeweilig bestimmten Messunsicherheit (ΔVF_A) für die Feldmessungen in HOPE, Beijing, CYPHEX und Jülich sind in Tabelle 3-7 gezeigt.

Tabelle 3-7: Flussgrößen und Verdünnungsfaktoren für die CRM-Messungen in HOPE, Beijing, CYPHEX und Jülich. Flüsse der Außenluft (F_1), Pyrrol (F_{V1}) und Stickstoff (F_{V2}) in sccm, sowie die Verdünnungsfaktoren (VF_A) und Messunsicherheiten (ΔVF_A).

Kampagne	F_1	F_{V1}	F_{V2}	VF_A	$\Delta VF_A / VF_A$ (%)
HOPE	252,0	2,608	117,3	1,476	0,2
Beijing	198,2	4,995	201,1	2,040	0,1
CYPHEX 2014-1.Phase	252,5	4,183	65,8	1,277	0,1
CYPHEX 2014-2.Phase	192,3	4,174	125,7	1,675	0,1
Jülich 2015-1.Phase	285,3	4,812	69,91	1,262	0,2
Jülich 2015-2.Phase	264,0	4,805	93,81	1,374	0,1

Korrekturfaktor für die fehlende Bedingung pseudo-1. Ordnung (Auswertungsschritt 10)

Nach Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors für die Außenluft im CRM-System wird die gemessene Reaktivität aufgrund der nicht erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung im Glasreaktor anhand der Reaktivitäts-Tests empirisch korrigiert. Die Messunsicherheit für diese Korrektur entspricht der Unsicherheit der Reaktivität des Testgases im Glasreaktor ΔR_{TG} und wird in Kapitel 3.6.3 diskutiert.

Statistisches Rauschen (Präzision) der Reaktivität

Die statistisch verteilten Schwankungen in der Reaktivitätsmessung (Präzision) werden zum einen durch Fluktuationen des normalisierten Pyrrolsignals (ncps) in C1, C2 und C3 verursacht. Diese Fluktuation kommt nicht nur durch die Schwankung in den Rohdaten von Pyrrol (cps) zustande, sondern auch durch die für die Normalisierung verwendeten Daten von m/z 21 und m/z 37. Andererseits tragen zufallsbedingte Änderungen des Durchflusses im Glasreaktor des CRM-Systems zur statistisch verteilten Schwankung der gemessenen Reaktivität bei. Die Reaktivität setzt sich nach der CRM-Gleichung aus den Signalen von C1, C2 und C3 zusammen. Da die statistischen Schwankungen in den C-Stufen nicht unabhängig voneinander sind, kann als Messunsicherheit nicht die Fehlerfortpflanzung nach Gauß angewandt werden. Um die Präzision quantifizieren zu können, wurde deshalb ein Testgas in konstanter Menge bzw. konstanter Reaktivität in das CRM-System gegeben. Die Reaktivität wurde über ein Zeitintervall gemittelt, in dem auch die Außenluft-Messung gemittelt wurde. Daraus erhält man eine Standardabweichung $\sigma(R_{Test})$ und den entsprechenden Mittelwert der Reaktivität $R_{Test,M}$. Aus dem relativen Verhältnis von $\sigma(R_{Test})$ zu $R_{Test,M}$ folgt die prozentuale Präzision der Reaktivitätsmessung. Um die Abhängigkeit der Präzision vom absoluten Reaktivitätswert darstellen zu können, wurde die Reaktivität des Testgases variiert. Zudem wurden verschiedene Testgase angewandt. Die Abbildung 3-23 zeigt die Präzision der CRM-Messung bestimmt durch die Testgase Propan, Propen und Isopren mit Reaktivitäten von 5 bis 130 s^{-1} . Folgender exponentieller Fit repräsentiert den Verlauf der Präzision mit steigender Reaktivität:

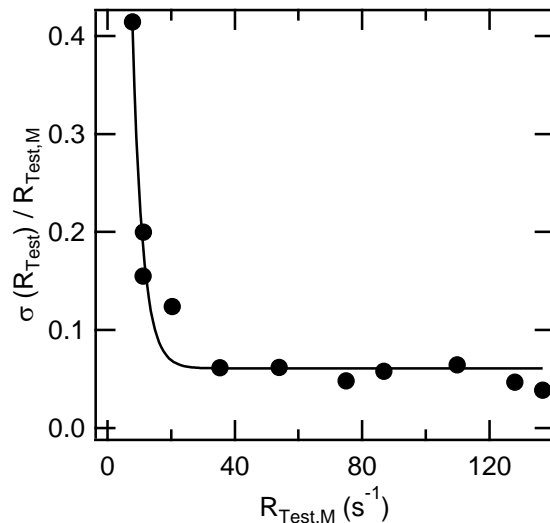


Abbildung 3-23: Beispiel für statistische Messunsicherheit (Präzision) der Reaktivität durch CRM (PTR-TOF-MS in Jülich).

$$\Delta P_s = \frac{\sigma(R_{Test})}{R_{Test,Mittelwert}} = \phi_1 + \phi_2 \cdot \exp(-\phi_3 \cdot R_{Test,Mittelwert}) \quad (G3-40)$$

mit $\phi_1 = 0,061$, $\phi_2 = 3,8$ und $\phi_3 = 0,31$. Die Präzision bei kleinen Reaktivitäten von 4 bis 10 s^{-1} ist etwa 50 bis 10 %, bei Reaktivitäten größer 25 s^{-1} sinkt die Präzision auf einen Wert von etwa 6 %.

Gesamt-Messunsicherheit der Reaktivität

Nach den Richtlinien des NIST für die Auswertung und Formulierung von Messresultaten ergibt sich die Gesamtunsicherheit der Reaktivität als Kombination aller systematischer und statistischer (Präzision) Messunsicherheiten.^[154]

$$\Delta R = \sqrt{(\Delta K F_P)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta \rho)^2 + (\Delta C_3)^2 + (\Delta k)^2 + (\Delta V F_A)^2 + (\Delta C_E)^2 + (\Delta P_s)^2} \quad (\text{G3-41})$$

Für kleinere OH-Reaktivitäten ($< 10 \text{ s}^{-1}$) dominiert der Anteil der Präzision an der Gesamtmessunsicherheit, für größere OH-Reaktivitäten ($> 20 \text{ s}^{-1}$) dominieren die systematischen Messunsicherheiten.

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze beschreibt den minimal detektierbaren Unterschied zwischen einer C2- (Nullluft) und einer C3- (Außenluft) Messung und wird dementsprechend als:

$$NWG = \frac{((C_2 + 2 \cdot \sigma_{C_2}) - C_2)}{(C_1 - C_3)} \cdot C_1 \cdot k_{\text{Pyrrol+OH}} \quad (\text{G3-42})$$

definiert.

3.6.3 Unsicherheit der OH-Reaktivität eines Testgases im Glasreaktor

Die Messunsicherheit der theoretischen Reaktivität eines Testgases im Glasreaktor des CRM-Systems setzt sich aus den Unsicherheiten der Molekülkonzentration des Testgases in der Gasflasche $[TG_F]$, dem Verdünnungsfaktor $V F_T$ und der Ratenkonstante $k_{\text{Testgas+OH}}$ zusammen (siehe Kapitel 3.3.5, Gleichung 3-12)

Molekülkonzentration des Testgases in der Gasflasche $[TG_F]$

Die vom Hersteller angegebene Genauigkeit des Mischungsverhältnisses der verwendeten Kalibrationsgase ist in Tabelle 3-2 angegeben und beträgt zwischen 2 und 10 %. Durch die Kenntnis der Temperatur und des Druckes lässt sich das Mischungsverhältnis in die entsprechende Molekülkonzentration umrechnen (allgemeine Gasgleichung).

Ratenkonstante des Testgases mit OH

Sowohl die Ratenkonstante der Reaktion des jeweiligen Testgases mit OH als auch die Genauigkeit $\Delta \log k$, $\Delta(E_A/R^\circ)$ und die Berechnung der prozentualen Unsicherheit der Ratenkonstanten $\Delta k/k$ wurden aus den IUPAC-Richtlinien entnommen.^[61] Die asymmetrisch zu k verteilte Unsicherheit Δk berechnet man im positiven Anteil:

$$\Delta k^+(T) = [k(T) \cdot \gamma(T)] - k(T) \quad (\text{G3-43})$$

und negativem Anteil:

$$\Delta k^-(T) = k(T) - [k(T)/\gamma(T)] \quad (\text{G3-44})$$

Der Faktor $\gamma(T)$ lässt sich berechnen, indem man die Werte für $\Delta \log k$ und $\Delta(E_A/R^\circ)$ der entsprechenden Ratenkonstante einsetzt:

$$\gamma(T) = 10^{\{\Delta \log k(298 \text{ K}) + 0,4343 \cdot [\frac{E_A}{R^\circ} \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{298})]\}} \quad (\text{G3-45})$$

Wird die Unsicherheit für k bei $T = 298 \text{ K}$ ausgerechnet, vereinfacht sich der Faktor zu:

$$\gamma(298 \text{ K}) = 10^{\Delta \log k(298 \text{ K})} \quad (\text{G3-46})$$

Der positive Anteil des Fehlers in k ist dann:

$$\Delta k^+(298 \text{ K}) = [k(298 \text{ K}) \cdot \gamma(298 \text{ K})] - k(298 \text{ K}) \quad (\text{G3-47})$$

Und der negative Anteil:

$$\Delta k^-(298 \text{ K}) = k(298 \text{ K}) - [k(298 \text{ K})/\gamma(298 \text{ K})] \quad (\text{G3-48})$$

In Tabelle 3-8 sind die Ratenkonstanten der verwendeten Testgase mit OH, deren prozentuale Messunsicherheit $\Delta k/k$ sowie die entsprechenden Parameter $\Delta \log k$ und $\Delta(E_A/R^\circ)$ aufgeführt.

Tabelle 3-8: Messunsicherheiten der Ratenkonstanten von Reaktionen verwendeter Testgase mit OH.

Reaktion	$k(298 \text{ K})$	$\Delta \log k$	$\Delta k^+/k$ (%)	$\Delta k^-/k$ (%)	$\Delta E_A/R^\circ$ (K)
Acetaldehyd + OH	1,5E-11	± 0,06	15	13	± 80
Isopren + OH	1,0E-10	± 0,06	15	13	± 100
Methanol + OH	9,0E-13	± 0,08	20	17	± 150
Propan + OH	1,1E-12	± 0,08	20	17	± 100
Propen + OH	2,9E-11	± 0,1	26	21	
Toluol + OH	5,6E-12	± 0,10	26	21	± 200

Verdünnungsfaktor des Testgases VF_T :

Das Testgas (F_2 , Fluss 2, siehe Abbildung 3-1) wird mit Nullluft (F_{V3} , Verdünnung 3) ausreichend gut gemischt. Anschließend fließt ein Teil des gemischten Stromes über die Pumpe 2 ab, der andere Teil (F_1 , Fluss 1) verdünnt sich vor dem Glasreaktor mit Pyrrol (F_{V1} , Verdünnung 1) und im Glasreaktor mit befeuchtetem Stickstoff (F_{V2} , Verdünnung 2). Der Verdünnungsfaktor VF_T berechnet sich somit als:

$$VF_T = \frac{(F_2 + F_{V3})}{F_2} \cdot \frac{(F_1 + F_{V1} + F_{V2})}{F_1} \quad (\text{G3-49})$$

Die 5 verschiedenen Flüsse werden jeweils 10- bis 15mal vor und nach dem Test mit einem Flussmesser gemessen. Wie bereits für die beschriebenen Verdünnungsfaktoren VF_K und VF_A wird an dieser Stelle

ebenfalls eine statistisch verteilte Unsicherheit in den 5 Fluss-Messungen angenommen. Demzufolge lässt sich die Messunsicherheit im Verdünnungsfaktor ΔVF_T als Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ermitteln:

$$\Delta VF_T = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial VF_T}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad \text{mit } x_i = \{F_1, F_2, F_{V1}, F_{V2}, F_{V3}\} \quad (\text{G3-50})$$

Durch Quadrieren beider Seiten und Einsetzen aller Variablen x_i folgt:

$$\Delta VF_T^2 = \left(\frac{\partial VF_T}{\partial F_1} \Delta F_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial VF_T}{\partial F_2} \Delta F_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial VF_T}{\partial F_{V1}} \Delta F_{V1} \right)^2 + \left(\frac{\partial VF_T}{\partial F_{V2}} \Delta F_{V2} \right)^2 + \left(\frac{\partial VF_T}{\partial F_{V3}} \Delta F_{V3} \right)^2 \quad (\text{G3-51})$$

Bildet man die partiellen Ableitungen von VF_T nach allen Variablen x_i , erhält man das Quadrat der Messunsicherheit des Verdünnungsfaktors:

$$\begin{aligned} \Delta VF_T^2 = & \left[\left(\frac{F_2 + F_{V3}}{F_2 \cdot F_1} - \frac{VF_T}{F_1} \right) \Delta F_1 \right]^2 + \left[\left(\frac{F_1 + F_{V1} + F_{V2}}{F_2 \cdot F_1} - \frac{VF_T}{F_2} \right) \Delta F_2 \right]^2 \\ & + \left[\left(\frac{F_2 + F_{V3}}{F_2 \cdot F_1} \right) \Delta F_{V1} \right]^2 + \left[\left(\frac{F_2 + F_{V3}}{F_2 \cdot F_1} \right) \Delta F_{V2} \right]^2 + \left[\left(\frac{F_1 + F_{V1} + F_{V2}}{F_2 \cdot F_1} \right) \Delta F_{V3} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{G3-52})$$

Gesamtunsicherheit der Reaktivität eines Testgases

Nach den Richtlinien des NIST berechnet sich die Gesamtunsicherheit der erwarteten Reaktivität eines Testgases im Glasreaktor als:^[154]

$$\Delta R_{TG} = \sqrt{\left(\frac{\Delta [TG_F]}{[TG_F]} \right)^2 + \left(\frac{\Delta VF_T}{VF_T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_{\text{Testgas+OH}}}{k_{\text{Testgas+OH}}} \right)^2} \quad (\text{G3-53})$$

3.7 Vergleichskampagne zwischen OH-Reaktivitätsmessinstrumenten in Jülich 2015

In Kapitel 3.1, 3.2 und 3.3 wurde das während der Promotionsstudie neu aufgebaute und modifizierte CRM-System beschrieben und die zur Charakterisierung der Funktionsfähigkeit durchgeführten Tests diskutiert. In einer Außenluftmessung in Hohenpeißenberg im Jahr 2012 (siehe Kapitel 5.1.1) wurde die durch das CRM-System bestimmte OH-Reaktivität mit der durch das CIMS (siehe Kapitel 1.5) des Deutschen Wetterdiensts bestimmten OH-Reaktivität verglichen. Des Weiteren fand am Forschungszentrum in Jülich im Oktober 2015 die erste Vergleichskampagne zwischen verschiedenen CRM-, LIF-PP und LIF-DF (siehe Kapitel 1.5)-Instrumenten statt. Im Folgenden werden die ersten Messergebnisse der Vergleichskampagne zur Verifizierung der Funktionsfähigkeit des CRM-Systems und zur Darstellung der weiteren Entwicklungsmöglichkeiten für das zukünftige CRM-System präsentiert.

Tabelle 3-9: OH-Reaktivitätsmessinstrumente, die während den Vergleichsmessungen in Jülich (2015) eingesetzt wurden.

Institut ^(a)	Messinstrument	Betreuung
PSU	LIF-DF	A. B. Thames, W. H. Brune C. E. Ernest, M. Rudolf, M. Martinez, H. Harder
FZJ	LIF-PP (2 Instrumente)	A. Novelli, M. Rolletter, F. Holland, S. Broch, C. Künstler, M. Bachner, A. Hofzumahaus, H. Fuchs
Leeds	LIF-PP	D. Cryer, C. Brumby, L. Whalley, D. Stone, P. Seakins, D. Heard
Lille	LIF-PP	S. Coudert, M. Blocquet, C. Fittschen, C. Schoemaker
MD	CRM (PTR-TOF-MS)	V. Michoud, S. Dusanter
LSCE	CRM (PTR-Quad-MS)	N. Zannoni, F. Truong, R. Sarda-Esteve, V. Gros
FMI	CRM (PID)	A.P. Praplan, H. Hellén
MPIC	CRM (PTR-TOF-MS) ^(b)	S. Keßel, E. Pfannerstill, A. Edtbauer, J. Williams

(a) PSU (Pennsylvania University, USA); FZJ (Forschungszentrum Jülich); Leeds (University of Leeds und National Centre for Atmospheric Science, UK); Lille (Université de Lille, Frankreich); MD (Ecole de Mines Douai, Frankreich); LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Frankreich); FMI (Finnish Meteorological Institute, Finnland); MPIC (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz)

(b) CRM (PTR-TOF-MS) – MPIC: 4,60 m Länge des Einlasses; Zeit zwischen Probenahme der Kammerluft und Reaktion mit OH im Glasreaktor des CRM-Systems: 6 s; Zeit zwischen Probenahme der Außenluft und Detektion von entsprechenden Änderungen im Pyrrolsignal des PTR-TOF-MS (C3-Messung) 18 s.

SAPHIR

In der Vergleichskampagne wurden die Einlässe der in Tabelle 3-9 aufgeführten Messinstrumente zur Bestimmung der OH-Reaktivität mit der SAPHIR (Simulation of Atmospheric Photochemistry In a Large Reaction Chamber)-Kammer des Forschungszentrums Jülich verbunden. Die SAPHIR-Kammer hat eine zylinderartige Form mit einem Durchmesser von 2,5 m und einer Länge von 18,4 m (Volumen = 268 m³, Oberfläche = 324 m²).^[155] Die Oberfläche besteht aus einer doppelwandigen PTFE-Folie (Foiltec, Bremen), die eine Transmission für sichtbares Licht, UV-A und UV-B von 85 % besitzt. Die PTFE-Folie wird von einem Stahlrahmen in Position gehalten. An diesem Stahlrahmen ist ein Jalousiensystem befestigt, das ermöglicht die gesamte Kammer vollständig abzudunkeln. Die Kammer ist mit synthetischer Luft, hergestellt aus flüssigem N₂ und O₂ (Reinheit: 99,99999 %) bei Umgebungstemperatur und wenigen mbar über Umgebungsdruck, befüllt. Durch ein Injektionssystem können Wasserdampf, VOCs oder anorganische Spurengase (z.B. CO, O₃, NO_x) in bekannten Konzentrationen in die Kammer gegeben werden. Die Kammer ist mit weiteren Instrumenten zur Messung folgender Gase ausgestattet: NO, NO₂ (Chemilumineszenz-Detektor), O₃ (UV-Absorption), CO (Hantzsch und GC), CO₂, CH₄, H₂O, HCHO (Hantzsch) und VOCs (PTR-TOF-MS, GC). Für weitere Informationen der verwendeten Messinstrumente wird auf die Veröffentlichungen von Bohn et al. (2005) und Wegener et al. (2007) hingewiesen.^[155, 156] Weiterhin wird die Strahlung, Temperatur, Druck, Verdünnungsfluss und Zustand des Jalousiensystems gemessen. Aufgrund der Eigenschaften und instrumentellen Ausstattung der SAPHIR-Kammer eignet sich

diese für Vergleiche von OH-Reaktivitätsmessungen bei unterschiedlichen, natürlich vorkommenden Gaskonzentrationen und Strahlungsverhältnissen.

Identifikation der Interferenz von Ozon aus der SAPHIR-Kammer in den CRM-Messungen

Im Glasreaktor des CRM-Systems wird durch die Emissionslinie der Lampe bei 184,9 nm neben H₂O auch O₂ (der Außenluft) photolysiert, was zur Ozonbildung führt. Im Vergleich zu OH reagiert O₃ nur sehr langsam mit Pyrrol ($k_{\text{Pyrrol}+\text{O}_3} = 1,57 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[120] O₃ kann allerdings im Glasreaktor des CRM-Systems durch Photolyse oder Reaktion mit HO₂ zusätzliches OH bilden. In der ersten Veröffentlichung der CRM wurden für den Glasreaktor Ozon-Mischungsverhältnisse im ppmv-Bereich angegeben.^[83] Es konnte aufgrund dieser hohen Basiskonzentration kein signifikanter Einfluss von Ozon der Außenluft auf die CRM-Messung nachgewiesen werden. In der Auswertung der Messdaten des CRM-MPIC-Systems in der Vergleichskampagne in Jülich 2015 wurde dagegen ein signifikanter Einfluss der dosierten Zugabe von Ozon in die SAPHIR-Kammer festgestellt. Wurde das Ozon-Mischungsverhältnis in der Kammer von 0 ppbv auf 40-80 ppbv erhöht, konnte eine Abnahme des Pyrrolsignals der C3-Messdaten einer CRM-Messung von 0,5-1,5 ppbv nachgewiesen werden. Die Abnahme des Pyrrolsignals kann durch eine zusätzliche Produktion von OH aus der Photolyse von O₃ oder Reaktion von O₃ mit HO₂ im Glasreaktor des CRM-Systems erklärt werden. Im Gegensatz zu den C3-Messdaten hatten ändernde Ozonmengen in der SAPHIR-Kammer keinen Einfluss auf die C2-Messdaten. Dies lag an der Verwendung, entweder von synthetischer Luft oder von Luft, die aus der SAPHIR-Kammer durch einen Katalysator (siehe 3.2.2) geleitet wurde für die C2-Messung. Die Zugabe von Ozon in der SAPHIR-Kammer verursachte durch die Abnahme des C3-Signals bei gleich bleibendem C2-Signal folglich eine Abnahme der gemessenen OH-Reaktivität (CRM-Gleichung). Die Ozoninterferenz im CRM-System wurde quantifiziert, indem während einer C2-Messung unterschiedliche bekannte Ozonkonzentrationen durch einen Ozongenerator (Model 49C O₃ Calibrator, Thermo Environmental Instruments Inc., USA) in den Glasreaktor gegeben und die entsprechenden Änderungen im Pyrrolsignal aufgezeichnet wurden. Die nachfolgend angegebenen OH-Reaktivitätsdaten des CRM-MPIC-Systems beinhalten bereits die Anwendung der Ozonkorrektur.

Um aufzuklären, warum eine Änderung der Ozonkonzentration in der C3-Messung (Außenluft bzw. Kammerluft) im derzeit verwendeten CRM-System im Gegensatz zum CRM-System aus der ersten Veröffentlichung von Sinha et al. (2008) einen signifikanten Einfluss auf die gemessene OH-Reaktivität verursacht, wurde die Ozonproduktion im CRM-System analysiert (Ozon-Detektor: Model 49C O₃ Analyzer, Thermo Environmental Instruments Inc., USA). Die Ozonproduktion hängt von der Sauerstoffkonzentration, der Lampenstrahlung und vom Gasfluss im Glasreaktor ab. Für einen in der Außenluft vorkommenden Gehalt von 21 % Sauerstoff, einen Durchfluss von 350 sccm und abhängig von verschiedenen Positionen der Lampe im Glasreaktor wurden Mischungsverhältnisse zwischen 170 und 400 ppbv O₃ gemessen. Diese Ozon-Mischungsverhältnisse im Glasreaktor des derzeit verwendeten CRM-Systems sind deutlich kleiner als die Angaben im ppmv-Bereich für das CRM-System aus der ersten Veröffentlichung über CRM und können in der Verwendung einer anderen Lampe und dem größeren Abstand der Lampe zum Reaktionsinnenraum des Glasreaktors begründet liegen.^[83]

Experimente der Vergleichskampagne im Oktober 2015

Tabelle 3-10: Experimente der Vergleichsmessungen in Jülich.

Nr. Experiment	In die SAPHIR-Kammer zugegebenen Gase	Reaktivität (SAPHIR)	Anmerkung
Linearität der gemessenen OH-Reaktivität			
1.	CO	0 – 180	
5.	CO/Isopren/2-Methylfuran/ 1,3,5-Trimethylbenzol	0 – 35	Am Ende Sonnenlicht
Einfluss der Feuchtigkeit			
2.	CO/CH ₄ /am Ende NO ₂ (0 – 12 ppbv)	0 – 25	Verschiedene H ₂ O (45 % - 220 %)
Einfluss von NO_x			
3.	CO / CH ₄ / NO (0 – 123 ppbv)	0 – 60	Kein Ozon
6.	1-Penten/Toluol/o-Xylol/ NO ₂ (0 – 57 ppbv)	0 – 45	Sonnenlicht
7.	CO/1-Penten/Toluol/o-Xylol/ NO ₂ (0 – 13 ppbv)	0 – 35	Sonnenlicht
9.	CO/TME/ NO (0 – 31 ppbv)	0 – 80	
Biogen emittierte VOCs und OVOCs			
4.	Monoterpene (α -Pinen, Limonen, Myrcen)	0 – 25	Am Ende Ozon
8.	Luft aus der Pflanzenkammer	0 – 15	Am Ende Ozon
10.	Sesquiterpene und OVOCs	0 – 30	Am Ende Ozon

Zum Vergleich der Messinstrumente für die OH-Reaktivität wurden im Zeitraum vom 5.10.2015 bis 16.10.2015 zehn Experimente mit unterschiedlichen Gaskonzentrationen und Strahlungsverhältnissen in der SAPHIR-Kammer durchgeführt. Zwischen den Experimenten wurde die Kammer mit synthetischer Luft gereinigt (> 12 h). Ein einzelnes Experiment wurde an einem Tag zwischen 08:00 und 18:00 (Ortszeit) durchgeführt. Am Morgen eines jeden Experimentes wurde zunächst CO₂ und Wasser in die Kammer gegeben. Danach erfolgte die schrittweise Zugabe von verschiedenen Substanzen, die in Tabelle 3-10 angegeben sind. Außer im Experiment 3 wurde in jedem Experiment neben CO₂ und Wasser zusätzlich auch Ozon (30-85 ppb in der Kammerluft) in die Kammer hinzugefügt. In den Experimenten 1, 2, 5, 6, 7 und 9 fand die Zugabe von Ozon direkt am Morgen, in den Experimenten 4, 8 und 10 am Nachmittag statt. Es wurden zwei Experimente (1 und 5) zur Bestimmung der Linearität der gemessenen OH-Reaktivität durchgeführt, in denen CO (und VOCs) in mehreren Schritten in die SAPHIR-Kammer gegeben wurden. Im Experiment 3 wurde der Einfluss einer variierenden Feuchtigkeit auf die gemessene OH-Reaktivität überprüft. Die Experimente 3, 6, 7 und 9 wurden zur Analyse von OH-Reaktivitätsmessungen in stark anthropogen beeinflussten Gebieten mit erhöhten NO_x-Konzentrationen durchgeführt. OH-Reaktivitätsmessungen in hauptsächlich biogen beeinflusster Atmosphäre wurden in den Experimenten

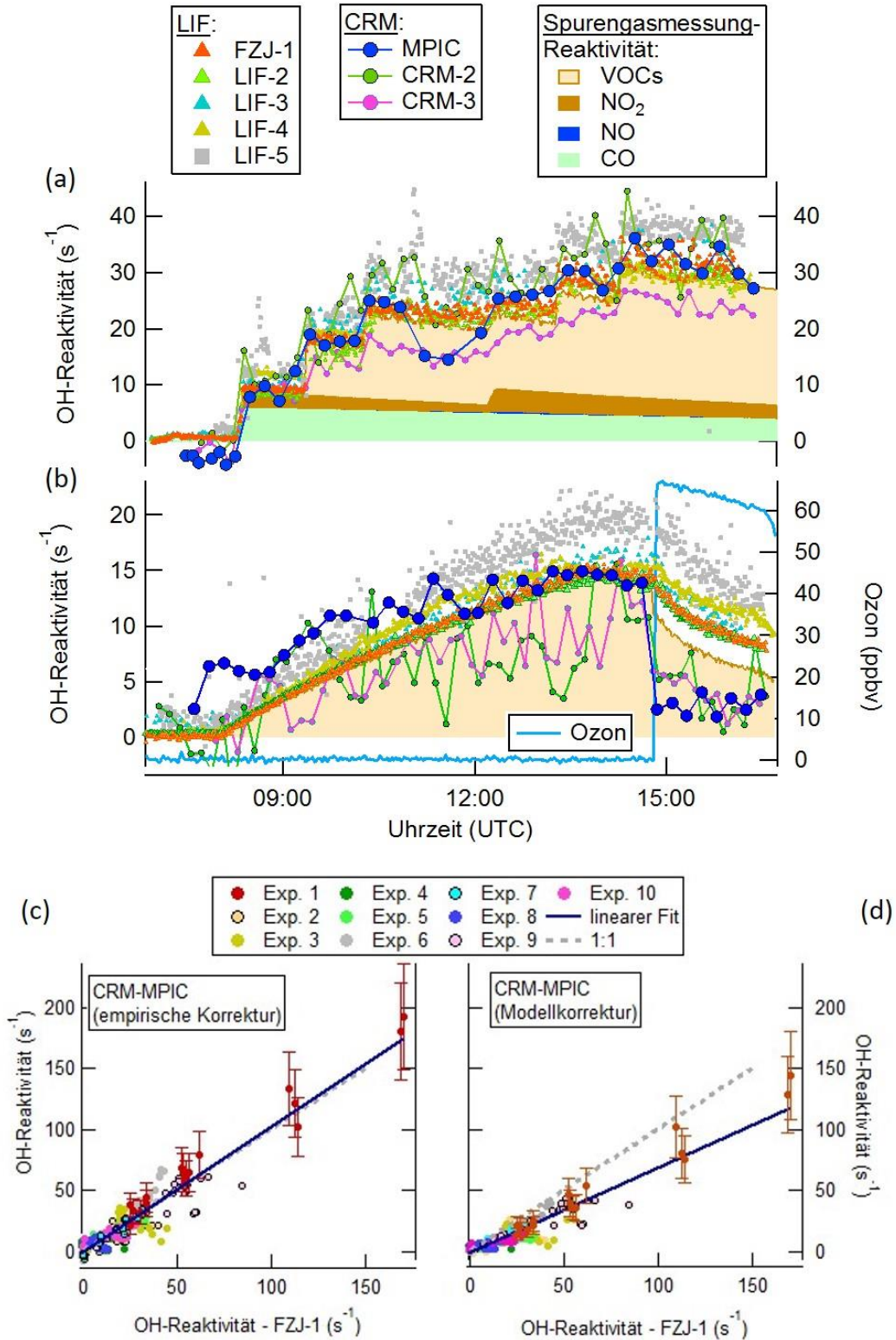


Abbildung 3-24: Ergebnisse der Vergleichsmessungen in Jülich. (a) Experiment 7 am 13.10.2015: Beispiel für anthropogen beeinflusste Luft – Zugabe von CO, aromatischen Kohlenwasserstoffen und NO₂. (b) Experiment 8 am 14.10.2015: Luft aus der Pflanzenkammer. (c) Korrelation der empirisch korrigierten OH-Reaktivitätsdaten und (d) der modellkorrigierten OH-Reaktivitätsdaten des CRM-MPIC mit den OH-Reaktivitätsdaten des FZJ-1.

4, 8 und 10 durch die Zugabe von Monoterpenen, Emissionen einer an die SAPHIR-Kammer angeschlossenen Pflanzenkammer und Sesquiterpenen simuliert. Als Beispiele der 10 durchgeführten Experimente sind die gemessenen OH-Reaktivitäten der CRM-, LIF-PP und LIF-DF-Instrumente in den Experimenten 7 und 8 in Abbildung 3-24 (a) und (b) dargestellt. Außerdem werden im Experiment 8 die berechneten OH-Reaktivitäten aller VOCs und im Experiment 7 die berechneten OH-Reaktivitäten von CO, NO, NO₂ und aller VOCs gezeigt. Die Ergebnisse des Vergleichs der gemessenen OH-Reaktivitäten durch die unterschiedlichen Messinstrumente in den Experimenten 7 und 8 sowie allen anderen Experimenten werden zusammenfassend in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Derzeit beschäftigen sich einzelne Arbeitsgruppen mit der Finalisierung ihrer Messdaten. Die in diesem Kapitel angegebenen OH-Reaktivitäten sind zum einen Teil vorläufige Daten, zum anderen Teil (z.B. CRM-MPIC) finale Daten. Deshalb werden die gemessenen OH-Reaktivitäten der einzelnen Messinstrumente mit Ausnahme des LIF-FZJ-1 und des CRM-MPIC anonymisiert (LIF-2, LIF-3, ...) angegeben. Die Messdaten des CRM-FMI-Systems wurden aufgrund von instrumentellen Problemen bei den Vergleichsmessungen nicht berücksichtigt.

Referenzwerte für die OH-Reaktivitäten in den Experimenten

Simultan zu den OH-Reaktivitätsmessungen fand die Messung der Spurengase in der SAPHIR-Kammer statt. Anhand bekannter Ratenkonstanten der Reaktionen der Spurengase mit OH konnten die OH-Reaktivitäten der einzelnen Spurengase ausgerechnet werden. Summiert man die OH-Reaktivitäten aller Spurengase, resultiert die gesamte berechnete OH-Reaktivität in der SAPHIR-Kammer. Der Unterschied zwischen berechneter OH-Reaktivität und erwarteter Reaktivität hängt von der Existenz nicht gemessener OH-reaktiver Substanzen in der SAPHIR-Kammer ab, die durch Kontamination oder Reaktionen während des Experimentes zustande kommen können. Um Referenzwerte für die OH-Reaktivitäten in den Experimenten 1 bis 10 festzulegen, wurde das Instrument FZJ-1 (LIF-PP) einer Korrelationsanalyse mit den berechneten OH-Reaktivitäten unterzogen. Das FZJ-1 wurde bereits seit mehreren Jahren zur Analyse der OH-Reaktivität in der SAPHIR-Kammer eingesetzt und ist deshalb in dem vorliegenden Messaufbau mehrfach charakterisiert worden. Für jedes der 10 Experimente wurden die gemessenen OH-Reaktivitäten des FZJ-1 gegen die berechneten OH-Reaktivitäten aufgetragen und eine lineare Regression der Datenpunkte durchgeführt (Korrelationsgraph). Außer im Experiment 10 zeigen die Steigungen a in den Korrelationsgraphen Werte von $1,0 \pm 0,1$. Insgesamt betrachtet stimmen also die Messwerte des FZJ-1 mit den berechneten Werten überein. Die Experimente mit der Ozonolyse von Alkenen zeigen etwas höhere OH-Reaktivitäten des FZJ-1 als die berechneten. Der Unterschied könnte in der Bildung von nicht gemessenen OH-reaktiven Spurengasen bei der Ozonolyse sein. Um die OH-reaktiven Produkte bei der Ozonolyse, bzw. bei anderen Reaktionsabläufen zu berücksichtigen, wurden als Referenzwerte der OH-Reaktivitäten in der SAPHIR-Kammer die Daten des FZJ-1 den berechneten Werten vorgezogen.

Korrelationsgraphen mit FZJ-1-Daten als Referenz

Die Genauigkeit in den OH-Reaktivitätsmessungen bezieht sich nachfolgend auf die quantitative Übereinstimmung der gemessenen OH-Reaktivitäten eines Messinstrumentes mit den OH-Reaktivitäten gemessen durch das FZJ-1 als Referenz. Um die Genauigkeit zu quantifizieren wurden für die 10

Experimente die gemessenen OH-Reaktivitäten eines Messinstrumentes (Interpolation) gegen die OH-Reaktivitäten des FZJ-1 aufgetragen (Korrelationsgraph). Führt man die lineare Regression der Datenpunkte im Korrelationsgraph durch, lassen sich anhand der daraus ergebenden Steigung a und Bestimmtheitsmaß B_m Aussagen über die Genauigkeit und die Präzision treffen. In Abbildung 3-24 (c) und (d) sind die Korrelationsgraphen der OH-Reaktivitätsmessungen des CRM-MPIC-Systems für alle Daten der Experimente 1 bis 10 mit empirischer Korrektur (siehe Kapitel 3.3.5) und mit Modellkorrektur (siehe Kapitel 3.3.6) dargestellt. Nachfolgend werden die gemessenen OH-Reaktivitäten der LIF-Instrumente mit den OH-Reaktivitäten der CRM-Instrumente, spezifisch des CRM-MPIC-Systems, anhand der Korrelationsgraphen verglichen.

Vergleich zwischen LIF- und CRM-Instrumenten

Die Korrelationsgraphen der vorläufigen OH-Reaktivitätsdaten (Experimente 1 bis 10) aus den LIF-Messungen des LIF-2 ($a = 0,96$, $B_m = 0,97$), LIF-3 ($a = 1,05$, $B_m = 0,87$), LIF-4 ($a = 0,95$, $B_m = 0,92$) und LIF-5 ($a = 1,06$, $B_m = 0,85$) zeigen eine höhere Genauigkeit und höhere Präzision im Vergleich zu den Daten aus den CRM-Messungen des CRM-MPIC (empirische Korrektur: $a = 1,03$, $B_m = 0,88$), CRM-MPIC (Modellkorrektur: $a = 0,69$, $B_m = 0,85$), CRM-2 ($a = 0,87$, $B_m = 0,74$) und CRM-3 ($a = 0,70$, $B_m = 0,44$). Für den Gesamtdatensatz der Experimente 1 bis 10 unterschätzen alle CRM-Systeme die OH-Reaktivität ($a < 1$) mit Ausnahme des CRM-MPIC (empirische Korrektur). Verwendet man in den Korrelationsgraphen ausschließlich die Reaktivitätsdaten der Experimente 1, 2, 3, 5 und 9, also alle OH-Reaktivitätsdaten ohne komplexe Reaktionsprodukte in der SAPHIR-Kammer, dann ergeben sich für alle Instrumente eine höhere Präzision und für die meisten Instrumente eine höhere Genauigkeit: LIF-2 ($a = 1,00$, $B_m = 0,98$), LIF-3 ($a = 1,09$, $B_m = 0,98$), LIF-4 ($a = 0,97$, $B_m = 0,98$), LIF-5 ($a = 1,01$, $B_m = 0,98$), CRM-MPIC (empirische Korrektur: $a = 1,03$, $B_m = 0,89$), CRM-MPIC (Modellkorrektur: $a = 0,74$, $B_m = 0,86$), CRM-2 ($a = 1,06$, $B_m = 0,81$) und CRM-3 ($a = 1,45$, $B_m = 0,88$). Das CRM-2 und das CRM-3 überschätzen in diesem Fall die OH-Reaktivität in unterschiedlichem Maße ($a > 1$). Die Genauigkeit und Präzision sinkt für alle Instrumente bei Anwesenheit von NO_x und bei der Ozonolyse von VOCs. Die Vergleichsmessungen der Ozonolyse von Monoterpenen, von durch Pflanzen emittierten Substanzen und von Sesquiterpenen (Experimente 4, 8 und 10) zeigen nach Zugabe von Ozon deutlich höhere Reaktivitäten der LIF-Instrumente als die Reaktivitäten der CRM-Instrumente. Dieses Ergebnis kann verschiedene Ursachen haben: Eine mögliche Erklärung sind die deutlich kürzeren Aufenthaltszeiten der Probenluft in den Einlassschläuchen der LIF-Instrumente als in den Einlassschläuchen der CRM-Instrumente. Abhängig von den Zerfallszeiten von instabilen OH-reaktiven Produkten, die bei der Ozonolyse gebildet werden, können diese gegebenenfalls in LIF-Instrumenten jedoch nicht in CRM-Instrumenten nachgewiesen werden. Außerdem hatten alle Einlassschläuche der CRM-Instrumente einen kleineren Durchmesser (0,64 cm; außen) als die der LIF-Instrumente ($\geq 1,27$ cm; außen). Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis war demzufolge größer, weshalb die Möglichkeit zur Reaktion instabiler OH-reaktiver Substanzen auf Oberflächen auch größer war. Eine weitere Erklärung für die kleineren gemessenen OH-Reaktivitäten der CRM-Instrumente als die der LIF-Instrumente ist die mögliche Bildung von Alkylperoxyradikalen (RO_2) bei der Ozonolyse von Kohlenwasserstoffen. Diese können im Glasreaktor eines CRM-Systems durch die verwendete Lampenstrahlung photolysiert werden und zusätzliches OH bilden. Das zusätzlich gebildete OH würde ein Absenken der C3-Stufe und damit auch der OH-Reaktivität verursachen.

Vergleich zwischen dem CRM-Instrument des MPICs und dem FZJ-1

Die empirisch korrigierten OH-Reaktivitäten der CRM-Messungen (MPIC) für die Experimente 1 bis 10 zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den OH-Reaktivitäten aus den FZJ-1-Messungen ($\alpha = 1,03$, Abbildung 3-24 (c)). Dagegen sind die modellkorrigierten OH-Reaktivitäten der CRM-Messungen deutlich kleiner ($\alpha = 0,69$, Abbildung 3-24 (d)). Die Unterschätzung der gemessenen OH-Reaktivität unter Verwendung der Modellkorrektur unterstützt die in Kapitel 3.3.6 bereits getroffene Empfehlung für zukünftige CRM-Messungen eine empirische Korrektur anstelle der bislang verwendeten Modellkorrektur anzuwenden.

Im Experiment 2 wurde die OH-Reaktivität ($20 \pm 4 \text{ s}^{-1}$) in der SAPHIR-Kammer näherungsweise konstant gehalten (Verdünnung der Kammer) und die Luftfeuchtigkeit in mehreren Schritten geändert. Die CRM-Messungen bei niedrigerer Luftfeuchtigkeit und Pyrrol/OH-Verhältnissen größer als 2,8 ergab eine zunehmende Abweichung der OH-Reaktivitäten zu den OH-Reaktivitäten aus den FZJ-1-Messungen. Eine Erklärung für diesen Effekt findet sich in der fehlenden Charakterisierung des empirischen Korrekturfaktors bei größeren Pyrrol/OH (siehe Abbildung 3-14 (b)). Für die anderen Experimente hingegen war das Pyrrol/OH im charakterisierten Bereich zwischen 2,1 und 2,6.

In den Experimenten 3, 6, 7 und 9 wurde eine unterschiedlich stark anthropogen beeinflusste Atmosphäre mit verschiedenen NO_x -Konzentrationen simuliert. Die durch NO_x beeinflusste OH-Produktion im Glasreaktor des CRM-Systems (siehe Kapitel 3.3.3 und 3.3.3) wurde durch Labortests quantifiziert und anhand einer entsprechenden Datenkorrektur berücksichtigt. In den Labortests zeigte sich auch, dass der Einfluss von NO_x von der Ozonkonzentration abhängt. Die für den Einfluss von NO_x korrigierten OH-Reaktivitäten des CRM-MPIC-System zeigen überwiegend eine gute Übereinstimmung mit den Reaktivitäten des FZJ-1. Bei hohen NO_x -Konzentrationen treten dagegen zunehmend Abweichungen auf. In den Experimenten 4, 8 und 10 wurde eine Atmosphäre mit ausschließlich biogenen Emissionen simuliert. Vor Zugabe von Ozon sind die gemessenen OH-Reaktivitäten des CRM-MPIC vergleichbar mit denen des FZJ-1. Wie am Beispiel des Experimentes 8 in Abbildung 3-24 gezeigt ist, ist bei der Zugabe von Ozon zu biogen emittierten VOCs die gemessene OH-Reaktivität des CRM-Systems deutlich kleiner als die OH-Reaktivität der LIF-Systeme. Die Ursache dafür wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert. Eine Möglichkeit diesen Effekt aufzuklären, wäre die Variation des CRM-Durchflusses von derzeit 350 sccm und damit unterschiedliche Aufenthaltszeiten von OH-reaktiven Substanzen im Einlass. Reagieren OH-reaktive Produkte der Ozonolyse auf den Oberflächen, ist zu erwarten, dass durch Erhöhung des Durchflusses eine größere OH-Reaktivität gemessen werden kann.

Die am Ende dieser Promotionsstudie statt gefundene Vergleichskampagne in Jülich 2015 verifizierte die Funktionsfähigkeit des modifizierten CRM-Systems. Insgesamt zeigten sich bessere Leistungsmerkmale bei den OH-Reaktivitätsmessungen der LIF-Instrumente als bei denen der CRM-Instrumente. Um diesen Unterschied minimieren zu können, bedarf es eine zukünftige Bearbeitung folgender Aspekte am CRM-System:

- Reduzierung des Einflusses von Ozon auf die OH-Produktion im Glasreaktor
- Erhöhung der Stabilität der OH-Produktion gegenüber Feuchtigkeitsänderungen

- Verbesserung der Präzision beispielsweise durch Verwendung von alternativen CRM-Reagenzien (siehe Kapitel 5.1.3)
- Analyse eines möglichen Zerfalls von OH-reaktiven Produkten (z.B. Alkylperoxiden) aus der Ozonolyse von Alkenen im CRM-Einlasssystem oder durch Lampenstrahlung im Glasreaktor – Gegebenenfalls Änderungen des Einlasssystems und des Glasreaktors

3.8 Abschließende Betrachtungen

Modifikationen des neuen CRM-System

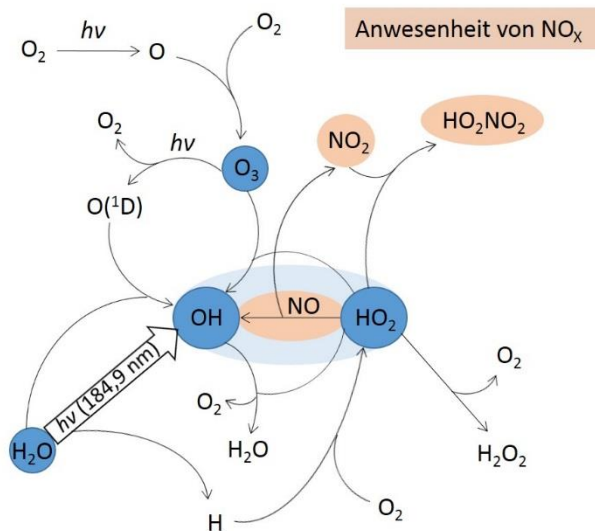
Die Modifikationen des neuen CRM-Systems und die daraus entstehenden Vorteile im Vergleich zum vorherigen CRM-System sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst.

Tabelle 3-11: Modifikationen des neuen CRM-Systems und die daraus entstehenden Vorteile im Vergleich zum vorherigen CRM-System.

Vorheriges CRM-System	Modifikationen im neuen CRM-System	Vorteil der Modifikationen im neuen CRM-System
Trockene C1-Messung	Für C1: OH-Scavenger (Propan) in einer C2-Messung	Deutlich kürzere Messdauer von C1, Erhöhung der Genauigkeit
Außenluft durch Katalysator für die C2-Messung	Regelsystem der befeuchteten synthetischen Luft für die C2-Messung	Möglichkeit zur Messung der Reaktivität in Außenluft mit signifikanten NO _x -Konzentrationen
Einsatz einer Mikrometerschraube zwischen Glasreaktor und PTR-MS	Einsatz eines MFCs zwischen Glasreaktor und PTR-MS	Stabilität des dynamischen CRM-Flusssystems über Wochen (anstelle von Tagen)
Temperatursensor am Glasreaktor	Mehrere Temperatur-, Druck- und relative Feuchtigkeitssensoren im gesamten CRM-System	Erhöhung der Genauigkeit der gemessenen Molekülkonzentrationen von Pyrrol, Möglichkeit zur Verwendung eines Regelsystems (C2)
Kleinerer Abstand zwischen Lampe und Reaktionsraum des Glasreaktors	Vergrößerung des Abstands zwischen Lampe und Reaktionsraum (Glasreaktor mit längerem Lampenarm)	Reduktion der Pyrrol-Photolyse
(CO-trocken/CO-feucht)-Faktor für die feuchteabhängige Detektion von Pyrrol	X _F -Faktor bei der Normalisierung des Pyrrolsignals	Berücksichtigung von kleineren Änderungen der Außenluftfeuchtigkeit für die feuchteabhängige Detektion von Pyrrol
Modellkorrektur für die gemessene Reaktivität	Empirische Korrektur für die gemessene Reaktivität	Erhöhung der Genauigkeit der bestimmten OH-Reaktivität

HO_x-Reaktionszyklen im Glasreaktor des CRM-Systems

Während der Promotionsstudie durchgeführte Testmessungen zeigten, dass die Funktionsfähigkeit der CRM stark von einer konstanten OH-Produktion im Glasreaktor abhängt. Die OH-Bildung wiederum ist von der Konzentration an H₂O (Feuchtigkeit), O₃, HO₂ und NO abhängig. Testmessungen zeigten, dass die Abhängigkeit von H₂O, O₃ und NO quantifiziert und in den Messdaten korrigiert werden kann. In Abbildung 3-25 sind die wichtigsten Reaktionswege von HO_x (OH + HO₂) in einer C2-Messung veranschaulicht. In der C3-Messung (Außenluft) kann durch die Oxidation von Schwefeldioxid (SO₂) und Kohlenwasserstoffen bei Anwesenheit von NO zusätzliches HO₂ gebildet werden. Zur Optimierung und Erhöhung der Genauigkeit bei OH-Reaktivitätsmessungen mittels CRM ist es für zukünftige Messungen erforderlich, die Einflüsse auf die OH-Produktion durch eine geeignete Änderung experimenteller Bedingungen zu verringern.



Reaktionen von OH, HO₂ und O:

Reaktion	Ratenkonstante (1 bar, 298 K) (cm ³ Moleküle ⁻¹ s ⁻¹)
$O + O_2 \rightarrow O_3$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$2,14 \cdot 10^{-10}$
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$ $\rightarrow HNO_3$	$8,5 \cdot 10^{-12}$
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
$HO_2 + NO_2 \rightarrow HO_2NO_2$	$7,5 \cdot 10^{-13}$

Zusätzliches HO₂ in einer Außenluftmessung:

Oxidation von Kohlenwasserstoffen (RH) bei Anwesenheit von NO	Oxidation von SO ₂
$RH + OH \rightarrow R + H_2O$	$SO_2 + OH \rightarrow HSO_3$
$R + O_2 \rightarrow RO_2$	$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2$
$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$	
$RO + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2$	

Abbildung 3-25: HO_x-Reaktionszyklen im Glasreaktor des CRM-Systems.

Nicht erfüllte Bedingungen in der CRM

Während der Promotionsstudie wurden verschiedene Testmessungen zur Validierung der CRM durchgeführt. Zwei Ergebnisse der Tests können nicht mit dem grundlegenden Prinzip der CRM erklärt werden:

- 1) Aufgrund der nicht erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung ($[Pyrrrol] \gg [OH]$) für die Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems ist zu erwarten, dass der empirische Korrekturfaktor für zunehmende Pyrrrol/OH sich dem Wert eins nähert. Dies ist für einen Bereich von 1,1 bis 2,0 Pyrrrol/OH erfüllt. Bei größeren Pyrrrol/OH hingegen fällt der empirische Korrekturfaktor auf Werte kleiner als eins ab.

- 2) Bei der Herleitung der CRM-Gleichung wird für die C2-Messung davon ausgegangen, dass im Glasreaktor vorhandenes OH ausschließlich und vollständig mit Pyrrol reagiert. Führt man die C1- und die C2-Messung bei unterschiedlichen Pyrrolkonzentrationen durch, ist demzufolge zu erwarten, dass sich die Differenz von C1 und C2 nicht ändert. Die experimentellen Messungen zeigten jedoch, dass bei abnehmenden Pyrrolkonzentrationen die Differenz von C1 und C2 kleiner wird. Dieses Ergebnis könnte zwei verschiedene Ursachen haben: Zum einen liegt im Glasreaktor keine vollständige Mischung zwischen OH und Pyrrol vor. Zum anderen wird im Glasreaktor für jedes produzierte OH theoretisch ein HO₂ gebildet. Das HO₂ kann relativ schnell mit OH reagieren ($k_{\text{HO}_2} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 298 K). Demzufolge muss die OH-Konzentration im Glasreaktor größer sein als die Differenz von C1 und C2. Für die experimentellen Messungen bei 100 ppbv Pyrrol in C1 und 36 ppbv Pyrrol in C2 wurden numerische Simulationen mit zwei Reaktionen (OH + Pyrrol und OH + HO₂) durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass im Reaktionsbereich des Glasreaktors die OH-Konzentrationen der HO₂-Konzentrationen entsprechen. Es wurde das Pyrrol-Mischungsverhältnis in C1 (= 100 ppbv) verwendet und OH sowie HO₂ solange variiert, bis das experimentelle C2 (= 36 ppbv) dem C2 aus der Simulation entsprach. Das Ergebnis war ein OH- bzw. HO₂-Mischungsverhältnis von 154 ppbv anstelle des experimentell bestimmten Wertes von 64 ppbv. Wird für 154 ppbv OH (+ 154 ppbv HO₂) eine Simulation bei einem C1 von 68 ppbv Pyrrol und eine Simulation bei einem C1 von 40 ppbv Pyrrol durchgeführt, erhält man ein simuliertes C2 von 19 ppbv und 7 ppbv im Vergleich zum experimentell bestimmten C2 von 23 ppbv und 10 ppbv Pyrrol. Das Simulationsbeispiel kann demzufolge die Tendenz der experimentellen Ergebnisse von unterschiedlichen Differenzen der C1 und C2-Messungen bei der Anwesenheit unterschiedlicher Pyrrolkonzentrationen aufgrund der Reaktion von HO₂ mit OH im Glasreaktor des CRM-Systems erklären. Danach ist die Annahme der im Glasreaktor vorhandenen Menge an OH aus der Differenz von C1 und C2, die bei der Herleitung der CRM-Gleichung genutzt wird, nicht korrekt.

4 Entwicklung eines Instrumentes zur Messung der Cl-Reaktivität mittels CRM

In der Einleitung wurde bereits die Bedeutung von OH als in globaler Hinsicht wichtigstes Oxidationsmittel der Atmosphäre beschrieben. In den Kapitel 1.5 und 2 wurden zudem die vier möglichen Methoden zur Messung der inversen OH-Lebensdauer bzw. der OH-Reaktivität erläutert. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Optimierung und Charakterisierung eines neu aufgebauten Systems zur OH-Reaktivitätsmessung unter Verwendung der erstmals 2008 veröffentlichten Comparative Reactivity Method (CRM).^[83] In den Zeiträumen zwischen den drei durchgeführten Feldkampagnen zur Bestimmung der OH-Reaktivität in Hohenpeißenberg (Deutschland), Beijing (China) und Ineia (Zypern) mit dem CRM-System (siehe Kapitel 5) sollte die Anwendbarkeit der CRM auf eine Messung der gesamten Chlorradikal-Reaktivität $R(\text{Cl})$ geprüft werden. Als ‚gesamte Cl-Reaktivität‘ (kurz: Cl-Reaktivität) bezeichnet man die Reaktionsfrequenz von atmosphärischen Gasen mit Cl. Sie ist definiert als die Summe der Produkte der Konzentrationen aller mit Cl reagierenden Substanzen X multipliziert mit den Ratenkonstanten $k_{\text{X+Cl}}$ für die bimolekularen Reaktionen der Substanzen X mit Cl:

$$R(\text{Cl}) = \sum_{\text{X}} k_{\text{X+Cl}} \cdot [\text{X}] \quad (\text{G4-1})$$

Die Cl-Reaktivität quantifiziert also das Vermögen aller Cl-reaktiven Substanzen der Luft atmosphärische Chlorradikale abzubauen. In globaler Hinsicht ist die Cl-Konzentration in der Atmosphäre deutlich kleiner als die OH-Konzentration. Dementsprechend wird die Oxidation der atmosphärischen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich durch OH initiiert. In bestimmten Regionen, beispielsweise in der marinen Grenzschicht, urbanen Küstenregionen oder Salzseen können allerdings signifikante Cl-Konzentrationen vorliegen (siehe Kapitel 1.3).^[55-59] Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen initiiert durch Cl gewinnt dann zunehmend an Bedeutung. Denn die Ratenkonstanten der Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Cl sind in der Größenordnung häufig sehr ähnlich wie die Ratenkonstanten der Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit OH.^[60, 61] Einige Spurengase, darunter beispielsweise Methan, reagieren sogar deutlich schneller mit Cl ($k_{\text{CH}_4+\text{Cl}} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar und 298 K), als mit OH ($k_{\text{CH}_4+\text{OH}} = 6,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 1 bar und 298 K).^[61] Wie bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit OH wird bei der Reaktion mit Cl ein Wasserstoff angegriffen und es entsteht ein Alkylradikal (R). Dieses Alkylradikal bildet mit einem Sauerstoffmolekül (O_2) unmittelbar das Alkylperoxyradikal (RO_2). Durch die Reaktion des Alkylperoxyradikals mit Stickstoffmonoxid (NO) entsteht das Alkoxyradikal (RO) und das Stickstoffdioxid (NO_2), welches durch Photolyse wiederum zur troposphärischen Ozonbildung führen kann (siehe Abbildung 1-2).^[51] Eine Messmethode zur Quantifizierung des von Chlorradikalen initiierten Oxidationsbeitrages von Spurengasen in der Atmosphäre ist jedoch bislang nicht bekannt. Deshalb wurde während der Promotionsstudie die Anwendbarkeit der CRM zur Messung der Cl-Reaktivität untersucht. Weiterhin kann aus simultanen Messdaten von Cl-Reaktivität und der Konzentration von

Cl-Vorläufersubstanzen (siehe Kapitel 1.3), die Cl-Gleichgewichtskonzentration in der Atmosphäre berechnet werden. Diese kann mit dem aus Modellen erhaltenen Wert verglichen werden und so zu einem besseren Verständnis der Relevanz von Cl in der Oxidationschemie der Atmosphäre beitragen.

Folgende Kapitel 4.1 bis 4.5 diskutieren problematische Aspekte in der Cl-Reaktivitätsmessung unter Verwendung der CRM und zeigen während der Promotionsstudie durchgeführte Lösungsansätze auf. In Kapitel 4.5 wird unter anderem eine erste Außenluftmessung der Cl-Reaktivität mit dem optimierten CRM-System dargestellt. Kapitel 4.6 fasst abschließend die Unterschiede zwischen Cl- und OH-Reaktivitätsmessung unter Verwendung der CRM zusammen.

4.1 Grundlegende Funktionsweise der Cl-Reaktivitätsmessung

Das Prinzip zur Messung der Cl-Reaktivität basiert auf der Comparative Reactivity Method (CRM) und nutzt die Konkurrenz der Reaktionen eines CRM-Reagens und der Cl-reaktiven Substanzen der Außenluft mit einer künstlich generierten Cl-Menge. Der Aufbau des CRM-Systems zur Cl-Reaktivitätsmessung ist in Abbildung 4-1 dargestellt, wobei die Unterschiede zum CRM-System für die OH-Reaktivitätsmessung mit einer blauen Umrandung gekennzeichnet sind. Das System besteht aus einem Glasreaktor, vier Pumpen, zehn MFCs, sechs PTFE (Polytetrafluorethylen)-Ventilen, PTFE-Schläuchen mit Galtek-Verbindungen, Temperatur-, Druck- und Feuchtesensoren. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der einzelnen Bestandteile des CRM-Flusssystems wurde bereits in Kapitel 3.1.1 gegeben. Nachfolgend wird ausschließlich auf die wichtigsten Aspekte zur Messung der Cl-Reaktivität und die Unterschiede zum CRM-System der OH-Reaktivitätsmessung eingegangen.

Produktion der Chlorradikale

Als Vorläufer für Chlorradikale (Cl) wurde ein mit dem MFC 3 eingestellter Fluss von molekularem Chlor (Cl_2) in Stickstoff genutzt (II in Abbildung 4-1). Um den Einfluss von Chlor auf das CRM-System regulieren zu können, ist am MFC 3 neben der Chlorgasflasche auch eine Gasflasche mit synthetischer Luft angeschlossen.* Durch Schalten zweier Absperrventile lässt sich der Chlorfluss durch einen Fluss mit synthetischer Luft austauschen. Der Chlorfluss wird über einen Seitenarm durch Arm 2 (A2 in Abbildung 4-1) in den Glasreaktor geleitet. In A2 ist eine Lampe zur Photolyse der Cl_2 -Moleküle in Cl befestigt. Zur möglichst effizienten Photolyse der Cl_2 -Moleküle kombinierte die Firma Jelight (USA) zwei ihrer phosphorbeschichteten Quecksilberlampen-Typen (Typ 84-2021 und Typ 84-2092). Das Emissionsspektrum der Lampe wurde durch einen 1 m Monochromator mit Diodenarray-Detektor (InstaSpec II) aufgenommen und ist zusammen mit dem Absorptionsspektrum von Cl_2 in Abbildung 4-2 dargestellt.^[157] Der Absorptionsbereich von Cl_2 zwischen 260 und 470 nm wird weitestgehend durch den Emissionsbereich der Lampe abgedeckt und es kann von einer relativ effizienten Photolyse durch diesen Lampentyp ausgegangen werden.

* Da zu Beginn der Tests die Effizienz der Photolyse von Cl_2 in Cl im CRM-System unbekannt war, wurde eine relativ hoch konzentrierte ($0,574 \pm 0,017$) % Cl_2 -Kalibrationsgasflasche in N_2 (Air Liquide) verwendet. Ein Teil dieser hochkonzentrierten Mischung wurde für die jeweiligen Testreihen in Kapitel 4 in eine gereinigte und evakuierte Gasflasche überführt und mit Stickstoff 6.0 (Westfalen) verdünnt.

4.1 Grundlegende Funktionsweise der CI-Reaktivitätsmessung

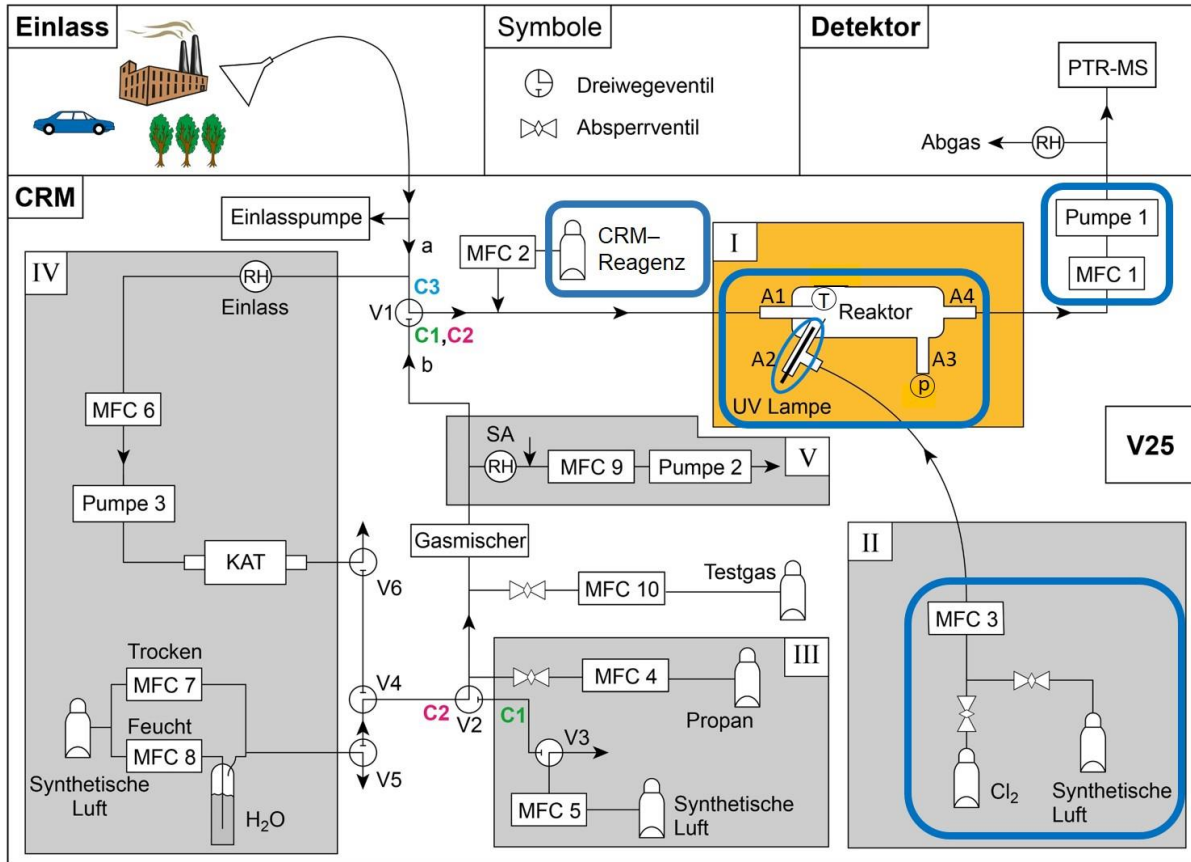


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau eines CRM-Systems zur Messung der CI-Reaktivität. Die Unterschiede zum Aufbau der OH-Reaktivitätsmessung sind blau umrandet und werden in diesem Kapitel und Kapitel 4.3 expliziert.

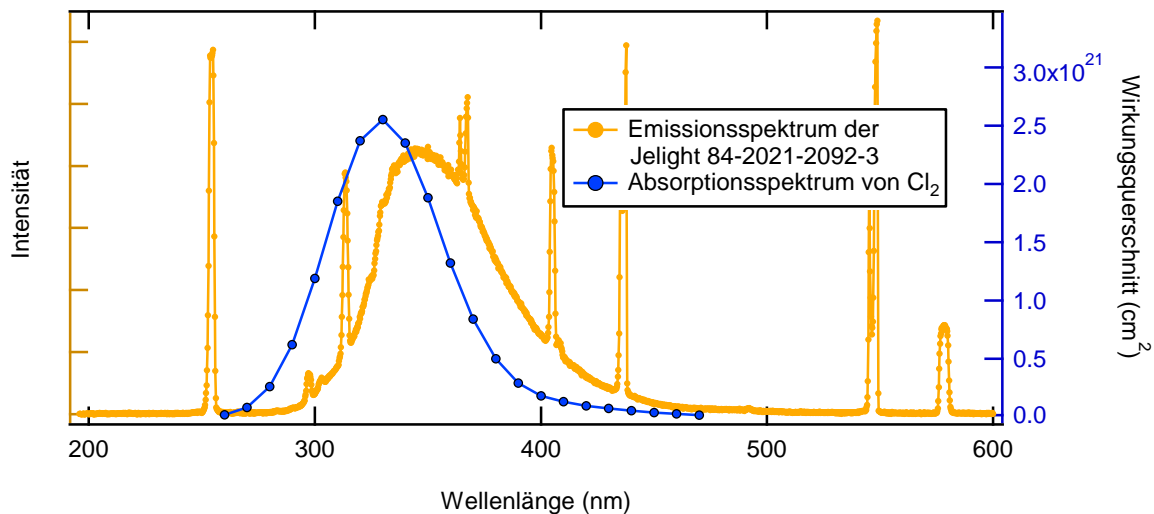


Abbildung 4-2: Absorptionsspektrum von molekularem Chlor und Emissionsspektrum der verwendeten Lampe.^[157] Das Emissionsspektrum wurde im Arbeitskreis von J. Crowley aufgenommen.

Glasreaktor und Detektion des CRM-Reagenz

Durch die Photolyse von Cl_2 gebildete Chlornradikale (Cl) können im Innenraum des Glasreaktors mit dem CRM-Reagenz, Cl-reaktiven Substanzen der Außenluft (C3) oder Testgasen reagieren (I in Abbildung 4-1). Dazu werden die Gasströme aus A1 (CRM-Reagenz/Nullluft/Außenluft/Testgas) und A2 ($\text{Cl}_2/\text{Cl}/\text{N}_2$) im Innenraum des Glasreaktors miteinander gemischt, wobei das gemischte Gas durch A4 aus dem Reaktor in Richtung des Detektors (PTR-MS) wieder austritt. Der Fluss durch A4 wird mittels Pumpe 1 und MFC 1 konstant gehalten. Eine notwendige Bedingung für diesen Aufbau ist, dass das CRM-Reagenz keine Reaktionen auf den Oberflächen im MFC oder in der Pumpe eingeht. Dies kann überprüft werden, indem man das CRM-Reagenz mit synthetischer Luft vollständig mischt, im Anschluss ein T-Stück mit offenem Ende zum Labor einbaut und das andere Ende direkt an den MFC 1 anschließt. Auf diese Weise gemessenes Detektionssignal des CRM-Reagenz wird anschließend mit dem Signal im Aufbau ohne MFC 1 und Pumpe 1 verglichen. Der Unterschied zwischen den 30-minütigen Mittelwerten der Messsignale des CRM-Reagenz (Methan-D2-ol und Toluol in Kapitel 4.4 und 4.5) im Aufbau mit und ohne MFC 1/Pumpe 1 betrug weniger als eine Standardabweichung. Die Verlustprozesse des CRM-Reagenz in MFC 1 und Pumpe 1 wurden deshalb als vernachlässigbar betrachtet.

Zur Messung des Druckes befindet sich in einem Reaktorarm (A3 in Abbildung 4-1) ein Drucksensor (AMS 4711-1200-B, Amsys) mit einem Messbereich von 700 bis 1200 mbar. Der Temperatursensor (NTC-Thermistor, 3 k Ω , RS Components GmbH) ist auf der äußeren Glasoberfläche des Reaktors befestigt, an dem das Gas aus Arm 1 auf das Gas aus Arm 2 trifft (Reaktionsbereich). Für die ersten Tests der Cl-Reaktivitätsmessung wurde als Glasreaktor der gleiche Typ wie für die OH-Reaktivitätsmessung verwendet. Diese Tests zeigten allerdings, dass für die Cl-Reaktivitätsmessung eine Modifikation des Glasreaktors erforderlich ist (siehe Kapitel 4.3).

Bedingungen des CRM-Reagenz

Damit eine Substanz sich als CRM-Reagenz in der Cl-Reaktivitätsmessung eignet, muss es folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Verfügbarkeit eines stabilen gasförmigen Standards
- 2) Quantitative Bestimmbarkeit durch einen geeigneten Detektor (z.B. PTR-MS)
- 3) Keine signifikante Interferenz der in der Außenluft enthaltenen Substanzen mit dem Detektionssignal des CRM-Reagenz
- 4) Kenntnis der Ratenkonstante der Reaktion des CRM-Reagenz mit Cl

4.2 Erste Tests zur Cl-Reaktivitätsmessung mit Pyrrol als CRM-Reagenz

Abnahme des Pyrrolsignals bei der Zugabe von Chlorgas (Cl_2)

In den ersten Tests des CRM-Systems zur Messung der Cl-Reaktivität wurde Pyrrol als CRM-Reagenz verwendet. Die Messungen mit ausgeschalteter Lampe im Glasreaktor zeigten bereits eine Abnahme des Pyrrolsignals bei der Zugabe von molekularem Chlor (Cl_2). Um als Ursache die Photolyse von Cl_2 durch Sonnenlicht und anschließende Reaktion der dabei entstehenden Chlornradikale mit Pyrrol auszuschließen,

wurde während der Tests das ganze Labor abgedunkelt. Außerdem wurden neben dem PTR-Quad-1-MS (siehe Kapitel 2.2) zwei weitere PTR-MS (PTR-Quad-2-MS und PTR-TOF-MS) als Detektoren zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Tests genutzt. In allen drei PTR-MS war die Abnahme des Pyrrolsignals bei Zugabe von Cl₂ zu erkennen. Zudem war die Steigung der Abnahme des Pyrrolsignals von der Cl₂-Konzentration abhängig. Dieser Effekt könnte daher prinzipiell zur Detektion der atmosphärischen Cl₂-Konzentration genutzt werden. Allerdings finden signifikant unterschiedliche Abnahmen des Pyrrolsignals bei Zugabe verschiedener Cl₂-Mischungsverhältnisse im ppmv Bereich statt. In der Atmosphäre findet man dagegen üblicherweise Cl₂-Mischungsverhältnisse kleiner als 1 ppbv.^[60] Die Quantifizierung von Cl₂ anhand unterschiedlicher Abnahme des Pyrrolsignals ist aufgrund der hohen Nachweisgrenze und niedrigen Empfindlichkeit für atmosphärische Messungen von Cl₂ deshalb ungeeignet.

Identifikation der Produkte aus der Reaktion von Pyrrol mit Cl₂ mittels PTR-TOF-MS

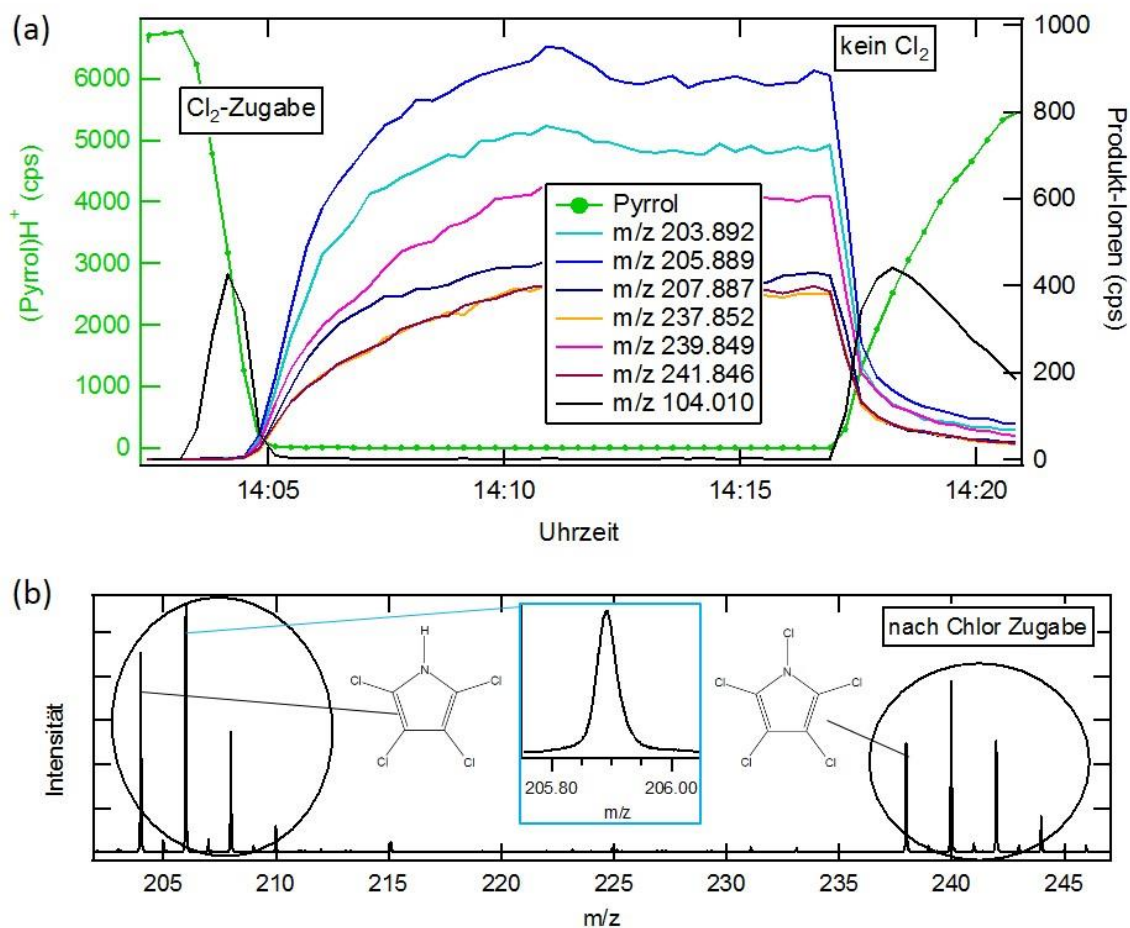


Abbildung 4-3: PTR-TOF-MS-Messung während der Zugabe von molekularem Chlor zu Pyrrol in synthetischer Luft. (a) Pyrrolsignal (cps) einer PTR-TOF-MS-Messung vor und nach der Zugabe von Cl₂ im abgedunkelten Labor am 24.2.2012. Die sechs Signale, die bei der Zugabe von Cl₂ am stärksten ansteigen, sind als Produkt-Ionen mit den entsprechenden Masse-zu-Ladungsverhältnissen (*m/z*) gekennzeichnet. (b) Chlor-Isotopenmuster der theoretisch möglichen Produkt-Ionen Tetrachlorpyrrol und Pentachlorpyrrol im Massenspektrum nach der Zugabe von Cl₂.

Zur Analyse der entstehenden Produkte aus der Reaktion von Pyrrol mit Chlor (Cl_2) wurden die Daten des im Vergleich zum PTR-Quad-MS höher massenaufgelösten PTR-TOF-MS herangezogen. In Abbildung 4-3 (a) ist das Pyrrolsignal vor und nach der Zugabe von Cl_2 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Anwesenheit von 10 ppmv Cl_2 im Glasreaktor des CRM-Systems um 14:03 das Pyrrolsignal innerhalb von wenigen Minuten auf ein Hintergrundniveau abfällt. In den PTR-TOF-MS-Daten ist 1-2 Minuten nach Abfall des Pyrrolsignals ein Anstieg von zahlreichen Signalen zu erkennen. Darunter fallen sechs Ionen auf, deren Signalanstieg bei der Zugabe von Cl_2 am größten ist. Die Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z) 203,892 und m/z 237,852 weisen auf die chlorierten Pyrrol-Derivate Tetrachlorpyrrol ($\text{C}_4\text{H}_2\text{NCl}_4^+$) und Pentachlorpyrrol ($\text{C}_4\text{HNCl}_5^+$) hin. In Abbildung 4-3 (b) ist das typische Chlor-Isotopenmuster der beiden chlorierten Pyrrol-Derivate mit einem ($m/z + 2$), zwei ($m/z + 4$) und drei ($m/z + 6$) Chlorisotopen ^{37}Cl am Pyrrolring veranschaulicht.^{*[135, 158]} Zum Vergleich der gemessenen m/z aus den PTR-TOF-MS-Messungen mit den berechneten m/z der chlorierten Pyrrol-Derivate ist in Tabelle 4-1 eine Übersicht dargestellt.[†] Um die Differenz Δ zwischen berechneten und gemessenen m/z beurteilen zu können, wurde die Auflösung des PTR-TOF-MS herangezogen. Die Auflösung ist definiert als:

$$\text{Auflösung} = \frac{m}{\Delta m} \quad (\text{G4-2})$$

mit der Masse des jeweiligen Peaks m und der Massendifferenz Δm zwischen zwei benachbarten Signalen, die gerade noch aufgelöst werden können.^[127] Die Auflösung und daraus berechnete Δm für die analysierten Peaks der PTR-TOF-MS-Messung sind in Klammern hinter dem gemessenen m/z in Tabelle 4-1 angegeben. Die Werte für Δm sind um ein Drei- bis Sechsfaches so hoch wie die Differenz aus berechneten und gemessenen m/z . Die berechneten m/z der chlorierten Pyrrol-Derivate stimmen demzufolge sehr gut mit den gemessenen m/z der Produkte aus der Reaktion von Pyrrol mit Chlor überein.

Tabelle 4-1: Identifikation der Produkte, die bei der Zugabe von molekularem Chlor zu Pyrrol entstehen. Berechnete m/z , mit dem PTR-TOF-MS gemessene m/z und Differenz Δ zwischen berechneten und gemessenen m/z für die chlorierten Pyrrol-Derivate aus der Reaktion von Pyrrol mit Chlor.

Summenformel	Berechnete m/z (isotopenrein)	Gemessene m/z (Auflösung / Δm)	Δ (Berechnet - Gemessen)
$\text{C}_4\text{H}_2\text{NCl}_4^+$	203,899	203,892 (5290 / 0,039)	0,007
$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$	205,899	205,889 (4750 / 0,043)	0,010
$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$	207,899	207,887 (5600 / 0,037)	0,012
$\text{C}_4\text{HNCl}_5^+$	237,861	237,852 (5900 / 0,040)	0,009
$\text{C}_4\text{HN}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}^+$	239,861	239,849 (4730 / 0,051)	0,012
$\text{C}_4\text{HN}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2^+$	241,861	241,846 (6430 / 0,038)	0,015

* Natürlich vorkommendes Chlor besteht aus den zwei stabilen Isotopen ^{35}Cl (75,77 %) und ^{37}Cl (24,23 %).

† Für die Berechnung der gesamten Masse des jeweiligen chlorierten Pyrrol-Derivates wurden die Massen der einzelnen Isotope ^1H (1,007825), ^{12}C (12), ^{14}N (14,00307), ^{35}Cl (34,97) und ^{37}Cl (36,97) verwendet.

Neben der Zuordnung der bei der Zugabe von Cl₂ zu Pyrrol entstehenden Signale in der PTR-TOF-MS-Messung zu den chlorierten Pyrrol-Derivaten Tetrachlorpyrrol und Pentachlorpyrrol wird weiterhin auf die Intensitätsverteilung der Signale im Isotopenmuster (siehe Abbildung 4-3 (b)) hingewiesen. Durch die Häufigkeiten der natürlich vorkommenden Chlorisotope lässt sich die relative Intensität des jeweiligen chlorierten Pyrrol-Derivates berechnen (siehe Tabelle 4-2). Dazu ist die Kenntnis der Anzahl von möglichen Verteilungen der ³⁵Cl- und ³⁷Cl-Atomen am Pyrrolring im entsprechenden chlorierten Pyrrol-Derivat erforderlich. Beim Tetrachlorpyrrol wird angenommen, dass die Cl-Atome ausschließlich an den Kohlenstoffatomen gebunden sind und nicht am Stickstoffatom (2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol). Dies wird im nachfolgenden Abschnitt bei der Diskussion über den Mechanismus der Reaktion von Pyrrol mit Chlor anhand der größeren Bildungsenthalpie der C-Cl-Bindung im Vergleich zur N-Cl-Bindung begründet. Beispielsweise existieren für die Verteilung der ³⁵Cl- und ³⁷Cl-Atome im 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol mit zwei ³⁷Cl-Atomen vier Möglichkeiten. Die Häufigkeit des jeweiligen chlorierten Pyrrol-Derivates berechnet sich dann aus der Anzahl der möglichen Verteilungen von den beiden Chlorisotopen ³⁵Cl und ³⁷Cl am Pyrrolring und der Wahrscheinlichkeiten der natürlich vorhandenen ³⁵Cl- (75,77 %) und ³⁷Cl-Atome (24,23 %). Aus der Berechnung der statistischen Wahrscheinlichkeit der chlorierten Pyrrol-Derivate folgt, dass die Wahrscheinlichkeit des Derivates mit einem ³⁷Cl-Atom im 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol und im Pentachlorpyrrol am größten ist. Teilt man die Wahrscheinlichkeit der anderen Derivate durch die Wahrscheinlichkeit des Derivates mit einem ³⁷Cl-Atom ergibt sich die prozentuale Intensitätsverteilung, die auch mit dem gemessenen Isotopenmuster in Abbildung 4-3 (b) übereinstimmt.

Tabelle 4-2: Berechnung der theoretisch zu erwartenden Intensitäten im Isotopenmuster der chlorierten Pyrrol-Derivate 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol und Pentachlorpyrrol.

Nominalmasse (Pyrrol-Derivat)	Mögliche Verteilungen von ³⁵ Cl und ³⁷ Cl	Statistische Wahrscheinlichkeit	% des intensivsten Signals
204 (C ₄ H ₂ N ³⁵ Cl ₄ ⁺)	1	$(0,7577)^4 \cdot 1 = 0,3296$	78,2
206 (C ₄ H ₂ N ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺)	4	$[(0,7577)^3 \cdot 0,2423] \cdot 4 = 0,4216$	100
208 (C ₄ H ₂ N ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₂ ⁺)	6	$[(0,7577)^2 \cdot (0,2423)^2] \cdot 6 = 0,2022$	48,0
210 (C ₄ H ₂ N ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₃ ⁺)	4	$[0,7577 \cdot (0,2423)^3] \cdot 4 = 0,0431$	10,2
238 (C ₄ HN ³⁵ Cl ₅ ⁺)	1	$(0,7577)^5 \cdot 1 = 0,2497$	62,5
240 (C ₄ HN ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ⁺)	5	$[(0,7577)^4 \cdot 0,2423] \cdot 5 = 0,3993$	100
242 (C ₄ HN ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ ⁺)	10	$[(0,7577)^3 \cdot (0,2423)^2] \cdot 10 = 0,2554$	64,0
244 (C ₄ HN ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₃ ⁺)	10	$[(0,7577)^2 \cdot (0,2423)^3] \cdot 10 = 0,0817$	20,5

Zusammenfassend lässt sich die Identifikation der Produkte 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol und Pentachlorpyrrol aus der Reaktion von Pyrrol mit Chlor durch die Übereinstimmung der gemessenen *m/z* mit den theoretisch zu erwartenden *m/z* und durch das gemessene Isotopenmuster von Chlor mit zu erwartender Intensitätsverteilung begründen.

Mechanismus der Reaktion von Pyrrol mit Chlor

Nachdem die Produkte bei der Reaktion von Chlor mit Pyrrol identifiziert wurden, wird nachfolgend der Mechanismus der Reaktion diskutiert. Theoretisch mögliche Mechanismen hängen von der Elektronenstruktur des Pyrrols ab (siehe Abbildung 4-4).^[159] Sowohl die Kohlenstoffatome als auch das Stickstoffatom im Pyrrol sind sp^2 -hybridisiert. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs befindet sich im verbleibenden p-Orbital vertikal zu der Molekülebene (σ -Orbitale). In dieser Ebene liegen auch die p-Orbitale der Kohlenstoffatome, sodass ein delokalisiertes π -Elektronensystem entsteht. Insgesamt enthält Pyrrol 6 π -Elektronen und weist typische aromatische Eigenschaften auf. Im Vergleich zu den 6-Ring Kohlenstoff-Aromaten ist Pyrrol durch die Ladungsverteilung auf nur 5 Atome ein „ π -Überschuss“-Heteroaromat und daher besonders reaktiv.^[160] Eine typische Reaktion von Aromaten im flüssigen Medium ist die elektrophile aromatische Substitution. Ein Wasserstoff-Atom eines Kohlenstoffs wird dabei durch ein Chlor-Atom ersetzt. Molekulares Chlor (Cl_2) ist selbst nicht elektrophil genug, sodass die Aktivierungsenergie für die Substitution unter typischen Laborbedingungen (1 bar und 25 °C) nicht erreicht werden kann. Wird Chlor allerdings durch einen Katalysator (Lewis-Säure) aktiviert, findet eine Polarisierung der Cl-Cl-Bindung statt und der elektrophile Angriff auf Pyrrol kann erfolgen. Bei der Reaktion von Pyrrol mit Chlor im CRM-System wurden ausschließlich reine Gase in Stickstoff bzw. synthetischer Luft verwendet. Die Oberflächen im System bestanden überwiegend aus Glas oder PTFE. Deshalb ist der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution für die Reaktion von Pyrrol mit Cl_2 unwahrscheinlich. Zerfällt das Cl_2 allerdings in Cl, kann die Chlorierung von Pyrrol radikalisch stattfinden. Die Dissoziation der Cl-Cl-Bindung kann einerseits thermisch (ΔT) oder andererseits durch Absorption eines Photons ($h\nu$) erfolgen:



Die Absorption eines Photons kann aufgrund der vollständigen Abdunkelung des Labors ausgeschlossen werden und die thermische Spaltung findet bei Raumtemperatur nur in geringem Maße statt. Eine veröffentlichte Studie über die Reaktion von Pyrrol mit dem Chlorradikal konnte nicht gefunden werden. Es sind jedoch zwei Reaktionswege theoretisch möglich, die Abstraktion eines H-Atoms des Pyrrols durch Cl oder die Addition von Cl an den Pyrrol-Ring.

Bei der Abstraktion eines H-Atoms des Pyrrols (R-H) durch Cl entsteht das Pyrrolradikal (R·):



Die Reaktion von Pyrrol (60 ppbv) mit Chlor (10 ppmv) fand in synthetischer Luft (20,5 % Sauerstoff, 78,5 % Stickstoff) statt. Daher ist die Reaktion des Pyrrolradikals (R·) mit Cl_2 (Reaktion 4-3) und mit O_2 (Reaktion 4-4) möglich:^[161-163]

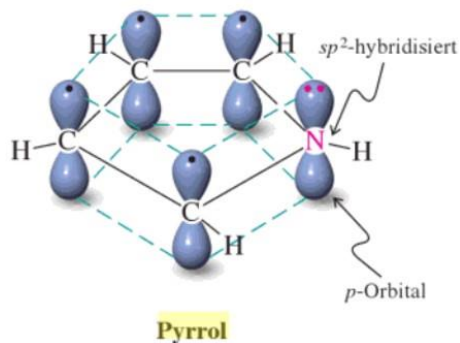
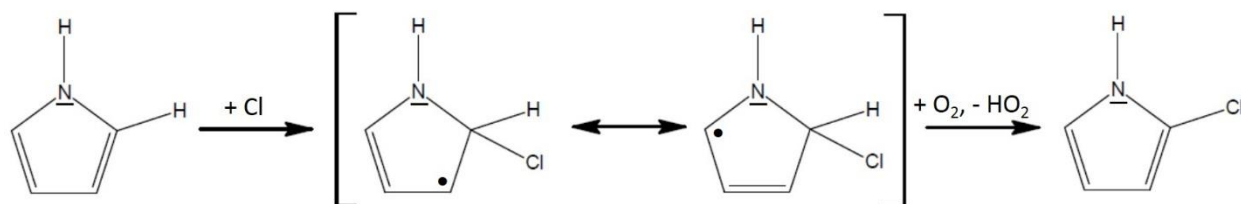


Abbildung 4-4: Elektronenstruktur von Pyrrol.



Die Reaktion des Pyrrolradikals mit Cl_2 führt zu einer radikalischen Kettenfortpflanzung, weil das Produkt der Reaktion das Cl ist, das wiederum eine Reaktion mit dem Pyrrol-Molekül (Reaktion 4-2) eingehen kann. Die radikalische Kettenfortpflanzung findet solange statt, bis entweder die Chlorradikale miteinander rekombinieren, ein Cl mit einem Pyrrolradikal reagiert oder zwei Pyrrolradikale miteinander reagieren.^[160] Zum Start der radikalischen Kettenreaktion (Reaktion 4-1) sind nur wenige Chlorradikale erforderlich. Ist die Reaktion erst einmal gestartet, kann innerhalb kurzer Zeit jedes H-Atom des Pyrrols durch ein Cl-Atom substituiert werden. In Abbildung 4-3 (a) ist das Signal dargestellt, das dem m/z (m/z 104,010) von einfach ^{37}Cl -substituiertem Pyrrol entspricht. Das Signal des einfach chloresubstituierten Pyrrols steigt unmittelbar nach Zugabe von Cl_2 zu Pyrrol an und fällt dann nach wenigen Minuten wieder ab. Während des Abfalls steigen sowohl die Signale des zweifach und dreifach chloresubstituierten Pyrrols als auch die in Abbildung 4-3 gezeigten Signale von Tetrachlorpyrrol und Pentachlorpyrrol an. Die vier Chloresubstituenten des Tetrachlorpyrrols können sich theoretisch an den Positionen 1 bis 5 des Pyrrolrings befinden. Somit existieren mehrere Isomere des Tetrachlorpyrrols, die durch die PTR-TOF-MS-Messung nicht voneinander unterschieden werden können. Aufgrund der kleineren Bildungsenthalpie der N-Cl-Bindung im Vergleich zur C-Cl-Bindung ist jedoch zu erwarten, dass sich die vier Chloresubstituenten an den Positionen 2 bis 5 des Pyrrolrings befinden. Die unterschiedliche Bildungsenthalpie erklärt auch die geringere Menge des entstehenden Pentachlorpyrrols gegenüber dem 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol (siehe Abbildung 4-3). Wie viel von dem Pyrrolradikal (R) letztendlich mit Cl_2 (Reaktion 4-3) und wieviel mit O_2 (Reaktion 4-4) reagiert, wird über das Verhältnis von $[O_2]$ zu $[Cl_2]$ bestimmt.^[161] Das Verhältnis $[O_2]/[Cl_2]$ war in der untersuchten Reaktion 20500. Da allerdings die Reaktion des Pyrrolradikals mit Sauerstoff zum Pyrrol-Alkylperoxyradikal (RO_2) und nicht zu den beobachteten chlorierten Pyrrol-Derivaten führt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion des Pyrrolradikals (R) mit O_2 im Vergleich zur Reaktion mit Cl_2 relativ langsam ist.

Neben der Abstraktion eines H-Atoms des Pyrrols durch Cl (Reaktion 4-2) kann theoretisch auch ein zweiter Reaktionsweg, die Addition von Cl an den Pyrrolring, stattfinden. Es entsteht das mesomeriestabilisierte Pyrrolradikal, welches durch Reaktion mit Sauerstoff das chlorierte Pyrrol-Derivat bildet:



Bei der Reaktion von Aromaten mit OH erfolgt der überwiegende Anteil über die Addition von OH und nicht die H-Abstraktion.^[1] Dennoch spricht die vergleichsweise geringe Menge an thermisch produzierten Cl bei Raumtemperatur und die unmittelbare Bildung der vierfach, bzw. fünffach Cl -substituierten Pyrrol-

Derivaten eher für den Reaktionsweg der H-Abstraktion am Pyrrol (Reaktion 4-2) und anschließende Reaktion mit Cl₂ (Reaktion 4-3).

Reaktionsverhalten von 13 VOCs mit Cl₂

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde die Ursache der Abnahme des Pyrrolsignals bei der Zugabe von Cl₂ diskutiert. Die Messergebnisse weisen auf eine thermische Dissoziation von Cl₂-Molekülen in Cl und anschließende radikalische Kettenfortpflanzungsreaktion von Cl mit Pyrrol hin. Dies stellt in zweifacher Hinsicht für die CRM-Messungen ein Problem dar. Zum einen kann Pyrrol als CRM-Reagenz nicht verwendet werden. Eine Lösung wäre die Verwendung eines CRM-Reagenz, das bei Zugabe von Cl₂ stabil ist (siehe Kapitel 4.4 und 4.5). Existieren neben Pyrrol noch weitere Verbindungen, die mit Cl₂ reagieren, können diese Verbindungen zum anderen nicht zur gemessenen Cl-Reaktivität beitragen. Um deshalb auszuschließen, dass bei der Anwesenheit von Cl₂ im CRM-System weitere VOCs der Außenluft eine Reaktion eingehen, wurden weitere Tests durchgeführt. Anstelle von Pyrrol wurden 13 verschiedene VOCs (Formaldehyd, Methanol, Acetonitril, Acetaldehyd, Aceton, Dimethylsulfid, Isopren, Methylvinylketon, Methylethylketon, Benzol, Toluol, p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol und α -Pinen) mit Cl₂ und synthetischer Luft gemischt. Die Messsignale der 13 VOCs, darunter auch die aromatischen Verbindungen, blieben bei der Zugabe von Cl₂ stabil. Dies weist auf ein anderes Reaktionsverhalten der üblicherweise in der Atmosphäre vorhandenen VOCs mit Cl₂ im Vergleich zu Pyrrol mit Cl₂ hin. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der aromatischen Verbindungen Benzol, Toluol, p-Xylol und 1,3,5-Trimethylbenzol im Vergleich zu Pyrrol kann durch die höhere Reaktivität des Pyrrolrings aufgrund des bereits genannten π -Überschusses (5 Atome, 6 π -Elektronen) erklärt werden. Anhand der Stabilität der 13 VOC-Messsignale bei Zugabe von Cl₂ lässt sich auch schließen, dass die durch thermische Dissoziation von Cl₂ produzierte Cl-Menge im abgedunkelten CRM-System sehr klein sein muss. Denn beispielsweise reagiert Isopren relativ schnell mit Cl ($k_{\text{Isopren} + \text{Cl}} = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[162] Hätte eine größere Cl-Konzentration vorgelegen, hätte man in den Tests einen signifikanten Abfall des Isoprensignals beobachten müssen. Dies war jedoch nicht der Fall. Die Stabilität der VOCs mit Cl₂ unterstützt deshalb auch die Aussage einer radikalischen Kettenreaktion für den Mechanismus der Reaktion von Pyrrol mit Cl₂. Im Mechanismus wird Cl regeneriert, weshalb geringe Cl-Konzentrationen im CRM-System bereits einen starken Abfall des Pyrrolsignals verursachen können.

4.3 Modifikation im Aufbau der Cl-Reaktivitätsmessung

In Kapitel 4.1 und 4.2 wurde der grundlegende Aufbau der Cl-Reaktivitätsmessungen und die Problematik der Verwendung von Pyrrol als CRM-Reagenz beschrieben. In diesem Kapitel werden die experimentellen Auswirkungen von Cl₂ auf das CRM-System und daraus folgende notwendige Modifikationen im Aufbau erläutert.

Chlor (Cl₂) bildet mit Wasser ätzende Säuren und verursacht eine schnelle Korrosion einiger Metalle.^[164] Im Verlauf der Messungen mit Cl₂ im CRM-System wurde nicht nur der MFC 3, sondern auch die Pumpe 1 defekt (siehe Abbildung 4-1). Als MFC 3 wurde ein Bronkhorst IQ⁺-Flow mit Aluminium als medienberührtes Teil (Prallplatte) und Viton als Dichtungsmaterial verwendet. Beim Aufschrauben des

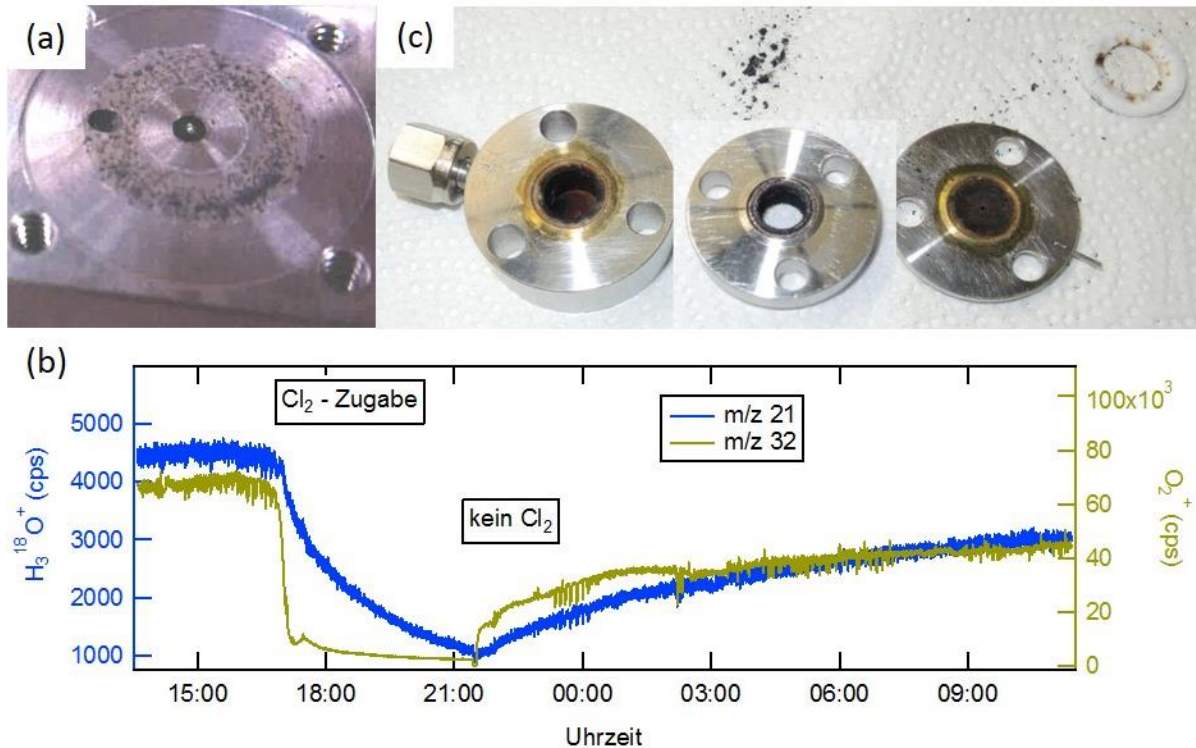


Abbildung 4-5: Problematik der Verwendung von Chlor in einer PTR-MS-Messung. (a) Foto der durch Chlor korrodierten Aluminium-Oberfläche des MFC 3. (b) Abfall des Primärionen-Signals $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ (m/z 21) und des Sauerstoffions O_2^+ (m/z 32) in den PTR-MS-Messungen bei Chlor-Zugabe am 26.4.2012 und 27.4.2012. (c) Foto der Ionenquelle des PTR-MS nach einwöchiger Messung unter Verwendung von Chlor im CRM-System.

MFC 3 waren sowohl die Aluminium-Oberfläche (siehe Abbildung 4-5 (a)) als auch der Viton (Fluorkautschuk)-Dichtungsring sichtbar angegriffen. Dieser MFC wurde gegen einen gegen Cl_2 resistenteren Bronkhorst EL-Flow Prestige (F-201CV-100-AAD-11-V) mit Edelstahl als medienberührt Teil und Kalrez (Perfluorkautschuk) als Dichtungsmaterial ausgetauscht. Als Pumpe 1 wurde die KNF N86KT.18 verwendet. Ihr Pumpenkopf besteht aus PPS (Polyphenylsulfid), die Membran ist mit PTFE (Polytetrafluorethylen) beschichtet. Auch die aus PPS bestehende Oberfläche in Pumpe 1 (KNF N86KT.18) hatte sichtbare Oberflächenschäden. Diese Pumpe wurde gegen die einstufige chemiefeste Membran-Vakuumpumpe KNF N810FT.18 ausgetauscht. Ihr gesamter Pumpenkopf besteht aus PTFE (Polytetrafluorethylen) und die Membran ist PTFE beschichtet. Die Beständigkeitstabelle von Bürkert weist für das Material PTFE eine gegenüber trockenem und feuchtem Chlorgas 'geringe oder keine Beeinträchtigung' auf.^[165] Weder der ersetzte MFC 3 (Bronkhorst EL-Flow Prestige) noch die ersetzte Pumpe 1 (KNF N810FT.18) zeigten im weiteren Verlauf der Messungen eine Beeinträchtigung ihrer Funktionsfähigkeit durch Cl_2 .

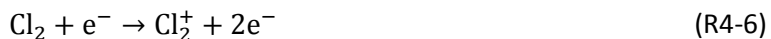
Ein wichtiger Aspekt in den PTR-MS-Messungen war der Abfall des Primärionensignals $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ (m/z 21) bei der Zugabe von Cl_2 im CRM-System, der auf eine Änderung der Ionenchemie in der Hohlkathode und Driftröhre des PTR-MS hinwies. Die Abbildung 4-5 (b) zeigt eine PTR-MS-Messung (PTR-Quad-1-MS), in der das Primärionensignal bei der Zugabe von 10 ppmv Cl_2 im Glasreaktor in 4 ½ Stunden von 4500 cps auf 1000 cps abfiel. Das Cl_2 wurde nach 4 ½ Stunden Zugabe gegen synthetische Luft ausgetauscht. Folglich

stieg das Primärionensignal zwar wieder an, erreichte aber nach etwa 14 Stunden nur 65 % des ursprünglichen Signals. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass der Abfall des Primärionensignals bei Zugabe von Cl₂ auch vom PTR-MS abhing. So zeigten sich bei einem Mischungsverhältnis von 10 ppmv Cl₂ im Glasreaktor in der Messung mit dem PTR-Quad-2-MS und dem PTR-TOF-MS deutlich weniger Änderungen im Primärionensignal als mit dem PTR-Quad-1-MS. Für die Messungen in Kapitel 4.4 und 4.5 wurde deshalb das PTR-Quad-2-MS verwendet. Die Problematik eines abfallenden Primärionensignals liegt darin, dass weniger H₃O⁺-Ionen in der Driftröhre vorhanden sind, die eine Protonenübertragungsreaktion mit dem Analyt (CRM-Reagenz) eingehen können. Folglich sinkt die Empfindlichkeit bei der Detektion des CRM-Reagenz. Die PTR-MS-Messungen mit einem Primärionensignal kleiner als 1000 cps wurden deshalb abgebrochen.* Im Anschluss erfolgte ein Ausbau und Säubern der Ionenquelle. Die aus drei Edelstahlblöcken bestehende Ionenquelle war nach nur wenigen Tagen Messdauer äußerst schnell verunreinigt (siehe Abbildung 4-5 (c)). Auch die PTFE-Ringe, die zur Abdichtung zwischen den Edelstahlblöcken lagen, wiesen sichtbare Oberflächenschäden auf. Bei einer PTR-MS-Messung ohne Verwendung von Cl₂ wurden der Ausbau und die Reinigung der Ionenquelle alle 6 bis 10 Wochen durchgeführt. Der Ausbau und die Reinigung sind zwar relativ schnell durchgeführt, bis das PTR-MS allerdings wieder messbereit ist, ist eine ausreichende Evakuierung von mindestens 16 bis 24 Stunden notwendig.

Die durch Cl₂ verursachten Verunreinigungen in der Ionenquelle lassen sich durch den bekannten Rückdrift eines geringen Teiles der zu messenden Luft von der Driftröhre des PTR-MS in die Ionenquelle erklären.^[145] Durch den Rückdrift gelangen unter anderem Cl₂, O₂ und gegebenenfalls kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen in die Ionenquelle, wo sie der dort stattfindenden Entladung ausgesetzt werden. Kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen können in der Ionenquelle vollständig verbrannt werden, wobei die Produkte als Rückstand (schwarzer Feststoff in Abbildung 4-5 (c)) verbleiben. Durch den hohen Gehalt an Wasser in der Ionenquelle kann aus Cl₂ theoretisch Chlorwasserstoffgas (HCl) entstehen, welches als aggressives Gas bekannt ist. Wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert wurde, entsteht aus O₂ und einem Elektron (e⁻), das bei der elektrischen Entladung in der Ionenquelle gebildet wird, das O₂⁺-Ion:



Vergleichbar mit der Reaktion 4-5 kann Cl₂ mit einem Elektron das Cl₂⁺-Ionen bilden:



In der PTR-MS-Messung kann die Bildung von Cl₂⁺ in der Ionenquelle anhand des Signalanstiegs von m/z 69,94 (³⁵Cl₂⁺), m/z 71,94 (³⁵Cl³⁷Cl⁺) und 73,94 (³⁷Cl₂⁺) bei Zugabe von Cl₂ beobachtet werden. Während

* Ein niedriges Primärionensignal (m/z 21) in den PTR-MS-Messungen kann verschiedene Ursachen haben: Eine Alterung des Detektors, ein leer laufender Wasserbehälter für den Wasserfluss in die Ionenquelle, ein Problem in der Spannungsversorgung an der Ionenquelle/Driftröhre oder eine Verschmutzung der Ionenquelle mit möglicher Blockierung des Übergangs zur Driftröhre. Die Alterung des Detektors und der leer laufenden Wasserbehälter verursachen ein Abfallen des Primärionensignals über deutlich längere Zeiträume als in Abbildung 4-5 (b) zu erkennen. Ein Problem in der Spannungsversorgung kann relativ abrupt vorkommen, sodass das Abfallen des Primärionensignals in Abbildung 4-5 (b) auf eine Verschmutzung der Ionenquelle hinweist.

der Promotionsstudie lagen Verhältnisse des O_2^+ -Signals (cps) zum H_3O^+ -Signal (cps) in Messungen mit verschiedenen PTR-MS zwischen 1 % und 5 %. Bei der Zugabe von Cl_2 hingegen fiel das Verhältnis auf deutlich unter 1 %, was auf eine Reaktion der O_2^+ -Ionen mit den Cl_2^+ -Ionen hinweist. Am Beispiel der gezeigten Messung in Abbildung 4-5 (b) fällt das Verhältnis von O_2^+ zu H_3O^+ bei der Zugabe von Cl_2 innerhalb von 15 Minuten von 3 % auf 0,5 %. Die Änderung des O_2^+ -Signals und des $H_3^{18}O^+$ -Signals bei der Zugabe von Chlor weist auf eine Änderung der Ionenchemie in der Ionenquelle und der Driftröhre des PTR-MS hin.

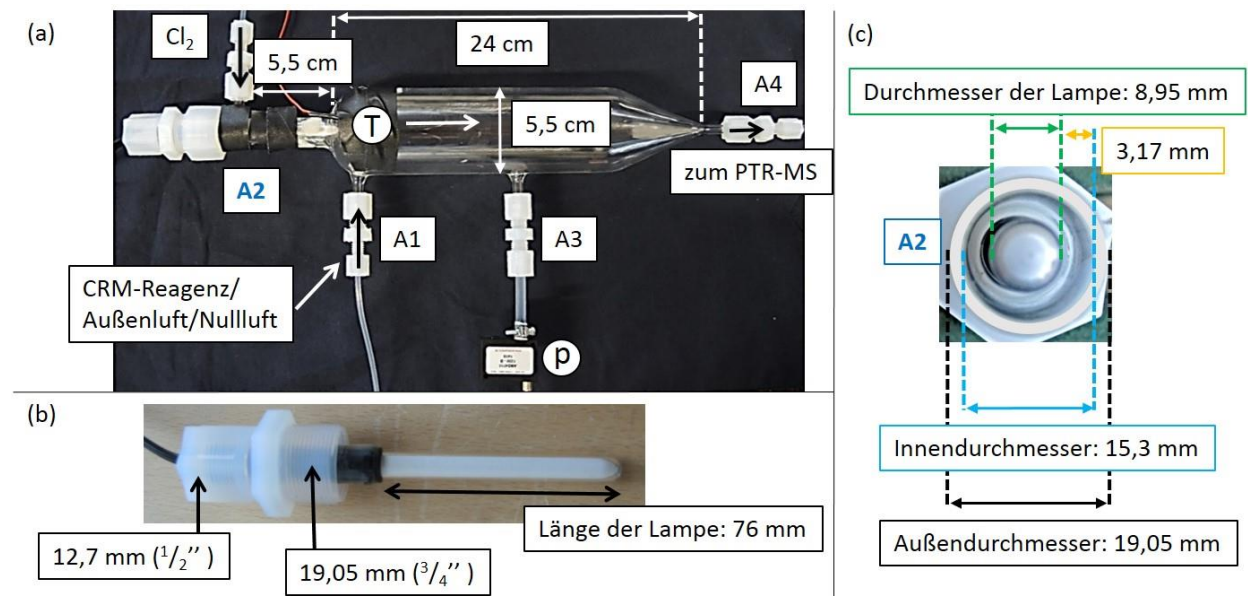


Abbildung 4-6: Glasreaktor für die Cl-Reaktivitätsmessungen. (a) Foto des neuen Reaktors (S. Keßel). (b) Abmessungen der UV-Lampe und Verbindungsstück zum Arm A2 des Glasreaktors. (c) Abstände im Querschnitt des Reaktorarms A2.

Aufgrund sich ändernder Ionenchemie im PTR-MS und dem damit verbundenen Abfall der für die Ionisierung des CRM-Reagenz verantwortlichen Primärionen H_3O^+ bei einer hohen Cl_2 -Konzentration war es notwendig diese zu reduzieren. Um trotz Reduktion der Cl_2 -Konzentration die gleiche Menge an Chlorradikalen im Glasreaktor des CRM-Systems produzieren zu können, musste die Effizienz der photolisierenden Cl_2 -Moleküle gesteigert werden. Zu dem Zweck der Effizienzsteigerung bei der Photolyse der Cl_2 -Moleküle wurden Experimente mit neu entworfenen Glasreakortypen durchgeführt. Die Grundidee für den Reaktorentwurf bezieht sich auf die Abhängigkeiten der Absorption von Cl_2 , die durch das Gesetz von Lambert-Beer beschrieben werden können:^[66]

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\nu) \cdot [Cl_2] \cdot L \quad (G4-3)$$

Die Absorption ist der Logarithmus des Verhältnisses aus Strahlungsintensität I_0 der Lampe vor Absorption durch Cl_2 und Strahlungsintensität I nach Absorption durch Cl_2 . Bei der Absorption von Lampenstrahlung durch Cl_2 treten Übergänge vom elektronischen Grundzustand des Cl_2 in ungebundene Zustände des elektronisch angeregten Zustands auf. Die Folge ist eine Dissoziation von Cl_2 in Cl. Für die Abschwächung

der Strahlungsintensität durch Cl_2 ist der molare Absorptionskoeffizient $\epsilon(\nu)$, die Konzentration des absorbierenden Cl_2 und die Weglänge L der Strahlung durch das Cl_2/N_2 -Gemisch verantwortlich. Der Absorptionskoeffizient $\epsilon(\nu)$ ist eine stoffspezifische Größe, die von der Frequenz der einfallenden Strahlung abhängt. Das Ziel für den neuen Reaktortyp war es, bei gleich bleibender Absorption die Konzentration an Cl_2 zu erniedrigen. Nach dem Gesetz von Lambert-Beer (Gleichung 4-3) ist dies nur möglich, wenn die Weglänge des Lichtes durch das Chlorgas erhöht wird.

Für die Tests zur Effizienzsteigerung bei der Cl_2 -Photolyse wurde Methan-D2-ol als CRM-Reagenz verwendet (siehe Kapitel 4.4). Unter Verwendung derselben Cl_2 -Konzentration in verschiedenen Reaktortypen des CRM-Systems wurde die mit Methan-D2-ol jeweils reagierende Cl-Menge gemessen (C1-C2) und miteinander verglichen. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der im Reaktor produzierten Cl-Menge von dem Abstand zwischen Lampe und Wand im Reaktorarm A2 (siehe Abbildung 4-6 (c)). Vergrößert man den Abstand zwischen Lampe und Wand, vergrößert sich auch das Volumen des Chlorgases um die Lampe und dadurch die Weglänge der Lampenstrahlung durch das Chlorgas L (Gesetz von Lambert-Beer). Durch die zunehmende Weglänge vergrößert sich die Absorption von Lampenstrahlung durch das Chlorgas und dementsprechend die Menge der Cl_2 -Moleküle, die photolysieren. Deshalb nahm mit zunehmendem Abstand zwischen Lampe und Wand in den verschiedenen Reaktoren die produzierte Cl-Menge stark zu. An dieser Stelle wird jedoch auch darauf hingewiesen, dass bei Verwendung des gleichen Cl_2 -Flusses durch einen größeren Reaktorarm A2 im Vergleich zu einem kleineren Reaktorarm die Aufenthaltszeit des Chlorgases zunimmt. Die Zunahme der Aufenthaltszeit des Chlorgases an der Lampe hat zwei gegensätzliche Folgen. Zum einen nimmt die Anzahl der Cl_2 -Moleküle, die photolysieren zu (siehe Anhang, Gleichung 7-1). Zum anderen haben jedoch die entstehenden Chlroradikale mehr Zeit Reaktionen auf der Glasoberfläche im Reaktorarm A2 einzugehen, was einen erhöhten Verlust von Cl bedeutet. Für die getesteten Glasreaktoren zeigte sich jedoch, dass die Zunahme der Cl-Produktion bei Zunahme der Aufenthaltszeit des Chlorgases im Reaktorarm A2 den erhöhten Cl-Verlust auf der Glasoberfläche überwiegt. In Abbildung 4-6 (a) ist der verwendete Reaktor, der für die nachfolgend diskutierten Cl-Reaktivitätsmessungen verwendet wurde (siehe Kapitel 4.4 und 4.5), mit seinen Ausmaßen dargestellt. Der für die Photolyse von Cl_2 entscheidende Abstand zwischen Lampe und Glaswand im Reaktorarm A2 beträgt 3,17 mm (Abbildung 4-6 (c)). Es ist durchaus vorstellbar, diesen Abstand noch weiter zu vergrößern. Dies wurde allerdings durch die Verfügbarkeit an Verbindungsstücken zwischen Lampenarm A2 des Reaktors und Sockel der Lampe begrenzt. In Abbildung 4-6 (b) ist dieses von Galtek größte Verbindungsstück mit der verwendeten Lampe abgebildet. Eine andere Möglichkeit den Abstand zwischen Lampe und Glaswand im Reaktorarm A2 zu vergrößern, wäre das Aufweiten des Glasreaktorarms A2 hinter dem Verbindungsstück.

Neben dem Abstand zwischen Lampe und Innenwand des Reaktorarms wurde im neuen Glasreaktor die Position der Cl_2 -Zufuhr so geändert, dass der Cl_2 -Fluss über die gesamte Lampe verläuft. Der Abstand zwischen Cl_2 -Zufuhr am Reaktorarm A2 und Reaktionsraum beträgt im neu entworfenen Reaktor 5,5 cm. Im ursprünglich verwendeten Reaktor ist der Abstand 2 cm. Theoretisch könnte man erwarten, dass dieser Abstand, also die Länge des Cl_2 -Flusses längs der Lampe, einen Einfluss auf die photolysierte Menge an Cl hat. Dabei gehen jedoch, wie bereits beschrieben, ein Teil der Chlroradikale Reaktionen auf der Glasoberfläche ein. Der Verlust von Cl auf der Oberfläche im Reaktorarm A2 und damit die Auswirkung

des Abstands zwischen Cl₂-Zufuhr und Reaktionsraum auf die Cl-Menge im Reaktionsraum konnte nicht quantifiziert werden.

Zum Vergleich zwischen dem ursprünglich verwendeten Reaktor (zur Messung der OH-Reaktivität, siehe Kapitel 2.1) und dem neu entworfenen Reaktor wurde der jeweils gemessene Unterschied zwischen C1 (60 ppbv Methan-D2-ol) und C2 miteinander verglichen. Für die Produktion von 20 ppbv Cl, die mit Methan-D2-ol reagierten, waren für den ursprünglich verwendeten Reaktor 48 ppmv Chlor nötig. Im neu entworfenen Reaktor reichten dagegen 2,5 ppmv aus, also etwa 5 % des ursprünglich verwendeten Mischungsverhältnisses von Cl₂. Durch die Verwendung einer deutlich geringeren Cl₂-Konzentration in den CRM-Messungen mit dem neu entworfenen Reaktor resultierte ein über Wochen stabiles Primärionen-Signal. Die bereits beschriebene messbare Veränderung in der Ionenchemie im PTR-MS bei einer hohen Cl₂-Konzentration im Vergleich zu einer niedrigen Cl₂-Konzentration konnte somit minimiert werden.

Des Weiteren wurde ein signifikanter Einfluss von Sonnenlicht auf das CRM-System festgestellt. Im Gegensatz zu den Messungen bei ausgeschalteter Lampe und abgedunkeltem Labor photolytierte ein signifikanter Teil von Cl₂ bei den Messungen in Anwesenheit von Sonnenlicht. Deshalb wurde in allen Messungen zur Cl-Reaktivität darauf geachtet unter Ausschluss von Sonnenlicht zu arbeiten. Durch den Austausch des MFC 3, der Pumpe 1, des Glasreaktors und Pyrrol als CRM-Reagenz konnte ein stabiles CRM-System für Testmessungen der Cl-Reaktivität im abgedunkelten Labor erzeugt werden. Die Funktionsfähigkeit der CRM zur Messung der Cl-Reaktivität wurde mit diesem stabilen System und zwei verschiedenen CRM-Reagenzien (Methan-D2-ol und Toluol) in Kapitel 4.4 und 4.5 überprüft.

4.4 Cl-Reaktivitätsmessung mit Methan-D2-ol als CRM-Reagenz

Wie bereits in Kapitel 4.2 im Detail beschrieben wurde, kann zur Messung der Cl-Reaktivität Pyrrol als CRM-Reagenz aufgrund der schnellen Reaktion mit Cl₂ im CRM-System bei ausgeschalteter Lampe nicht verwendet werden. Es wurde auch gezeigt, dass 13 weitere VOCs, die in signifikanten Konzentrationen in der Atmosphäre vorliegen, nicht mit Cl₂ im CRM-System reagieren. Darunter befand sich auch Methanol. In diesem Kapitel wird das CRM-System mit am Kohlenstoff zweifach deuteriertem Methanol (Methan-D2-ol) als CRM-Reagenz untersucht.

Detektion von Methan-D2-ol

Im PTR-MS wird das protonierte Methan-D2-ol auf dem *m/z* 35 nachgewiesen. Aus Kampagnendaten einiger Außenluftmessungen mit dem PTR-TOF-MS konnte kein signifikantes Signal von Molekülen der Außenluft auf dem *m/z* 35 festgestellt werden. Für die CRM-Messungen mit Methan-D2-ol wurden Flüsse von 4,5 sccm Methan-D2-ol, 2,0 sccm Cl₂, 242 sccm befeuchteter synthetischer Luft und einem 249 sccm Gesamtfluss (MFC 1) verwendet (siehe Abbildung 4-1). Um die Photolyse von Methan-D2-ol im CRM-System zu untersuchen, wurde ein Stickstofffluss anstelle des Chlorflusses durch den Lampenarm A2 (siehe Abbildung 4-6) angelegt und das entsprechend aufgezeichnete Methan-D2-ol-Signal bei ausgeschalteter Lampe mit dem Signal bei eingeschalteter Lampe verglichen. Der 30-minütige Mittelwert des Methan-D2-ols bei eingeschalteter Lampe lag innerhalb einer Standardabweichung des Mittelwertes

von Methan-D2-ol bei ausgeschalteter Lampe. Es findet demnach keine Photolyse einer signifikanten Menge an Methan-D2-ol durch die Lampe statt.

CRM-Gleichung

Zur Berechnung der Cl-Reaktivität anhand der CRM-Messungen sind die drei gemessenen Stufen C1, C2 und C3 notwendig (siehe Kapitel 2.1). Für die C1-Stufe (kein Cl) wird bei ausgeschalteter Lampe Methan-D2-ol mit Cl₂ und befeuchteter Nullluft gemischt. In C2 wird die Lampe eingeschaltet, worauf das Signal von Methan-D2-ol durch die Reaktion der gebildeten Chlorradikale mit Methan-D2-ol im Glasreaktor abfällt. Gibt man weitere Cl-reaktive Substanzen entweder aus der Außenluft (C3) oder aus einem Reaktivitäts-Testgas (C3-Test) in den Reaktor, konkurrieren diese Substanzen mit Methan-D2-ol um die Reaktion mit Cl. Das Signal von Methan-D2-ol steigt an. Zur Berechnung der Cl-Reaktivität R(Cl) folgt die CRM-Gleichung als:

$$R(\text{Cl}) = \frac{(C3 - C2)}{(C1 - C3)} \cdot C1 \cdot k_{\text{CHD}_2\text{OH}+\text{Cl}} \quad (\text{G4-4})$$

Die Ratenkonstante $k_{\text{CHD}_2\text{OH}+\text{Cl}}$ der Reaktion von Methan-D2-ol (CHD₂OH) mit Cl lässt sich aus dem bekannten Verhältnis:^[166]

$$\frac{k_{\text{CH}_3\text{OH}+\text{Cl}}}{k_{\text{CHD}_2\text{OH}+\text{Cl}}} = 1,536 \pm 0,060 \text{ bei } 298 \pm 2 \text{ K und } 1013 \pm 10 \text{ mbar}$$

mit der Ratenkonstanten der Reaktion von Methanol (CH₃OH) mit Cl ($k_{\text{CH}_3\text{OH}+\text{Cl}} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) berechnen:^[61]

$$k_{\text{CHD}_2\text{OH}+\text{Cl}} = 3,58 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Ratenkonstante der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl ist also etwa ein Drittel so groß wie die Ratenkonstanten der Reaktion von Pyrrol mit OH im bereits untersuchten CRM-System in Kapitel 3.

1. Simulationsansatz mittels Facsimile

In Kapitel 2.1 wurde gezeigt, dass die Herleitung der CRM-Gleichung auf der Bedingung pseudo-1. Ordnung (CRM-Reagenz » Radikale) im Glasreaktor des CRM-Systems beruht. Allerdings wurde auch diskutiert, dass die Empfindlichkeit der Reaktivitätsmessung mittels CRM größer wird, je kleiner das Verhältnis von CRM-Reagenz/Radikal wird. Für die OH-Reaktivitätsmessungen der Außenluft wurden während der Promotionsstudie deshalb Verhältnisse von Pyrrol/OH zwischen 1,7 bis 2,7 verwendet. Für die Cl-Reaktivitätsmessung unter Verwendung von Methan-D2-ol als CRM-Reagenz kann das Verhältnis definiert werden als:

$$\frac{\text{CRM - Reagenz}}{\text{Radikale}} = \frac{\text{Methan - D2 - ol}}{\text{Cl}} = \frac{C1}{C1 - C2} \quad (\text{G4-5})$$

Verwendet man für die Cl-Reaktivitätsmessung ein ähnlich niedriges CRM-Reagenz/Radikal-Verhältnis wie für die OH-Reaktivitätsmessung, ist die Bedingung pseudo-1. Ordnung gleichermaßen nicht erfüllt (siehe

Kapitel 2.1). Um die Auswirkung dieser falschen Annahme von der Bedingung pseudo-1. Ordnung bei der Herleitung der CRM-Gleichung einschätzen zu können, wurden in Kapitel 3.3.6 für die OH-Reaktivitätsmessung numerische Simulationen mithilfe von Facsimile durchgeführt.^[153] Die Auswirkung hängt von der absoluten Größe der Ratenkonstanten der Reaktion des CRM-Reagenz mit dem Radikal ab, weshalb analoge Simulationen für die Reaktion von Methan-D2-ol (CHD₂OH) mit Cl durchgeführt wurden. Der 1. Ansatz der Simulation berücksichtigt die 2 Reaktionen:



mit den Ratenkonstanten $k_{\text{CHD}_2\text{OH}+\text{Cl}}$ und $k_{y+\text{Cl}}$. Weiterhin wurde für jede Simulation die Ausgangskonzentration von Methan-D2-ol (C1), Cl (C1-C2) und des Testgases y als Anfangsparameter gewählt. Das Testgas ist im folgenden Beispiel entweder Methan, Aceton, Acetaldehyd oder Propen. Nach Festlegung der Anfangsparameter wird in der Simulation das zu erwartende C3 in einer simulierten CRM-Messung mit den Reaktionen 4-7 und 4-8 berechnet. Durch Einsetzen des C3 aus der simulierten CRM-Messung in die CRM-Gleichung 4-4 kann die zu erwartende Cl-Reaktivität des Testgases im simulierten CRM-System berechnet werden. Die zu erwartende Cl-Reaktivität im simulierten CRM-System wurde anschließend mit der erwarteten Reaktivität des Testgases verglichen. Die erwartete Reaktivität kann durch Multiplikation der Anfangskonzentration des Testgases y (Moleküle cm⁻³) mit der entsprechenden Ratenkonstante ausgerechnet werden:

$$R_y(\text{Cl}) = [y] \cdot k_{y+\text{Cl}} \quad (\text{G4-6})$$

Der Unterschied zwischen erwarteter Reaktivität und der Reaktivität aus der Simulation des CRM-Systems weist auf den Einfluss der nicht-erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung hin.

Der Vergleich zwischen erwarteter Reaktivität und Reaktivität aus der Simulation wird für 14 verschiedene Anfangskonzentrationen des Testgases y bei ansonsten gleichen Anfangsparametern durchgeführt. Außerdem wurden je 14 Simulationen für verschiedene Ratenkonstanten der Testgase (Methan, Aceton, Acetaldehyd und Propen) mit Cl, unterschiedliche Verhältnisse von Methan-D2-ol/Cl beim Testgas Propen und unterschiedliche C1 berechnet. In Abbildung 4-7 (a) und (b) ist die erwartete Reaktivität gegen die Reaktivität aus der Simulation des CRM-Systems für alle Experimente gegeneinander aufgetragen. Die 1:1-Linie kennzeichnet den Ideal-Fall, dass die erwartete Reaktivität der Reaktivität des simulierten CRM-Systems entspricht. Befinden sich die Punkte unterhalb der 1:1-Linie werden die Reaktivitäten der simulierten CRM-Messung überschätzt, befinden sie sich oberhalb der 1:1-Linie werden die Reaktivitäten unterschätzt. Die 14 Anfangskonzentrationen (\cong einer Simulationsreihe) von Methan, Aceton, Acetaldehyd und Propen in der Abbildung (a) wurden so gewählt, dass die erwarteten Reaktivitäten (nach Gleichung 4-6) einen Bereich von 0 bis 150 s⁻¹ abdecken. Jede einzelne Simulationsreihe kann mit einer quadratischen Regression genähert werden:

$$R(\text{erwartet}) = \Omega_1 + \Omega_2 \cdot R(\text{simuliert}) + \Omega_3 \cdot R(\text{simuliert})^2 \quad (\text{G4-7})$$

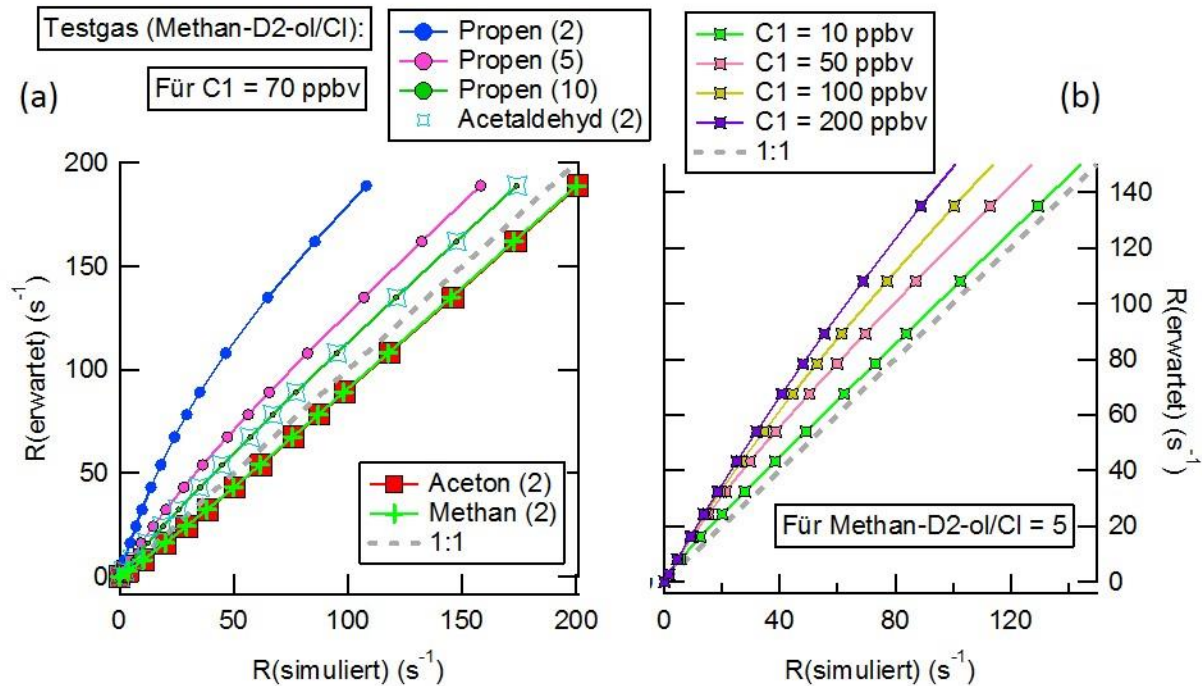


Abbildung 4-7: Ergebnisse der numerischen Simulationen von unterschiedlichen Reaktivitäts-Testgasen und Methan-D2-ol als CRM-Reagenz. (a) $R(\text{erwartet})$ gegen $R(\text{simuliert})$ bei einem C_1 von 70 ppbv, Methan-D2-ol/Cl-Verhältnis von 2 und Testgasen mit unterschiedlichen Ratenkonstanten: Propen ($k = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Acetaldehyd ($k = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Aceton ($k = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Methan ($k = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Reaktivität von Propen als Testgas bei unterschiedlichen Methan-D2-ol/Cl (2, 5 und 10). (b) $R(\text{erwartet})$ gegen $R(\text{simuliert})$ bei einem Methan-D2-ol/Cl-Verhältnis von 5, Propen als Testgas und unterschiedlichen C_1 -Stufen.

Die Abbildung 4-7 (a) zeigt die Variation des Methan-D2-ol/Cl der Simulationsreihen für Acetaldehyd und Propen als Testgase bei konstantem C_1 ($= 70 \text{ ppbv}$). Die Simulationsreihen weisen auf eine Unterschätzung der Reaktivität durch die CRM-Messungen für Testgase, deren Ratenkonstante mit Cl größer ist (Bsp. Acetaldehyd und Propen) als die Ratenkonstante der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl. Für Testgase, deren Ratenkonstante mit Cl kleiner ist (Bsp. Methan und Aceton) als die Ratenkonstante der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl führt die simulierte CRM-Messung zu einer Überschätzung der Reaktivität. Für eine erwartete Reaktivität von 108 s^{-1} Methan bzw. 108 s^{-1} Aceton wird bei einem Methan-D2-ol/Cl-Verhältnis von 2 im simulierten CRM-System $118,3 \text{ s}^{-1}$ bzw. $117,7 \text{ s}^{-1}$ gemessen. Für 108 s^{-1} Acetaldehyd bzw. 108 s^{-1} Propen misst man im simulierten CRM-System $95,2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $46,4 \text{ s}^{-1}$. Wird das Methan-D2-ol/Cl am Beispiel von Propen erhöht, sinkt der Unterschied zwischen erwarteter Reaktivität und Reaktivität im simulierten CRM-System aufgrund der zunehmenden Erfüllung der Bedingung pseudo-1. Ordnung. In der Abbildung 4-7 (b) wurde die Anfangskonzentration von Methan-D2-ol (C_1) mit konstantem Methan-D2-ol/Cl variiert. Hierbei wird der Unterschied zwischen Reaktivität im simulierten CRM-System und erwarteter Reaktivität kleiner, je kleiner auch die Anfangskonzentration von Methan-D2-ol (C_1) wird. Zusammenfassend wird der Unterschied zwischen Reaktivität im simulierten CRM-System und erwarteter Reaktivität kleiner bei:

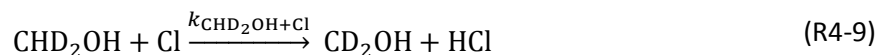
- Zunehmendem Methan-D2-ol/Cl-Verhältnis (Bedingung pseudo-1. Ordnung)

- Kleinerem Unterschied zwischen $k_{\text{CHD}_2\text{OH}+\text{Cl}}$ und $k_{\text{y}+\text{Cl}}$
- Kleinerem C1

Um die Erkenntnis aus den Simulationen des CRM-Systems auf die Wahl der Höhe der C-Stufen in einer Cl-Reaktivitätsmessung anwenden zu können, müssen weiterhin die zwei Aspekte der Empfindlichkeit einer Reaktivitätsmessung mittels CRM und der Leistungskriterien bei der Detektion des CRM-Reagenz durch die PTR-MS-Messung in Betracht gezogen werden. Die Empfindlichkeit der Reaktivitätsmessung mittels CRM wird größer, je kleiner das Verhältnis von Methan-D2-ol/Cl wird (siehe Kapitel 2.1). Außerdem ist die Detektion von kleinen Änderungen im Methan-D2-ol-Signal durch das PTR-MS limitiert (Empfindlichkeit, Präzision; siehe Kapitel 3.6.1). Für die nachfolgend beschriebene CRM-Messung wurde als Kompromiss zwischen Ergebnis aus den Simulationen und PTR-MS- und CRM-Leistungskriterien C1 = $(72,5 \pm 1)$ ppbv und ein Methan-D2-ol/Cl-Verhältnis von $4,5 \pm 0,5$ gewählt.

2. Simulationsansatz mittels Facsimile

Zusätzlich zum 1. Simulationsansatz mit den zwei Reaktionen 4-7 und 4-8 im Glasreaktor des CRM-Systems wurde ein 2. Simulationsansatz durchgeführt. Dieser 2. Ansatz berücksichtigt die Folgereaktionen des aus der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl gebildeten Produktes CD_2OH :^[167]



Das Alkylradikal (CD_2OH) kann entweder mit Cl_2 oder mit O_2 reagieren. Die Reaktion von CD_2OH mit Cl_2 bildet weiteres Cl, ist allerdings für die nicht-deuterierte Verbindung (CH_2OH) 35 bis 450 mal langsamer als die Reaktion mit O_2 .^[167]:



Zudem liegt im Glasreaktor 20,5 % O_2 und nur 3,5 ppmv Cl_2 vor, sodass die Reaktion des Alkylradikals (CD_2OH) mit Cl_2 vernachlässigt werden kann. Für den 2. Simulationsansatz wurde deshalb ein quantitativer vollständiger Umsatz der Reaktion von CD_2OH mit O_2 zum deuterierten Formaldehyd (DCDO) angenommen:



Das deuterierte Formaldehyd kann mit den im Glasreaktor vorhandenen Cl reagieren:



Für die Reaktion von DCDO mit Cl wurde keine veröffentlichte Ratenkonstante gefunden, weshalb für die Simulationen näherungsweise die Ratenkonstante der Reaktion von nicht-deuteriertem Formaldehyd mit Cl ($k_{\text{Cl}+\text{HCHO}} = 7,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) verwendet wurde.^[61] Die Ratenkonstante $k_{\text{Cl}+\text{HCHO}}$ ist etwa zweimal so groß wie $k_{\text{Cl}+\text{CHD}_2\text{OH}}$, weshalb ein signifikanter Einfluss der Reaktion 4-12 auf das CRM-System theoretisch möglich ist. Die in einer CRM-Messung beobachtete C1-C2-Differenz stellt folglich nicht die Cl-Gesamtmenge im Glasreaktor dar, sondern die Cl-Menge, die ausschließlich mit Methan-D2-ol reagiert. Im Glasreaktor befindet sich theoretisch auch DCDO, welches ebenfalls mit einem Teil der

Cl-Gesamtmenge reagiert. Wird angenommen, dass für jedes Methan-D2-ol, welches mit Cl reagiert, ein DCDO gebildet wird, ergeben sich die theoretisch zu erwartenden C2*- und C3*-Stufen der CRM-Messung, die in Abbildung 4-8 (b) dargestellt sind. C2* bzw. C3* sind virtuelle Messstufen für ein System, in dem Formaldehyd nicht mit Cl reagiert. Sie liegen deshalb unterhalb der C2- bzw. C3-Stufe.

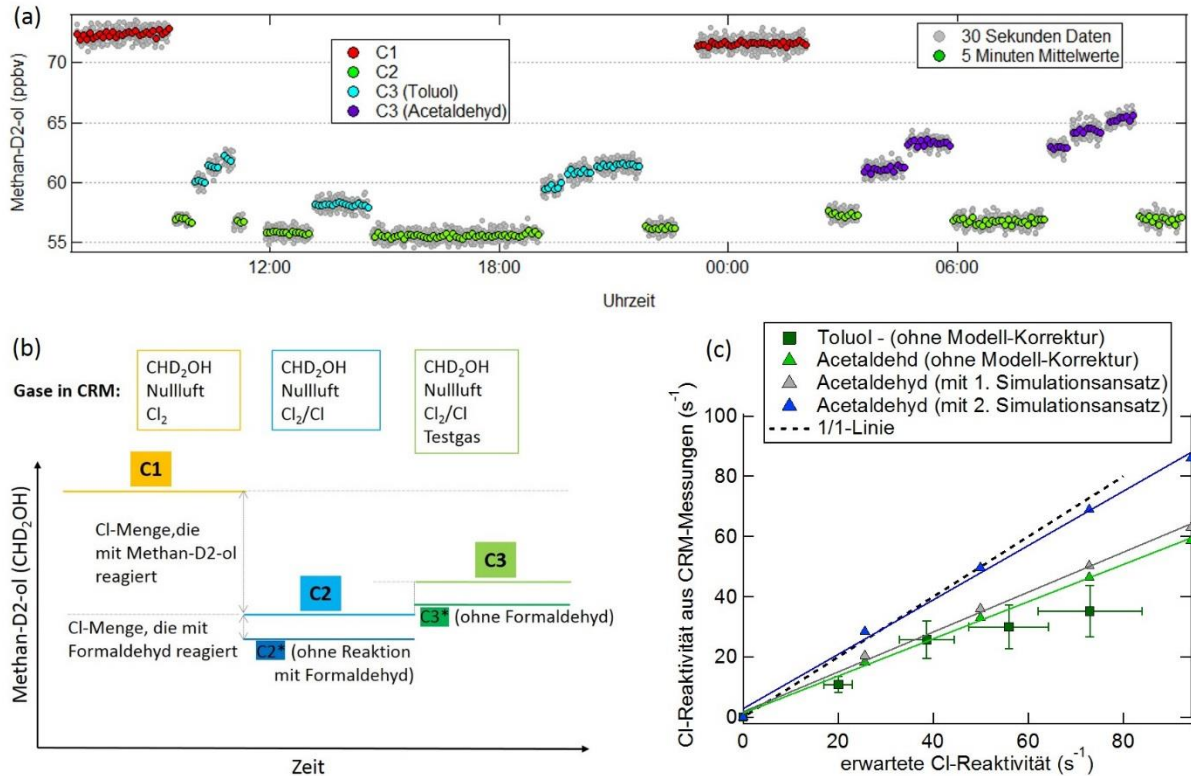


Abbildung 4-8: Zugabe von Reaktivitäts-Testgasen während einer CRM-Messung mit Methan-D2-ol als CRM-Reagenz. (a) Messung der Cl-Reaktivität von zwei verschiedenen Testgasen (Toluol und Acetaldehyd) in unterschiedlichen Konzentrationen durch das modifizierte CRM-System am 19.2.2014 und 20.2.2014. (b) Prinzip der CRM-Messungen mit dem 2. Simulationsansatz. (c) Aus der CRM-Messung vom 19.2.2014 und 20.2.2014 gemessene Cl-Reaktivität von Toluol und Acetaldehyd gegen die erwartete Cl-Reaktivität. Für die Tests mit Acetaldehyd wurden die beiden Korrekturen der zwei verschiedenen Simulationsansätze angewandt.

Vergleichbar mit dem 1. Simulationsansatz wird beim 2. Simulationsansatz die Reaktion eines Testgases im CRM-System analysiert. Dieses Testgas stellt neben Methan-D2-ol und DCDO den dritten Reaktionspartner von Cl dar. Beim 2. Simulationsansatz wurde das zu erwartende C3 in einer simulierten CRM-Messung mit den drei Reaktionen des Methan-D2-ol mit Cl (Reaktion 4-9), des DCDO mit Cl (Reaktion 4-12) und des Testgases mit Cl (Reaktion 4-8) berechnet. Durch Einsetzen des C3 aus der simulierten CRM-Messung in die CRM-Gleichung kann die zu erwartende Cl-Reaktivität des Testgases im simulierten CRM-System berechnet werden. Die zu erwartende Cl-Reaktivität im simulierten CRM-System wurde anschließend mit der erwarteten Reaktivität des Testgases verglichen. Führt man den Vergleich für die Zugabe von 14 unterschiedlichen Testgas-Konzentrationen im CRM-System durch, erhält man eine Simulationsreihe. Werden die Werte der erwarteten Reaktivität gegen die Reaktivität aus der Simulation

des CRM-Systems der gesamten Simulationsreihe gegeneinander aufgetragen, erhält man analog zum 1. Simulationsansatz die quadratische Regression:

$$R(\text{erwartet}) = \Omega_1 + \Omega_2 \cdot R(\text{CRM} - \text{simuliert}) + \Omega_3 \cdot R(\text{CRM} - \text{simuliert})^2 \quad (\text{G4-7})$$

Die Parameter Ω_1 , Ω_2 und Ω_3 sind von den Ausgangskonzentrationen aller Reaktionspartner, der Ratenkonstante und vom jeweiligen Simulationsansatz (1. oder 2.) abhängig.

Im folgenden Abschnitt werden die experimentell durchgeführten Cl-Reaktivitäts-Tests mit verschiedenen Testgasen im CRM-System diskutiert. Für die Korrektur der nicht-erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung im Glasreaktor des CRM-Systems wird die Gleichung 3-24 für die zwei unterschiedlichen Simulationsansätze angewandt und die Ergebnisse miteinander verglichen ($R(\text{CRM-simuliert}) \triangleq R(\text{CRM-gemessen})$).

Cl-Reaktivitäts-Tests

In Abbildung 4-8 (a) ist eine CRM-Messung dargestellt, in der zur Nullluft unterschiedliche bekannte Konzentrationen von Toluol und Acetaldehyd hinzugefügt wurden. Zur Erzeugung von Cl wurde ein Mischungsverhältnis von 3,5 ppmv Cl_2 im Glasreaktor verwendet ($\text{Methan-D2-ol/Cl} = 4,5 \pm 0,5$). Instabile Daten, die durch Schaltung der Ventile im Flusssystem zustande gekommen sind, wurden nicht abgebildet. Zu sehen sind die 30 Sekunden und 5 Minuten Methan-D2-ol-Mischungsverhältnisse der drei Stufen C1, C2 und C3(Testgas), die letztendlich zur Berechnung der Cl-Reaktivität genutzt wurden. Die Messungen eines Gemisches aus Methan-D2-ol und Cl_2 in Nullluft zeigen bei ausgeschalteter Lampe zwei stabile und reproduzierbare C1-Stufen (72 ppbv). Durch Einschalten der Lampe erfolgt die Photolyse von Cl_2 in Cl, welches mit Methan-D2-ol reagiert (C2-Stufe). Die Zugabe einer konstanten Konzentration von Toluol oder Acetaldehyd zur Nullluft führt innerhalb von 1-2 Minuten zu einem stabilen C3(Testgas)-Signal. Durch Einsetzen von C1, C2 und C3(Testgas) in die CRM-Gleichung 4-4 kann die gemessene Cl-Reaktivität des entsprechenden Testgases bestimmt werden. Die im Glasreaktor des CRM-Systems erwartete Cl-Reaktivität kann aufgrund der Kenntnis der Konzentrationen des Testgases (Toluol oder Acetaldehyd) mit Gleichung 4-6 berechnet werden. In Abbildung 4-8 (c) sind die mit der CRM-Gleichung berechneten Reaktivitäten der Toluol- und Acetaldehyd-Tests gegen die erwarteten Reaktivitäten aufgetragen. Für die Acetaldehyd-Tests wurden weiterhin die Korrektur der CRM-Reaktivitäten aus dem 1. Simulationsansatz und dem 2. Simulationsansatz angewandt. Alle Tests deuten auf eine Unterschätzung der Cl-Reaktivität durch die CRM-Messungen hin. Von der erwarteten Reaktivität werden für den Toluol-Test 50 % und für den Acetaldehyd-Test ohne Modell-Korrektur 62 % gemessen. Der Wert steigt auf 66 % bei der Anwendung einer Modell-Korrektur des 1. Simulationsansatzes (Gleichung 3-18). Im 2. Simulationsansatz folgt durch einen höheren Korrekturfaktor ein Wert von 90 % und damit unterhalb der Grenze der Messunsicherheiten für die Reaktivitäts-Tests. Der höhere Korrekturfaktor im 2. Simulationsansatz lässt sich durch die Berücksichtigung der sekundären Reaktion von Cl mit deuteriertem Formaldehyd, welches aus der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl entstehen kann, erklären. Für ein CRM-System ohne die Reaktion von deuteriertem Formaldehyd mit Cl wird angenommen, dass die C2- und C3-Stufen (C2* und C3*) tatsächlich niedriger liegen als die gemessenen Stufen. Liegen beide Stufen C2 und C3 niedriger, wird die Reaktivität anhand der CRM-Gleichung kleiner und der Korrekturfaktor entsprechend größer.

Die Gesamtunsicherheit der gemessenen Cl-Reaktivität beträgt 24 % und wird durch das Fortpflanzungsgesetz der Unsicherheiten der Kalibrationsgasflasche von Methan-D2-ol (10 %), der Linearität der Kalibrationsgeraden ($\text{sdm/m} \triangleq 2 \%$), der Ratenkonstanten der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl (17 %), des Verdünnungsfaktors (1 %) und der Präzision (5 minütige Mittelwertbildung, 13 %) bestimmt. Die Gesamtunsicherheit der erwarteten Cl-Reaktivität beträgt 15 % für Toluol und 20 % für Acetaldehyd und setzt sich aus den Unsicherheiten der Kalibrationsgasflasche (10 %), der Ratenkonstante der Reaktion von Toluol (11 %) bzw. Acetaldehyd mit Cl (17 %) und des Verdünnungsfaktors (1 %) zusammen. Eine ausführliche Berechnung und Diskussion der einzelnen Messunsicherheiten ist in Kapitel 3.6 expliziert. Die Größen der Messunsicherheiten sind in Abbildung 4-8 anhand der Fehlerbalken des Toluol-Tests gezeigt.

4.5 Cl-Reaktivitätsmessung mit Toluol als CRM-Reagenz

Im vorangegangenen Kapitel 4.4 wurde die Funktionsfähigkeit des CRM-Systems mit Methan-D2-ol beschrieben. Testmessungen zeigten, dass das Flusssystem der CRM stabil ist und dass unterschiedliche Mengen einer zugegebenen Cl-reaktiven Substanz gemessen werden können. Bei der Auswertung stellte sich allerdings eine Unterschätzung der gemessenen Cl-Reaktivität zur erwarteten Cl-Reaktivität heraus. Die Ursache der Unterschätzung könnte die theoretisch mögliche sekundäre Reaktion von Cl mit deuteriertem Formaldehyd sein, welches aus der primären Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl entsteht. Eine Modell-Korrektur mithilfe von Facsimile zeigte, dass die Größenordnung der unterschätzten Reaktivität durch die sekundäre Reaktion erklärt werden kann. Allerdings ist eine Modell-Korrektur nur dann anwendbar, wenn alle Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems bekannt sind und berücksichtigt werden. Weil die Reaktionsabläufe nur zum Teil bekannt sind, wurden Reaktivitäts-Tests mit einem weiteren CRM-Reagenz anstelle von Methan-D2-ol durchgeführt. In diesem Kapitel werden die durchgeführten Tests mit Toluol als CRM-Reagenz beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer ersten Außenluftmessung ab.

Detektion von Toluol

Toluol wird mit dem PTR-MS auf dem Masse/Ladungsverhältnis (m/z) 93 detektiert. Im Gegensatz zu Pyrrol oder Methan-D2-ol sind auf diesem m/z Signaländerungen von Toluol der Außenluft zu erwarten. Toluol entsteht hauptsächlich durch Nutzung von fossilen Brennstoffen (4,7 Tg/Jahr), Biobrennstoffen (1,1 Tg/Jahr) und durch Biomassenverbrennung (1,8 Tg/Jahr). In ländlich kontinentalen Gebieten beträgt das global-verteilte Mischungsverhältnis 0,6 ppbv, in der freien Troposphäre weniger als 0,05 ppbv.^[3] Das Mischungsverhältnis von Toluol im CRM-System beträgt in C1 zwischen 70 und 100 ppbv, also ein Vielfaches des Mischungsverhältnisses der Außenluft. Der Einfluss von Toluol der Außenluft auf das CRM-System wird deshalb als gering eingestuft. Trotzdem sollten zur Auswertung von Außenluftdaten in Feldmesskampagnen die üblicherweise gemessenen Toluol-Mischungsverhältnisse heran gezogen werden. Um die Interferenz von Toluol der Außenluft auf das CRM-System zu vermeiden, könnte für zukünftige Messungen allerdings auch deuteriertes Toluol verwendet werden.

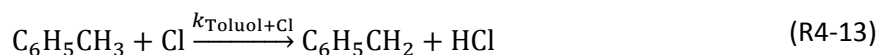
Wie bereits in Kapitel 3.1.3 diskutiert, wirken sich die Feuchtigkeitsschwankungen in einer Außenluftmessung auf die vom PTR-MS detektierte Substanz (hier Toluol) unterschiedlich stark aus. Eine

Zunahme der Feuchtigkeit führt zu einem erhöhten Wassergehalt in der Driftröhre des PTR-MS, weshalb das Verhältnis von $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})]$ -Ionen zu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -Ionen steigt. Sowohl die H_3O^+ -Ionen als auch die $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen können in der Driftröhre eine Protonenübertragungsreaktion mit dem Analyten (hier Toluol) eingehen. Je nach Ratenkonstante der Reaktion von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ mit dem Analyten wirken sich Feuchtigkeitsschwankungen einer Außenluftmessung unterschiedlich stark auf die Detektion des Analyten aus.^[168] Obwohl für Toluol bereits festgestellt wurde, dass es nicht mit dem Wassercluster reagiert, konnte in der Promotionsstudie eine Feuchteabhängigkeit bei der Detektion von Toluol gemessen werden.^[169] Die Feuchteabhängigkeit bei der Detektion von Toluol wurde durch den sogenannten X_F -Faktor in der Auswertung der Messdaten korrigiert (siehe Kapitel 3.1.3, Gleichung 3-2). Der Faktor X_F ist spezifisch für eine Substanz und berücksichtigt sowohl die m/z -abhängige Effizienz der Detektion von H_3O^+ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ des Quadrupol-MS (Transmission) als auch die Unterschiede der Ratenkonstanten der Protonenübertragungsreaktion von $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Toluol}$ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{Toluol}$.^[141] Da der Faktor X_F für verschiedene PTR-MS variiert, wurde er empirisch bestimmt. Die Messwerte für X_F bei Toluol lagen zwischen 2,5 und 3,7. Die empirische Bestimmung von X_F wurde mit dem CRM-System bei ausgeschalteter Lampe (C1) durchgeführt. Das Verhältnis von befeuchteter synthetischer Luft zur trockenen synthetischen Luft wurde so variiert, dass ein Bereich von 5 % bis 85 % relativer Luftfeuchtigkeit im Glasreaktor entstand. Hätte Toluol nicht mit dem Wassercluster reagiert, hätte sich das normalisierte Toluol-Signal ohne Berücksichtigung des Wasserclusters ($X_F = 0$) nicht verändert. Es wurde allerdings eine Änderung von 9 % des normalisierten Toluol-Signals ($X_F = 0$) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 5 % im Vergleich zum normalisierten Toluol-Signal bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % gemessen.

Bei der Detektion von Toluol ist neben den Feuchtigkeitsschwankungen der Außenluft auch die Kenntnis des Einflusses von Licht der Lampe auf Toluol im CRM-System signifikant. Um die Photolyse von Toluol im CRM-System zu untersuchen, wurde ein Stickstofffluss anstelle des Chlorflusses durch den Lampenarm angelegt und das entsprechend aufgezeichnete Toluol-Signal bei ausgeschalteter Lampe mit dem Signal bei eingeschalteter Lampe verglichen. Der 30-minütige Mittelwert des Toluol-Signals bei eingeschalteter Lampe lag innerhalb einer Standardabweichung der Mittelwertbildung bei ausgeschalteter Lampe. Es findet demnach keine Photolyse einer signifikanten Menge an Toluol durch die UV-Lampe statt.

Reaktion von Toluol mit Cl

Die Reaktion von Toluol mit Cl erfolgt am schnellsten an einem Wasserstoffatom der Methylgruppe und nicht am Ring.^[170, 171]



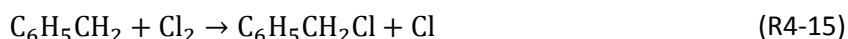
Im Gegensatz zur Reaktion von Toluol mit Cl findet bei der Reaktion von Toluol mit OH neben der Abstraktion eines H-Atoms der Methylgruppe auch eine Addition von OH am Ring statt.^[61] Die Ratenkonstante der Reaktion von Toluol mit Cl beträgt:

$$k_{\text{Toluol}+\text{Cl}} = 5,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

also 1,65 mal so viel wie die Ratenkonstante der Reaktion von Methan-D2-ol mit Cl (siehe Kapitel 4.4).^[170, 172] Das aus der Reaktion von Toluol mit Cl entstehende Benzylradikal ($C_6H_5CH_2$) kann entweder mit O_2 das Benzylperoxyradikal ($k_{C_6H_5CH_2+O_2} = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$):



oder mit Cl_2 das Benzylchlorid ($k_{C_6H_5CH_2+Cl_2}/k_{C_6H_5CH_2+O_2} = 1,2$):^[171, 173]



bilden.^[171] Reagiert das Benzylradikal im Glasreaktor des CRM-Systems tatsächlich mit Cl_2 werden zusätzliche Chlorradikale produziert. Wie bereits im letzten Kapitel 4.4 diskutiert wurde, entsteht unter Verwendung von Methan-D2-ol als CRM-Reagenz bei der Reaktion mit Cl das CD_2OH , das analog zur Reaktion 4-15 ebenfalls zusätzliches Cl bildet (Reaktion 4-10). Durch die Kenntnis der langsamen Reaktion von CD_2OH mit Cl_2 im Vergleich zur Reaktion mit O_2 konnte die zusätzliche Cl-Produktion jedoch ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu CD_2OH ist bekannt, dass die Reaktion des Benzylradikals ($C_6H_5CH_2$) mit Cl_2 im Vergleich zur Reaktion mit O_2 eine signifikante Rolle spielen kann.^[171] Die Reaktion mit Cl_2 ist eine zusätzliche Cl-Quelle im Glasreaktor des CRM-Systems. Dies stellt einen problematischen Aspekt in der CRM dar, denn die CRM-Gleichung zur Berechnung der Cl-Reaktivität beruht darauf, dass die Chlorradikale ausschließlich durch die Photolyse von Cl_2 gebildet werden. In diesem Kapitel beschriebene Testmessungen sollen Aufschluss darüber geben, ob die Reaktion des Benzylradikals mit Cl_2 einen signifikanten Einfluss auf die CRM-Messungen hat.

Neben der potentiell zusätzlichen Cl-Quelle soll auf die sekundären Reaktionen, also die Reaktionen der Reaktionsprodukte aus der Reaktion von Toluol mit Cl, hingewiesen werden. Die CRM-Gleichung geht davon aus, dass die Reaktionsprodukte nicht signifikant mit den produzierten Cl (C1-C2) im Glasreaktor reagieren. Die in Kapitel 4.4 durchgeführten Simulationen der Reaktivitäts-Tests geben jedoch Hinweise darauf, dass sekundäre Reaktionen gegebenenfalls von Bedeutung sein könnten. Im Fall von Toluol entstehen in unbekanntem Anteil u.a. das Benzylperoxyradikal ($C_6H_5CH_2O_2$) und das Benzylchlorid. Aus der Reaktion von zwei Benzylperoxyradikalen ($k_{C_6H_5CH_2O_2+C_6H_5CH_2O_2} = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entsteht u.a. das Benzaldehyd (C_6H_5CHO). Sowohl Benzylchlorid als auch Benzaldehyd reagieren mit Cl unter den bekannten Ratenkonstanten $k_{C_6H_5CH_2Cl+Cl} (= 9,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1})$ und $k_{C_6H_5CHO+Cl} (= 9,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1})$.^[171] Im Laufe dieses Kapitels wird anhand der Testmessungen der Promotionsstudie versucht zu klären, ob die sekundären Reaktionen mit Cl für die CRM-Messungen eine signifikante Rolle spielen.

Produktion von Cl

In einer C2 (Nullluft)-Messung wird ein Fluss von Cl_2 in Stickstoff über die eingeschaltete Lampe in den Glasreaktor geleitet. Ein Teil der Cl_2 -Moleküle photolysiert und die entstehenden Chlorradikale gehen eine Reaktion mit Toluol ein. Wird bei gleich bleibendem Gesamtfluss im CRM-System der Cl_2 -Fluss erhöht, erhöht sich auch das Mischungsverhältnis von Cl_2 im Glasreaktor.

4.5 Cl-Reaktivitätsmessung mit Toluol als CRM-Reagenz

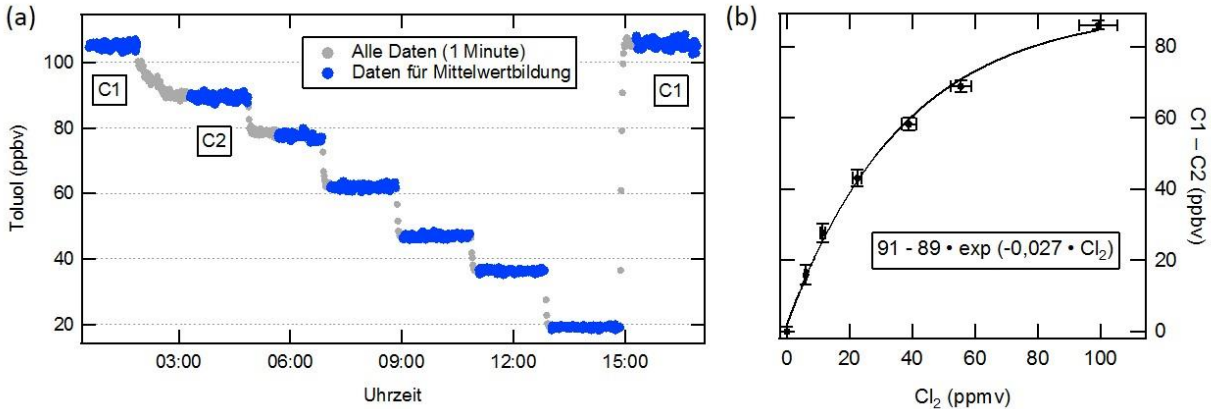


Abbildung 4-9: Cl-Produktion während einer CRM-Messung mit Toluol als CRM-Reagenz. (a) Messung von C1 (kein Cl) und C2 (Cl) mit verschiedenen Cl₂-Mischungsverhältnissen im Glasreaktor am 4.1.2016. ($T(\text{Reaktor}) = (33 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $p(\text{Reaktor}) = (970 \pm 2) \text{ mbar}$, $RH = (40 \pm 2) \%$). (b) Mittelwerte der Konzentrationen von Toluol, welches mit Cl reagiert (C1-C2) gegen das Cl₂-Mischungsverhältnis im Glasreaktor. Fehlerbalken: 10 % Messunsicherheit im Mischungsverhältnis von Toluol (Fehlerfortpflanzung von: 10 % des Mischungsverhältnisses der Kalibrationsgasflasche, 1 % Linearität in der Kalibration ($\Delta a/a = 0,04/4,11$) und 2 % Präzision der PTR-MS-Messung). 6 % Messunsicherheit im Mischungsverhältnis von Cl₂ (Fehlerfortpflanzung von: 3 % der Kalibrationsgasflasche (0,574 % Cl₂ in Stickstoff), Überführung von 4,5 bar (2%) aus der Kalibrationsgasflasche in eine evakuierte Gasflasche und anschließende Verdünnung mit Stickstoff auf insgesamt 55 bar (4 %), 2 % Verdünnungsfaktor des Chlorflusses im Glasreaktor).

In Abbildung 4-9 ist eine Messung von C1 (ausgeschaltete Lampe) und C2 dargestellt, wobei im Laufe der C2-Messung der Cl₂-Fluss durch den Lampenarm des Glasreaktors erhöht (5,06 – 9,73 – 19,06 – 33,06 – 47,06 und 84,39 sccm) wurde. Der Gesamtfluss des CRM-Systems wurde hinter der Pumpe 1 (siehe Abbildung 4-1) gemessen und betrug 393,4 sccm. Mit der verwendeten Gasflasche mit 470 ppmv Cl₂ in N₂ variiert somit das Cl₂-Mischungsverhältnis im Glasreaktor während der C2-Messung von 6,0 – 11,6 – 22,8 – 39,5 – 56,2 – bis zu 100,8 ppmv Cl₂. Abbildung 4-9 (a) zeigt, dass mit steigendem Mischungsverhältnis von Cl₂ im Glasreaktor auch die Menge an Toluol steigt, die mit Cl reagiert (C1-C2). Die Differenz der Mittelwerte der C2-Stufen und C1-Stufe (C1-C2) sind in Abbildung 4-9 (b) gegen die entsprechenden Mischungsverhältnisse von Cl₂ im Glasreaktor aufgetragen. Die Korrelationskurve zeigt von 0 bis 10 ppmv Cl₂ einen nahezu linearen Verlauf von C1-C2 mit dem Mischungsverhältnis von Cl₂ im Glasreaktor. Bei Werten oberhalb von 10 ppmv Cl₂ sinkt die Steigung zunehmend ab.

Für den Verlauf der mit Cl reagierenden Toluol-Menge (C1-C2) bei zunehmenden Cl₂-Mischungsverhältnissen (Abbildung 4-9 (b)) im Glasreaktor sind mehrere Aspekte von Bedeutung. Die für die Cl₂-Photolyse verantwortliche Lampenstrahlung wird vom Glasreaktorarm A2 in Richtung des Reaktionsinnenraums vom Reaktor emittiert (siehe Abbildung 4-1). Im Reaktionsinnenraum trifft das Gas aus Arm 2 auf das Gas aus Arm 1. Mit Toluol reagierendes Cl entsteht also entweder im Reaktorarm A2 und wird in den Reaktionsinnenraum transportiert oder direkt im Reaktionsinnenraum. Während des Tests zur Cl-Produktion wurde ausschließlich der Cl₂-Fluss erhöht, der CRM-Gesamtfluss blieb konstant. Ein zunehmender Cl₂-Fluss erhöhte deshalb nicht die Konzentration im Reaktorarm A2, sondern nur im Reaktionsinnenraum des Glasreaktors. Im Reaktionsinnenraum wird durch Erhöhung der Cl₂-Konzentration eine zunehmende Menge an Cl produziert (Gesetz von Lambert-Beer, Gleichung 4-3). Im

Reaktorarm A2 dagegen wird bei Erhöhung des Cl₂-Flusses die Aufenthaltszeit des Gases verringert, wodurch eine kleinere Menge an Cl entsteht (Gleichung 7-1 für Cl₂-Photolyse). Die Verringerung der Aufenthaltszeit des Gases in Reaktorarm A2 bedeutet allerdings auch einen kleineren Verlust an Cl auf den Oberflächen. Alle genannten Aspekte, die bei der Produktion von mit Toluol reagierendem Cl von Bedeutung sind, können in zukünftigen Cl-Reaktivitätsmessungen durch Änderungen des Cl₂-Flusses und der Cl₂-Gasflaschenkonzentration weiter optimiert werden.

Reaktivitäts-Tests mit unterschiedlichen Toluol/Cl-Verhältnissen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Menge an produzierten Cl im Glasreaktor des CRM-Systems anhand des Cl₂-Flusses variierbar ist. Wenn man bei einer konstanten C1-Stufe die Cl-Menge im Glasreaktor verringert, nimmt das Toluol/Cl-Verhältnis zu. Die Zunahme des Toluol/Cl hat hauptsächlich zwei theoretische Auswirkungen auf die Reaktionskinetik im Glasreaktor. Zum einen wird die zur Herleitung der CRM-Gleichung angenommene Bedingung pseudo-1. Ordnung ($[Toluol] \gg [Cl]$) bei höheren Verhältnissen zunehmend erfüllt. Zum anderen stehen weniger Cl₂-Moleküle für die Reaktion mit dem Benzylperoxyradikal (Reaktion 4-15) und damit verbundene zusätzliche Cl-Quelle zur Verfügung. Die experimentellen Auswirkungen unterschiedlicher Toluol/Cl auf die Cl-Reaktivitätsmessung werden im Folgenden diskutiert.

Für die Tests zur Messung der Cl-Reaktivität bei unterschiedlichen Toluol/Cl wurden verschiedene Cl-reaktive Substanzen (Acetaldehyd, Isopren, Methanol und Propen) mit bekannten Konzentrationen in den Glasreaktor des CRM-Systems gegeben. Die jeweils zu erwartende Cl-Reaktivität wurde mit der gemessenen Cl-Reaktivität aus der CRM-Gleichung:

$$R(Cl) = \frac{(C3 - C2)}{(C1 - C3)} \cdot C1 \cdot k_{Toluol+Cl} \quad (G4-8)$$

verglichen. In Abbildung 4-10 (a) wird die C1-, C2- und C3(Propen)-Messung zur Bestimmung der Cl-Reaktivität von Propen anhand Gleichung 4-8 für verschiedene Toluol/Cl gezeigt. Um die Reproduzierbarkeit der gemessenen Reaktivität von Propen zu überprüfen, wurden die Tests mehrfach wiederholt. Die Tests wurden bei einem CRM-Gesamtfluss von 410 sccm, 40 ± 3 % relativer Luftfeuchtigkeit und einem C1 von 105 ppbv Toluol durchgeführt. Der Cl₂/N₂-Fluss wurde zwischen 4 sccm und 35 sccm variiert, sodass ein Abfall C1-C2 zwischen 16 ppbv und 67 ppbv gemessen werden konnte. Das Toluol/Cl variierte dementsprechend zwischen 1,9 und 7,1. In Abbildung 4-10 (b) ist die gemessene Reaktivität der Propen-Tests für unterschiedliche Toluol/Cl (1,6; 1,9; 3,5; 4,2 und 6,7) gegen die erwartete Cl-Reaktivität von Propen aufgetragen.

Die Gesamtunsicherheit der gemessenen Cl-Reaktivität (größer 10 s⁻¹) beträgt 17 bis 38 % und wird durch das Fortpflanzungsgesetz der Unsicherheiten der Kalibrationsgasflasche von Toluol (10 %), der Linearität der Kalibrationsgeraden ($\sigma(a)/a \cong 1$ %), der Ratenkonstanten der Reaktion von Toluol mit Cl (11 %), des Verdünnungsfaktors (1 %) und der Präzision (8 bis 35 %; $\sigma R(Cl)/R(Cl)$; 15 minütige Mittelwertbildung) bestimmt. Die Gesamtunsicherheit der erwarteten Cl-Reaktivität beträgt 23 % für Acetaldehyd, 19 % für Isopren, 21 % für Methanol, 19 % für Propen und setzt sich aus den Unsicherheiten der Kalibrationsgasflasche (10 % Acetaldehyd, 5 % Isopren, 5 % Methanol, 2 % Propen), der Ratenkonstanten

der Reaktion von Toluol mit Cl (11 %), der Ratenkonstante der Reaktion des Testgases mit Cl (17 % Acetaldehyd, 14 % Isopren, 17 % Methanol, 15 % Propen; siehe Kapitel 3.6.3) und des Verdünnungsfaktors (1 %) zusammen.^{*[61, 162, 174]} Die Gesamtunsicherheit der gemessenen und erwarteten Cl-Reaktivität ist in Abbildung 4-10 (b) anhand der Fehlerbalken im Propen-Test bei einem Toluol/Cl von 3,5 gezeigt. Für eine detaillierte Beschreibung der Berechnung der Gesamtunsicherheit von gemessener und erwarteter Cl-Reaktivität wird auf das Kapitel 3.6 verwiesen.

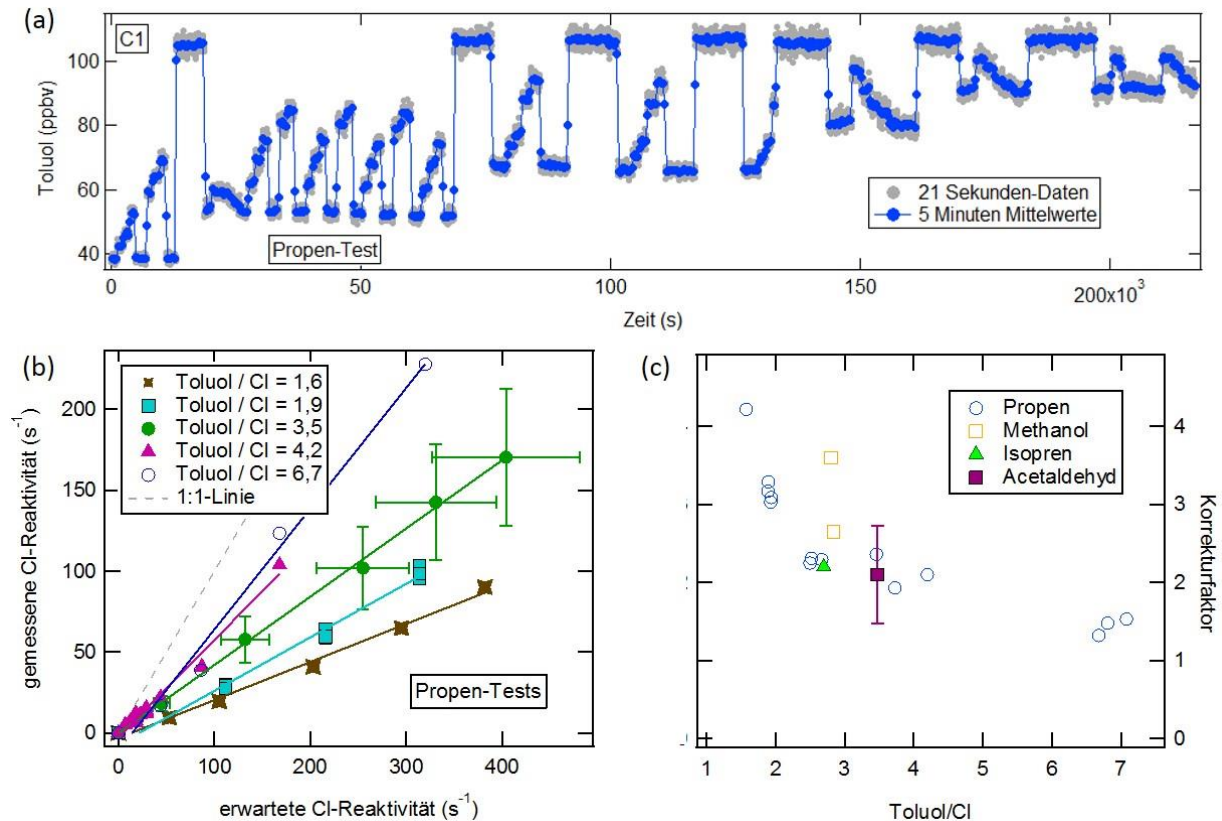


Abbildung 4-10: Ergebnisse der Reaktivitäts-Tests bei verschiedenen Toluol/Cl-Verhältnissen. (a) C1-, C2- und C3(Propen)-Messung mit unterschiedlichen Toluol/Cl-Verhältnissen. (b) Aus den Propen-Tests berechnete Reaktivität anhand der CRM-Gleichung gegen erwartete Reaktivität durch Kenntnis bekannter Konzentrationen von Propen im Glasreaktor. (c) Aus allen Tests berechnete Korrekturfaktoren für die entsprechenden Toluol/Cl-Verhältnisse.

Alle Reaktivitäts-Tests von Propen in Abbildung 4-10 (b) zeigen eine Unterschätzung der gemessenen Cl-Reaktivität im Vergleich zur erwarteten Reaktivität. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass diese Unterschätzung von größeren zu kleineren Toluol/Cl-Verhältnissen deutlich abnimmt. So wird bei einem Toluol/Cl von 1,6 lediglich 24 % der zu erwartenden Reaktivität gemessen, sind es bei einem Toluol/Cl von 7,1 bereits 76 %. Die Abweichung von gemessener und erwarteter Cl-Reaktivität wird im Folgenden als

* Die Messunsicherheiten der Ratenkonstanten der Reaktionen von Acetaldehyd mit Cl und Methanol mit Cl wurden aus den von IUPAC empfohlenen Werten für k und $\Delta \log k$ ($= 0,07$) berechnet. Für die Messunsicherheiten der Ratenkonstanten der Reaktionen von Isopren mit Cl und Propen mit Cl wurden die Angaben aus Orlando et al. (2003) und Kaiser et al. (1996) verwendet.

Korrekturfaktor ausgedrückt (siehe Kapitel 3.3.5). Der Korrekturfaktor c_T eines Propen-Reaktivitäts-Tests lässt sich anhand der linearen Regression der jeweiligen Datenpunkte des Tests in Abbildung 4-10 (b) bestimmen:

$$R(\text{gemessen}) = \frac{1}{c_T} \cdot R(\text{erwartet}) + b \quad (\text{G4-9})$$

Der Achsenabschnitt b kann vernachlässigt werden, wenn dieser im Bereich innerhalb zweimal der Standardabweichung (σ) von b bei der linearen Regression liegt. Es folgt dann der Korrekturfaktor c_T eines Reaktivitäts-Tests:

$$c_T = \frac{R(\text{erwartet})}{R(\text{gemessen})} \quad (\text{G4-10})$$

Im idealen Fall entspricht die erwartete Reaktivität der gemessenen Reaktivität und der Korrekturfaktor ist eins. In Abbildung 4-10 (c) sind alle gemessenen Korrekturfaktoren unterschiedlicher Testgase gegen die jeweiligen Toluol/Cl-Verhältnisse aufgetragen. Bei Zunahme des Toluol/Cl nimmt der Korrekturfaktor deutlich ab. Vergleicht man den Verlauf des Korrekturfaktors mit dem CRM-Reagenz/Radikal-Verhältnis bei den OH- und Cl-Reaktivitätsmessungen, zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten. Das unterschiedliche Verhalten weist auf eine unterschiedliche Reaktionskinetik im Glasreaktor hin. Diese wird im Zusammenhang mit einem Vergleich zwischen Cl- und OH-Reaktivitätsmessungen in Kapitel 4.6 diskutiert.

Einfluss von Stickstoffmonoxid (NO)

In anthropogen beeinflussten städtischen und vorstädtischen Gebieten können durch die Nutzung fossiler Brennstoffe und die Biomassenverbrennung zwischen 10 ppbv und 1000 ppbv Stickstoffmonoxid (NO) zustande kommen (siehe Kapitel 1.2).^[1]

Im Glasreaktor des CRM-Systems gebildete Hydroperoxyradikale (HO_2) können mit NO reagieren und OH bilden (siehe Kapitel 3.3.3):



Auf diese Weise entstehendes OH kann mit dem CRM-Reagenz (hier: Toluol) oder anderen OH-reaktiven Substanzen der Außenluft reagieren. Die Folge ist ein Abfall des CRM-Reagenzsignals in der C3-Messung (Außenluft), weshalb die mittels CRM-Gleichung bestimmte Reaktivität unterschätzt wird. Zur Messung der OH-Reaktivität wurde bereits in Kapitel 3.3.3 eine Korrektur der CRM-Messdaten bei signifikanten NO -Konzentrationen beschrieben. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass die Korrektur von der HO_2 -Konzentration im Glasreaktor des CRM-Systems abhängig ist. Im CRM-System der OH-Reaktivitätsmessung entsteht HO_2 hauptsächlich aus der Reaktion von O_2 mit Wasserstoffradikalen (H), welche sich bei der Photolyse der H_2O -Moleküle bilden:



Im CRM-System der Cl-Reaktivitätsmessungen führt die geringe Lampenstrahlungsintensität der Emissionslinie bei 185 nm nicht zur Photolyse von H₂O und der dadurch gebildeten Wasserstoffradikale. Um die Photolyse von H₂O und die Bildung von OH + H ausschließen zu können, wurde die Feuchteabhängigkeit der Reaktion ausgenutzt (siehe Kapitel 3.3.2). In einer C2-Messung (Lampe eingeschaltet, Nullluft) wurde die relative Luftfeuchtigkeit im Glasreaktor zwischen 10 % und 90 % variiert. Hätte eine Photolyse der H₂O-Moleküle bzw. eine OH-Produktion stattgefunden, wäre das Signal von Toluol bei Erhöhung der Feuchtigkeit durch die erhöhte Menge an entstehenden OH abgefallen. Die C2-Messung zeigte allerdings ein konstantes Toluol Signal (in ncps), weshalb davon ausgegangen wird, dass keine signifikanten Mengen von H₂O im Glasreaktor durch die verwendete Lampe photolysieren und Wasserstoffradikale bilden. Die Entstehung von HO₂ durch Reaktion 4-17 kann deshalb für die Cl-Reaktivitätsmessungen ausgeschlossen werden.

In der Cl-Reaktivitätsmessung kann HO₂ allerdings durch den nachfolgenden Weg der Reaktion von Kohlenwasserstoffen RH (CRM-Reagenz oder OH-reaktiven Substanzen der Außenluft) mit Cl zum Alkylradikal R, Alkylperoxyradikal RO₂, Alkoxyradikal RO und abschließend Aldehyd R'CHO gebildet werden (siehe Kapitel 1.3, Abbildung 1-2):



In der OH-Reaktivitätsmessung wird HO₂ durch beide Reaktionen 4-17 und 4-18 gebildet, in der Cl-Reaktivitätsmessung ausschließlich durch Reaktion 4-18. Demzufolge kann angenommen werden, dass die HO₂-Konzentration im CRM-System zur Messung der Cl-Reaktivität deutlich kleiner ist als im CRM-System zur Messung der OH-Reaktivität. Im Unterschied zur OH-Reaktivitätsmessung kann in der Cl-Reaktivitätsmessung weniger sekundäres OH aus der Reaktion von HO₂ mit NO entstehen, der Einfluss von NO sinkt erwartungsgemäß.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Messung von OH-Reaktivität und Cl-Reaktivität ist, dass NO mit OH ($k_{\text{NO}+\text{OH}} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) um etwa 20 Größenordnungen schneller reagiert als mit Cl ($k_{\text{NO}+\text{Cl}} = 9,0 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Im Gegensatz zur OH-Reaktivität von NO kann dementsprechend die Cl-Reaktivität von NO im Glasreaktor der CRM vernachlässigt werden.^[150, 175]

Um den Einfluss von NO auf das CRM-System zur Messung der Cl-Reaktivität quantitativ zu erfassen, wurde eine konstante Menge an Propan und unterschiedliche Mengen von NO vor dem Glasreaktor mit Nullluft gemischt. In Abbildung 4-11 (a) ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Reaktivität und des hinzugegebenen Mischungsverhältnisses von NO (0 bis 236 ppbv) im Glasreaktor dargestellt. Für jedes Mischungsverhältnis von NO wurde ein Mittelwert der gemessenen Reaktivität gebildet (Abbildung 4-11 (b)). Der Verlauf der gemessenen Reaktivität zeigt bei Zunahme des Mischungsverhältnisses von NO im Glasreaktor bis 150 ppbv eine Abnahme von insgesamt 17 s^{-1} . Die Abnahme der gemessenen Reaktivität lässt sich durch die Bildung von OH aus HO₂ und NO (Reaktion 4-16) erklären. Das entstandene OH reagiert mit Toluol, weshalb das Toluol-Signal (C3) und die anhand der CRM-Gleichung bestimmte Cl-Reaktivität sinkt. Zwischen 150 und 236 ppbv NO steigt die gemessene Reaktivität um insgesamt 7 s^{-1} wieder an. Eine mögliche Erklärung für den leichten Anstieg der gemessenen Reaktivität bei höheren NO-Mischungsverhältnissen wäre, dass das verfügbare HO₂ im Glasreaktor vollständig in OH umgewandelt

wurde. Entstehendes OH, das vorher mit Toluol reagiert hat, kann jetzt auch mit NO reagieren. Deshalb könnten das Toluol-Signal und damit auch die gemessene Reaktivität wieder ansteigen.

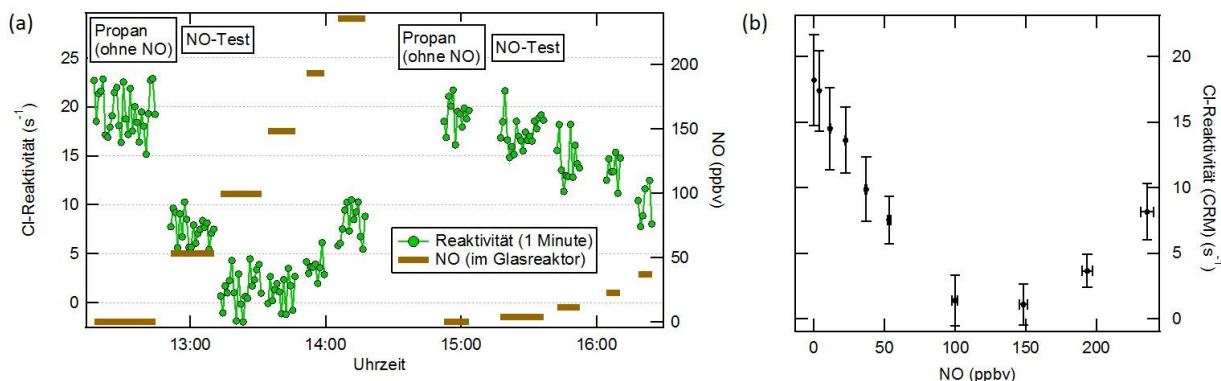


Abbildung 4-11: NO-Test in einer Cl-Reaktivitätsmessung unter Verwendung von Toluol als CRM-Reagenz. (a) Zeitlicher Verlauf der gemessenen Cl-Reaktivität bei der Mischung von Nullluft mit einer konstanten Menge von Propan und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von NO (0 bis 236 ppbv) im Glasreaktor. (b) Mittelwert der gemessenen Reaktivität für jedes Mischungsverhältnis von NO. Die Gesamtunsicherheit der gemessenen Cl-Reaktivität beträgt 24 % und wird durch das Fortpflanzungsgesetz der Unsicherheiten der Kalibrationsgasflasche von Toluol (10 %), Linearität der Kalibrationsgeraden ($\text{sdm/m} \pm 1\%$), Ratenkonstanten von Toluol mit Cl (11 %), Verdünnungsfaktor (1 %) und 9 bis 143 % Präzision (σ_R/R der jeweiligen Stufe) bestimmt. 2 % Messunsicherheit im Mischungsverhältnis von NO (Fehlerfortpflanzung von: 2 % der 1,994 ppmv NO-Kalibrationsflasche, 1 % Verdünnungsfaktor von NO im CRM-System).

Signifikante Konzentrationen an Stickstoffmonoxid in einer Außenluftmessung haben auf das CRM-System zur Messung der Cl-Reaktivität einen weitaus kleineren Einfluss als auf das CRM-System zur Messung der OH-Reaktivität (siehe Kapitel 3.3.3). Die Erklärung für diesen Unterschied ist die bereits diskutierte, kleinere HO_2 -Konzentration bei der Cl-Reaktivitätsmessung, die zur Produktion von OH durch NO führt. Der Einfluss von NO auf das CRM-System hängt weiterhin von der absoluten Menge an Toluol und der produzierten Cl-Menge ab. In dem NO-Test (siehe Abbildung 4-11) wurde ein Mischungsverhältnis von 110 ppbv Toluol in C1 und 51 ppbv Toluol in C2 verwendet. Daraus folgt ein Toluol/Cl-Verhältnis von 1,9. Um den Einfluss von NO auf das CRM-System zu reduzieren, ist eine Vergrößerung des Verhältnisses von Toluol/Cl durchaus denkbar. Eine geringere Menge an Cl würde dann eine kleinere Menge an HO_2 im Glasreaktor produzieren. Auf diese Weise könnte weniger OH durch NO gebildet werden und der Einfluss von NO auf das CRM-System sinkt.

Außenluftmessung am MPIC

Abschließend zu der Testreihe des modifizierten CRM-Systems zur Messung der Cl-Reaktivität mit Toluol als CRM-Reagenz wurde eine erste Außenluftmessung vom 3. Stock des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz (N49°59'28.2" E8°13'45.9") zwischen dem 28.1.2016 (17:00) und 30.1.2016 (16:00) durchgeführt. Simultan zu der Cl-Reaktivitätsmessung wurden VOC-Messungen mittels PTR-TOF-MS, zwei GC-FIDs und Methan-Analyzer durchgeführt. Meteorologische Daten wurden vom Institut für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg-Universität Mainz zur Verfügung gestellt.

4.5 Cl-Reaktivitätsmessung mit Toluol als CRM-Reagenz

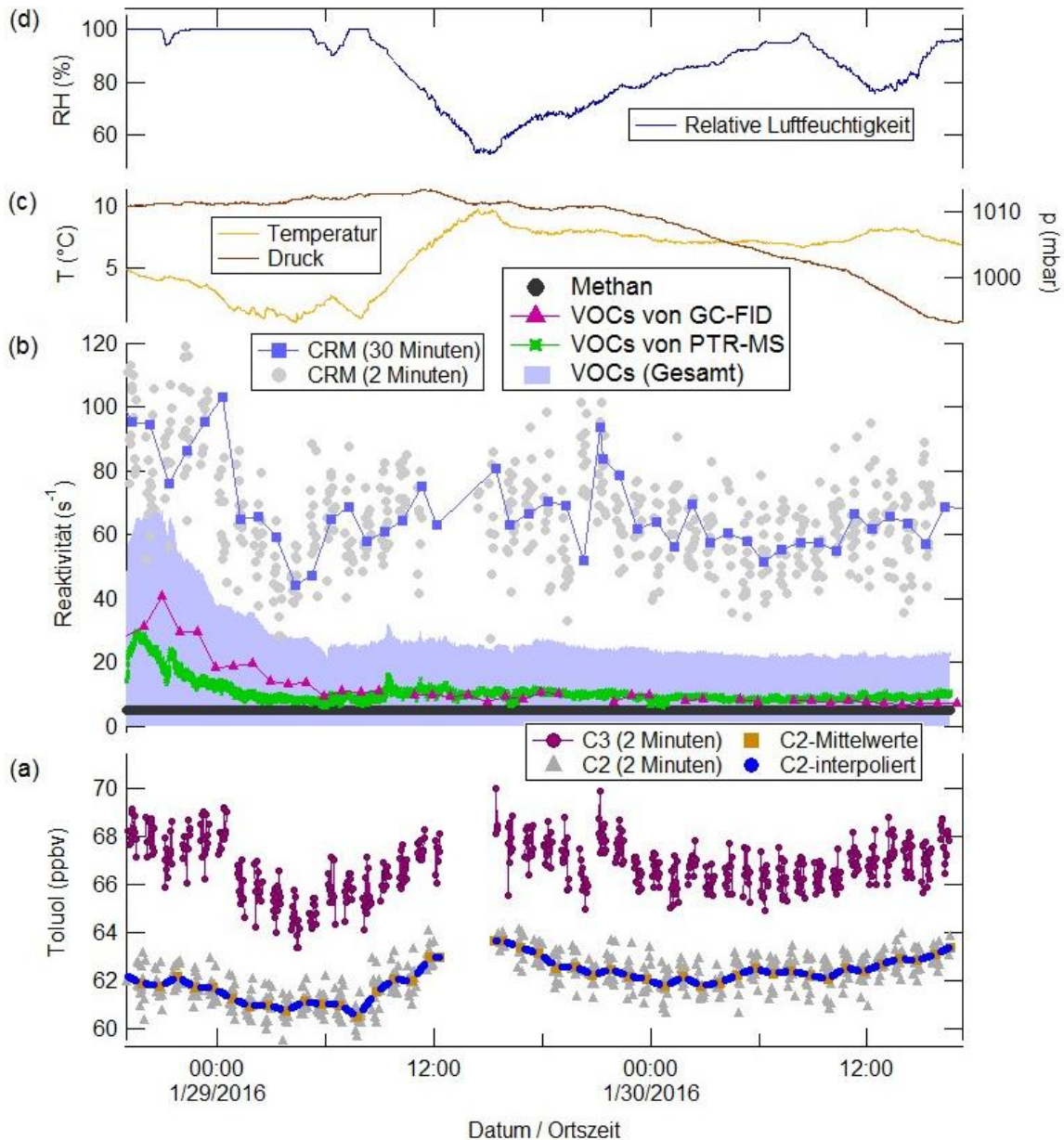


Abbildung 4-12: Erste Außenluftmessung der Cl-Reaktivität. Messung vom 3. Stock des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz zwischen dem 28.1.2016 (17:00) und dem 30.1.2016 (16:00). (a) C2- und C3-Stufen von Toluol (ppbv) in der CRM-Messung. In der Auswertung der Messdaten wurde ein Mittelwert für die Messung einer C2-Stufe gebildet. Anschließend wurde zwischen zwei C2-Mittelwerten auf die Zeit der in diesem Bereich liegenden C3-Datenpunkte interpoliert. Für die Berechnung der Cl-Reaktivität anhand der CRM-Gleichung wurden die interpolierten C2-Datenpunkte verwendet. (b) Aus den Toluol-Daten berechnete Cl-Reaktivitäten. Mit dem PTR-TOF-MS, GC-FIDs und Methan-Analyzer gemessene VOCs (ppbv) wurden durch die Kenntnis der jeweiligen Ratenkonstanten der VOCs mit Cl in die jeweiligen Cl-Reaktivitäten umgerechnet und aufsummiert. (c) Temperatur, Druck und (d) relative Luftfeuchtigkeit der meteorologischen Messstation des Instituts für Physik der Atmosphäre an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Zur Probenahme der Außenluft für das CRM-System und das PTR-TOF-MS wurde ein 10 m langer PTFE-Schlauch (0,64 cm, Einlasszeit: 14 s) verwendet. Die GC-FIDs und der Methan-Analyzer hatten jeweils

separate Einlässe, deren Probenahme in einem Abstand von 2 m zur Probenahme vom CRM-System lagen. Die Messstation für meteorologische Daten (N49°59'13.6'' E8°13'54.9'') befand sich 400 Meter südöstlich von den Einlässen der VOC-Messungen. Die Messdaten der zwei GC-FIDs (GC 5000 VOC und GC 5000 BTX, AMA Instruments, Ulm) hatten eine Zeitauflösung von einer Stunde mit einer Probenahmezeit von 20 Minuten. Die ein-minütigen Methan-Messwerte des Methan-Analyzer (Model 55C, Thermo Environmental Instruments Inc.) liegen ausschließlich für den Zeitraum vom 28.1.2016 (17:00) bis 29.1.2016 (13:00) vor. Das CRM-System zur Messung der Cl-Reaktivität wurde mit Toluol als CRM-Reagenz verwendet. Das Flusssystem wurde mit 1,108 sccm Toluol, 15,65 sccm Cl₂/N₂ und einem CRM-Gesamtfluss von 424,4 sccm betrieben. Der Verdünnungsfaktor für die Außenluft betrug 1,041. Während der gesamten CRM-Messung ergab sich ein Toluol/Cl-Verhältnis von $3,9 \pm 0,2$, weshalb ein Korrekturfaktor von 1,9 (siehe Abbildung 4-10 (c)) für die gemessene Reaktivität aus der CRM-Gleichung angewandt wurde.

In Abbildung 4-12 (a) sind die gemessenen Toluol-Mischungsverhältnisse (ppbv) der sequenziellen C2- (Nullluft) und C3- (Außenluft) Messung dargestellt. Die C2- und C3-Stufe wurde in einem 30 minütigen Wechsel voneinander gemessen. Ausschließlich während der C3-Stufe können anhand der CRM-Gleichung die Cl-Reaktivitäten der Außenluft bestimmt werden. In der Abbildung 4-12 (b) sind die 2-minütigen und 30-minütigen Mittelwerte der Cl-Reaktivitäten während einer C3-Messung gezeigt. Die 30 minütigen Mittelwerte der Cl-Reaktivität liegen zwischen 44 s^{-1} und 103 s^{-1} . In Abbildung 4-12 (b) sind neben den Werten der gemessenen Cl-Reaktivitäten durch das CRM-System die berechneten Cl-Reaktivitäten der VOC-Messungen (PTR-TOF-MS, GC-FID und Methan-Analyzer; Methan-Werte erwiesen sich als relativ konstant und wurde deshalb extrapoliert) dargestellt. In Tabelle 4-3 sind die Mittelwerte der Mischungsverhältnisse und Cl-Reaktivitäten der gemessenen VOCs für den gesamten Messzeitraum angegeben. Die Summe der Cl-Reaktivitäten der VOCs beträgt 40 % von der Cl-Reaktivität aus den CRM-Messungen. Die größten Beiträge einzelner VOCs zur gesamten Cl-Reaktivität leisten Methan ($4,97 \text{ s}^{-1}$), Methanol ($4,30 \text{ s}^{-1}$), Propan ($4,08 \text{ s}^{-1}$), Ethan ($3,25 \text{ s}^{-1}$) und Acetaldehyd ($2,40 \text{ s}^{-1}$). Zu Beginn des Messzeitraums vom 28.1.2016 – 17:00 bis 29.1.2016 – 02:00 weisen sowohl die Cl-Reaktivität der CRM-Messungen als auch die der GC-FID-Messungen ein erhöhtes Niveau auf. Der Mittelwert der Cl-Reaktivität aus den CRM-Messungen während der gesamten Messdauer beträgt 69 s^{-1} . Durch Inversion dieses Wertes erhält man die Lebensdauer von 14 ms für das Chlroradikal bezüglich allen Gasphasenreaktionen mit Cl. Es liegen dementsprechend deutlich mehr Cl-reaktive Verbindungen vor als OH-reaktive Verbindungen in der Studie im August 2005 in Mainz ($\sim 10 \text{ s}^{-1}$ OH- Reaktivität $\cong 100 \text{ ms}$ Lebensdauer).^[83] Wenn signifikante Cl-Konzentrationen vorliegen, spielt die Oxidation von u.a. Kohlenwasserstoffen durch Cl folglich eine wesentliche Rolle. Messungen von Cl-Konzentrationen bzw. Konzentrationen von Cl-Quellen wurden jedoch nicht während der Cl-Reaktivitätsmessungen Ende Januar 2016 durchgeführt. Werden in zukünftigen Cl-Reaktivitätsmessungen allerdings simultan die wichtigsten Cl-Quellen (z.B. ClNO₂, siehe Kapitel 1.3) quantitativ bestimmt, lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen von Cl in der Atmosphäre bestimmen. Diese geben Hinweise auf die Relevanz von Cl in der Oxidationschemie der Atmosphäre.

Tabelle 4-3: VOC-Messwerte zur Analyse der erstmaligen Cl-Reaktivitätsmessung in Mainz. Mittelwerte der Mischungsverhältnisse und der berechneten Cl-Reaktivitäten von den VOCs im Zeitraum vom 28.1.2016 (17:00) bis 30.1.2016 (16:00).

VOCs	Reaktivität (s ⁻¹)	Mischungsverhältnis (ppb)	VOCs	Reaktivität (s ⁻¹)	Mischungsverhältnis (ppb)
GC 5000 BTX			PTR-TOF-MS		
Benzol	7,88·10 ⁻⁶	0,19	Acetaldehyd	2,40	1,15
Toluol	0,46	0,31	Aceton	5,77·10 ⁻²	1,05
GC 5000 VOC			Acetonitril	4,85·10 ⁻⁵	0,15
n-Butan	0,28	0,55	Dimethylsulfid	0,63	0,07
iso-Butan	1,03	0,29	Isopren	1,56	0,14
Ethan	3,25	2,20	Methanol	4,30	3,00
Ethen	1,69	0,66	Methylethylketon	0,14	0,15
Propan	4,08	1,14	Methylvinylketon	0,31	0,05
Propen	1,48	0,21	α-Pinen	0,67	0,05
Methan-Analyzer			Xylol	0,59	0,15
Methan ⁱ	4,97	1951			

i: Mittelwertbildung vom 28.1.2016 (17:00) bis 29.1.2016 (13:00)

4.6 Vergleich von Cl- und OH-Reaktivitätsmessung

Für den Aufbau eines stabilen CRM-Systems zur Cl-Reaktivitätsmessung waren Modifikationen im Vergleich zum CRM-System der OH-Reaktivitätsmessung nötig, die im Zusammenhang mit der Nutzung von Cl₂ als Vorläufer für Cl stehen. In Tabelle 4-4 sind die Unterschiede zwischen Cl- und OH-Reaktivitätsmessung zusammengefasst. Im instrumentellen Aufbau der Cl-Reaktivitätsmessung war es erforderlich, die Pumpe 1, MFC 1 und MFC 3 gegen Cl₂-resistente Bauteile auszutauschen (siehe Abbildung 4-1). Die Zugabe einer hohen Konzentration von Cl₂ zeigte, dass sich die Ionenchemie in Ionenquelle und Driftröhre des PTR-MS maßgeblich änderte. Deshalb wurde ein neuer Glasreaktor entworfen, mit dem die Cl₂-Konzentration im CRM-System verringert werden konnte, ohne weniger Chlorradikale zu produzieren. Dennoch ergeben sich bei der Cl-Reaktivitätsmessung vier Vorteile im Vergleich zur OH-Reaktivitätsmessung: Das CRM-Reagenz (Toluol) weist keine Photolyse durch die verwendete Lampe auf, die Cl-Produktion ist nicht von der Luftfeuchtigkeit abhängig, der Einfluss von NO ist deutlich geringer, der Verdünnungsfaktor für die Außenluftmessung ist durch mögliche Änderungen der Konzentrationen des Cl-Vorläufers (Cl₂) stärker variierbar und kann deshalb sehr klein gehalten werden.

Die durchgeführten Cl-Reaktivitäts-Tests mit bekannten Konzentrationen von Cl-reaktiven Substanzen im CRM-System zeigten sowohl mit Methan-D₂-ol als auch mit Toluol als CRM-Reagenz eine Unterschätzung der gemessenen Cl-Reaktivität im Vergleich zu der erwarteten Cl-Reaktivität. Bei Zunahme des Toluol/Cl-Verhältnisses in den Tests nahmen die Größe der Unterschätzung und der sich daraus ergebende

Tabelle 4-4: Unterschied im Aufbau und in der Messung von OH-Reaktivität und Cl-Reaktivität.

Unterschied	OH-Reaktivität	Cl-Reaktivität
Aufbau:		
Radikal-Vorläufer	H ₂ O	Cl ₂
Lampe	LOT LSP035 (Photolyse: 184,9 nm)	Jelight 84-2021-2092-3 (Photolyse: 260-470 nm)
Reaktor	Sinha et al. (2008) ^[83]	Neuer Glasreaktor
Pumpe 1 (CRM-Gesamtfluss)	KNF N86KT.18	KNF N810FT.18
MFCs 1 und 3	Flexibel	Cl ₂ -resistentes Material
Messung:		
Photolyse des CRM-Reagenz	ja (Pyrrol)	nein (Toluol)
Feuchteabhängige Radikalproduktion	Ja	nein
Verdünnungsfaktor (CRM-Gesamtfluss/Außenluft-Fluss)	≥ 1,3	≈ 1,05 (stärker variierbar)
OH-Recycling durch NO	> 4 ppbv NO / starke Beeinträchtigung	> 15 ppbv NO / weniger starke Beeinträchtigung

Korrekturfaktor deutlich ab. Vergleicht man den Verlauf des Korrekturfaktors mit dem CRM-Reagenz/Radikal-Verhältnis bei den Cl- und OH-Reaktivitätsmessungen miteinander, zeigen sich deutliche Unterschiede. Bei der Cl-Reaktivitätsmessung liegen die Korrekturfaktoren c_T im Bereich von 2,2 bis 4,2 für kleine Toluol/Cl-Verhältnisse zwischen 1,6 und 2,9. Für größere Toluol/Cl-Verhältnisse zwischen 6,7 und 7,1 sinken die Korrekturfaktoren auf einen Bereich zwischen 1,3 und 1,5. Bei den OH-Reaktivitätsmessungen liegen die Korrekturfaktoren c_T in einem Bereich zwischen 1,0 und 1,5 für kleine Pyrrol/OH von 1,1 bis 2,0. Im Gegensatz zu den Cl-Reaktivitätsmessungen sinken bei den OH-Reaktivitätsmessungen die Korrekturfaktoren c_T für größere CRM-Reagenz/Radikal-Verhältnisse auf einen Bereich kleiner eins. Bei Pyrrol/OH-Verhältnissen im Bereich von 2,0 bis 3,1 liegen dann die Korrekturfaktoren zwischen 0,4 und 1,0. Das unterschiedliche Verhalten des Korrekturfaktors mit dem CRM-Reagenz/Radikal-Verhältnis weist auf eine verschiedene Reaktionskinetik im Glasreaktor hin. Ein wesentlicher Unterschied in den Reaktionen des CRM-Reagenz bzw. reaktiven Substanzen der Außenluft mit den Radikalen liegt in dem Reaktionsweg von durch H-Abstraktion entstehenden Alkylradikalen bei OH- und Cl-Reaktivitätsmessungen. Bei der OH-Reaktivitätsmessung reagieren Alkylradikale (R) meist mit Sauerstoff (O₂) zum Alkylperoxyradikal (RO₂):



Bei der Cl-Reaktivitätsmessung besteht neben der Reaktion von R mit O₂ zum RO₂ auch die Möglichkeit der Reaktion von R mit Cl₂ zum Alkylchlorid (RCl) und Cl:



Die Reaktion 4-3 verursacht eine zusätzliche Cl-Quelle, die unter Verwendung der CRM-Gleichung zur Berechnung der gemessenen Cl-Reaktivität nicht berücksichtigt wird. Die zusätzliche Cl-Quelle könnte die Ursache der größeren Korrekturfaktoren der Cl-Reaktivitätsmessung im Vergleich zur OH-Reaktivitätsmessung erklären. Beispielsweise ist für das verwendete Reaktivitäts-Test-Gas Propen bekannt, dass das bei der Addition des Cl an Propen entstehende Radikal (C_3H_6Cl) mit Cl_2 reagiert und Cl bildet.^[174] Eine Berücksichtigung der Reaktion 4-3 in den CRM-Messungen ist problematisch, da verschiedene Alkylradikale unterschiedlich schnell mit Cl_2 reagieren. Beispielsweise reagiert das Methanol-Radikal (CH_2OH , Kapitel 4.4) kaum mit Cl_2 , dagegen reagieren einige Alkan-Radikale sehr schnell.^[161] Das Verhältnis von $[Cl_2]/[O_2]$ bestimmt dabei, ob das Alkylradikal eher mit Sauerstoff oder mit Chlor reagiert. Je größer das $[Cl_2]/[O_2]$ -Verhältnis wird, desto bedeutender ist die Reaktion des Alkylradikals mit Cl_2 . Cl-reaktive Substanzen der Außenluft, die zur gemessenen Cl-Reaktivität beitragen, können unterschiedliche und unbekannte Beiträge für die zusätzliche Cl-Quelle im Glasreaktor haben. Für zukünftige Weiterentwicklungen der Cl-Reaktivitätsmessung anhand der CRM wird deshalb empfohlen, die verwendeten Cl_2 -Konzentrationen noch weiter zu reduzieren. Dies könnte durch drei mögliche Methoden realisiert werden. Ein weiteres Aufweiten des Lampenarms hinter dem Verbindungsstück zwischen Lampe und Reaktorarm verursacht ein größeres Volumen des Chlorgases für die Photolyse der Cl_2 -Moleküle. Außerdem könnten mehrere Lampen in diesem aufgeweiteten Reaktorarm eingesetzt werden. Eine dritte Methode, um die Effizienz bei der Photolyse von Cl_2 zu steigern, wäre der Einsatz von Spiegeln um den Lampenarm. Dadurch würde sich der Lichtweg der Lampenstrahlung durch die Reflektion an den Spiegeln erhöhen, was eine erhöhte Absorption durch Cl_2 -Moleküle und damit der Photolyse nach Lambert-Beer zur Folge hat.

Im Laufe der Promotionsstudie konnte ein stabiles CRM-System zur erstmaligen Außenluftmessung der Cl-Reaktivität aufgebaut werden. Im Laufe der Testmessungen wurden instrumentelle Probleme gelöst und reaktionskinetische Fragestellungen aufgedeckt. Die bislang gemessenen Korrekturfaktoren für die neue Methode empfehlen eine Weiterentwicklung und Optimierung des CRM-Systems in Hinsicht der Effizienzsteigerung bei der Cl-Produktion.

5 Troposphärische Oxidationschemie in drei unterschiedlich stark anthropogen beeinflussten Gebieten

5.1 Beschreibung der Feldmesskampagnen

5.1.1 Hohenpeißenberg Photochemistry Experiment 2012 (HOPE)

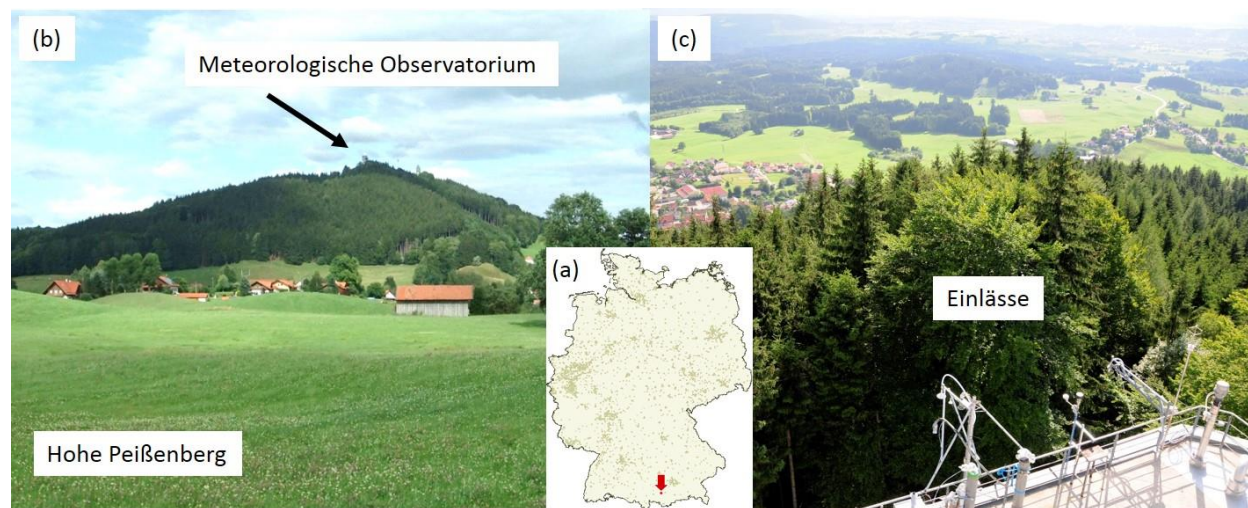


Abbildung 5-1: Lage des Meteorologischen Observatoriums Hohenpeißenberg (MOHp). (a) Geographische Lage in Deutschland. (b) Foto des Hohen Peißenbergs (S. Keßel). (c) Foto vom Turm des MOHp mit Blick auf die Probeneinlässe und die umliegenden Gebiete (S. Keßel).

Messtandort von HOPE (2012)

Die Kampagne ‚Hohenpeißenberg Photochemistry Experiment‘ (HOPE) fand am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg (MOHp) auf dem Hohen Peißenberg im oberbayerischen Landkreis Weilheim-Schongau statt. Das Observatorium wird vom Deutschen Wetterdienst (DWD) betrieben und ist eine der Stationen im weltweiten Klimaüberwachungsprogramm (GAW, engl.: Global Atmosphere Watch). Es befindet sich im Alpenvorland 60 km südwestlich von München und 50 km nördlich des Alpenrands (N47°48'5.30" E11°0'32.11", siehe Abbildung 5-1 (a)). Die Station liegt auf einer Höhe von 980 Meter über dem Meeresspiegel und etwa 300-400 Meter über dem umliegenden Land. Neben Wiesen und Weideland finden sich auf dem Hohen Peißenberg und in den umliegenden Gebieten Nadelwälder und Buchen (siehe Abbildung 5-1 (b) und (c)). In unmittelbarer Nähe der Messstation gibt es

keine starken industriellen Quellen und mit 136 Einwohnern pro km² im Landkreis zählt das Gebiet zu den weniger besiedelten Teilen Deutschlands.^[176-179]

Instrumentierung von HOPE

Während der HOPE-Messkampagne wurden Messinstrumente von verschiedenen Arbeitsgruppen des DWD und des MPICs eingesetzt. Für die Promotionsstudie wurde das in Kapitel 3 beschriebene CRM-System zur Messung der OH-Reaktivität genutzt. Zur Analyse der OH-Reaktivitätsdaten wurden die Messungen von VOCs, anorganischen Spurengasen (NO, NO₂, O₃, SO₂, CO, CO₂), OH-Vorläufern (O₃, H₂O₂ und HO₂), Photolysefrequenz $J_{O(^1D)}$ und OH-Reaktivität des CIMS (siehe Kapitel 1.5) verwendet. Die entsprechenden Messinstrumente sind zusammen mit den Leistungskriterien (Genauigkeit, Präzision und Nachweisgrenze (NWG)) bei der Quantifizierung der jeweiligen Komponenten in Tabelle 5-1 angegeben.

Tabelle 5-1: Während HOPE bestimmte und für die Analyse der OH-Reaktivitätsdaten des CRM-Systems verwendete Messgrößen.

Messgröße	Gerätehersteller/-bezeichnung	Messprinzip	Messperiode/ Genauigkeit/ Präzision/ NWG	Arbeitsgruppe/ Institut
R(OH)	Eigenbau (siehe Kapitel 1.5)	Chemische Ionisation – MS (CIMS)	5 min / - / - / 2 s ⁻¹	DWD
OH	Eigenbau ^[30]	CIMS	{5 min / 20 % (1 σ) / 0,7·10 ⁵ cm ⁻³ + 0,13·[OH] (1 σ) / 1,4·10 ⁵ cm ⁻³ (2 σ)} ^[180]	DWD
OH	Eigenbau / HORUS ^(a)	Inlet pre-injector LIF-FAGE (siehe Kapitel 1.5)	{4 min / 42 % (2 σ) / - / 4·10 ⁵ cm ⁻³ (2 σ)} ^[142]	Harder (MPIC)
HO ₂	Eigenbau / HORUS	LIF-FAGE	{15 s / 30 % (2 σ) / < 0,8 pptv (1 σ) / 0,4 pptv} ^[181]	Harder (MPIC)
H ₂ O ₂	Aero-Laser / AL2021	Enzymatische Reaktion, Fluoreszenz	5 min / 14 % / - / 32 pptv (1 σ, 3 s)	Fischer (MPIC)
HCHO	Aero-Laser / AL4021	Hantzsch-Reaktion, Fluoreszenz	5 min / 14 % / - / 25 pptv (1 σ, 3 s)	Fischer (MPIC)
CO	Aero Laser / AL 5001	Resonanz-Fluoreszenz	1 min / 2,0 % (2 σ) / 1,0 % (1 σ) / 1 ppbv (3 σ)	DWD
CO ₂ , CH ₄	Picarro G1301	WS-CRDS ^(b)	-	DWD
NO	ECO Physics CLD 770 AL ppt	Chemilumineszenz Detektor (CLD)	1 min / 5,2 % (2 σ) / 1,0 % (1 σ) / 32 pptv (3 σ)	DWD

5.1 Beschreibung der Feldmesskampagnen

Messgröße	Gerätehersteller/-bezeichnung	Messprinzip	Messperiode/ Genauigkeit/ Präzision/ NWG	Arbeitsgruppe/ Institut
NO ₂	Eco Physics CLD mit Blue Light Converter (BLC) AQD	CLD nach vorgeschalteter Photolyse	1 min /5,6 % (2 σ) / 1,0 % (1 σ) / 50 pptv (3 σ)	DWD
O ₃	Thermo Instruments 49C	UV-Absorption	1 min /4,0 % (2 σ) / < 2 % (1 σ) / 1 ppbv (3 σ)	DWD
SO ₂	Thermo Instruments 43C	Fluoreszenz	1 min /5,2 % (2 σ) / 2,0 % (1 σ) / 50 pptv (3 σ)	DWD
C ₂ -C ₈ NMHCs	Varian 3800 / Eigenbau	GC-FID	{20 min/ 0,6-23,7% / 0,6-17,7 %/- } ^(c)	DWD
C ₄ -C ₁₅ VOCs- Terpenoide	Agilent 6890, 5975 inertXL MSD	GC-FID	{20 min / 1-12 % / 0,9-2,6 % (1 σ) / 1-5 pptv (3 σ)} ^(d)	DWD
OVOCs	Eigenbau	GC-MS/FID	20 min ^(e) / - / 9-15 % / 1-178 pptv (3 σ)	DWD
$J_{O(^1D)}$	MetCon	Spektralradiometrie – CCD	1 min / - / - / -	DWD

(a): HORUS, engl.: Hydroxyl Radical Measurement Unit based on Fluorescence Spectroscopy.

(b): WS-CRDS, engl.: Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy.

(c): 12 Datenpunkte/Tag zwischen 22.6. und 12.7. 7; keine Daten von 6.7. bis 9.6. und 12.7. bis 15.7.; 2 Datenpunkte/Tag zwischen 15.7. und 17.7.

(d) 2-16 Datenpunkte/Tag; angegebene Genauigkeit: Mittelwert aller Datenpunkte; Genauigkeit für Sabinen (36 %), β -Pinen (32 %) und α -Phellandren (18 %); Präzision für Camphen: 22,8 %.

(e) 2-11 Datenpunkte/Tag; Daten nur vom 5.7. bis 15.7.

Das CRM-System unter Verwendung des PTR-Quad-1-MS (siehe Kapitel 2.2) und Pyrrol als CRM-Reagenz wurde im Gästelabor (1.Stock, Turm) des MOHp in Betrieb genommen. Zur Probenahme der Außenluft wurde ein 18,2 m langer, isolierter und auf 40 °C temperierter PTFE (Polytetrafluorethylen)-Einlassschlauch mit einem Außendurchmesser von 1,27 cm verwendet. Das offene Ende zur Probenahme der Außenluft wurde wenige Meter neben den Einlässen für die Spurengasmessungen auf dem Dach des MOHp in etwa 10 Meter Höhe über dem Boden platziert (siehe Abbildung 5-1 (c)). Am Ende des Einlassschlauches wurde ein PTFE-Filter eingesetzt, der feste Partikel hinderte in das CRM-System zu gelangen und es auf Dauer zu kontaminieren. Die Aufenthaltszeit der Luft im Einlassschlauch wurde durch den Einsatz einer Pumpe (Membranpumpe ME 4 NT, Vacuubrand) mit einem eingestellten Gasfluss von 6 slm (engl.: standard liter per minute) reduziert. Die Pumpe befand sich unmittelbar vor dem CRM-System in einem Seitenarm des Gasflusses zwischen Probenahme und CRM-System, sodass die Probenluft bis zum Erreichen des Glasreaktors ausschließlich mit PTFE-Oberflächen in Kontakt trat. Die Zeit von der Probenahme der Außenluft bis zur Reaktion mit dem im Glasreaktor des CRM-Systems

generierten OH betrug 23 s. Der Verdünnungsfaktor für die Probenluft im CRM-System wurde an jedem Tag bestimmt und betrug während der HOPE-Messkampagne $1,481 \pm 0,006$. Der C1-Wert während der Kampagne war (61 ± 5) ppbv Pyrrol, die Pyrrol/OH-Verhältnisse lagen zwischen 1,9 und 2,6. Die C2-Stufe wurde 7 Minuten, die C3-Stufe 14 Minuten lang gemessen. Die Nullluft zur Messung der C2-Stufe wurde durch Verwendung des Katalysators (siehe Kapitel 3.2.2) erzeugt. Es ergaben sich keine signifikanten Feuchtigkeitsunterschiede zwischen den C2- und C3-Messungen, sodass die Anwendung einer OH-Korrektur (siehe Kapitel 3.3.2) nicht erforderlich war. Die NO-Mischungsverhältnisse während der CRM-Messungen betragen ausgenommen von einem Messpunkt bei 2,8 ppbv (1-minütige Daten) weniger als 2 ppbv. Der Mittelwert für NO lag bei 0,11 ppbv und für NO₂ bei 1,70 ppbv. Demzufolge wurde keine NO-Korrektur (siehe Kapitel 3.3.3) angewandt. Zur Datenauswertung wurde die vor Beginn der Promotionsstudie genutzte Prozedur angewandt (siehe Kapitel 3.5.2). Die im Abstand von 15 Sekunden gemessenen Reaktivitätsdaten wurden in einem Zeitintervall von 15 Minuten gemittelt. Für die 15-minütigen Mittelwerte wurde eine Nachweisgrenze von 5 s^{-1} (2σ) berechnet. Bei einem OH-Reaktivitätswert von 7 s^{-1} beträgt die Gesamtmessunsicherheit 68 %, einschließlich 62 %iger Präzision (siehe Kapitel 3.6.2). Für weitere experimentelle Details des Einlasssystems, Aufbau des CRM-Systems, Ablauf der CRM-Messungen und Datenauswertung wird auf das Kapitel 3 verwiesen.

Überblick der Messdaten von HOPE

Während HOPE wurden OH-Reaktivitäten zwischen dem 22.06.2012 (21:22-Ortszeit = UTC + 2 h) und dem 17.07.2012 (22:37) durch das CRM-System bestimmt. Für diesen Zeitraum kam der Wind hauptsächlich aus südwest- bis westlicher Richtung mit kleineren Anteilen aus nordöstlicher Richtung und relativ kleinen Windgeschwindigkeiten hauptsächlich zwischen 0 bis 5 m/s (siehe Abbildung 5-2). Aus diesen beiden Windrichtungen werden die Luftmassen hauptsächlich durch Emissionen von Nadelwäldern und lokalem Straßenverkehr beeinflusst. Die Durchschnittstemperatur während des Zeitraums der CRM-Messungen lag bei 15,9 °C mit einem Maximalwert von 27,6 °C (1-minütige Daten). Die durch das CRM-System bestimmten OH-Reaktivitäten einschließlich der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze sind in Abbildung 5-3 zum Vergleich zusammen mit den OH-Reaktivitäten der CIMS-Messungen dargestellt. Außerdem werden die OH-Reaktivitäten von Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH₄), Isopren, α -Phellandren und die Mischungsverhältnisse von Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂) und Ozon (O₃) gezeigt. Im Anhang (siehe Kapitel 7.4.1, Abbildung 7-1) sind die gemessenen OH-Reaktivitäten mit meteorologischen Parametern dargestellt.

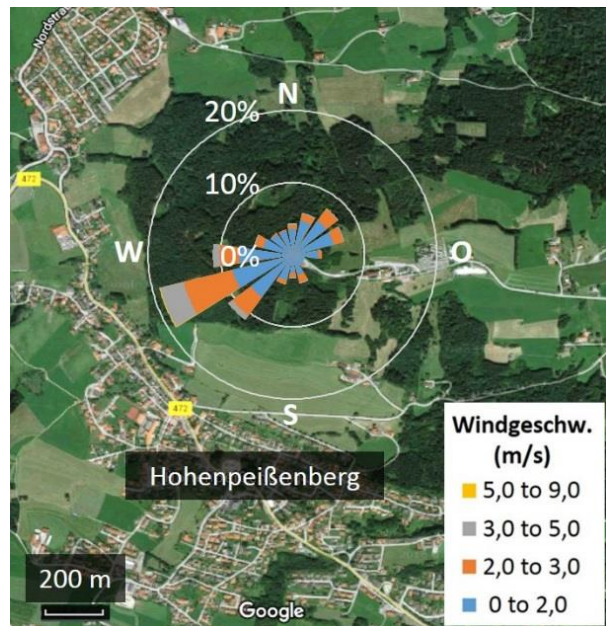


Abbildung 5-2: Windrose für HOPE – Anteil der Windrichtung mit farblicher Markierung der Windgeschwindigkeit für den Zeitraum vom 22.06.2012 bis 17.07.2012 am MOHp (Bild: Google Earth 2016; Wind Rose Excel-WRE v1.7).

5.1 Beschreibung der Feldmesskampagnen

Die OH-Reaktivitätsdaten (15-minütige Mittelwerte) des CRM-Systems während HOPE sind zu 81 % unterhalb der Nachweisgrenze (5 s^{-1}) mit einem maximalen Wert von $12,3 \text{ s}^{-1}$. Das arithmetische Mittel für den gesamten Messzeitraum beträgt $3,1 \text{ s}^{-1}$ und der Median $2,9 \text{ s}^{-1}$. Diese Werte sind unter den bisherigen OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999 (siehe Kapitel 1.4, Abbildung 1-3) am niedrigsten. Vergleichbar kleine Kampagnenmittelwerte für gemessene OH-Reaktivitäten sind aus den vorstädtischen Gebieten Pennsylvania/USA im Frühling 2002 ($6,1 \text{ s}^{-1}$), Whiteface Mountain/USA im Sommer 2002 ($5,6 \text{ s}^{-1}$) und Weybourne/UK ($4,9 \text{ s}^{-1}$) im Frühling 2004 bekannt.^[100]

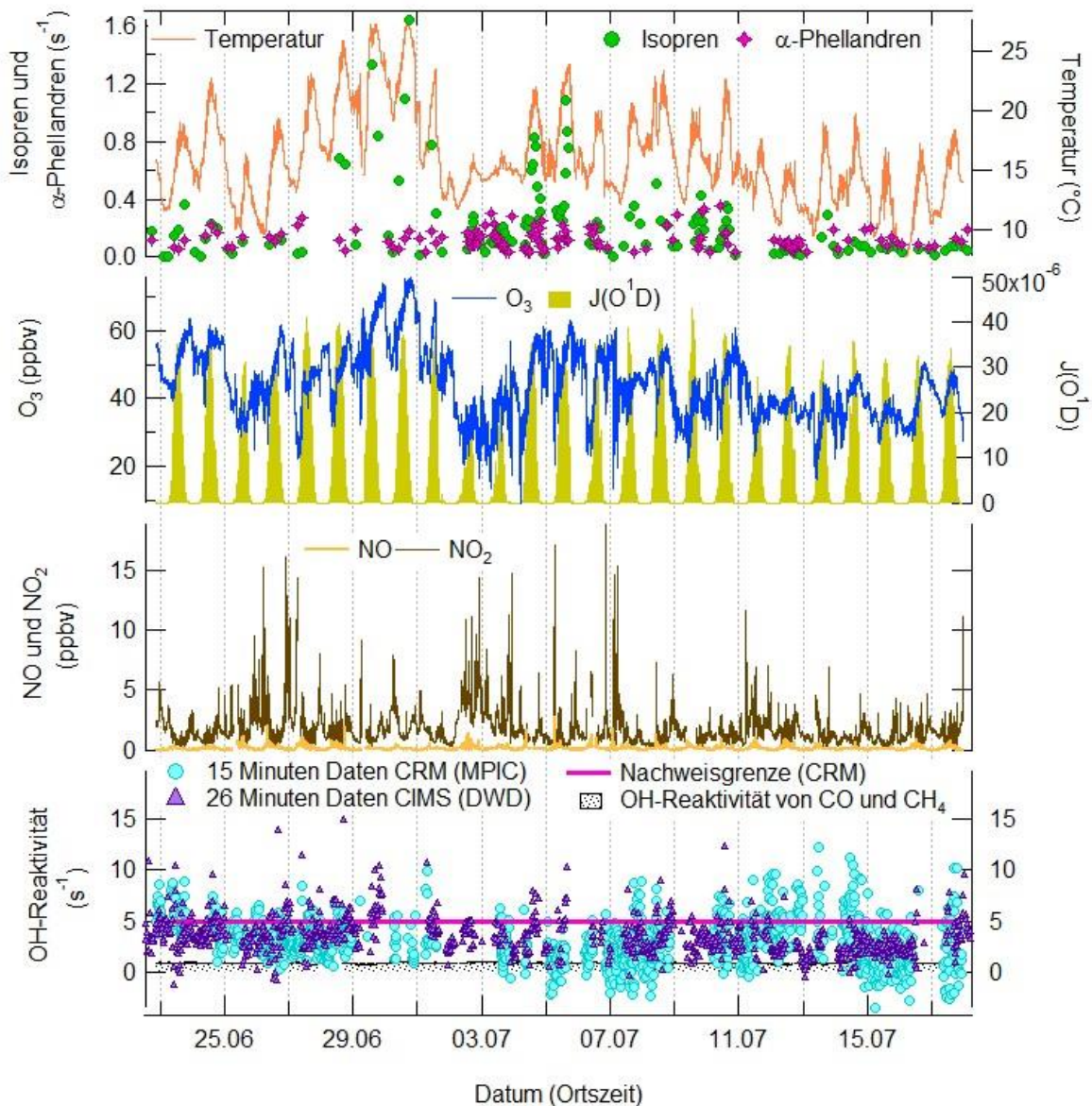


Abbildung 5-3: Übersicht einer Auswahl von Messungen einschließlich der OH-Reaktivitäten während HOPE. OH-Reaktivitäten bestimmt durch das CRM-System und durch das CIMS. OH-Reaktivitäten von Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH_4), Isopren, α -Phellandren, Mischungsverhältnisse von Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), Ozon (O_3), Temperatur und Photolysefrequenz $J_{\text{O}(\text{O}^1\text{D})}$.

Die kleinen OH-Reaktivitäten während HOPE weisen auf vergleichsweise geringe biogene und anthropogene Emissionen von OH-reaktiven Substanzen hin. Beispielsweise trägt Isopren als typischer Vertreter von OH-reaktiven biogenen Emissionen im Mittel nur $0,13 \text{ s}^{-1}$ (3,4 %) zur gesamten OH-Reaktivität bei. Den größten Anteil an gemessenen Monoterpenen hat α -Phellandren mit $0,12 \text{ s}^{-1}$ (3,3 %). Der ländliche Charakter mit wenig anthropogen beeinflussten Luftmassen drückt sich in einem geringen Wert der berechneten OH-Reaktivität von NO_2 mit $0,36 \text{ s}^{-1}$ (9,8 %) aus. Eine detaillierte Diskussion der weiteren einzelnen Beiträge zur gesamten OH-Reaktivität erfolgt in Kapitel 5.2. HOPE zeigt, dass die bislang verwendete CRM zur Messung der OH-Reaktivitäten in Gebieten mit geringen Emissionen an OH-reaktiven Substanzen aufgrund der Nachweisgrenze und hohen Gesamtmessunsicherheit nur bedingt geeignet ist. Aufgrund der vergleichsweise geringen gemessenen OH-Reaktivitäten in HOPE erfolgt eine Datenanalyse ausschließlich anhand des Kampagnenmittelwertes, bzw. Medians in Kapitel 5.2 und des Tagesganges in Kapitel 5.3 und 5.4. Im nachfolgenden Abschnitt wird der Vergleich zwischen den OH-Reaktivitätswerten des CRM-Systems und des CIMS diskutiert.

Vergleich zwischen CRM- und CIMS-Messungen

In Kapitel 1.5 wurde bereits die Funktionsweise des derzeit einzig bekannten CIMS zur Messung der OH-Reaktivität beschrieben. Das CIMS wird am MOHp unmittelbar unterhalb des Daches betrieben, auf dem sich auch die Einlässe für die Spurengasmessungen in HOPE befanden. Das Einlasssystem des CIMS hat eine Länge von lediglich 20 cm und befand sich in einem Abstand von nur wenigen Metern vom Einlass des CRM-Systems. Zur Quantifizierung der Leistungskriterien (Gesamtmessunsicherheit, Präzision, Nachweisgrenze) bei der Analyse der OH-Reaktivität durch das CIMS liegen derzeit keine offiziellen Angaben vor.

Ein Vergleich zwischen den Messwerten des CRM-Systems und denen des CIMS in Abbildung 5-3 zeigt auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung. Für eine Korrelationsanalyse wurden ausschließlich die OH-Reaktivitäten des CRM-Systems mit den OH-Reaktivitäten des CIMS verglichen, die zeitgleich (± 5 Minuten) aufgenommen wurden. Die entsprechenden Messwerte des CRM-Systems sind im Korrelationsgraph (siehe Abbildung 5-4) gegen die Messwerte des CIMS aufgetragen. An dieser Stelle wird zunächst ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine Korrelationsanalyse zwischen den CRM- und den CIMS-Daten ausschließlich für Messpunkte vorgesehen ist, die größer als die Nachweisgrenze sind. Da während HOPE allerdings nur wenige Datenpunkte diese Bedingung erfüllen, können die Ergebnisse des Korrelationsgraphs nur bedingt diskutiert werden. Der Graph zeigt aufgrund der meisten Datenpunkte unterhalb der Nachweisgrenze des CRM-Systems keine signifikante Korrelation (Bestimmtheitsmaß $B_m = 0,072$). Dennoch wird deutlich, dass die Differenz zwischen den einzelnen Messwerten von CRM-System und den Messwerten des CIMS zu 69 % kleiner als 2 s^{-1} und 90 % kleiner als 3 s^{-1} ist. Die Übereinstimmung der CRM-Daten mit den CIMS-Daten ist dementsprechend im Rahmen der Gesamtmessunsicherheit

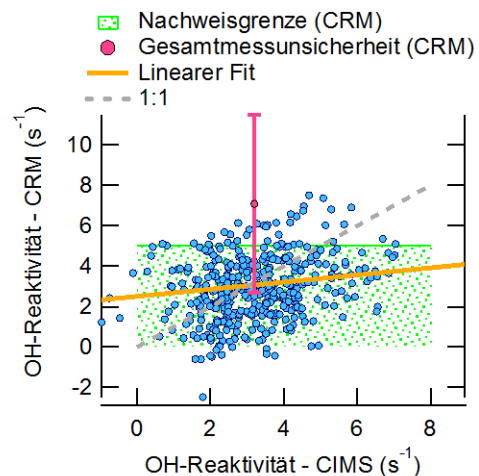


Abbildung 5-4: Korrelationsgraph zwischen den gemessenen OH-Reaktivitätsdaten des CRM-Systems und des CIMS (Steigung $a = 0,32$, $B_m = 0,072$).

relativ groß. Die Mittelwerte der im Korrelationsgraph genutzten Datenpunkte beträgt für das CRM-System $2,94 \text{ s}^{-1}$ und das CIMS $3,22 \text{ s}^{-1}$. Die Ursache der etwas kleineren OH-Reaktivität des CRM-Systems im Vergleich zum CIMS könnte unter Umständen in der Anwendung der Modellkorrektur und in einer Ozoninterferenz liegen (siehe Kapitel 3.7).

HOPE zeigte, dass es zur Messung der OH-Reaktivität in Gebieten mit geringen Emissionen von OH-reaktiven Substanzen Optimierungen und Modifikationen im CRM-System bedarf. Daher wurde nach HOPE an der Stabilität des CRM-Flusssystems, am Austausch des CRM-Reagenz Pyrrol und an der Optimierung der Einstellungen am PTR-MS gearbeitet. Die entsprechenden Auswirkungen auf das CRM-System werden in der während der Promotionsstudie durchgeführten Messkampagne auf Zypern in Kapitel 5.1.3 dargestellt. Der Vergleich zwischen verschiedenen Instrumenten zur Messung der OH-Reaktivität bei höheren Reaktivitäten wurde in Jülich 2015 durchgeführt (siehe Kapitel 3.7).

5.1.2 Beijing 2013

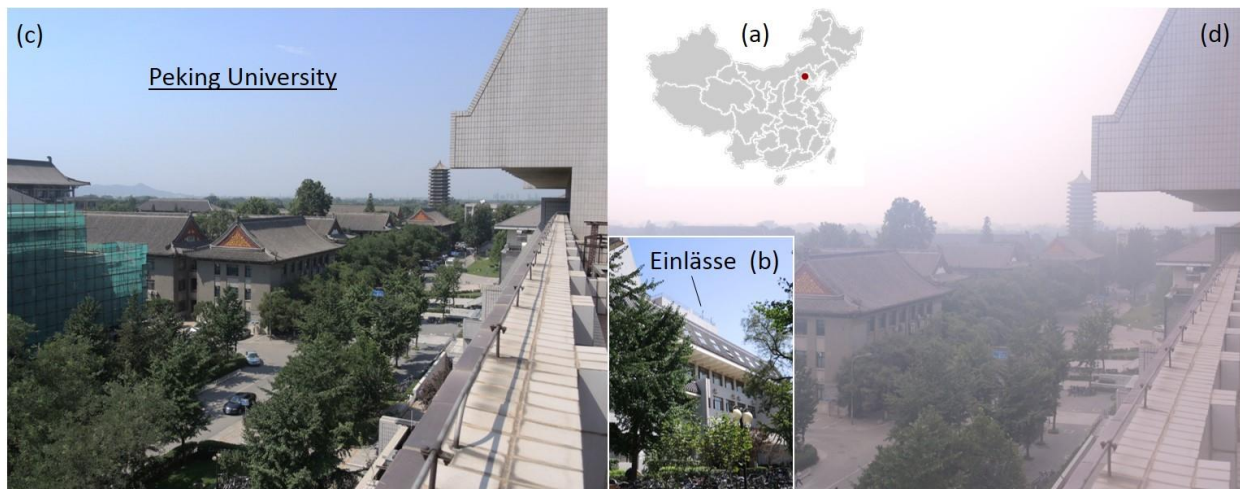


Abbildung 5-5: Lage des Messtandortes der Beijing-Kampagne (a) Geographische Lage von Beijing in China. (b) Foto des 6-stöckigen Gebäudes von dem die Messungen durchgeführt wurden (S. Keßel). (c) und (d) Fotos vom Dach des 6-stöckigen Gebäudes in nordwestlicher Richtung bei einem klaren, ‚sauberen‘ Tag und an einem Tag mit hoher Schadstoffbelastung (S. Keßel).

Messtandort der Beijing-Kampagne (2013)

Die Beijing-Messkampagne fand auf dem Campus der Peking University (PKU) in Beijing/China statt ($N39^{\circ}59'22.85''$ $E116^{\circ}18'24.93''$, siehe Abbildung 5-5). Die Spurengasmessungen wurden direkt über dem Dachlabor eines 6-stöckigen Gebäudes in etwa 20 m Höhe (siehe Abbildung 5-5 (b-d)) durchgeführt. In etwa 300 m östlicher Richtung befand sich eine 6-spurige Hauptstraße und in 500 m südlicher Richtung eine 8-spurige Hauptstraße des 4. Rings von Beijing (siehe Abbildung 5-6). Beijing gehört mit einer offiziell angegebenen Einwohnerzahl von über 21 Millionen auf einer Fläche von $17\,000 \text{ km}^2$ zu den Megastädten der Welt. Im Gegensatz zu HOPE war in Beijing 2013 die analysierte Außenluft stark von anthropogenen Emissionen beeinflusst. Diese entstehen vor allem bei der Energiegewinnung durch Verbrennung fossiler

Brennstoffe wie Kohle, Öl und Gas in Kraftwerken, Schwerindustrie und im Straßenverkehr. Sie führen zu hohen Emissionsraten von NO_x und VOCs, die unter anderem die Bildung von Ozon beeinflussen und eine gesundheitsschädliche Wirkung zur Folge haben (siehe Kapitel 1.3).^[96]

Instrumentierung der Beijing-Kampagne

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von M. Shao (PKU) und dem Doktoranden Y. Yudong wurde während der Promotionsstudie im Mai/Juni 2013 ein neues CRM-System für die PKU aufgebaut und charakterisiert. Dieses CRM-System wurde für die im August des gleichen Jahres durchgeführte Messkampagne genutzt. Der grundsätzliche Aufbau ist mit dem Aufbau des CRM-Systems des MPICs vergleichbar (siehe Kapitel 3). Als Detektor des CRM-Reagenz Pyrrol wurde das PTR-Quad-MS (PKU) verwendet (siehe Kapitel 2.2). Das CRM-System der PKU hatte im Gegensatz zum CRM-System des MPICs

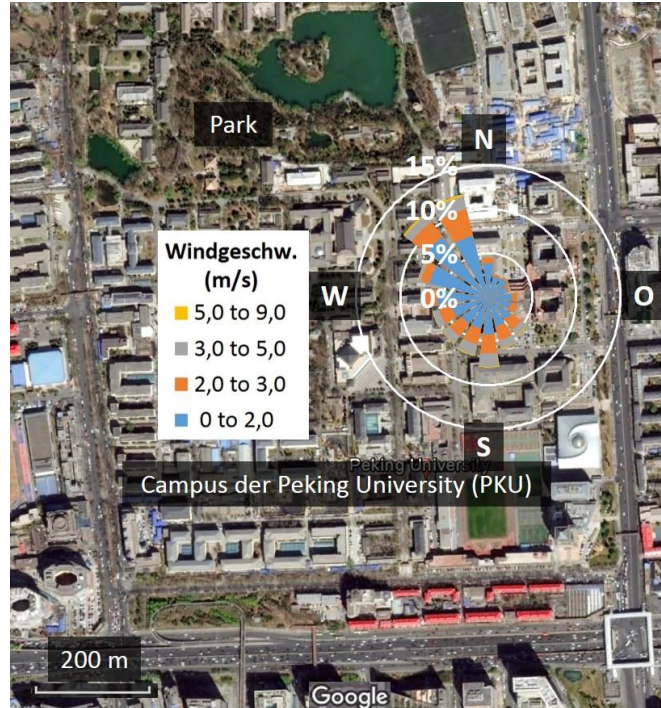


Abbildung 5-6: Windrose für die Beijing-Messkampagne – Anteil der Windrichtung mit farblicher Markierung der Windgeschwindigkeit für den Zeitraum vom 11.08.2013 bis 27.08.2013 (Bild: Google Earth 2016; Wind Rose Excel-WRE v1.7).

allerdings kein Regelsystem zur automatischen Befeuchtung von synthetischer Luft für die C2-Messung (Nullluft; siehe Kapitel 3.1.1 und Abbildung 3-1). Anstelle des Regelsystems wurde ein mit dem MFC 7 eingestellter trockener synthetischer Luftfluss (99.99%, Chengweixin Gas Ltd, China) verwendet und in zwei Wege geteilt (siehe Abbildung 5-7). Ein Weg führte zur Befeuchtung der Luft durch hochreines flüssiges Wasser, der andere durch ein manuell einstellbares Nadelventil. Hinter dem Nadelventil wurden der befeuchtete und der trockene synthetische Luftfluss wieder zusammengeführt. Durch Schließen bzw. Öffnen des Nadelventils wurde ein mehr bzw. weniger großer Anteil des Gesamtflusses durch das Wasser geleitet, was zu einer mehr oder weniger starken Befeuchtung in der C2-Messstufe führte. Mit diesem Aufbau konnte eine unterschiedliche Feuchtigkeit in der C2- (14 min) und in der C3-Stufe (30 min) und damit notwendige OH-Korrektur der Daten insbesondere nachts nicht vermieden werden (siehe Kapitel 3.3.2). In der C3-Messung wurde die Außenluft vom Dach des 6. Stocks (siehe Abbildung 5-5 (b)) direkt über dem Messlabor durch einen 14,9 m langen, isolierten PTFE-Einlassschlauch mit einem Durchmesser von 0,95 cm ins CRM-System geleitet. Der zur Probenahme genutzte PTFE-Filter am Ende des Einlassschlauches wurde aufgrund der relativ hohen Partikelkonzentrationen in Beijing alle 1-2 Tage ausgetauscht. Im Gegensatz

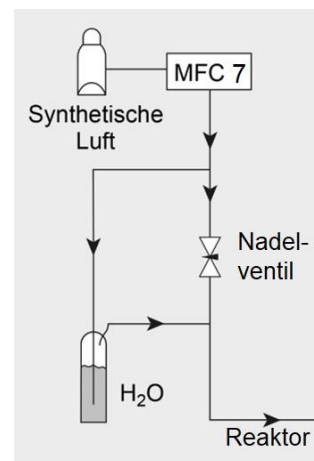


Abbildung 5-7: Aufbau zur manuellen Einstellung der befeuchteten synthetischen Luft des PKU-CRM-Systems.

zu HOPE, in der der Filter nur insgesamt zweimal gewechselt wurde, wies der Filter in Beijing 2013 beim Austausch eine sichtbare Feststoff-Ablagerung auf. Die Aufenthaltszeit der Luft im Einlasssystem von der Probenahme bis zu entsprechenden Änderungen im Pyrrolsignal des PTR-MS wurde durch den Einsatz einer Pumpe (7 slm) verkürzt und betrug 15 s. Wie auch in HOPE befand sich die Pumpe in einem Seitenarm des Gasflusses zwischen Probenahme und CRM-System, sodass die Probenluft bis zum Erreichen des Glasreaktors ausschließlich mit PTFE-Oberflächen in Kontakt trat. Vor dem Kampagnenbeginn zeigten sich bereits hohe Außenluftmesswerte der NO_x -Konzentrationen, sodass ein signifikanter Einfluss von zusätzlicher OH-Produktion im Glasreaktor zu erwarten war (siehe Kapitel 3.3.3 und 3.3.3). Deshalb wurde im CRM-System ein vergleichsweise hoher Verdünnungsfaktor der Probenluft von $2,036 \pm 0,008$ eingestellt. Die NO -Mischungsverhältnisse während der Messkampagne betragen zwischen 0 und 103,8 ppbv (1-minütige Messdaten) mit 64 % der Daten unterhalb von 2 ppbv, 15 % oberhalb von 10 ppbv und 7 % oberhalb von 20 ppbv. Für die CRM-Messungen bei $\text{NO} > 2$ ppbv wurde eine NO -Korrektur angewandt (siehe Kapitel 3.3.3). Die Pyrrol/OH-Verhältnisse der NO -Tests lagen im Bereich der Verhältnisse während der CRM-Messungen zwischen 1,7 und 2,6 ($\text{C}_1 = (61 \pm 3)$ ppbv). Zur Datenauswertung wurde die vor Beginn der Promotionsstudie genutzte Prozedur angewandt (siehe Kapitel 3.5.2). Die im Abstand von 10 Sekunden gemessenen Reaktivitätsdaten wurden in einem Zeitintervall von 5 und 30 Minuten gemittelt. Für die 5-minütigen Mittelwerte und $\text{NO} < 2$ ppbv ergibt sich eine Gesamtmessunsicherheit (siehe Kapitel 3.6.2) von 39 % bei 6 s^{-1} (einschließlich 28 %iger Präzision), 33 % bei 9 s^{-1} (19 % Präzision) und 28 % bei $> 15 \text{ s}^{-1}$ (7 % Präzision). Die Nachweisgrenze für die gemessene OH-Reaktivität liegt bei 3 s^{-1} (2σ). Als Reaktivitäts-Testgase wurden einzelne Standards von Propan, Propen und Kohlenstoffmonoxid in Stickstoff (Huayuan Gas Ltd, China) verwendet. Von Y. Yang durchgeführte Ozon-Tests im Folgejahr der Messkampagne Beijing 2013 zeigten keine signifikante Interferenz von Ozon im CRM-System der PKU.

Tabelle 5-2: Spurengase und Photolysefrequenz, die während den Messungen in Beijing bestimmt und für die Analyse der OH-Reaktivitätsdaten genutzt wurden.

Messgröße	Gerätehersteller/-bezeichnung	Messprinzip	Messperiode/ Genauigkeit / NWG
CO	Thermo Scientific, Model 48i-TLE	Gasfilterkorrelation und Nichtdispersive IR-Absorption (NDIR)	1 min / 5 % / 10 ppbv
CO ₂	Thermo Scientific, Model 410i	NDIR-Absorption	1 min / - / -
NO, NO ₂	Thermo Scientific, Model 42i-TL	Chemilumineszenz	1 min / 10 % / 25 pptv
O ₃	Thermo Scientific, Model 49i	UV-Absorption	1 min / 5 % / 0,3 ppbv
SO ₂	Thermo Scientific, Model 43i-TLE	Gepulste Fluoreszenz	1 min / 5 % / 50 pptv
C ₂ -C ₁₀ NMHCs C ₂ -C ₆ OVOCs	Eigenbau ^[182]	kryogen-freies online GC-MS/FID	1 h / 10 % / 10-50 pptv
HCHO	Aero-Laser (AL4021)	Hantzsch-Reaktion, Fluoreszenz	1 min / 10 % / 10 pptv
J-Wert	MetCon	Spektralradiometrie	9 s / 10 % / -

Zur Analyse der OH-Reaktivitätsdaten wurden die Messungen von VOCs, anorganischen Spurengasen (NO, NO₂, O₃, SO₂, CO und CO₂) und Photolysefrequenz $J_{O(^1D)}$ verwendet. Die entsprechenden Messinstrumente sind zusammen mit den Leistungskriterien (Genauigkeit und Nachweisgrenze (NWG)) bei der Quantifizierung der jeweiligen Messgröße in Tabelle 5-2 angegeben.

Überblick der Messdaten der Beijing-Kampagne

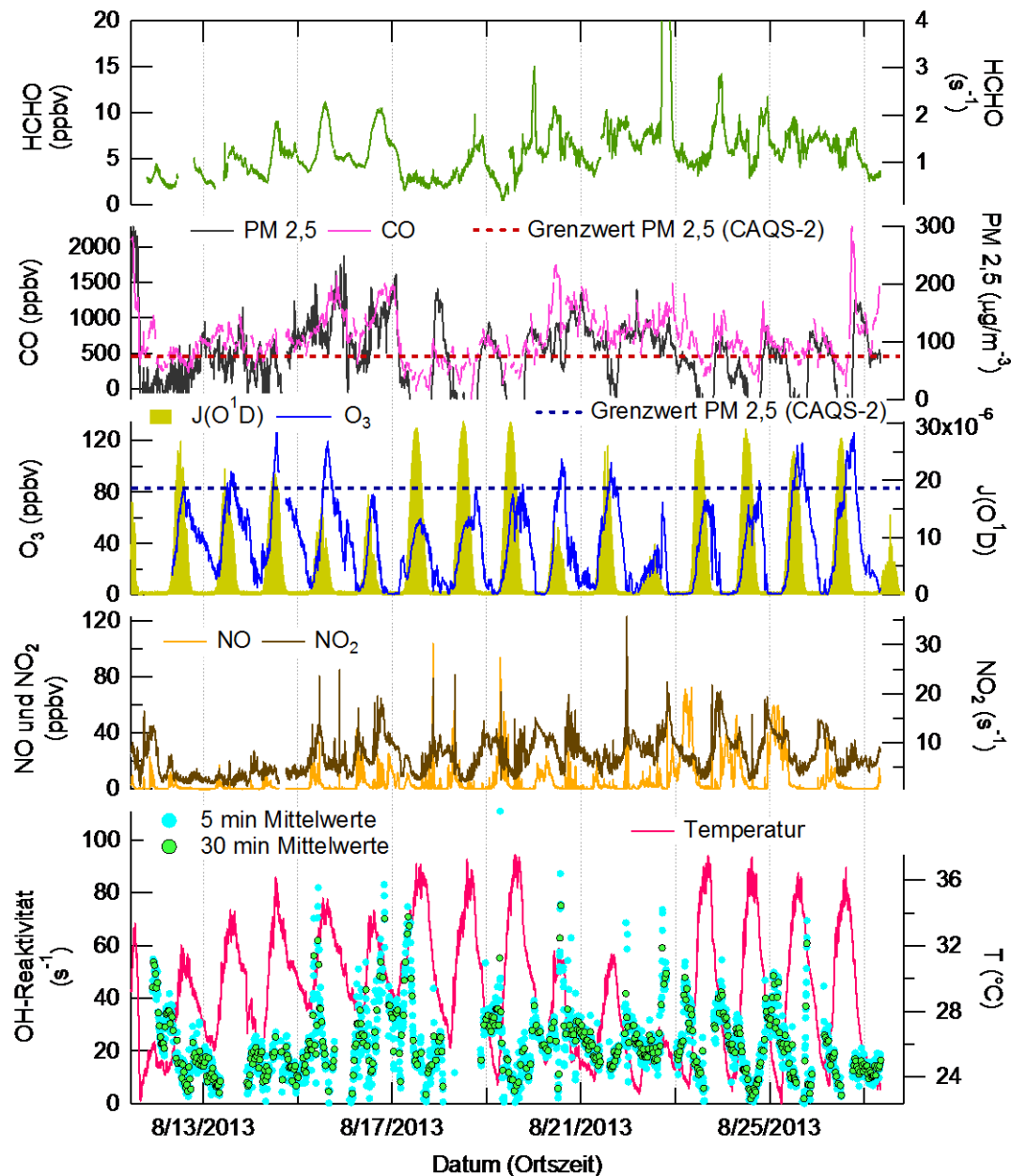


Abbildung 5-8: Übersicht einer Auswahl von Messungen einschließlich der OH-Reaktivitäten während Beijing 2013. OH-Reaktivitäten der CRM-Messungen, Temperatur (T), Mischungsverhältnisse von NO_x, O₃, CO, HCHO, Partikelkonzentrationen der PM 2,5 und Photolysefrequenz $J_{O(^1D)}$ während Beijing 2013.

Der Analysezeitraum der in Beijing 2013 gemessenen Daten reicht vom 11.08.2013 (22:15-Ortszeit = UTC + 8 h) bis zum 27.08.2013 (08:15). Durch den in etwa 400 m nordwestlich gelegenen Park der PKU sind die gemessenen Luftmassen neben hauptsächlich urban bedingten Emissionen auch durch biogene Emissionen geprägt (siehe Abbildung 5-6). Zudem war die vorherrschende Windrichtung Nordwest, insbesondere zwischen 8 und 12 Uhr Ortszeit. Isopren, dessen Emissionsrate licht- und temperaturabhängig ist und bei zunehmender Temperatur ansteigt, wies zu dieser Tageszeit daher erhöhte Konzentrationen auf. Die Temperatur während Beijing 2013 lag zwischen 22,4 °C und 37,6 °C (1-minütige Daten) mit einem Mittelwert von 29,2 °C. Die 5-minütigen und die 30-minütigen Mittelwerte der gemessenen OH-Reaktivitäten sind im Anhang (Abbildung 7-2) zusammen mit den meteorologischen Daten und in Abbildung 5-8 mit den Mischungsverhältnissen von NO, NO₂, O₃, CO, Formaldehyd, den Partikelkonzentrationen (PM 2,5) und der Photolysefrequenz $J_{O(^1D)}$ gezeigt. Die OH-Reaktivitäten liegen im Vergleich zu HOPE deutlich höher mit einem maximalen Wert von 110,9 s⁻¹. Der Mittelwert der gesamten Messkampagne beträgt 22,3 s⁻¹ (Median = 20,0 s⁻¹) und ist damit vergleichbar mit den gemessenen Mittelwerten aus den Metropolen New York City/USA im Sommer 2001 (19 s⁻¹) und Mexiko City/Mexiko 2003 (25 s⁻¹).^[42, 46] Insbesondere die hohen Partikelkonzentrationen und die vergleichsweise großen Mischungsverhältnisse von CO und NO_x deuten auf eine hohe Umweltbelastung mit starkem Einfluss von Emissionen aus Industrie und Straßenverkehr. Die Messwerte (5-minütige Daten) der PM 2,5 (siehe Abbildung 5-8) liegen in den meisten Zeiten oberhalb des Grenzwertes (24-Stunden-Mittel: 75 µg/m³) des ‚China Air Quality Standards-2012-Class2‘ (CAQS-2) für urbane Regionen innerhalb Chinas.^[183] Des Weiteren zeigen die Messwerte für Ozon und NO_x eine im Vergleich zu HOPE aktivere Oxidationschemie mit zum Teil vergleichsweise starken Änderungen der Mischungsverhältnisse am Morgen. Während in HOPE die Ozon-Messdaten (1-minütig) einen Bereich von 9,0 ppbv bis 75,8 ppbv abdecken, liegt dieser für Beijing 2013 zwischen 0,5 ppbv und 135 ppbv (1-minütige Daten). 8,1 % der Ozon-Daten liegen oberhalb des Grenzwertes (8-Stunden-Mittel während des Tages: 160 µg/m³ \triangleq 83 ppbv bei 25 °C und 1 bar) des CAQS-2. Eine Datenanalyse der OH-Reaktivitäten in Beijing im Vergleich zu den Messkampagnen HOPE und CYPHEX erfolgt in Kapitel 5.2 und 5.3.

5.1.3 Cyprus Photochemistry Experiment 2014 (CYPHEX)

Messstandort von CYPHEX (2014)

Die Messkampagne ‚Cyprus Photochemistry Experiment‘ (CYPHEX) fand auf der 9250 km² großen Insel Zypern im östlichen Mittelmeerraum statt (siehe Abbildung 5-9 (a)). Im Fokus der Kampagne stand die Analyse des Einflusses von Luftmassen der hauptsächlich europäischen Kontinentalgebiete auf die Luftqualität Zyperns. Durch meist relativ lange Aufenthaltszeiten (Tage) der kontinentalen Luftmassen über dem Meer können die darin enthaltenen Spurengase vor dem Erreichen Zyperns verschiedenen Umwandlungsprozessen unterliegen. Auf Zypern können diese unter anderem als Vorläufersubstanzen für die Bildung von Ozon dienen und für die im Vergleich zu anderen europäischen Ländern hohen Ozonkonzentrationen verantwortlich sein. Neben dem Einfluss von verschiedenen Luftmassen unterschiedlichen kontinentaleuropäischen Ursprungs und chemischer Zusammensetzung ist der östliche Mittelmeerraum von relativ starker photochemischer Aktivität und regelmäßiger Biomassenverbrennungen geprägt. Für CYPHEX wurden vier Messcontainer (siehe Abbildung 5-9 (c)) des MPICs auf

einer Militärbasis (Ineia, siehe Abbildung 5-9 (b)) an der Nordwestküste Zyperns aufgebaut (N34°57'49.06" E32°22'36.53"). Die Militärbasis liegt 670 Meter über dem Meeresspiegel und 7 km östlich der Küste. In einem Umkreis von 8 km befinden sich ausschließlich kleinere Gemeinden (< 500 Einwohner), 10 km nördlich liegt Polis (3700 Einwohner) und 27 km südlich die Stadt Paphos (32 900 Einwohner).^[184]

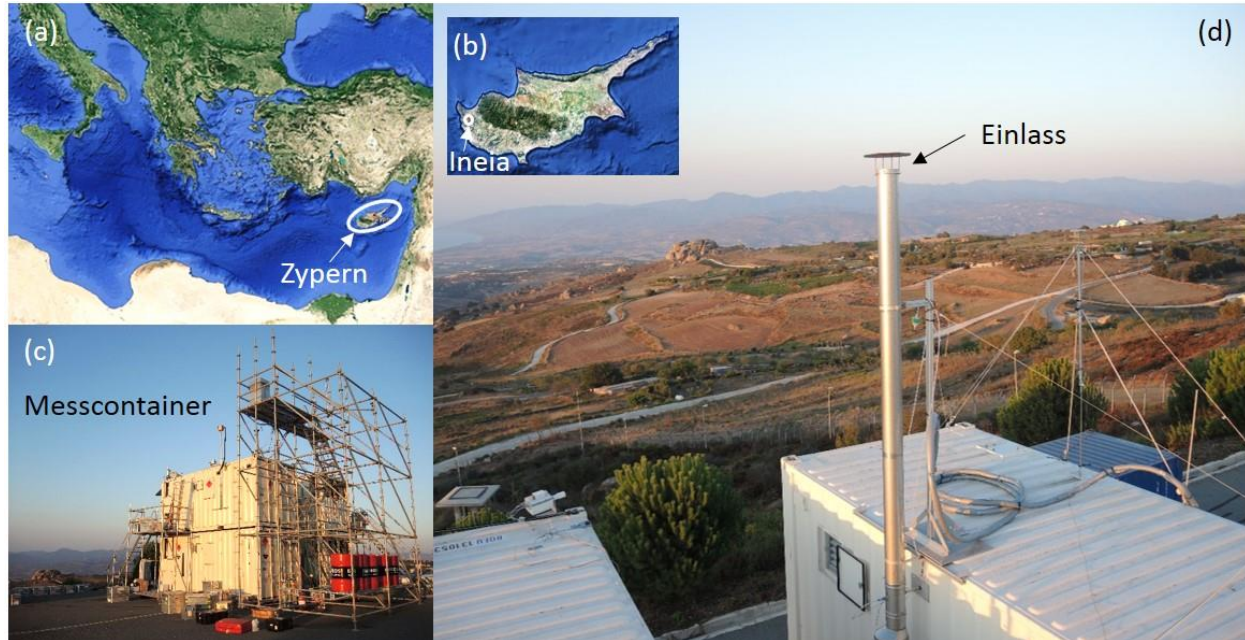


Abbildung 5-9: Lage des Messstandortes der CYPHEX-Kampagne. (a) Geographische Lage von Zypern im östlichen Mittelmeerraum (Google Earth 2016). (b) Geographische Lage von Ineia auf Zypern (Google Earth 2016). (c) Foto von 4 Messcontainern auf der Militärbasis Ineia (S. Keßel). (d) Foto von dem Einlass in nordöstlicher Richtung (S. Keßel).

Instrumentierung der CYPHEX-Kampagne

Während CYPHEX wurden Messinstrumente der Arbeitsgruppen des MPICs, der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (AG Hoffmann) und des Cyprus Institutes (Zypern) eingesetzt. Zur Analyse der gemessenen OH-Reaktivitäten wurden neben den meteorologischen Parametern ausschließlich die Messungen von Spurengasen und Photolysefrequenzen (J -Werte) der Abteilung für Chemie der Atmosphäre (AG Crowley, AG Fischer, AG Harder und AG Williams) und der Abteilung für weitere Forschungsgruppen (AG Cheng) des MPICs verwendet. Die Spurengase bzw. J -Werte sind mit dem jeweils verwendeten Messprinzip des Messinstrumentes und bei der Analyse vorliegenden Leistungskriterien (Gesamtmeßunsicherheit und Nachweisgrenze) in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Für die Promotionsstudie wurde das in Kapitel 3 beschriebene CRM-System unter Verwendung des PTR-Quad-2-MS (siehe Kapitel 2.2) zur Messung der OH-Reaktivität genutzt. Aufgrund der Messergebnisse von HOPE mit im Vergleich zu vorangegangenen CRM-Messungen niedrigen OH-Reaktivitäten wurde die Nachweisgrenze bei der Analyse der OH-Reaktivität durch Optimierung des CRM-System mit Pyrrol als CRM-Reagenz vor Beginn der CYPHEX-Kampagne von 5 s^{-1} (2σ) auf $2\text{-}3 \text{ s}^{-1}$ (2σ) verbessert. Die Optimierung beinhaltete die Erhöhung der Stabilität des CRM-Flusssystem und der Einstellung der Messparameter im PTR-MS. Eine weitere Erniedrigung der Nachweisgrenze ist durch das Pyrrol/OH-

5.1 Beschreibung der Feldmesskampagnen

Verhältnis (siehe Kapitel 2.1, Abbildung 2-2) und die statistisch verteilten Schwankungen sowohl in den Flussgrößen des CRM-Systems als auch bei der Detektion von Pyrrol mittels PTR-MS begrenzt. Alternativ kann jedoch das CRM-Reagenz Pyrrol gegen ein CRM-Reagenz mit niedrigerer Ratenkonstanten bei der Reaktion mit OH ausgetauscht werden (siehe Kapitel 3.6.2, Gleichung 3-42). Während CYPHEX wurde an 7 Tagen (26.7.2014 – 1.8.2014) anstelle von Pyrrol das Acetaldehyd als CRM-Reagenz verwendet. Ein Vergleich zwischen beiden CRM-Reagenzien wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Tabelle 5-3: Spurengase und Photolysefrequenzen, die während CYPHEX bestimmt und für die Analyse der OH-Reaktivitätsdaten genutzt wurden.

Messgröße	Gerätehersteller/-bezeichnung	Messprinzip	Messperiode/ Gesamtmessunsicherheit / NWG	Arbeitsgruppe (MPIC)
OH	Eigenbau / HORUS	Inlet pre-injector LIF-FAGE (siehe Kapitel 1.5)	4 min / - / $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$	Harder
HO ₂	Eigenbau / HORUS	LIF-FAGE	10 min / - / $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	Harder
HONO	QUMA LOPAP-03	Long path absorption photometry (LOPAP)	10 min / 10 % / 4 pptv	Cheng
H ₂ O ₂	Aero-Laser / AL2021	Enzymatische Reaktion, Fluoreszenz	10 min / 16 % / 15 pptv	Fischer
HCHO	Aero-Laser / AL4021	Hantzsch-Reaktion, Fluoreszenz	10 min / 16 % / 38 pptv	Fischer
CO	Eigenbau	Spektroskopie-Quantenkaskadenlaser (QCL)	1 min / 11 % / -	Fischer
NO	Eco Physics / CLD 790 SR / modifiziert-Eigenbau	Chemilumineszenz Detektion (CLD)	1 min / 20 % / -	Fischer
NO ₂	CLD mit Blue Light Converter (BLC) von Droplet Measurement Technologies	CLD nach vorgeschalteter Photolyse	1 min / 30 % / -	Fischer
NO ₃	Eigenbau	Cavity Ring Down Spektroskopie	10 min / 50 % / 1 pptv	Crowley
O ₃	Thermo Environment / Model 49	UV-Absorption	1 min / < 5 % / -	Fischer
SO ₂	Eigenbau	CIMS	10 min / 30 % / 50 pptv	Crowley
CH ₄	Thermo Scientific Model 55C	GC-FID	10 min / 4 % / 20 ppbv	Williams

Messgröße	Gerätehersteller/-bezeichnung	Messprinzip	Messperiode/ Gesamtmessunsicherheit / NWG	Arbeitsgruppe (MPIC)
C ₂ -C ₆ NMHCs	AMA / GC 5000 VOC	GC-FID	{60 min / 10 % / 1-5 pptv} ^(a) , [185]	Williams
C ₆ -C ₁₂ NMHCs	AMA / GC 5000 BTX	GC-FID	{60 min / 10 % / 1-5 pptv} ^(a) , [185]	Williams
VOCs	Agilent MSD 5975	GC-MS	{45 min / 10 % / ≤ 1 pptv} ^(b)	Williams
VOCs	Ionicon	PTR-TOF-MS	1 min / 9-23 % / 8-206 pptv	Williams
J-Werte	MetCon	Spektralradiometrie - CCD	1 min	Crowley

(a) 20 min Probenahme; Ausnahme der Gesamtmessunsicherheit für Pentan: 15 %; Ausnahme der Nachweisgrenze für Ethan, Ethen, Propen, Benzol und Toluol: 8 pptv, 16 pptv, 9 pptv, 14 pptv und 48 pptv. Kalibrationsgas: Multikomponenten Gemisch von National Physical Laboratory, UK.

(b) Probenahme und Analyse der VOCs: 30 °C Cold Trap (U-T15ATA; Markes International GmbH) gefüllt mit Tenax TA und Carbograph I. Cold Trap wurde auf 320 °C beheizt und die Probe auf eine 30 m GC Säule (DB-624, 0.25mm I.D., 1.4 µm film; J&W Scientific) überführt. Temperaturprogramm des GC Ofens: 40 °C für 5 min, Anstieg: 5 °C/min bis 140 °C, Abfall: 40 °C/min bis 230 °C, 230 °C für 3 min. Kalibrationsgas (National Physical Laboratory, UK) alle 8-12 Proben.

Das Einlasssystem für die OH-Reaktivitätsmessungen bestand in CYPHEX aus drei miteinander verbundenen Teilen: Einem 8 m langen Rohr aus Stahlblech mit einem Durchmesser von 0,5 m (siehe Abbildung 5-9 (d)) außerhalb des Messcontainers, einem 8 m (bis zum CRM-System) auf 35 °C beheizten und isolierten PTFE-Schlauch mit einem Durchmesser von 1,27 cm (größtenteils im Messcontainer) und einem 1,3 m langen PTFE-Schlauch mit einem Durchmesser von 0,64 cm als Übergang zum CRM-System. Zwischen Stahlblechrohr und beheiztem PTFE-Schlauch wurde ein PTFE-Filter eingesetzt, der feste Partikel hinderte in das CRM-System zu gelangen und es auf Dauer zu kontaminieren. Die Außenluft wurde in etwa 8 m Höhe mit 10 m³/min durch das Aluminiumrohr, im Anschluss mit 5,6 slm durch den beheizten PTFE-Schlauch und mit 0,255 slm durch das Übergangsstück in das CRM-System geleitet. Die Zeit von Probenahme bis zur Reaktion mit OH im Glasreaktor des CRM-System bzw. zur Detektion im PTR-MS betrug 12 s bzw. 24 s. Die Probenluft wurde im CRM-System mit einem Faktor von $1,274 \pm 0,001$ unter Verwendung von Pyrrol als CRM-Reagenz und von $1,327 \pm 0,002$ unter Verwendung von Acetaldehyd als CRM-Reagenz verdünnt. Zur Bestimmung der OH-Reaktivitätswerte unter Verwendung von Pyrrol wurde die empirische Korrektur der Modellkorrektur vorgezogen (siehe Kapitel 3.3.6 und 3.3.5). Weitere experimentelle Parameter der CRM-Messungen unter Verwendung von Pyrrol und Acetaldehyd werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Für experimentelle Details des Einlasssystems, Aufbau des CRM-Systems, Ablauf der CRM-Messungen und Datenauswertung wird auf das Kapitel 3 verwiesen.

Überblick der Messdaten von CYPHEX

Während der CYPHEX-Messkampagne wurden OH-Reaktivitäten zwischen dem 09.07.2014 (18:44-Ortszeit = UTC + 3 h) und dem 02.08.2014 (20:59) durch das CRM-System bestimmt. Ein kleiner Teil der

5.1 Beschreibung der Feldmesskampagnen

Messdaten stand unter dem Einfluss von Luft aus der Windrichtung des Standortes des Stromgenerators für die Instrumente der Messcontainer, der sich in südöstlicher Richtung befand (siehe Abbildung 5-10 (a)). Die entsprechenden Messzeiträume konnten durch die Daten der Windrichtung (150° - 180°) und NO-Mischungsverhältnisse identifiziert werden (siehe Abbildung 5-11). Davon waren allerdings lediglich 3 % der OH-Reaktivitätsdaten betroffen. Für die in Kapitel 5.2, 5.3 und 5.4 beschriebene Analyse wurden die verwendeten Messdaten der OH-Reaktivitäten und der der Spurengase mit signifikantem Einfluss von Luft aus der Windrichtung des Stromgenerator-Standortes ausgeschlossen. Die gemessenen Luftmassen kamen hauptsächlich aus südwestlicher Richtung ohne den Einfluss von lokalen Emissionen aus Industrie oder erhöhtem Straßenverkehr. Demzufolge waren die NO ($0,028$ ppbv)- und NO₂-Mittelwerte ($0,13$ ppbv) während des Zeitraumes der OH-Reaktivitätsmessungen selbst im Vergleich zu HOPE sehr niedrig (siehe Abbildung 5-11).

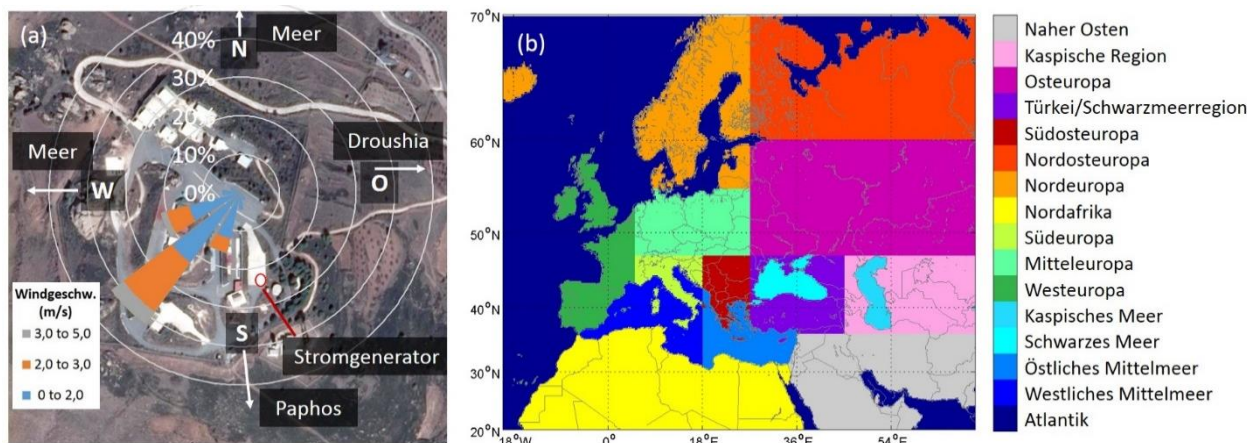


Abbildung 5-10: Windrose und Herkunftsregionen der gemessenen Luftmassen während CYPHEX. (a) Windrose für CYPHEX – Anteil der Windrichtung mit farblicher Markierung der Windgeschwindigkeit für den Zeitraum vom 09.07.2014 bis 02.08.2014 (Bild: Google Earth 2016; Wind Rose Excel-WRE v1.7). (b) Farblich markierte Herkunftsregionen der während CYPHEX gemessenen Luftmassen (siehe Abbildung 5-11).

Um die länderübergreifenden Transportwege und ursprünglichen Herkunftsregionen der gemessenen Luftmassen darzustellen, sind in Abbildung 5-11 die Ergebnisse der FLEXPART 9.2-Berechnungen gezeigt.^[186] Die Summe der Farbsegmente zu einem bestimmte Zeitpunkt im Graph gibt den gesamten Anteil der auf Zypern gemessenen Luft an, der durch Prozesse innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht wie beispielsweise Schadstoffemissionen vom Boden beeinflusst worden ist (Mittel von 10000 Rückwärtstrajektorien mit je einer Zeit von 120 h). Der restliche Anteil bezieht sich auf Luftmassen, die von außerhalb der atmosphärischen Grenzschicht hergekommen sind und deren Ursprung unbekannt ist. Die farbliche Aufteilung stellt den Anteil einzelner Regionen dar, die die auf Zypern gemessene Luft beeinflusst haben. Der große Blauanteil während CYPHEX deutet auf eine starke Prägung der gemessenen Luft aus den Meeresregionen mit wenigen Schadstoffemissionen. Daneben sind weitere Einflüsse aus der Türkei/Schwarzmeerregion (dunkellila), Osteuropa (lila), Südosteuropa (dunkelrot) und etwas weniger Süd-, Mittel- und Westeuropa (grün) von Bedeutung. In den meisten Trajektorien der NOAA Hysplit Modellen zeigte sich eine Aufenthaltszeit der Luftmassen über dem Mittelmeer von mehreren Tagen, sodass die aus Europa stammenden Spurengase an einer Vielzahl von Umwandlungsprozessen (z.B.

Oxidation) teilnehmen können, bevor sie die Küste Zyperns erreichen. Demzufolge ist zu erwarten, dass in Europa anthropogen oder biogen emittierte OH-reaktive VOCs bereits in oxidierte VOCs (OVOCs) bis hin zu nicht OH-reaktiven Substanzen umgewandelt wurden.

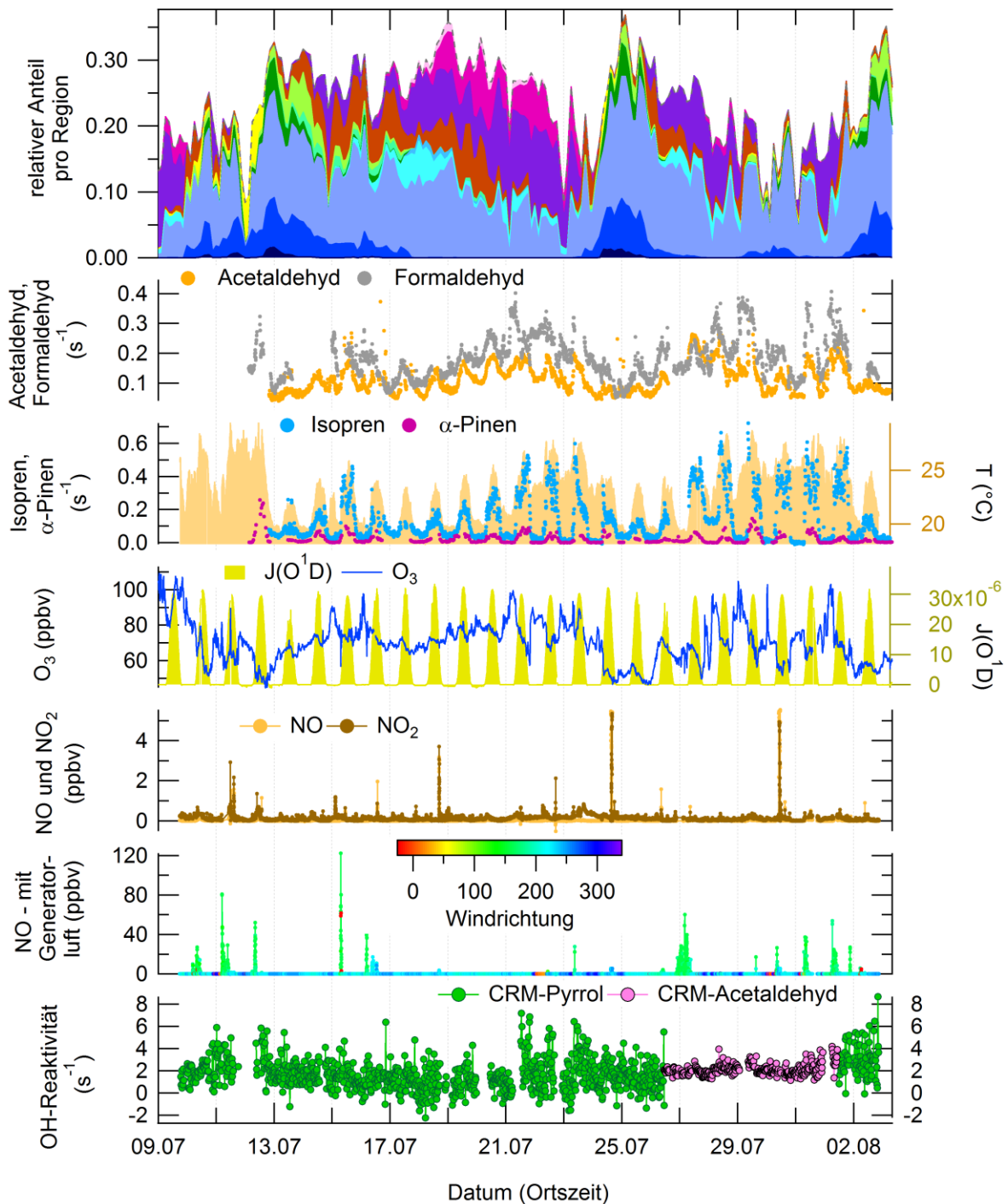


Abbildung 5-11: Übersicht einer Auswahl von Messungen einschließlich der OH-Reaktivitäten während CYPHEX. OH-Reaktivitäten der CRM-Messungen, von Isopren, α -Pinen, Acetaldehyd und Formaldehyd. Mischungsverhältnisse von NO mit farblicher Markierung der jeweils vorliegenden Windrichtung. Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 ohne die Messdaten unter Einfluss von Luft aus Richtung des Stromgenerators. Temperatur (T), Photolysefrequenz $J_{\text{O}(\text{D})}$. FLEXPART-Berechnungen.

Der Mittelwert, Median und maximale Wert der gemessenen OH-Reaktivitäten während CYPHEX beträgt $1,80 \text{ s}^{-1}$, $1,79 \text{ s}^{-1}$ und $8,7 \text{ s}^{-1}$. Diese Werte liegen unterhalb der Werte aus HOPE ($3,1 \text{ s}^{-1}$, $2,9 \text{ s}^{-1}$, $12,3 \text{ s}^{-1}$), die ohnehin im Vergleich zu anderen Messkampagnen mit OH-Reaktivitätsmessungen sehr niedrig waren. Daher liegen trotz Verbesserung der Nachweisgrenze nach HOPE von 5 s^{-1} auf $2\text{-}3 \text{ s}^{-1}$ in den OH-Reaktivitätsmessungen von CYPHEX 64 % ($< 2 \text{ s}^{-1}$) bzw. 86 % ($< 3 \text{ s}^{-1}$) der Daten unterhalb der Nachweisgrenze (Pyrrol als CRM-Reagenz). Die niedrigen Messwerte in CYPHEX deuten zum einen auf geringe lokale Emissionen von OH-reaktiven Substanzen und zum anderen auf eine Umwandlung der OH-reaktiven Substanzen vom europäischen Festland während des Transports nach Zypern in nicht-OH-reaktive Substanzen hin. Die durch das CRM-System bestimmten OH-Reaktivitäten (20-minütige Mittelwerte) einschließlich der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze sind in Abbildung 5-11 dargestellt. Die Gegenüberstellung der Messdaten unter Verwendung von Pyrrol mit den Daten unter Verwendung von Acetaldehyd wird im nachfolgenden Abschnitt durchgeführt.

OH-Reaktivitätsmessungen unter Verwendung von Acetaldehyd als neues CRM-Reagenz

Zur Verbesserung der Empfindlichkeit und Nachweisgrenze bei der Messung von OH-Reaktivitäten durch das CRM-System wurde im Zuge der in Kapitel 3 beschriebenen Entwicklungsarbeiten nach HOPE die Funktionsfähigkeit von weiteren CRM-Reagenzien überprüft. Die ersten CRM-Messungen im Labor mit Acetaldehyd als CRM-Reagenz zeigten bei der Zugabe einer bekannten Konzentration an Propan entsprechend einer Reaktivität $< 1 \text{ s}^{-1}$ im Glasreaktor des CRM-Systems bereits signifikante Unterschiede zwischen den gemessenen C2- und C3-Stufen (siehe Kapitel 3.3.5). In weiteren Reaktivitäts-Tests mit verschiedenen Substanzen (Propen, Methanol, Toluol) entsprach unter Berücksichtigung der Gesamtmessunsicherheit die durch das CRM-System gemessene Reaktivität der theoretisch erwarteten Reaktivität. Deshalb wurde in CYPHEX 7 Tage (26.7.2014 – 08:13 bis 1.8.2014 – 07:26) Acetaldehyd als CRM-Reagenz genutzt und dessen Funktionsfähigkeit in einer ersten Außenluftmessung mit den Messergebnissen von Pyrrol als CRM-Reagenz (9.7.2014 – 15:44 bis 26.7.2014 – 08:04 und 1.8.2014 -09:10 bis 2.8.2014 – 17:59) verglichen. Die Abbildung 5-12 zeigt die 15- und die 60-minütigen Mittelwerte der gemessenen OH-Reaktivitäten an jeweils drei unterschiedlichen Messtagen unter Verwendung von Pyrrol ((a); empirische Korrektur) und Acetaldehyd (b). Außerdem sind aus den Mischungsverhältnissen entsprechend berechnete OH-Reaktivitäten von Methan (CH_4), Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO_2), Formaldehyd (HCHO) und der Summe an VOCs aus den PTR-TOF-MS-Messungen dargestellt. Die Summe der VOCs aus den PTR-TOF-MS-Messungen bildet den größten Anteil an der durch das CRM-System gemessenen gesamten OH-Reaktivität (siehe Kapitel 5.2). Die Beiträge der VOCs aus den GC-FID und den GC-MS-Messungen sind vergleichsweise gering und wurden aufgrund der niedrig frequentierten Datenpunkte nicht abgebildet. Die Abbildung 5-12 (b) zeigt, dass die statistische Schwankung der gemessenen OH-Reaktivitäten unter Verwendung von Acetaldehyd als CRM-Reagenz deutlich kleiner ist als unter Verwendung von Pyrrol. Daher sind Änderungen der gemessenen OH-Reaktivitäten unter Verwendung von Acetaldehyd in einem vergleichsweise kleinen Bereich unterhalb von 5 s^{-1} deutlich besser aufgelöst. Die gemessenen Reaktivitäten zeigen einen vergleichbaren Trend mit der Summe der berechneten OH-Reaktivitäten aus den Spurengasmessungen. Die Gesamtmessunsicherheit (siehe Kapitel 3.6.2) der OH-Reaktivitätsdaten mit Acetaldehyd als CRM-Reagenz beträgt 34 % bei 1 s^{-1} (inkl. 20 % Präzision), 29 % bei 3 s^{-1} (inkl. 11 % Präzision) und 28 % bei $> 4 \text{ s}^{-1}$ (inkl. 6 % Präzision). Aufgrund der

vergleichsweise schlechteren Präzision liegen die Gesamtunsicherheiten der OH-Reaktivitätsdaten mit Pyrrol als CRM-Reagenz etwas höher mit 37 % bei 4 s^{-1} (inkl. 25 % Präzision) und 31 % bei 8 s^{-1} (inkl. 16 % Präzision). Die Nachweisgrenze während CYPHEX lag für Pyrrol als CRM-Reagenz zwischen 2 und 3 s^{-1} (2σ) und für Acetaldehyd als CRM-Reagenz deutlich darunter zwischen 0,3 und $0,7 \text{ s}^{-1}$ (2σ).

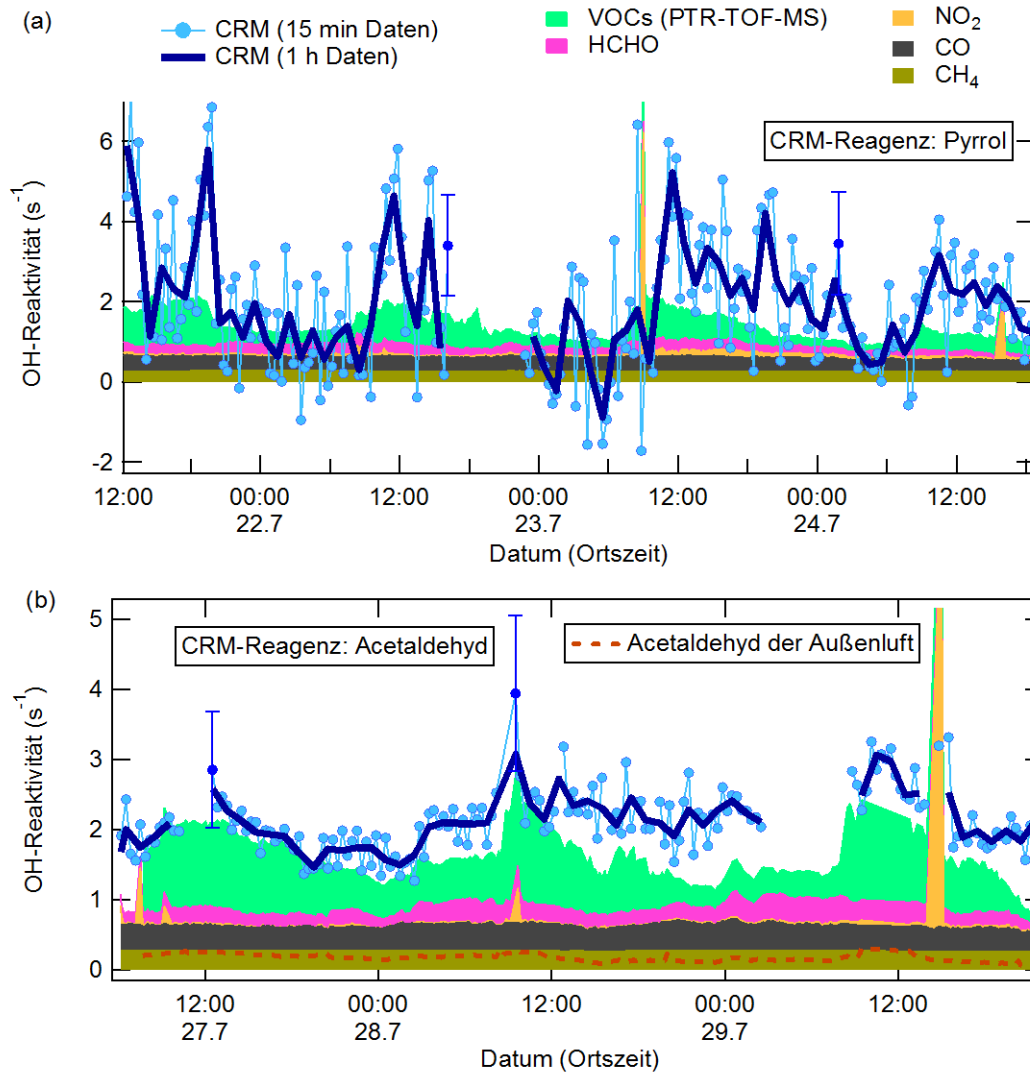


Abbildung 5-12: Vergleich zwischen Außenluftmessung der OH-Reaktivitäten unter Verwendung von Pyrrol und Acetaldehyd als CRM-Reagenzien. Die Gesamtmessunsicherheiten (siehe Kapitel 3.6.2) sind anhand von Fehlerbalken an jeweils zwei Messpunkten gezeigt. Des Weiteren sind die berechneten OH-Reaktivitäten von Methan (CH_4), Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO_2), Formaldehyd (HCHO) und der Summe an VOCs aus den PTR-TOF-MS-Messungen dargestellt. Zur Darstellung einer möglichen Acetaldehyd-Interferenz aus der Außenluft sind in (b) die entsprechenden OH-Reaktivitäten abgebildet.

Zur Validierung der CRM-Messung unter Verwendung von Acetaldehyd wurden während CYPHEX Reaktivitäts-Tests durchgeführt, die in Abbildung 5-13 (a) dargestellt sind. Der lineare Fit aller Datenpunkte der Tests im Bereich zwischen 0 und 25 s^{-1} ergibt eine Steigung $a = 1,227 \pm 0,065$ (Achsenabschnitt $b = -0,37 \pm 0,44$). Verwendet man ausschließlich die Messpunkte unterhalb von 8 s^{-1} ,

also den Messbereich während CYPHEX, folgt eine Steigung a von $0,951 \pm 0,092$ ($b = 0,28 \pm 0,34$). Die gemessenen Reaktivitäten in den durchgeführten Reaktivitäts-Tests entsprechen demzufolge unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten den theoretisch erwarteten Reaktivitäten, weshalb keine empirische Korrektur der Außenluftdaten angewandt wurde (siehe Kapitel 3.3.5).

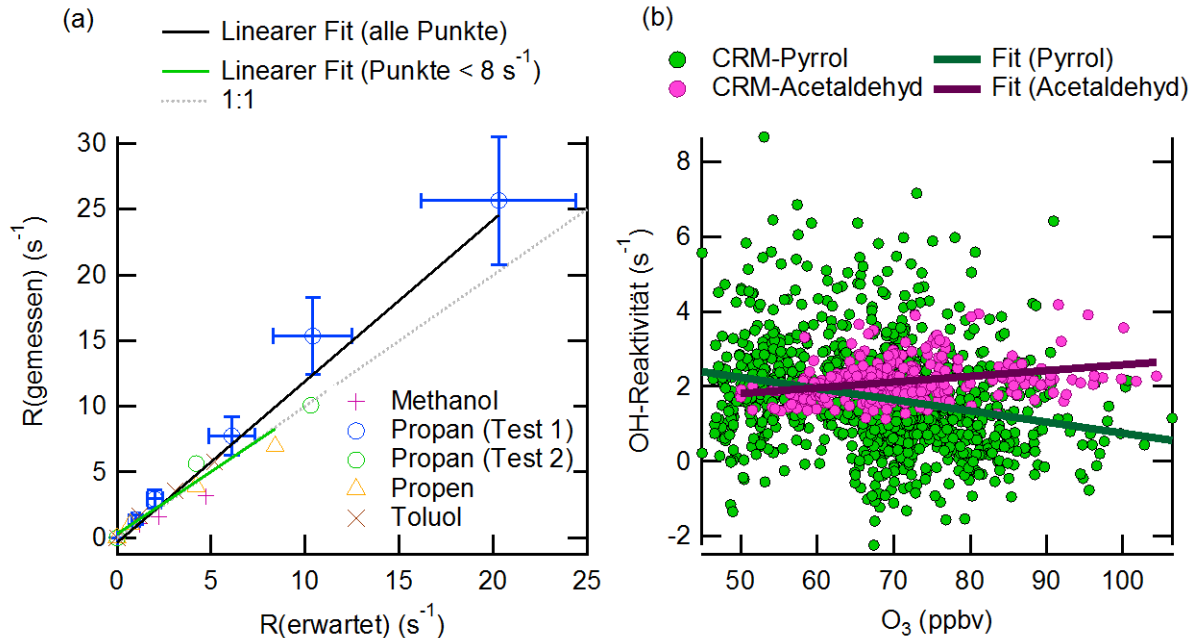
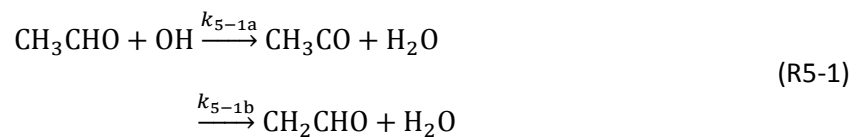


Abbildung 5-13: OH-Reaktivitäts-Tests im CRM-System mit Acetaldehyd als CRM-Reagenz und Analyse einer Korrelation der OH-Reaktivitäten mit Ozon. (a) OH-Reaktivitäts-Tests während CYPHEX. Die Acetaldehyd/OH-Verhältnisse lagen im Propan-Test 2 bei 4,4, in allen anderen Tests bei $3,3 \pm 0,1$. Die Gesamtmessunsicherheiten (siehe Kapitel 3.6) werden anhand der Fehlerbalken im Propan-Test 1 gezeigt. (b) Auftragung der gemessenen Reaktivitäten unter Verwendung von Acetaldehyd und Pyrrol als CRM-Reagenzien gegen Ozon-Mischungsverhältnisse.

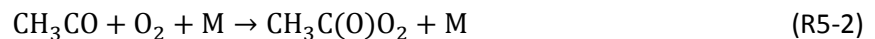
Ein durchgeführter NO-Test zeigte, dass der Einfluss von NO deutlich geringer ist als der im CRM-System unter Verwendung von Pyrrol. Für die gemessenen OH-Reaktivitäten ohne Einfluss der Generatorluft mit NO-Mischungsverhältnissen < 4 ppbv konnte keine Interferenz durch zusätzliche Bildung von OH im Glasreaktor des CRM-Systems festgestellt werden, weshalb keine NO-Korrektur auf die Daten angewandt wurde. Eine weitere mögliche Interferenz in den CRM-Messungen sind ausschließlich Änderungen der Acetaldehyd-Mischungsverhältnisse in der Außenluft. Ein konstantes Acetaldehyd-Mischungsverhältnis spielt dagegen keine signifikante Rolle. Die gemessenen Acetaldehyd-Mischungsverhältnisse (PTR-TOF-MS, 10-minütige Daten) während des CRM-Messzeitraums unter Verwendung von Acetaldehyd liegen zwischen 0,15 ppbv und 0,91 ppbv mit einem Mittelwert von 0,40 ppbv. Das Mischungsverhältnis von Acetaldehyd im CRM-System beträgt hingegen (46 ± 2) ppbv (C1) und damit etwa eine Größenordnung höher als in der Außenluft. Der Einfluss von Acetaldehyd der Außenluft, in Abbildung 5-12 (b) umgerechnet in die entsprechende OH-Reaktivität, ist demzufolge vernachlässigbar klein. Um jedoch in zukünftigen CRM-Messungen bei höheren Konzentrationsänderungen von Acetaldehyd eine Interferenz vollständig auszuschließen, ist die Verwendung des Acetaldehyd-d4 möglich ($k_{\text{CH}_3\text{CHO}+\text{OH}} / k_{\text{CD}_3\text{CDO}+\text{OH}} = 1,65 \pm 0,08$).^[187] Um den in der Jülich-Vergleichskampagne festgestellten Einfluss von Ozon auf das CRM-

System für die Messungen während CYPHEX aufzuklären, wurden in Abbildung 5-13 (b) die gemessenen Reaktivitäten gegen die Ozon-Mischungsverhältnisse aufgetragen. Interessanterweise zeigen die Reaktivitätsdaten unter Verwendung von Pyrrol bei ansteigenden Ozonwerten einen negativen Trend, die Reaktivitäten unter Verwendung von Acetaldehyd einen leicht positiven. In zukünftigen Messungen wird empfohlen eine mögliche Ozoninterferenz während einer Messkampagne zu quantifizieren (siehe Kapitel 3.7).

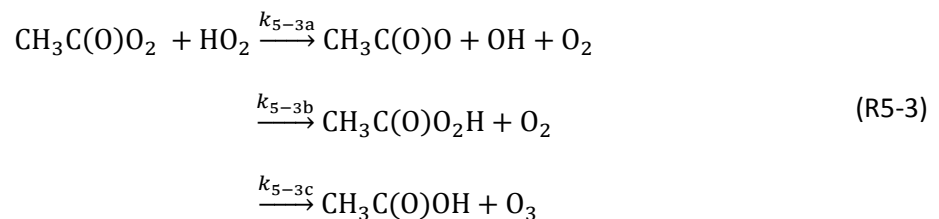
Eine weitere mögliche Interferenz in den CRM-Messungen ist die bislang quantitativ unbekannte Bildung von sekundärem OH aus dem Reaktionsweg des CRM-Reagenz sowohl unter Verwendung von Pyrrol als auch unter Verwendung von Acetaldehyd (siehe Kapitel 1.3). Aus der Reaktion von Acetaldehyd mit OH entsteht hauptsächlich das Alkoxyradikal CH_3CO , zu einem geringeren Anteil das CH_2CHO ($k_{5-1a}/(k_{5-1a}+k_{5-1b}) = 0,95$ und $(k_{5-1a}+k_{5-1b}) = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar, 298 K):^[61]



Das Alkoxyradikal kann nahezu quantitativ vollständig mit O_2 zum Acetylperoxyradikal $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ umgesetzt werden:



Bei der Anwesenheit von NO_x kann $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ mit NO das Alkoxyradikal oder mit NO_2 das Peroxyacetylnitrat (PAN) bilden. Liegen nur geringe NO_x -Konzentrationen vor, kann das Acetylperoxyradikal vor allem mit den im Glasreaktor vorhandenen hohen Konzentrationen an HO_2 umgesetzt werden:^[167]



Bei der Reaktion 5-3 entsteht größtenteils $\text{CH}_3\text{C(O)O}$ und OH ($k_{5-3a}/(k_{5-3a}+k_{5-3b}+k_{5-3c}) = 0,61$). Die Reaktion 5-1 von Acetaldehyd mit OH hat also in den nachfolgenden Reaktionen einen bekannten OH-Recyclingweg, was nicht in der Theorie der CRM berücksichtigt wird. Inwiefern dieser OH-Recyclingweg die Funktionsfähigkeit der CRM unter Verwendung von Acetaldehyd einschränkt, konnte im Rahmen der Promotionsstudie nicht geklärt werden. Die durchgeführten Reaktivitäts-Tests und die Außenluftmessungen in CYPHEX weisen jedoch auf eine vielversprechende, im Vergleich zum CRM-System mit Pyrrol als CRM-Reagenz, leistungsfähigere Methode mit einer höheren Empfindlichkeit und verbesserten Nachweisgrenze bei der Analyse der OH-Reaktivitäten hin. In zukünftigen Entwicklungsarbeiten werden an dieser Stelle weitere Testmessungen zur Beurteilung des Einflusses von

verschiedenen Acetaldehyd/OH-Verhältnissen und Ozonkonzentrationen im Glasreaktor des CRM-Systems auf die Funktionsfähigkeit der Reaktivitätsmessungen empfohlen.

5.2 Anteile einzelner Spurengase an der OH-Reaktivität

Für die Kampagnen HOPE, Beijing und CYPHEX wurden die Anteile einzelner Spurengase an der gesamten durch CRM gemessenen OH-Reaktivität (inverse OH-Lebensdauer) berechnet. Das Ergebnis soll zeigen, durch welche Spurengase die Lebensdauer des wichtigsten Oxidationsmittels der Atmosphäre in unterschiedlich stark anthropogen beeinflussten Gebieten hauptsächlich verkürzt wird. Diese Spurengase geben Aufschluss über das atmosphärische Schicksal von OH und weisen auf wichtige Oxidationswege und mögliche Entstehungen von Produkten wie der des Ozons oder sekundäres organisches Aerosol hin (siehe Kapitel 1.3).

Während einer Kampagne gemessene Mischungsverhältnisse eines jeden Spurengases wurden durch Kenntnis der Ratenkonstanten (k) für die Reaktion mit OH in die entsprechende OH-Reaktivitäten umgerechnet:

$$R(\text{Spurengas}) = [\text{Spurengas}] \cdot k_{\text{Spurengas}+\text{OH}} \quad (\text{G5-1})$$

Bei der Umrechnung wurden die Änderungen der Temperatur und des Druckes der Außenluft berücksichtigt. Alle verwendeten Ratenkonstanten sind in Kapitel 7.2 aufgeführt. Aus den während des CRM-Messzeitraums berechneten OH-Reaktivitäten eines jeden Spurengases wurde der Median gebildet. Der Median hat im Gegensatz zum arithmetischen Mittel den Vorteil unempfindlich gegenüber Extremwerten im Datensatz zu sein. Außerdem haben die Messdaten der einzelnen Spurengase eine andere Zeitauflösung als die der gemessenen OH-Reaktivitäten, sodass die Verwendung der Mediane repräsentativer als die der arithmetischen Mittel ausfällt. Der Median der berechneten OH-Reaktivitäten eines jeden Spurengases wurde zur prozentualen Darstellung durch den Median der gesamten gemessenen OH-Reaktivität geteilt. Die Ergebnisse der drei während der Promotionsstudie durchgeführten Feldmesskampagnen sind in jeweils vier 2D-Kreisdiagrammen in Abbildung 5-14 dargestellt. Für jede Messkampagne ist im ersten der vier Kreisdiagramme (links oben) der Anteil verschiedener Substanzklassen (Summe der Mediane) an der gesamten gemessenen OH-Reaktivität gezeigt. Die anderen drei Kreisdiagramme bilden die Unterklassifizierung der drei Substanzklassen mit den größten Beiträgen. Alle verwendeten Messwerte sind in Kapitel 7.4.2 aufgeführt. Die Gesamtmessunsicherheit eines jeden angegebenen Medians setzt sich hauptsächlich aus der Messunsicherheit bei der Spurengasmessung (1-50 %) und der Messunsicherheit der Ratenkonstante bei der Reaktion des entsprechenden Spurengases mit OH (15-26 %) zusammen.

Die Mediane der gemessenen gesamten OH-Reaktivitäten betragen für die Messkampagne HOPE, Beijing und CYPHEX $3,67 \text{ s}^{-1}$, $20,01 \text{ s}^{-1}$ und $1,79 \text{ s}^{-1}$. Zur Berechnung der fehlenden Reaktivität (siehe Kapitel 1.4) wurde die Differenz aus der gesamten gemessenen OH-Reaktivität und der Summe aller berechneten OH-Reaktivitäten der während einer Messkampagne quantifizierten Spurengase gebildet. Das Ergebnis sind die fehlenden Reaktivitäten $0,83 \text{ s}^{-1}$ (22,6 %), $2,71 \text{ s}^{-1}$ (13,5 %) und $0,44 \text{ s}^{-1}$ (24,3 %) in HOPE, Beijing und CYPHEX. Die Beurteilung der fehlenden Reaktivität, auch im Vergleich zu Literaturwerten, hängt zunächst

5 Troposphärische Oxidationschemie - Feldmesskampagnen

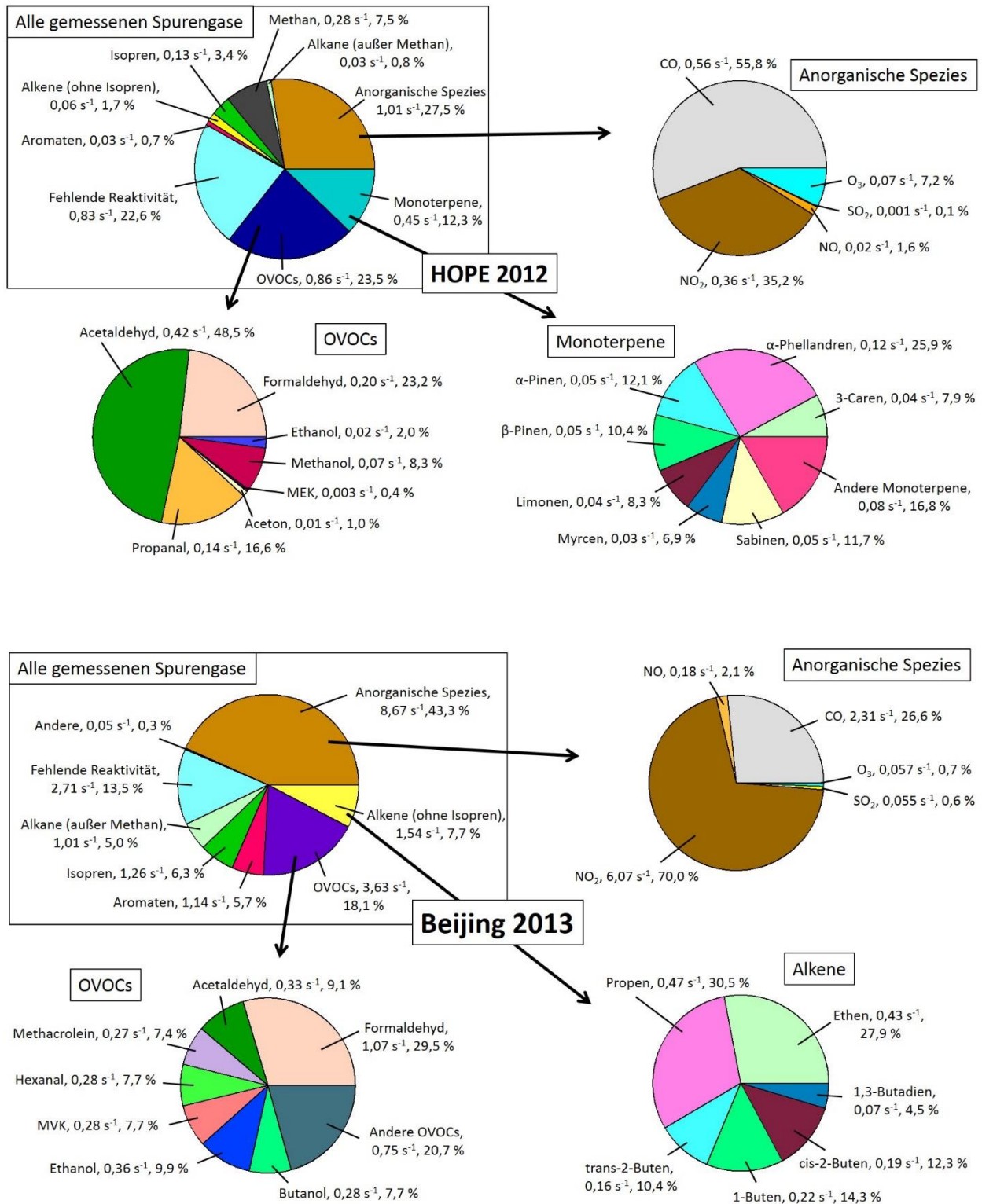


Abbildung 5-14: Anteile einzelner Spurengase an der gesamten OH-Reaktivität für die Messungen in HOPE, Beijing und CYPHEX. Graph für CYPHEX siehe nächste Seite.

5.2 Anteile einzelner Spurengase an der OH-Reaktivität

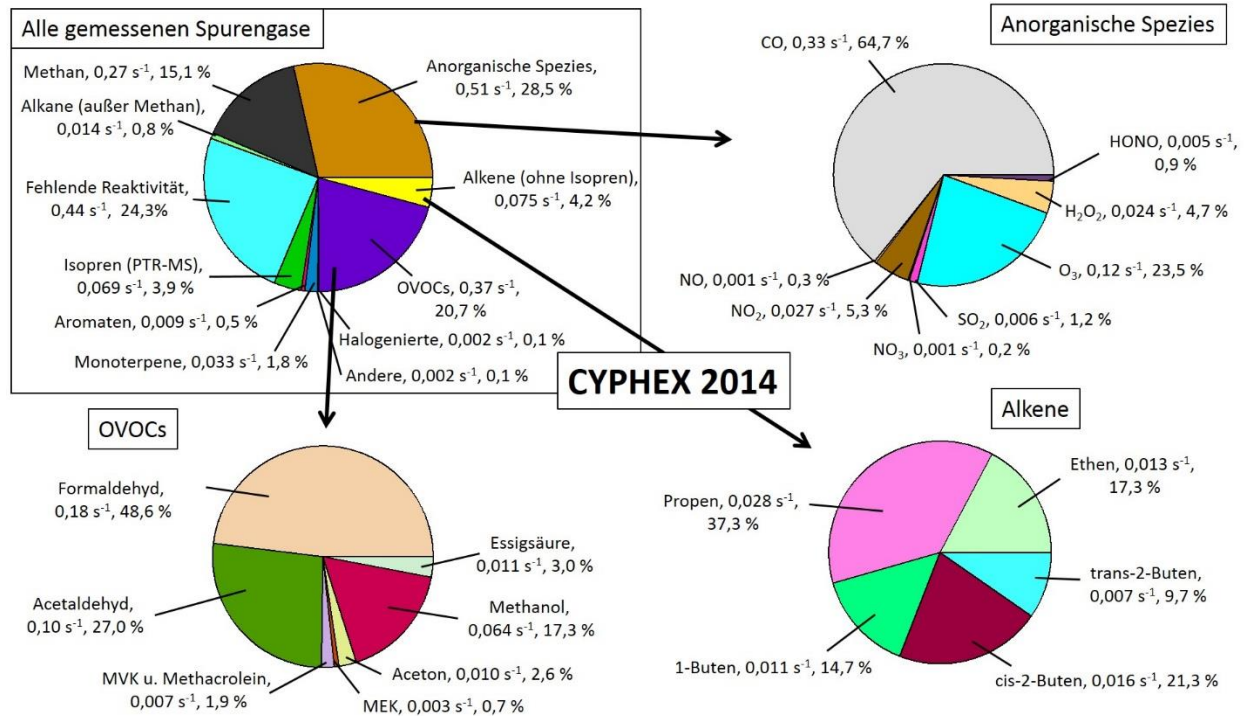


Abbildung 5-14: Anteile einzelner Spurengase an der gesamten OH-Reaktivität für die Messungen in CYPHEX.

stark von der Anzahl an OH-reaktiven Spurengasmessungen ab. Bedeutende Vertreter OH-reaktiver Verbindungen wie CO, NO_x, CH₄, Isopren, Formaldehyd, Acetaldehyd und Propen, die oft den größten Anteil an der gesamten OH-Reaktivität bilden, wurden in den meisten Messkampagnen quantifiziert. Die Messung von weiteren Substanzklassen, beispielsweise der Monoterpene, ist oft unterschiedlich je nach Verfügbarkeit von entsprechenden Messinstrumenten. Dementsprechend soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die fehlende Reaktivität in bestimmtem Maße aufgrund der verfügbaren Messungen verschiedener Substanzklassen variiert. Nichtsdestotrotz können anhand der fehlenden Reaktivität unterschiedliche Tendenzen in Gebieten mit verschiedenen stark beeinflussten biogenen und anthropogenen Emissionen beobachtet werden, die zudem sowohl von der Temperatur, der Verfügbarkeit von Oxidationsmitteln, Tages- und Jahreszeit abhängen (siehe Kapitel 1.4). In Gebieten mit überwiegend biogenen Emissionen treten häufig relativ große fehlende Reaktivitäten auf wie beispielsweise in Hyytiälä/Finnland im Juli/August 2010 (58-89 %) oder im Amazonasgebiet (Trockenzeit: 79 %).^[74, 95] Die prozentualen Werte von HOPE (22,6 %) und CYPHEX (24,3 %) liegen im Vergleich dazu deutlich darunter, was bedeutet, dass der größte Anteil an Substanzen, die OH abbauen, bekannt und quantifiziert wurde. In urbanen Regionen wurde bislang tendenziell ein größerer Anteil von einzelnen OH-reaktiven Spurengasen an der gesamten OH-Reaktivität quantifiziert mit dem Ergebnis von kleineren fehlenden Reaktivitäten. Dies bestätigt sich auch in der Beijing-Messkampagne mit einer relativ kleinen fehlenden Reaktivität von 13,5 %. Die fehlende Reaktivität kann entweder durch nicht-identifizierte primär emittierte VOCs oder nicht-identifizierte Oxidationsprodukte von primär emittierten VOCs erklärt werden.^[102] Beide Substanzklassen können kurzlebige hoch-reaktive, schwer messbare VOCs oder VOCs mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen sein, die üblicherweise nicht auf Messkampagnen gemessen werden.^[16, 76]

Von den gemessenen Spurengasen bzw. Substanzklassen von Spurengasen liefern in HOPE, Beijing und CYPHEX die anorganischen Spezies mit $1,01 \text{ s}^{-1}$ (27,5 %), $8,67 \text{ s}^{-1}$ (43,3 %) und $0,51 \text{ s}^{-1}$ (28,5 %) den größten Beitrag zur gesamten OH-Reaktivität. Für urbane Regionen wie Beijing ist dieses Resultat durch die meist starken Emissionen von NO_2 und CO durchaus zu erwarten. Für Regionen mit überwiegend biogenen Emissionen ist der Anteil an VOCs meist größer als der der anorganischen Spezies. Beispiele sind die Messungen in einem Nadelwald-Gebiet in Hyttiälä/Finnland im August 2008 oder im Amazonasgebiet im Jahr 2012/2013.^[73, 95] In der Trockenzeit im Amazonasgebiet betrug der Mittelwert von Isopren $8,7 \text{ s}^{-1}$ und von NO_2 $0,081 \text{ s}^{-1}$. In HOPE, Beijing und CYPHEX dagegen deuten die vergleichsweise kleinen Werte für Isopren von $0,13 \text{ s}^{-1}$ (3,4 %), $1,26 \text{ s}^{-1}$ (6,3 %) und $0,069 \text{ s}^{-1}$ (3,9 %) auf relativ geringe biogene Emissionen hin. Interessanterweise zeigen die einzelnen anorganischen Spezies in den drei Messkampagnen unterschiedlich große Anteile. So ist unter den anorganischen Spezies in Beijing der Anteil von NO_2 durch die lokale Nutzung von fossilen Brennstoffen mit relativ hohem Wert von $6,07 \text{ s}^{-1}$ (70,0 %) am größten. Die Werte für HOPE und CYPHEX liegen mit $0,36 \text{ s}^{-1}$ (35,2 %) und $0,027 \text{ s}^{-1}$ (5,3 %) deutlich darunter. In HOPE und CYPHEX haben die im Vergleich zu NO_2 langlebigeren Moleküle CO und CH_4 deutlich größere Beiträge.* CYPHEX zeigt, dass auf Zypern durch die große Entfernung der NO_2 -Quellen nur ein kleiner Teil von OH durch NO_2 abgebaut werden kann, dagegen spielt das durch NO_2 -Photolyse gebildete Ozon eine größere Rolle.^{†[3]} In Hinblick auf die Ozonbildung entspricht die Situation auf Zypern der eines NO_x -limitierten Bereiches (niedriges NO_x/VOC -Verhältnis, siehe Kapitel 1.3). Hauptsächlich VOCs reagieren mit OH und die entstehenden Peroxyradikale (RO_2 oder HO_2) wandeln das verfügbare NO in NO_2 um. Das NO_2 kann bei Anwesenheit von Sonnenlicht photolysieren und in der nachfolgenden Reaktion mit Sauerstoff Ozon bilden. Aufgrund des ‚Überschusses‘ an Peroxyradikalen und des ‚Mangels‘ an NO führt ausschließlich eine Erniedrigung der NO_x -Emissionen zu einer Abnahme der Ozonkonzentration, eine Erhöhung der VOC-Emissionen ändert allerdings nicht die Ozonkonzentration. Im Gegensatz dazu liegt in Beijing die Situation eines VOC-limitierten Bereiches (hohes NO_x/VOC -Verhältnis) vor. Hier reagiert ein großer Anteil an OH mit NO_2 unter Bildung von HNO_3 . Der verbleibende Anteil an OH kann mit VOCs eine Reaktion eingehen. Werden die NO_x -Emissionen verringert, steht mehr OH für die Reaktion mit VOCs unter Bildung von Peroxyradikalen zur Verfügung, weshalb die Ozonkonzentration steigt. Nur die Abnahme der VOC-Emissionen führt zu einer Abnahme der Ozonkonzentration.

Die Mediane der aromatischen Verbindungen in HOPE und CYPHEX von $0,03 \text{ s}^{-1}$ (0,7 %) und $0,009 \text{ s}^{-1}$ (0,5 %) zeigen relativ kleine Beiträge beim Abbau von OH in Gebieten ohne starke anthropogene Emissionen. Durch die hohen Emissionsraten von unter anderem Toluol, dessen Quellen hauptsächlich industriell sind, spielen die aromatischen Verbindungen in Beijing eine deutlich größere Rolle. Die prozentualen Beiträge der oxidierten VOCs sind in HOPE, Beijing und CYPHEX relativ ähnlich und haben Werte von $0,86 \text{ s}^{-1}$ (23,5 %), $3,63 \text{ s}^{-1}$ (18,1 %) und $0,37 \text{ s}^{-1}$ (20,7 %). Unter den OVOCs sind insbesondere Acetaldehyd und Formaldehyd von Bedeutung. Acetaldehyd entsteht durch die Oxidation von Alkanen (+

* Während der Messkampagne in Beijing wurden keine Messungen von Methan durchgeführt. Allerdings ist aufgrund der Langlebigkeit von Methan eine entsprechende OH-Reaktivität von $0,3 \text{ s}^{-1}$ zu erwarten.

† Hauptquellen von NO_x in der Troposphäre (Tg pro Jahr): Nutzung fossiler Brennstoffe (+ 21), Biomasseverbrennung (+ 8), Emission von Böden (+ 7), Blitzschläge (+ 5).

65 Tg pro Jahr), Alkenen (+ 30), Ethanol (+ 25), Vegetation (+ 35) oder durch maritime Emissionen (+ 23). Formaldehyd wird hauptsächlich durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen gebildet.

5.3 Tagesgänge von OH-Reaktivität, Stickoxiden und Ozon

Aus den während der HOPE-, Beijing- und CYPHEX-Kampagne gemessenen gesamten OH-Reaktivitätsdaten wurden Tagesgänge erstellt. Weiterhin erfolgte eine Berechnung der größten Beiträge der OH-Reaktivitäten von einzelnen Spurengasen zur gemessenen gesamten OH-Reaktivität im Tagesgang. Die Tagesgänge aus den drei durchgeführten Feldmessungen werden nachfolgend miteinander und mit literaturbekannten Beispielen verglichen. Sie zeigen unter anderem die repräsentative Lebensdauer von OH (inverse OH-Reaktivität) während eines Tages, welche Spurengase einen wichtigen Einfluss auf die OH-Reaktivität haben und zu welchen Zeiten die fehlende Reaktivität eine signifikante Rolle spielt. Des Weiteren werden die Unterschiede in der Oxidationschemie zwischen den drei durchgeführten Feldmessungen anhand der Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und O₃ gezeigt.

Auf der linken Seite in Abbildung 5-15 sind die Mediane der gemessenen gesamten OH-Reaktivitäten und die Mediane der aus den Spurengasmessungen berechneten OH-Reaktivitäten im Tagesgang dargestellt. Auf der rechten Seite sind zur Darstellung der Variabilität der gemessenen OH-Reaktivitäten im Tagesgang zum einen für HOPE und CYPHEX je ein Box-Whisker-Plot gezeigt.* Zum anderen sind für Beijing die Tagesgänge eines jeden Tages mit farblicher Markierung der Größe der gemessenen OH-Reaktivität abgebildet. Die in HOPE und CYPHEX berechneten Tagesgänge zeigen die seit der ersten OH-Reaktivitätsmessung im Jahr 1999 mit Abstand kleinsten gemessenen Werte (siehe Kapitel 1.4). Während in HOPE der Bereich, in dem die mittleren 50 % der Daten liegen, von etwa 1 bis 5 s⁻¹ reicht, sind es in CYPHEX lediglich von 0,5 bis 3 s⁻¹. Die Variabilität der gemessenen OH-Reaktivitäten in HOPE und CYPHEX sind im Vergleich zu Beijing klein. Die höhere Variabilität in Beijing wird verursacht durch in urbanen Regionen vorkommende Perioden besonders hoher Schadstoffemissionen. Im Vergleich der drei Tagesgänge von HOPE, Beijing und CYPHEX fällt weiterhin auf, dass die Struktur einschließlich der Minima und Maxima der Mediane sich unterscheidet. In Beijing liegt das Maximum (24 s⁻¹) zwischen 6 und 9 Uhr Ortszeit. In dieser Zeit ist in Beijing die morgendliche Hauptverkehrszeit. Außerdem sind die Kochaktivitäten der Frühstückstände am Straßenrand besonders aktiv und sorgen für eine erhöhte Konzentration an OH-reaktiven Spezies. Die erhöhten NO-Werte kommen vor allem durch die Emissionen im Straßenverkehr zustande. Am Abend jedoch kann durch die erhöhten Ozonkonzentrationen kein signifikanter NO-Beitrag zur OH-Reaktivität festgestellt werden (siehe im Tagesgang von NO_x und O₃, nächster Abschnitt). Von 8 Uhr morgens bis 20 Uhr abends ist es für Lastkraftwagen verboten innerhalb des 5. Rings von Beijing zu fahren. Dies führt auch zu einer etwas geringeren Schadstoffemission und zu etwas kleineren OH-Reaktivitätswerten in dieser Zeit mit einem Minimum (13 s⁻¹) um etwa 15 Uhr. Die Kernzeiten des abendlichen Hauptverkehrs sind nicht wie am Morgen auf eine bestimmte Zeitperiode

* Box-Whisker-Plot: Tagesgang-Darstellung der Mediane (Punkte), der arithmetischen Mittel (Kreuze), des Bereichs in dem die mittleren 50 % der Daten liegen (farblich gefüllter Bereich) und des Bereichs in dem 95 % der Daten liegen (Striche).

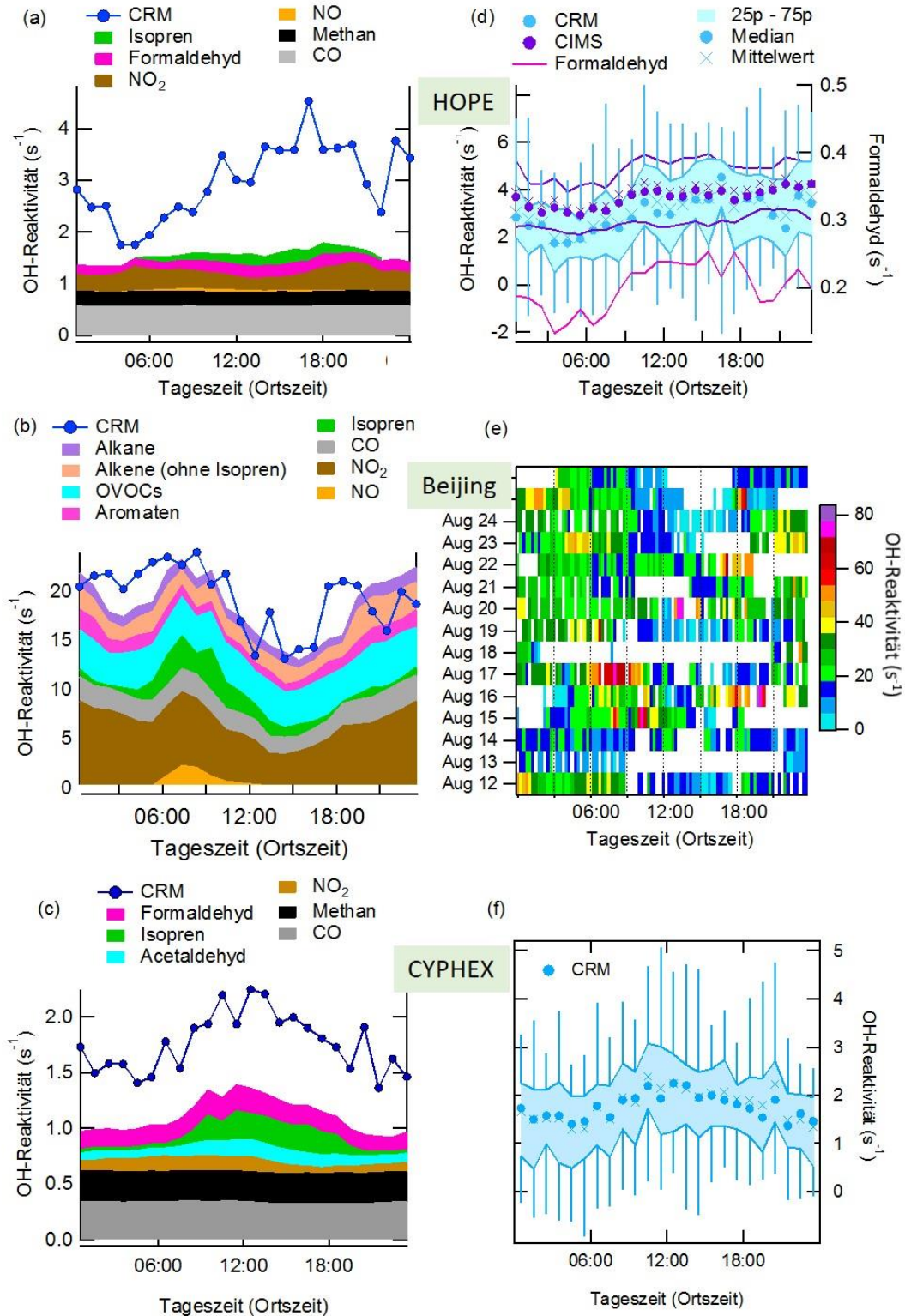


Abbildung 5-15: Tagesgänge der gemessenen OH-Reaktivitäten in HOPE, Beijing und CYPHEX. Auf der linken Seite sind neben den OH-Reaktivitäten (Mediane) aus den CRM-Messungen die Beiträge von einzelnen Spurengasen dargestellt. Auf der rechten Seite sind für HOPE und CYPHEX die Box-Whisker-Plots und für Beijing die Tagesgänge für alle Messtage gezeigt.

begrenzt. Jedoch findet ein erhöhter Verkehr ab 17 Uhr bis 20/21 Uhr statt. Zu dieser Zeit beginnen auch die erhöhten VOC-Emissionen der Kochstände neben den Straßen. In der Nacht bleiben die OH-Reaktivitäten auf einem relativ hohen Niveau, was durch ein Sinken der atmosphärischen Grenzschicht erklärt werden kann. Dadurch mischen sich die Spurengase in einem kleineren Volumen. Trotz geringerer Emissionsraten von Spurengasen in der Nacht kann deshalb die Spurengaskonzentration auf einem höheren Niveau bleiben. In der späten Nacht bis zum frühen Morgen zeigt sich in Beijing ein signifikanter Wert der fehlenden Reaktivität, insbesondere an einzelnen Tagen. Zu dieser Zeit ist eine relativ geringe photolytische Aktivität und Konzentration an Oxidationsmitteln vorhanden. Die Ursache der fehlenden Reaktivität könnten daher beispielsweise nicht gemessene primär emittierte verzweigte Alkene und SVOCs sein (Straßenverkehr).^[105, 188] Insgesamt betrachtet können die täglichen Aktivitäten in Beijing die Trends im Tagesgang der gemessenen OH-Reaktivitäten sehr gut erklären. In den literaturbekannten Tagesgängen der OH-Reaktivität für Großstadregionen wie beispielsweise von New York City/USA (2001), Mexiko Stadt/Mexiko (2003), Pearl River Delta/China (2006), Houston/USA (2006), Yufa/China (2006), Paris/Frankreich (2010) ist wie in Beijing (2013) ein Peak am Morgen zwischen 6 und 9 Uhr zu erkennen, der in den meisten Fällen auch das Maximum bildet.^[42, 43, 46, 69, 70, 92] Nach einem Minimum am Mittag/Nachmittag zeigt sich ebenfalls am frühen bis späten Abend ein Anstieg in der OH-Reaktivität. Das Profil von New York City (2001) hat eine vergleichbare Struktur mit dem Profil von Beijing (2013) und liegt quantitativ im gleichen Bereich. Im Gegensatz zu urbanen Regionen sind für stark atmosphärisch biogen beeinflusste Regionen kleinere Werte am Morgen und ein Maximum im Tagesgang der OH-Reaktivität um die Mittags- bis Nachmittagszeit bei hohen, temperatur- und strahlungsangetriebenen Emissionen von Pflanzen zu erwarten. Beispiele hierfür sind die Messungen im Danum Valley/Malaysia (2008), Great Lakes Region/Michigan/USA (2009) und im Amazonasgebiet (2012/2013).^[31, 90, 95] Die Struktur der für HOPE und CYPHEX berechneten Tagesgänge tendieren eher zu der Struktur einer biogen beeinflussten Region, allerdings mit keinem stark ausgeprägten Maximum. Am frühen Morgen sind die OH-Reaktivitäten etwas niedriger als am frühen Mittag bis zum Abend. Für HOPE wurde zusätzlich das Profil der OH-Reaktivität von Formaldehyd eingezeichnet, dessen Struktur der Struktur durch das CRM-System gemessenen OH-Reaktivität sehr ähnlich ist. Das durch die CIMS-Messdaten berechnete Profil zeigt eine etwas flachere Struktur mit minimal höheren OH-Reaktivitäten, aber insgesamt gute Übereinstimmung mit den Werten bestimmt durch das CRM-System.

In den drei Feldmesskampagnen zeigen sich signifikante Anteile von NO_x an der gemessenen OH-Reaktivität bzw. inversen OH-Lebensdauer. Die Tagesgänge der NO_x -Mischungsverhältnisse sind eng mit dem Tagesgang von Ozon verknüpft, das neben dem in globaler Hinsicht wichtigsten Oxidationsmittel OH signifikante Beiträge in der Oxidationschemie leistet. Abschließend in diesem Kapitel werden die extremen Unterschiede der Tagesgänge von NO , NO_2 und O_3 während den Messungen in HOPE, Beijing und CYPHEX diskutiert. Die Stickstoffoxide NO_x entstehen hauptsächlich durch die Nutzung fossiler Brennstoffe, daneben auch aus der Biomasseverbrennung, Emission von Böden und Blitzschlägen. NO kann durch Reaktion mit O_3 in NO_2 umgewandelt werden, NO_2 wird am Tag vor allem durch OH abgebaut (siehe Kapitel 1.3). Bodennahes Ozon wird überwiegend aus der Photolyse von NO_2 durch Sonnenstrahlung am Tag gebildet (+ 4000 Tg pro Jahr), ein kleiner Teil kann auch durch Zufluss des stratosphärischen Ozons zum Boden gelangen (+ 600 Tg pro Jahr). Es wird vor allem durch die Photolyse (- 3 700 Tg pro Jahr) und durch die trockene Deposition (- 800 Tg pro Jahr) abgebaut. Die Konzentrationen

von bodennahem Ozon hängen demnach von der Anwesenheit von Sonnenstrahlung und von der NO_2 -Konzentration ab, die wiederum von der Anwesenheit verschiedener VOCs anthropogenen oder biogenen Ursprungs beeinflusst wird. Für eine nähere Erläuterung der wichtigsten chemischen Reaktionswege von NO_x und O_3 wird auf das Kapitel 1.3 verwiesen.

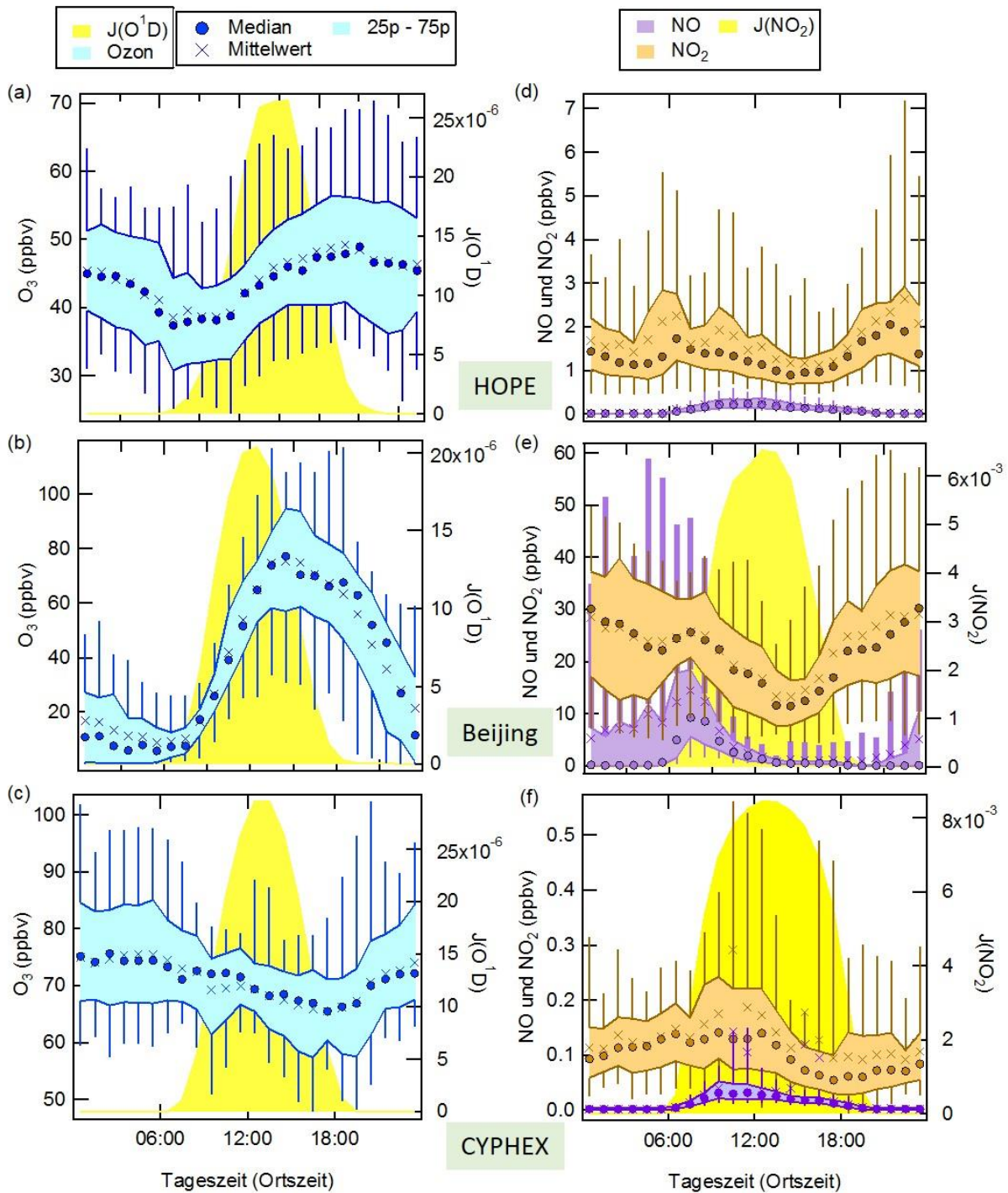


Abbildung 5-16: Tagesgänge von O_3 und NO_x der Feldmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX.

Die Tagesgänge des Ozon-Mischungsverhältnisses und der Photolysefrequenz $J_{O(^1D)}$ für die Messungen in HOPE, Beijing und CYPHEX sind in Abbildung 5-16 auf der linken Seite dargestellt, die der NO-, NO₂-Mischungsverhältnisse und der Photolysefrequenz J_{NO_2} auf der rechten Seite. In Beijing zeigt sich eine stark ausgeprägte Struktur im Tagesgang der Ozon-Mischungsverhältnisse mit einem Minimum von 6 ppbv um 5:30 und Maximum von 78 ppbv um 14:30 (Mediane). Die Ursache des morgendlichen Anstiegs der O₃-Mischungsverhältnisse liegt an den hohen Produktionsraten an NO₂. Dieses kann bei Anwesenheit von Sonnenstrahlung das O₃ bilden, weshalb die NO₂-Konzentration tagsüber sinkt. Das gebildete O₃ wiederum kann NO zu NO₂ oxidieren. Im Gegensatz dazu stand zur Ozonbildung in HOPE und CYPHEX deutlich weniger NO₂ zur Verfügung. In HOPE ist zwar der gleiche Trend in den Tagesgängen von O₃, NO und NO₂ wie in den Tagesgängen aus Beijing zu beobachten, allerdings bei weitem nicht so ausgeprägt. Das Minimum für Ozon in HOPE liegt bei 37 ppbv um 6:30, das Maximum bei 49 ppbv um 19:30. In CYPHEX zeigt sich eine andere Struktur im Tagesgang von Ozon. Die NO_x-Mischungsverhältnisse sind vergleichsweise niedrig. Es sind nahezu keine Veränderungen im O₃-Mischungsverhältnis zu erkennen (leichter Abfall durch die Reaktion HO₂ + O₃), was typisch für eine gealterte marine Grenzschicht ist.^[82, 189] Der Vergleich zwischen den Tagesgängen in HOPE, Beijing und CYPHEX zeigt, wie stark die troposphärische Oxidationschemie von der Anwesenheit von NO_x und OH-reaktiven VOCs in den unterschiedlich anthropogen beeinflussten Gebieten abhängt.

5.4 OH-Gleichgewicht: Produktion- und Verlustraten

Während HOPE und CYPHEX wurden simultan zu den OH-Reaktivitätsmessungen die Konzentrationen von OH in der Atmosphäre bestimmt. Aufgrund der relativ kurzen Lebensdauer von OH (im Mittel 0,32 s in HOPE und 0,56 s in CYPHEX) kann angenommen werden, dass die Produktionsrate (P_r) und die Verlustrate (V_r) von OH in weniger als einer Sekunde im Gleichgewicht stehen (siehe Kapitel 1.4). Wie groß die Verlustrate bzw. Produktionsrate von OH $V_r(OH)$ bzw. $P_r(OH)$ in der Atmosphäre ist, lässt sich daher durch Kenntnis der OH-Gleichgewichtskonzentrationen berechnen:

$$P_r(OH) = V_r(OH) = R(OH) \cdot [OH] \quad (G5-2)$$

OH wird bei der Reaktion von HO₂ mit NO, HO₂ mit O₃ und O₃ mit Alkenen oder aus der Photolyse von H₂O₂, Photolyse von HONO und Photolyse von O₃ mit anschließender Reaktion des entstehenden O(¹D) mit H₂O gebildet (siehe Kapitel 1.3, Abbildung 1-2). Werden die einzelnen Konzentrationen der atmosphärischen OH-Quellen und die Photolysefrequenzen J gemessen, kann die OH-Produktionsrate neben Gleichung 5-2 auch auf einem zweiten Weg berechnet werden:

$$P_r(OH)_{\text{Quellen}} = [HO_2] \cdot [NO] \cdot k_{HO_2+NO} + [HO_2] \cdot [O_3] \cdot k_{HO_2+O_3} + 2 \cdot \beta \cdot J_{O(^1D)} \cdot [O_3] + 2 \cdot J_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2] + J_{HONO} \cdot [HONO] \quad (G5-3)$$

β berücksichtigt, dass nur ein bestimmter Anteil ($\approx 10\%$) des aus der Photolyse von O₃ gebildeten O(¹D) mit H₂O zum OH reagiert. Der restliche Anteil des O(¹D) kann sich durch Kollision mit einem Stoßpartner M (M = N₂, O₂) in den Grundzustand O(³P) energetisch abregen und anschließend durch Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül wiederum Ozon bilden (Null-Zyklus; siehe Kapitel 1.3). β wird berechnet durch:

$$\beta = \frac{k_{O(^1D)+H_2O} \cdot [H_2O]}{k_{O(^1D)+H_2O} \cdot [H_2O] + k_{O(^1D)+O_2} \cdot [O_2] + k_{O(^1D)+N_2} \cdot [N_2]} \quad (G5-4)$$

Die aus den Messungen der OH-Quellen bestimmte OH-Produktionsrate $P_r(OH)_{\text{Quellen}}$ kann mit der aus der Multiplikation der gemessenen OH-Reaktivität mit der gemessenen OH-Konzentration (Gleichung 5-2) bestimmten Verlustrate $V_r(OH)$ verglichen werden. Auf diese Weise lässt sich das Verständnis der atmosphärischen OH-Chemie prüfen.

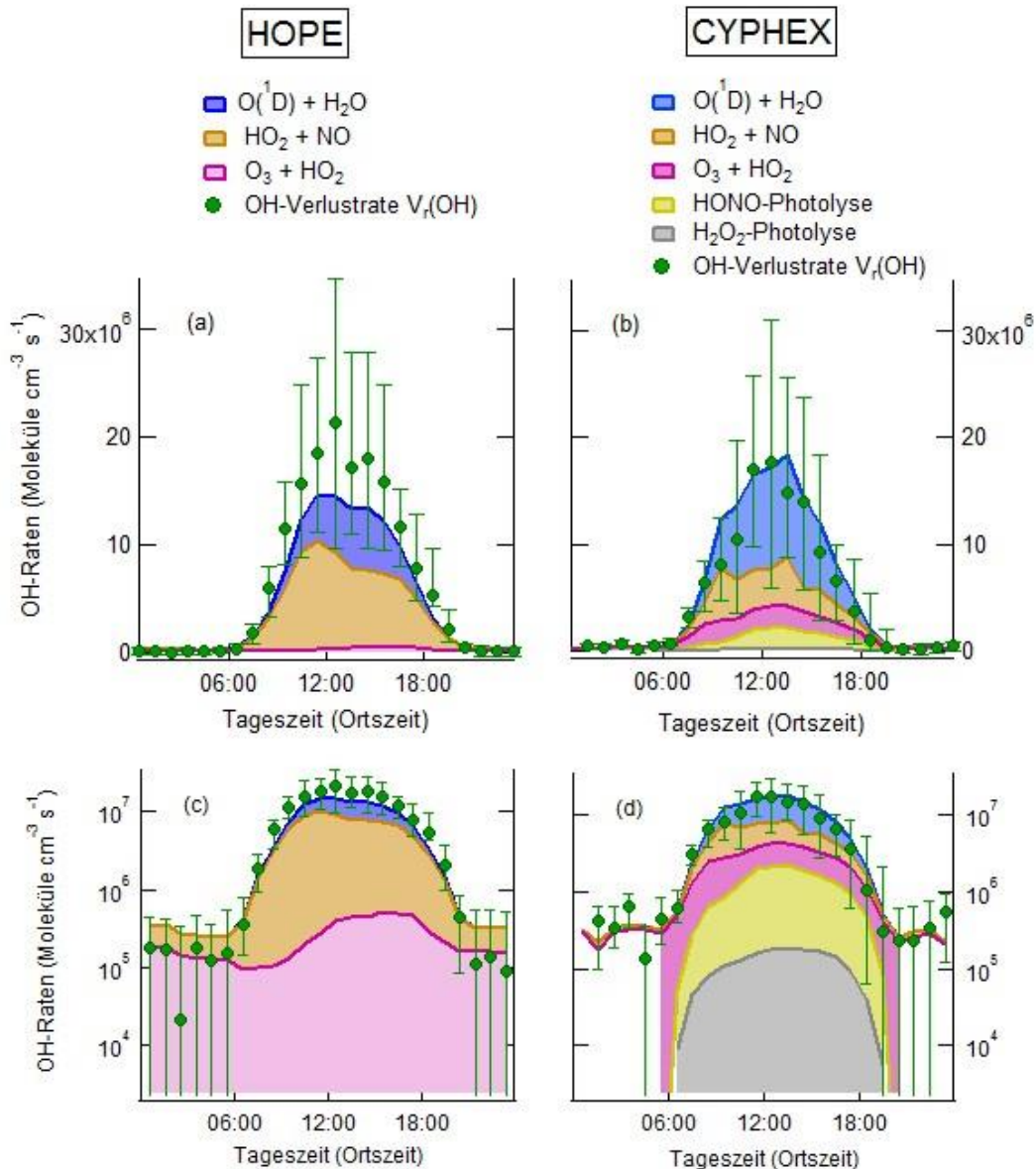


Abbildung 5-17: Einzelne OH-Produktionsraten und gesamte OH-Verlustrate während HOPE und CYPHEX. Die Balken an den Daten der OH-Verlustraten entsprechen dem unteren und oberen Quartil eines Box-Whisker-Plots. Da während HOPE ausschließlich am 14.7. und vom 17.7. bis 19.8.2012 HO₂-Daten vorliegen, wurde zur Berechnung der OH-Verlustraten die CIMS-Daten anstelle der CRM-Daten (bis 17.7.) herangezogen und der Analysezeitraum vom 14.7. bis zum 19.8.2012 gewählt.

Ausschließlich in HOPE und CYPHEX wurden sowohl OH-Konzentrationen als auch Konzentrationen von OH-Quellen bestimmt. Aus den berechneten Verlustraten $V_r(\text{OH})$ und den einzelnen Produktionsraten $P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$ wurden die Tagesgänge (Mediane) für HOPE (siehe Abbildung 5-17, linke Seite) und CYPHEX (siehe Abbildung 5-17, rechte Seite) gebildet. In der Abbildung 5-17 (a) und (b) sind die Daten an einer linearen y-Achse, in (c) und (d) an einer logarithmischen y-Achse skaliert. Für CYPHEX konnten im Vergleich zu HOPE zusätzlich zu den OH-Quellen aus den Reaktionen $\text{HO}_2 + \text{NO}$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HO}_2 + \text{O}_3$, die Photolyse von HONO und H_2O_2 berechnet werden. Die Analyse des Gleichgewichts zwischen OH-Verlust und OH-Produktion liefert insgesamt ein gutes Verständnis der Chemie von OH während HOPE und CYPHEX. In HOPE ist die Summe der einzelnen OH-Produktionsraten ($P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$) etwas kleiner als die gesamte OH-Verlustrate ($V_r(\text{OH})$). Die mittlere Differenz zwischen $P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$ und $V_r(\text{OH})$ beträgt am Tag (08:00 bis 18:00) 25 %. Während HOPE wurden allerdings nicht alle OH-Quellen quantifiziert. Beispielsweise kann die Photolyse von HONO am Tag unter Umständen signifikante Beiträge zur OH-Produktion leisten.^[47, 77] Des Weiteren kann aus der Ozonolyse von Alkenen (hier: BVOCs) insbesondere um die Mittagszeit, aus der Photolyse von H_2O_2 oder aus unbekanntem Prozessen die HO_2 in OH umwandeln weiteres OH gebildet werden.^[31] Die Anteile der einzelnen OH-Quellen an der gesamten OH-Produktionsrate unterscheiden sich in HOPE und CYPHEX deutlich. Während in HOPE 66 % von $P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$ am Tag (08:00 bis 18:00) durch die Reaktion von $\text{HO}_2 + \text{NO}$ gebildet wird sind es in CYPHEX nur 28 % (ohne Photolyse von HONO und H_2O_2). Die Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit H_2O trägt in HOPE zu 31 % und in CYPHEX zu 47 % zu $P_r(\text{OH})_{\text{Quellen}}$ bei. Die Gegenüberstellung der einzelnen OH-Produktionsraten in HOPE und CYPHEX zeigt, wie bereits in den vorangegangenen Kapitel diskutiert, die Bedeutung der Verfügbarkeit von NO_x in der OH-Chemie. Während in CYPHEX nahezu kein NO vorhanden ist und HO_2 nicht direkt in OH umgewandelt werden kann, liegen in HOPE ausreichende NO-Konzentrationen zur direkten Bildung von OH vor.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Laufe der letzten Jahrhunderte haben sich durch anthropogene Aktivitäten die Anzahl und Konzentrationen der Spurenbestandteile in der Atmosphäre der Erde signifikant geändert. Diese Änderungen haben unmittelbare Auswirkungen auf das Klima, das Wetter und die Qualität der Atemluft für die derzeit 7,4 Milliarden (Stand Juli 2016) auf der Erde lebenden Menschen.^[190] Um diese Auswirkungen verstehen zu können, ist die Kenntnis der chemischen und physikalischen Mechanismen in der Atmosphäre von grundsätzlicher Bedeutung. Gemäß diesen Mechanismen können biogen oder anthropogen emittierte Spurengase hauptsächlich in der Troposphäre umgewandelt und abgebaut werden. Der Abbau eines großen Teils der Spurengase wird durch reaktive Radikale initiiert, von denen das Hydroxylradikal (OH) der in globaler Hinsicht bedeutendste Vertreter ist. Als sogenannte ‚gesamte OH-Reaktivität‘ (kurz: OH-Reaktivität) bezeichnet man die Reaktionsfrequenz von atmosphärischen Gasen mit OH.^[64] Über die Messung der OH-Reaktivität lassen sich Rückschlüsse auf das Vermögen aller OH-reaktiven Spurengase ziehen, in der Luft OH abzubauen und damit ein besseres Verständnis der Bildung von Ozon, Smog oder sekundärem organischen Aerosol zu gewinnen. In bestimmten Regionen, beispielsweise in der marinen Grenzschicht, urbanen Küstenregionen oder Salzseen können darüber hinaus signifikante Konzentrationen an Chlornradikalen (Cl) vorliegen, die die Oxidationschemie von OH beeinflussen. Zur weiteren Untersuchung der Einflusswirkung von Cl muss die Cl-Reaktivität gemessen werden. Hierfür existierte jedoch bislang keine Messmethode. Der Fokus dieser Dissertation liegt in der Entwicklung und Charakterisierung eines Messinstrumentes zur Messung der OH-Reaktivität, im Aufbau eines neuen Instrumentes zur Messung der Cl-Reaktivität sowie in atmosphärischen Messungen zur Bestimmung der OH-Reaktivitäten in drei unterschiedlich stark anthropogen beeinflussten Gebieten.

Die Comparative Reactivity Method (CRM) ist eine vergleichsweise neue instrumentelle Methode zur Messung der OH-Reaktivität, die erstmals im Jahr 2008 von Sinha et al. veröffentlicht wurde.^[83] Die CRM basiert darauf, dass eine in den Glasreaktor des CRM-Systems gegebene OH-reaktive Substanz X (CRM-Reagenz) mit allen atmosphärischen gasförmigen Substanzen um die Reaktion mit künstlich generiertem OH konkurriert. Während der Promotionsstudie wurde ein CRM-System aufgebaut, einzelne Bestandteile modifiziert und deren Betriebsablauf automatisiert. Für die anschließende Messung wurde eine entsprechende Datenauswertung einschließlich der Analyse von Messunsicherheiten ausgearbeitet. Die Funktionsfähigkeit des CRM-Systems bei der OH-Reaktivitätsmessung wurde zum einen in Testmessungen überprüft. Zum anderen fand in einer Simulationskammer (SAPHIR) am Forschungszentrum Jülich 2015 ein Vergleich zwischen OH-Reaktivitätsmessungen verschiedener CRM- und LIF (Laser Induced Fluorescence)-Instrumente statt. Die in Jülich bestimmten OH-Reaktivitäten des modifizierten CRM-Systems zeigen unter verschiedenen simulierten atmosphärischen Bedingungen (anthropogene und biogene Emissionen) eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten mit Ausnahme der Messung während der Ozonolyse von Alkenen. Im nachfolgenden Absatz werden die wichtigsten neuen Erkenntnisse der während der Promotionsstudie untersuchten Einflüsse auf die CRM-Messungen zusammengefasst.

Die Analyse der Vergleichsmessungen von Jülich ergab eine Ozoninterferenz für die CRM-Messungen, die quantifiziert und in den Messdaten korrigiert wurde. Des Weiteren wurde die Reaktivitäts-Korrektur der in der CRM nicht-erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung für die Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems untersucht. Die Ergebnisse einer Modellkorrektur wurden denen einer empirischen Korrektur gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt eine Unterschätzung der OH-Reaktivität unter Verwendung der Modellkorrektur. Die Größe der Unterschätzung hängt stark von dem verwendeten Pyrrol/OH-Verhältnis ab und kann unter Umständen die bislang veröffentlichten OH-Reaktivitätsmessungen mittels CRM betreffen. Zur Bestimmung der empirischen Korrekturfaktoren wurden unterschiedliche bekannte Konzentrationen verschiedener Testgase in den Glasreaktor gegeben und die zu erwartenden OH-Reaktivitäten mit den Werten, die durch die CRM-Gleichung bestimmt wurden verglichen. Die Ergebnisse zeigen erstens eine Abhängigkeit der empirischen Korrekturfaktoren von den verwendeten Testgasen bzw. ihrer Ratenkonstanten bei der Reaktion mit OH und zweitens von dem verwendeten Pyrrol/OH-Verhältnis im Glasreaktor des CRM-Systems. Diese Abhängigkeiten des Korrekturfaktors deuten auf eine komplexe Oxidationschemie im Glasreaktor hin, insbesondere auf unterschiedliche Reaktionswege bei der Oxidation des CRM-Reagenz (oder des Testgases) entstehenden Alkylperoxyradikalen, Radikal-Radikal-Reaktionen und Bildung von sekundärem OH. Durch die weiteren, im Rahmen der Promotionsstudie durchgeführten CRM-Messungen, mit CRM-Reagenzien, die alternativ zu Pyrrol verwendet werden können, konnte die Aussage von Michoud et al. (2015) über die grundlegende Bedeutung der Reaktion von OH mit HO₂ in der Reaktionskinetik im Glasreaktor des CRM-Systems gestützt werden.^[102] Darüber hinaus zeigten die in der Simulationskammer am Forschungszentrum Jülich gemessenen OH-Reaktivitäten von drei CRM-Instrumenten eine deutliche Unterschätzung der erwarteten Werte bei der Ozonolyse von Alkenen. Bei den durch die LIF-Instrumente bestimmten OH-Reaktivitäten ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen mit den erwarteten Werten. Eine mögliche Erklärung für die Unterschätzung der durch die CRM-Instrumente gemessenen Reaktivitäten sind Verlustprozesse, die durch das Einlasssystem oder durch die Lampenstrahlung im Glasreaktor bedingt sein können. Insgesamt zeigen die OH-Reaktivitätsmessungen aller CRM-Systeme in Jülich jeweils eine etwas niedrigere Genauigkeit und eine kleinere Präzision mit höherer Nachweisgrenze als die Messungen der LIF-Instrumente. Zur Verbesserung der Präzision und der Nachweisgrenze wurde während der Promotionsstudie der Einsatz eines alternativen CRM-Reagenz (Acetaldehyd) überprüft, welches im Vergleich zu Pyrrol eine niedrigere Ratenkonstante bei der Reaktion mit OH aufweist. Bei vergleichbaren instrumentellen Bedingungen konnte dadurch sowohl die Nachweisgrenze von einem Bereich zwischen 2 s⁻¹ und 3 s⁻¹ (Pyrrol) auf 0,3 und 0,7 s⁻¹ (Acetaldehyd) als auch die Präzision von 25 % (bei 4 s⁻¹) auf 6 % (bei ≥ 4 s⁻¹) reduziert werden.

Das grundlegende Prinzip der CRM wurde zudem zum Aufbau eines neuen Systems für die Cl-Reaktivitätsmessung angewandt. Im Vergleich zum CRM-System für die OH-Reaktivitätsmessung waren für das System der Cl-Reaktivitätsmessung Änderungen erforderlich, die im Zusammenhang mit der Nutzung von molekularem Chlor (Cl₂) als Vorläufer für Cl standen. Dabei verursachten die zu Beginn der Tests benötigten hohen Cl₂-Konzentrationen vor allem in der Ionenchemie der Hohlkathode und der Driftröhre des PTR-MS eine maßgebliche Beeinträchtigung der Funktionsweise. Durch die Änderung des Glasreaktors konnte die Cl-Ausbeute bei der Photolyse von Cl₂ um ein 20faches gesteigert werden, sodass anschließend hinsichtlich der für die CRM-Messung benötigten Menge an Cl deutlich kleinere Cl₂-

Konzentrationen verwendet werden konnten. Um die Funktionsfähigkeit des modifizierten Systems zu verifizieren, wurden, analog zu den OH-Reaktivitätsmessungen, verschiedene Testgase in bekannten Konzentrationen in den Glasreaktor gegeben. Dabei ergab sich eine Unterschätzung der gemessenen Cl-Reaktivitäten im Vergleich zu den erwarteten Werten. Diese Unterschätzung bzw. der sich daraus ergebende empirische Korrekturfaktor hängt zum einen von dem entsprechend genutzten CRM-Reagenz und zum anderen von dem CRM-Reagenz/Cl-Verhältnis ab. Im Ergebnis deuten die Testmessungen darauf hin, dass die im Vergleich zu den OH-Reaktivitätsmessungen größeren Korrekturfaktoren durch eine sekundäre Quelle von Cl im Glasreaktor des CRM-Systems verursacht werden. Die bei der Reaktion von Cl mit dem CRM-Reagenz entstehenden Alkylradikale können im Glasreaktor entweder mit O₂ oder mit Cl₂ reagieren. Eine Reaktion mit Cl₂ verursacht die zusätzliche Quelle von Cl, die nicht im Prinzip der CRM berücksichtigt wird. Für eine erste Außenluftmessung der Cl-Reaktivität in Mainz im Januar 2016 wurde Toluol als CRM-Reagenz und ein relativ hohes Toluol/Cl-Verhältnis (3,9) mit vergleichsweise niedrigem Korrekturfaktor (1,9) angewandt. Die dabei gemessenen Cl-Reaktivitäten (30-minütige Mittelwerte) betragen zwischen 44 s⁻¹ und 103 s⁻¹ mit einem Mittelwert über den gesamten Messzeitraum von 69 s⁻¹. Der Mittelwert liegt deutlich höher als der berechnete Wert aus den simultan zur Cl-Reaktivitätsmessung durchgeführten VOC-Messungen (28 s⁻¹). Der Cl-Reaktivitätsmittelwert erweist sich zudem um ein Vielfaches höher als der Mittelwert der OH-Reaktivität einer Studie in Mainz vom August 2005 (~10 s⁻¹).^[83] Wenn signifikante Cl-Konzentrationen (was nicht gemessen wurde) vorliegen, spielt die Oxidation von Spurengasen durch Cl folglich eine wesentliche Rolle in der Chemie der Atmosphäre. In zukünftigen Messungen kann die Cl-Reaktivitätsmessung zusammen mit den Messungen wichtiger Cl-Quellen (z.B. ClNO₂) genutzt werden, um die atmosphärischen Gleichgewichtskonzentrationen von Cl zu bestimmen. Diese geben weiterführende Hinweise auf die Relevanz von Cl in der Oxidationschemie der Atmosphäre.

Atmosphärische Messungen der OH-Reaktivität wurden im Mai/Juni 2012 (HOPE) in Hohenpeißenberg/Voralpenland, im August 2013 in Beijing/China und im Juli/August 2014 (CYPHEX) auf Zypern/Küstenregion durchgeführt. Der größte Anteil an der gemessenen gesamten OH-Reaktivität in HOPE (77,4 %), Beijing (86,5 %) und CYPHEX (75,7 %) konnte durch die Berechnung der OH-Reaktivitäten aus den Spurengasmessungen quantifiziert werden. Der unbekannte Anteil an der OH-Reaktivität kommt entweder durch nicht-identifizierte primär emittierte VOCs oder Oxidationsprodukte von primär emittierten VOCs zustande.^[102] Die Kampagnen-Mittelwerte der OH-Reaktivitäten für HOPE und CYPHEX betragen 3,1 s⁻¹ und 1,8 s⁻¹, was den zwei niedrigsten Werten unter den seit 1999 durchgeführten Messungen entspricht. Demzufolge war die Emission von OH-reaktiven Substanzen bzw. die OH-Verlustrate in HOPE und CYPHEX vergleichsweise klein und die Lebensdauer von OH bezüglich gasförmiger Reaktionspartner groß. Durch simultan bestimmte OH-Konzentrationen in HOPE und CYPHEX konnte das Gleichgewicht von OH-Produktion und OH-Verlust untersucht und einzelne Beiträge quantifiziert werden. Insgesamt zeigte sich ein gutes Verständnis der Bildung und Reaktionsmöglichkeiten von OH in beiden Feldmesskampagnen. In HOPE wurde der größte Anteil an OH am Tag (08:00 bis 18:00) durch die Reaktion von HO₂ mit NO gebildet, der zweitgrößte Anteil durch die Photolyse von Ozon (O₃) und die Reaktion des daraus gebildeten O(¹D) mit H₂O. Aufgrund der niedrigen NO-Konzentrationen in CYPHEX war hier der größte Anteil die Reaktion von O(¹D) mit H₂O und der zweitgrößte die Reaktion von HO₂ mit NO. Die Analyse der Reaktionsfrequenz von OH wies auf im Vergleich zu literaturbekannten Messungen kleine Anteile typisch biogen und anthropogen emittierte stark OH-reaktive Substanzen hin. Isopren, als

Hauptvertreter biogen emittierter OH-reaktiver Substanzen, trug in HOPE nur 3,4 % und in CYPHEX nur 3,9 % zur OH-Reaktivität bei. Stickstoffdioxid (NO_2), als einer der Hauptvertreter anthropogen emittierter OH-reaktiver Substanzen, hatte in HOPE einen Anteil von 9,7 % und in CYPHEX von 1,5 % an der OH-Reaktivität. Die Folge ist ein relativ großer Beitrag von im Vergleich zu Isopren oder NO_2 langlebigeren OH-reaktiven Substanzen (z.B. Kohlenstoffmonoxid oder Methan) beim Abbau von OH. Der Mittelwert der gemessenen OH-Reaktivität in Beijing lag mit $22,3 \text{ s}^{-1}$ deutlich höher als in HOPE und CYPHEX. Die relativ starke Nutzung von fossilen Brennstoffen in Beijing führte zu hohen Konzentrationen an NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$), die in der OH-Reaktivitätsmessung zu einer Interferenz führten. Diese Interferenz wurde anhand von Testmessungen analysiert, die entsprechend angewandte Korrektur in der Vergleichskampagne in Jülich verifiziert. Der große Anteil von NO_2 (33,3 %) an der OH-Reaktivität hat unmittelbare Auswirkungen auf die Ozonbildung in Beijing. Es entstehen im Vergleich zu HOPE und CYPHEX extrem hohe Ozonproduktionsraten, die die Luftqualität in Beijing massiv beeinflussen. In HOPE und CYPHEX ist die Ozonbildung durch die Verfügbarkeit an NO_x limitiert. Im Tagesgang der Ozon-Mischungsverhältnisse findet sich deshalb eine vergleichsweise flache Struktur mit leichtem Anstieg in HOPE (Entstehung von NO_2) und leichtem Abfall in CYPHEX ($\text{HO}_2 + \text{O}_3$; kaum NO_2 verfügbar) vom Morgen bis zur Mittagszeit. Die Oxidationschemie in den drei Kampagnen entspricht der einer gealterten marinen Grenzschicht (CYPHEX), einer wenig besiedelten Region mit geringen Quellen von OH-reaktiven Spurengasen (HOPE) und einer urbanen Region mit hohen lokalen Emissionsraten von OH-reaktiven Spurengasen (Beijing). Insgesamt zeigen die Tagesgänge von sowohl O_3 - und NO_x -Mischungsverhältnisse als auch die der gemessenen OH-Reaktivitäten die Gegensätze in der Oxidationschemie von Spurengasen und daraus folgender Ozonproduktion in den drei unterschiedlich anthropogen beeinflussten Gebieten.

In der vorliegenden Dissertation wurden die instrumentellen Details der modifizierten Comparative Reactivity Method zur Messung der OH- und der Cl-Reaktivität in unterschiedlichen Einsatzgebieten charakterisiert. Bei der Quantifizierung aller atmosphärischen Einflüsse (Feuchtigkeit, NO_x , O_3) auf die CRM-Messung wurden genaue und zuverlässige Ergebnisse erhalten. Es zeigten sich allerdings offene Fragestellungen bei den CRM-Messungen, wie potentielle Verlustprozesse von Produkten, die aus der Ozonolyse von Alkenen gebildet werden oder die Möglichkeit zur Reduktion von Korrekturfaktoren aufgrund der nicht-erfüllten Bedingung pseudo-1. Ordnung für die Reaktionen im Glasreaktor des CRM-Systems. In zukünftigen Entwicklungen der CRM sind insbesondere weitere Kenntnisse in der im Reaktor ablaufenden Reaktionskinetik erforderlich. Des Weiteren kann die Analyse des HO_2/OH -Verhältnisses im Reaktionsbereich unter verschiedenen Bedingungen wie dem Lampenabstand zum Reaktionsinnenraum des Glasreaktors, der Verwendung eines anders dimensionierten Glasreaktors oder der Variation von Flussraten helfen die Korrekturfaktoren der CRM-Messungen besser zu verstehen und gegebenenfalls zu reduzieren. Die CRM-Messung der Cl-Reaktivität ist eine neue vielversprechende Methode, die in zukünftigen Feldmesskampagnen weitere wichtige Informationen in der Bedeutung der Cl-Oxidationschemie liefern kann. Im Vergleich zur OH-Reaktivität sind größere Korrekturfaktoren erforderlich, was als Ursache eine sekundäre Cl-Quelle aus der Reaktion von Alkylradikalen mit Cl_2 haben könnte. Ist dies der Fall, hängt die Konzentration des sekundär gebildeten Cl von den Ratenkonstanten der Reaktionen der Alkylradikale mit Cl_2 und mit O_2 ab und kann in zukünftigen Messungen durch Austausch des CRM-Reagenz weiter untersucht werden. Optimal wäre ein CRM-Reagenz, das bei der Reaktion mit Cl ein Alkylradikal bildet, welches sehr schnell mit O_2 und vergleichsweise langsam mit Cl_2

reagiert. Außerdem kann bei einer gleich bleibenden Menge an produziertem Cl die Reduktion der sekundären Cl-Quelle durch Reduktion der Cl₂-Konzentration ermöglicht werden, wenn die Cl-Ausbeute im System erhöht wird. Der zukünftige Einsatz weiter entwickelter CRM-Systeme zur Messung der OH- und der Cl-Reaktivität kann dabei helfen ein besseres Verständnis der Oxidationschemie initiiert durch Radikale in unserer Atmosphäre zu gewinnen.

7 Anhang

7.1 Akronyme der Feldkampagnen mit OH-Reaktivitätsmessungen

In der Abbildung 1-3 (siehe Kapitel 1.4) sind die veröffentlichten OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999 dargestellt. Die Bedeutung der im Balkendiagramm aufgeführten Feldkampagnen-Akronyme findet sich in Tabelle 7-1.

Tabelle 7-1: Akronyme der Feldkampagnen mit OH-Reaktivitätsmessungen seit 1999.

Akronym	Bedeutung
SOS	Southern Oxidant Study
PROPHET	Programm for Research on Oxidants: Photochemistry, Emissions and Transport
TEXAQS	Texas Air Quality Study
PMTACS-NY	PM 2.5 Technology Assessment and Characterization Study-New York
MCMA	Mexico City Metropolitan Area
TORCH2	Tropospheric Organic Chemistry Experiment 2
INTEX-B	Intercontinental Chemical Transport Experiment-B
PRIDE-PRD	Program of Regional Integrated Experiments of Air Quality over the Pearl River Delta
TRAMP	Texas Air Quality Study Radical and Aerosol Measurement Project
CAREBeijing	Campaigns of Air Quality Research in Beijing and Surrounding Region
OP3	Oxidant and Particle Photochemical Processes above a SE Asian Tropical Rainforest
BFORM	Boreal Forest OH Reactivity Measurements
BEACHON-SRM	Bio-hydro-atmosphere interactions of Energy, Aerosols, Carbon, H ₂ O, Organics and Nitrogen-Southern Rocky Mountain
DOMINO	Diel Oxidant Mechanisms In relation to Nitrogen Oxides
BEARPEX	Biosphere Effects on Aerosols and Photochemistry Experiment
CABINEX	Community Atmosphere-Biosphere Interaction Experiment
MEGAPOLI	Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation
CalNex-SJV	California at the Nexus of Air Quality and Climate Change – San Joaquin Valley
HUMPPA-COPEC	Hyytiälä United Measurements of Photochemistry and Particles in Air – Comprehensive Organic Precursor Emission and Concentration study
HOPE	Hohenpeißenberg Photochemistry Experiment
ATTO	Amazonian Tall Tower Observatory
CYPHEX	Cyprus Photochemistry Experiment

7.2 Verwendete Ratenkonstanten

Für die Berechnungen der Reaktivitäten wurden die in Tabelle 7-2 und Tabelle 7-3 angegebenen Ratenkonstanten genutzt.

Tabelle 7-2: Ratenkonstanten k_{X+OH} für die Reaktionen der Substanzen X mit OH. [61, 65, 150, 157, 191-195]

Substanz	k_{X+OH}	Substanz	k_{X+OH}
Acetaldehyd	1,5E-11	3-Methylheptan	8,1E-12
Aceton	1,8E-13	2-Methylhexan	6,8E-12
Acetonitril	2,2E-14	3-Methylhexan	6,8E-12
Acetylen (Ethin)	7,8E-13	MEK (Methylethylketon; Butanon)	1,1E-12
Acrolein	2,96E-11	2-Methylpentan	5,2E-12
Benzol	1,2E-12	3-Methylpentan	5,2E-12
1,3-Butadien	6,66E-11	2-Methylpropan (Isobutan)	2,12E-12
Butan	2,35E-12	MTBE (Methyl-tertiär-butylether)	2,9E-12
Butanal	2,4E-11	MVK (Methylvinylketon; Butenon)	2,0E-11
1-Butanol	8,5E-12	Myrcen	2,15E-10
1-Buten	3,1E-11	Nonan	9,7E-12
cis-2-Buten	5,6E-11	cis-/trans-Ocimen	2,52E-10
trans-2-Buten	6,4E-11	n-Octan	8,11E-12
Camphen	5,3E-11	Ozon	7,3E-14
Campher	4,3E-12	α -Phellandren	3,2E-10
3-Caren	8,8E-11	β -Phellandren	1,7E-10
CFC-113 (C ₂ Cl ₃ F ₃)	<3E-16	α -Pinen	5,3E-11
Chlorethan	3,7E-13	β -Pinen	7,43E-11
Chlormethan	3,6E-14	n-Pentan	3,80E-12
Chloroform	1,05E-13	Pentanal	2,8E-11
Cumol (Isopropylbenzol)	6,3E-12	2-Pentanon	4,4E-12
Cyclohexan	6,97E-12	3-Pentanon	2E-12
Cyclopentan	4,97E-12	1-Penten	3,14E-11
p-Cymol	1,45E-11	cis-2-Penten	6,5E-11
Decan	1,1E-11	trans-2-Penten	6,7E-11
1,2 Dichlorethan	2,4E-13	Propanal	1,9E-11
1,1-Dichlorethen	1,0E-13	Propan	1,1E-12
1,4-Diethylbenzol	1,18E-11	Propanol	5,8E-12
2,3-Dimethylbutan	5,78E-12	iso-Propanol	5,1E-12
2,3-Dimethylpentan	5,78E-12	Propen	2,9E-11
2,4-Dimethylpentan	4,8E-12	Propin	4,21E-12

7.2 Verwendete Ratenkonstanten

Substanz	k_{X+OH}	Substanz	k_{X+OH}
DMS (Dimethylsulfid)	7E-12	n-Propylbenzol	5,8E-12
Dodecan	1,32E-11	Sabinen	1,17E-10
Essigsäure	6,9E-13	Salpetrige Säure	6,0E-12
Ethan	2,4E-13	Schwefeldioxid	1,3E-12
Ethanol	3,2E-12	Stickstoffmonoxid	3,3E-11
Ethen	7,9E-12	Stickstoffdioxid	1,2E-11
Ethylbenzol	7E-12	Stickstofftrioxid	2,0E-11
o-Ethyltoluol	1,19E-11	Styrol	5,8E-11
m-Ethyltoluol	1,86E-11	α -Terpinen	3,5E-10
p-Ethyltoluol	1,18E-11	γ -Terpinen	1,7E-10
Eucalyptol	1,21E-11	Terpinolen	2,2E-10
Formaldehyd	8,5E-12	Tetrachlorethen	1,6E-13
n-Heptan	6,76E-12	Tetrachlormethan	< 1E-19
n-Hexan	5,20E-12	1,1,1-Trichlorethan	9,5E-15
Hexanal	3E-11	Trichlorethen	2E-12
Iodmethan	1,0E-13	Trichlorfluormethan (CFC-11)	<1E-24
Isobuten	5,14E-11	1,2,3-Trimethylbenzol	3,27E-11
Isopren	1,0E-10	1,2,4-Trimethylbenzol	3,25E-11
Kohlenstoffdisulfid	2,5E-11	1,3,5-Trimethylbenzol	5,67E-11
Kohlenstoffmonoxid	1,44E-13	2,2,3-Trimethylbutan	3,81E-12
Limonen	1,64E-10	2,2,4-Trimethylpentan	3,34E-12
MAC (Methacrolein)	2,9E-11	2,3,4-Trimethylpentan	6,6E-12
Methan	6,4E-15	Toluol	5,6E-12
Methanol	9,0E-13	Undecan	1,2E-11
2-Methylbutan (iso-Pentan)	3,6E-12	Wasserstoffperoxid	1,7E-12
Methylcyclohexan	9,64E-12	m-Xylol	2,31E-11
Methylcyclopentan	8,6E-12	o-Xylol	1,36E-11
2-Methylheptan	8,1E-12	p-Xylol	1,43E-11

Tabelle 7-3: Ratenkonstanten k_{X+Cl} für die Reaktionen der Substanzen X mit Cl. [61, 162, 166, 170, 172, 196, 197]

Substanz	k_{X+Cl}	Substanz	k_{X+Cl}
Acetaldehyd	8,0E-11	Methan-D2-ol	3,58E-11
Aceton	2,10E-12	Methanol	5,5E-11
Acetonitril	1,2E-14	2-Methylpropan (Isobutan)	1,37E-10
Benzol	1,3E-15	MVK (Methylvinylketon)	2,2E-10
Butan	1,97E-11	α -Pinen	5,3E-10
DMS (Dimethylsulfid)	3,3E-10	Propan	1,4E-10
Ethan	5,8E-11	Propen	2,7E-10
Ethen	1,0E-10	Toluol	5,9E-10
Isopren	4,3E-10	o-Xylol	1,5E-10
MEK (Methylethylketon)	3,6E-11	m-Xylol	1,4E-10
Methan	1,0E-13	p-Xylol	1,5E-10

7.3 Berechnung der OH-Produktion im Glasreaktor des CRM-Systems

Im Zuge der instrumentellen Problematik in den ersten Tests zur Messung der Cl-Reaktivität wurde die Bildung von Radikalen im Glasreaktor theoretisch analysiert. Als theoretische Grundlage wurde die bereits untersuchte Bildung von OH durch folgende Gleichung 7-1 genutzt: [111, 198]

$$[OH] = [HO_2] = F(\lambda) \cdot \sigma_{H_2O} \cdot [H_2O] \cdot Q \cdot t \cdot f_{O_2} \quad (7-1)$$

Bei der Photolyse von Wassermolekülen im Glasreaktor des CRM-Systems entstehen die Hydroxylradikale äquimolar zu den Wasserstoffradikalen. Liegen ausreichend Sauerstoffmoleküle vor wird aus dem Wasserstoffradikal unmittelbar das Hydroperoxyradikal (HO_2) gebildet. Ohne die Berücksichtigung weiterer Reaktionswege (z.B. an der Wand oder mit anderen Reaktionspartnern) entspricht die OH-Konzentration der HO_2 -Konzentration. Beide Konzentrationen lassen sich durch Gleichung 7-1 aus dem aktinischen Fluss (Strahlungsfluss) $F(\lambda)$, dem Absorptionsquerschnitt von H_2O bei der Wellenlänge 184,9 nm σ_{H_2O} ($= 7,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), der Konzentration von Wassermolekülen $[H_2O]$, der Quantenausbeute bei der H_2O -Photolyse Q ($= 1,0$), der Verweildauer (Exposition) von H_2O in der Lampenstrahlung t und dem Korrekturfaktor für die Reduktion des aktinischen Flusses durch Absorption von Sauerstoff f_{O_2} ausrechnen. [27, 150] In Martinez et al. (2010) wurde der aktinische Fluss $F(\lambda)$ ($= 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) einer baugleichen Penray (Hg)-Lampe für die H_2O -Photolyse bestimmt. [198] Die Konzentration des aus der Photolyse entstehenden OH kann damit durch Gleichung 7-1 ausgerechnet werden. Der Einfluss von unterschiedlichen Dimensionen im Glasreaktor (Reaktorarm) auf die OH-Konzentration kann anhand der Verweilzeit des Gases (Expositionszeit) überprüft werden. Zum Entwurf eines neuen Glasreaktors für die Cl-Reaktivitätsmessung wurden diese grundlegenden Prinzipien der Radikalbildung in Betracht gezogen.

7.4 Weitere Informationen zu den OH-Reaktivitätsmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX

7.4.1 Meteorologische Parameter während der OH-Reaktivitätsmessung

HOPE (2012)

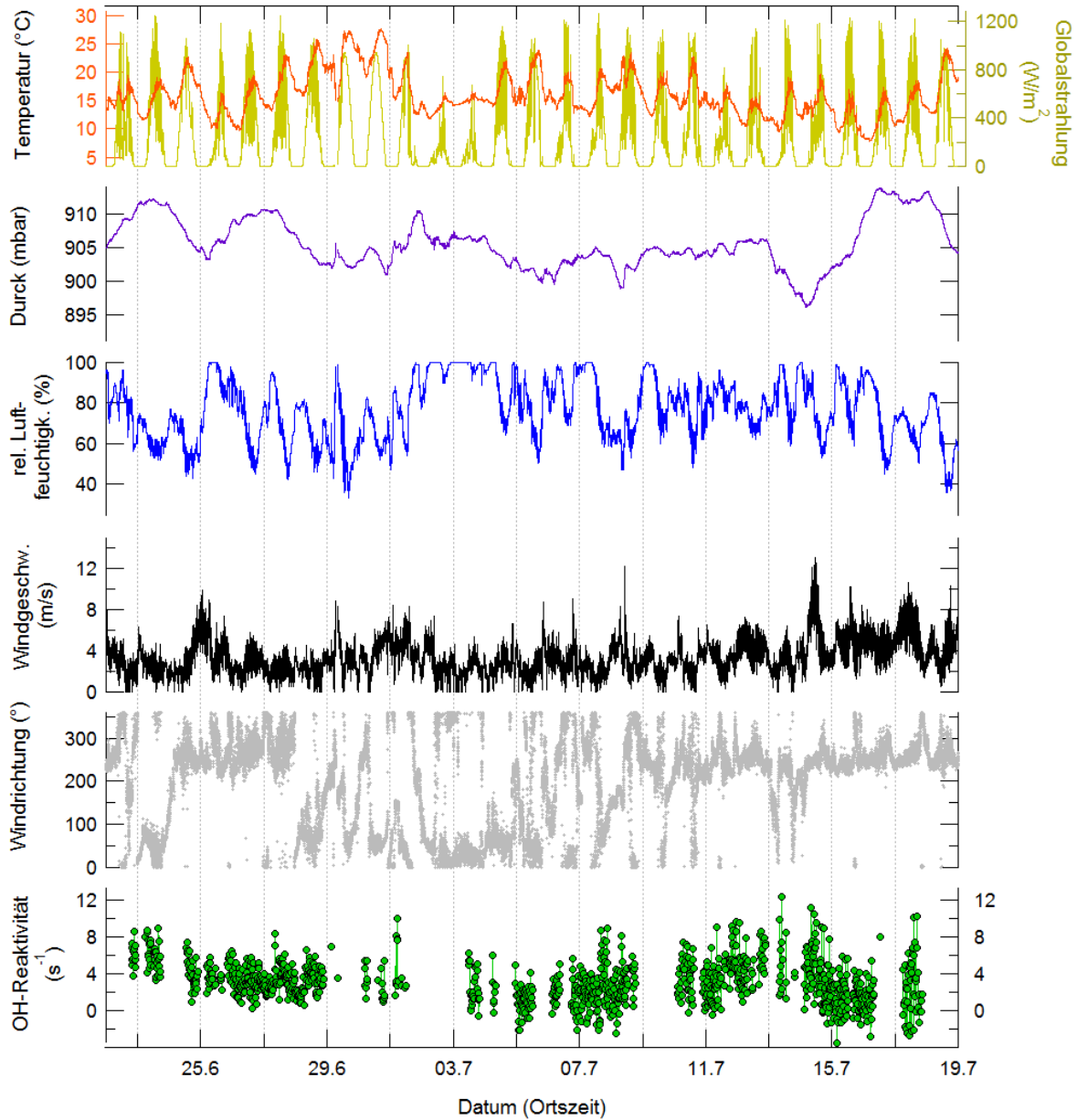


Abbildung 7-1: Durch das CRM-System gemessene OH-Reaktivitäten und meteorologische Parameter während HOPE.

Beijing (2013)

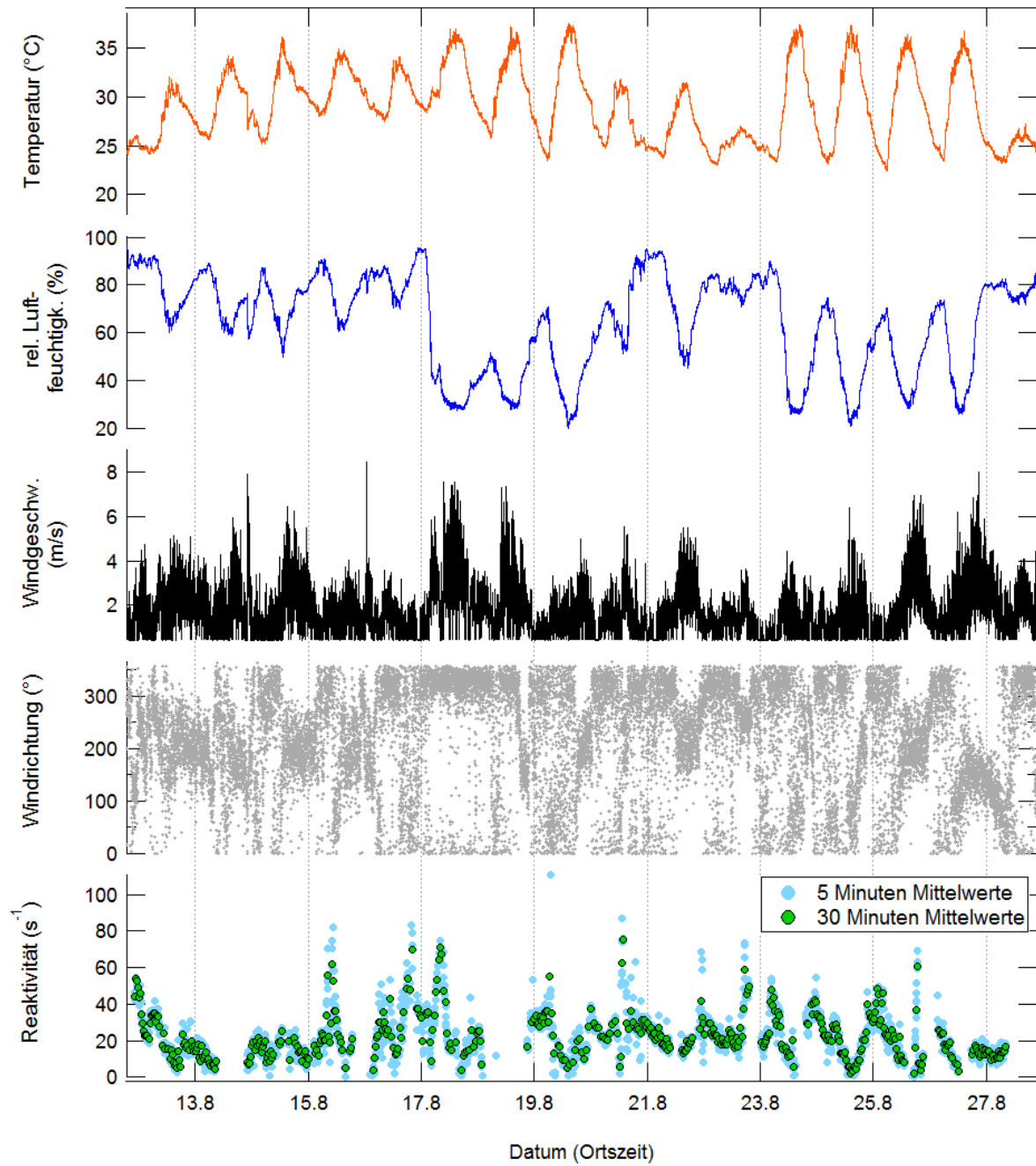


Abbildung 7-2: Durch das CRM-System gemessene OH-Reaktivitäten und meteorologische Parameter während der Beijing-Kampagne.

CYPHEX (2014)

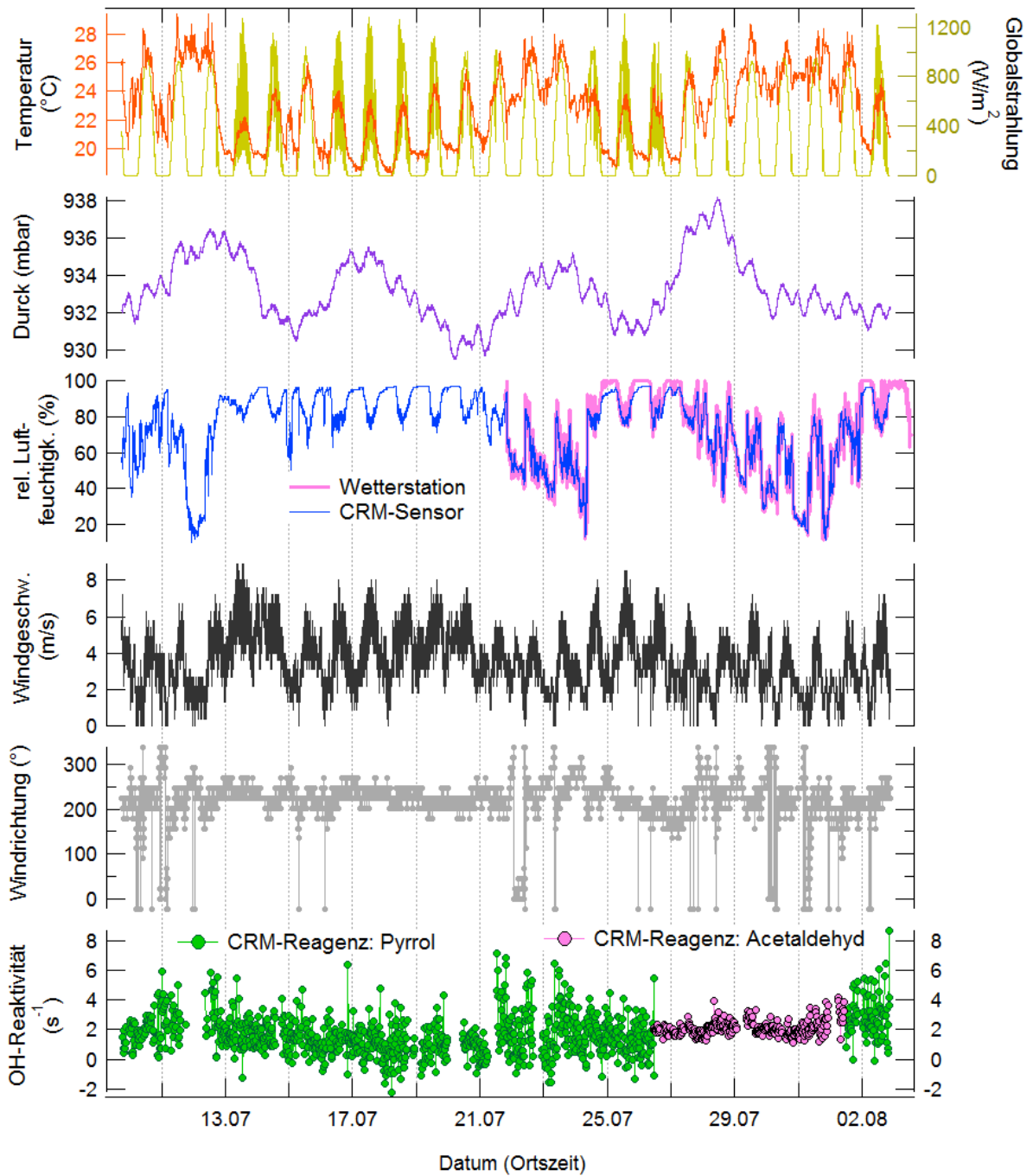


Abbildung 7-3: Durch das CRM-System gemessene OH-Reaktivitäten und meteorologische Parameter während CYPHEX.

7.4.2 Spurengasmessungen

Über den CRM-Messzeitraum gebildete arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse und der berechneten OH-Reaktivitäten der Spurengase sind für die HOPE-, Beijing- und CYPHEX-Messdaten in Tabelle 7-4, Tabelle 7-5 und Tabelle 7-6 angegeben.

HOPE (2012)

Tabelle 7-4: Arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse (MV) und der berechneten OH-Reaktivitäten $R(\text{OH})$ der Spurengase für den CRM-Messzeitraum in HOPE.

	MV-Arithm. Mittel	MV-Median	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
CRM			3,10	2,93
CIMS			3,93	3,67
Anorganik	(ppbv)	(ppbv)		
CO	110,50	108,10	0,580	0,564
NO	0,11	0,060	0,027	0,016
NO ₂	1,70	1,31	0,460	0,356
SO ₂	0,059	0,040	0,0018	0,0012
O ₃	44,27	43,69	0,073	0,073
Summe-Anorganik			1,142	1,010
Methan	1903	1900	0,276	0,277
Alkane (außer Methan)	(pptv)	(pptv)		
Ethan	806	797	4,4E-03	4,3E-03
Propan	190	168	4,7E-03	4,2E-03
2-Methylpropan	54	46	2,6E-03	2,2E-03
Butan	83	72	4,4E-03	3,8E-03
2-Methylbutan	89	76	7,2E-03	6,3E-03
2,3-Dimethylbutan	3	3	4,2E-04	3,9E-04
2,2,3-Trimethylbutan + Cyclohexan	4	3	5,8E-04	5,3E-04
n-Pentan	55	38	4,7E-03	3,2E-03
2-Methylpentan	10	9	1,2E-03	1,0E-03
3-Methylpentan	10	8	1,2E-03	9,8E-04
2,2,4-Trimethylpentan	7	6	5,4E-04	4,9E-04
n-Hexan	8	7	1,0E-03	8,1E-04
n-Heptan	8	7	1,3E-03	1,1E-03
n-Octan	3	2	4,8E-04	4,4E-04

7.4 Weitere Informationen zu den OH-Reaktivitätsmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX

	MV-Arithm. Mittel (pptv)	MV-Median (pptv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
Summe-Alkane (außer Methan)	1330	1242	3,5E-02	3,0E-02
Alkene (außer Isopren)				
Ethen	175	124	3,1E-02	2,2E-02
Propen	70	22	4,6E-02	1,4E-02
1-Buten	5	5	3,9E-03	3,7E-03
cis-2-Buten	3	2	3,2E-03	3,1E-03
Isobuten	12	11	1,4E-02	1,3E-02
1,3-Butadien	2	2	3,1E-03	2,6E-03
1-Penten	2	2	1,3E-03	1,2E-03
cis-2-Penten	1	1	1,5E-03	1,5E-03
trans-2-Penten	1	1	2,1E-03	1,7E-03
Summe-Alkene (außer Isopren)	271	170	1,1E-01	6,2E-02
Isopren	96	55	2,2E-01	1,3E-01
Alkine				
Ethin	124	115	2,2E-03	2,0E-03
Propin	5	5	5,1E-04	4,5E-04
Aromaten				
Benzol	35	34	9,6E-04	9,2E-04
Toluol	56	48	7,1E-03	6,0E-03
Ethylbenzol	10	8	1,6E-03	1,3E-03
o-Xylol	10	8	3,0E-03	2,4E-03
m/p-Xylol	21	16	9,0E-03	6,8E-03
p-Cymol	5	4	1,5E-03	1,3E-03
1,2,3-Trimethylbenzol	1	1	1,0E-03	7,5E-04
1,2,4-Trimethylbenzol	5	4	3,6E-03	2,9E-03
1,3,5-Trimethylbenzol	3	2	3,3E-03	2,6E-03
Summe-Aromaten	146	125	3,1E-02	2,5E-02
Monoterpene				
3-Caren	21	18	4,2E-02	3,6E-02
α-Phellandren	18	16	1,3E-01	1,2E-01
α-Pinen	52	46	6,3E-02	5,5E-02
α-Terpinen	3	2	2,0E-02	1,6E-02
β-Phellandren	6	5	2,2E-02	1,8E-02
β-Pinen	34	28	5,7E-02	4,7E-02

Monoterpene	MV-Arithm. Mittel (pptv)	MV-Median (pptv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
Camphen	7	6	8,5E-03	7,3E-03
Campher	4	3	4,2E-04	2,9E-04
cis-Ocimen	2	2	1,2E-02	1,1E-02
Eucalyptol	18	16	4,8E-03	4,4E-03
γ-Terpinen	4	3	1,4E-02	9,8E-03
Limonen	12	10	4,6E-02	3,8E-02
Myrcen	8	7	3,6E-02	3,1E-02
Sabinen	30	20	7,7E-02	5,3E-02
Terpinolen	2	2	1,1E-02	9,9E-03
Summe-Monoterpene	221	184	5,4E-01	4,5E-01
OVOCs				
Formaldehyd	1064	1038	2,0E-01	2,0E-01
Acetaldehyd	1408	1233	4,8E-01	4,2E-01
Propanal	386	332	1,7E-01	1,4E-01
Aceton	2176	2169	8,9E-03	8,8E-03
MEK	139	133	3,5E-03	3,3E-03
Methanol	3774	3512	7,7E-02	7,2E-02
Ethanol	335	245	2,4E-02	1,8E-02
Summe-OVOCs	9282	8662	9,6E-01	8,6E-01

Beijing (2013)

Tabelle 7-5: Arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse (MV) und der berechneten OH-Reaktivitäten R(OH) der Spurengase für den CRM-Messzeitraum in Beijing.

	MV-Arithm. Mittel (ppbv)	MV-Median (ppbv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
CRM			22,28	20,01
Anorganik				
CO	711,9	669,0	2,45	2,31
NO	5,04	0,76	1,21	0,18
NO ₂	22,95	21,18	6,60	6,07
SO ₂	2,25	1,76	0,070	0,055
O ₃	37,71	32,38	0,065	0,057
Summe-Anorganik			10,40	8,67

7.4 Weitere Informationen zu den OH-Reaktivitätsmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX

Alkane	MV-Arithm. Mittel (ppbv)	MV-Median (ppbv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
Ethan	4,170	4,023	0,024	0,023
Propan	4,000	3,276	0,105	0,087
2-Methylpropan	1,840	1,562	0,094	0,079
Butan	2,310	2,111	0,130	0,120
2-Methylbutan	1,720	1,505	0,148	0,128
Pentan	0,843	0,795	0,077	0,073
2,3-Dimethylpentan	0,100	0,053	0,014	0,007
2,4-Dimethylpentan	0,086	0,053	0,010	0,006
2,3,4-Trimethylpentan	0,051	0,027	0,008	0,004
Cyclopentan	0,213	0,123	0,025	0,015
Methylcyclopentan	0,329	0,238	0,068	0,049
2-Methylhexan	0,131	0,101	0,021	0,016
3-Methylhexan	0,142	0,104	0,023	0,017
Cyclohexan	0,302	0,133	0,051	0,022
Methylcyclohexan	0,117	0,089	0,027	0,020
Heptan	0,171	0,141	0,028	0,023
2-Methylheptan	0,064	0,037	0,013	0,007
3-Methylheptan	0,059	0,032	0,011	0,006
Octan	0,111	0,082	0,022	0,016
Nonan	0,081	0,056	0,019	0,013
Decan	0,057	0,032	0,015	0,009
Undecan	0,144	0,101	0,042	0,030
Dodecan	1,020	0,775	0,321	0,244
Summe-Alkane	18,06	15,45	1,30	1,01
Alkene				
Ethen	3,070	2,313	0,581	0,432
Propen	1,410	0,693	0,981	0,470
trans-2-Buten	0,176	0,102	0,269	0,157
1-Buten	0,378	0,293	0,280	0,218
cis-2-Buten	0,364	0,144	0,488	0,194
1,3-Butadien	0,061	0,044	0,097	0,071
Summe-Alkene (ohne Isopren)	5,46	3,59	2,70	1,54
Isopren	0,711	0,522	1,700	1,260

Aromaten	MV-Arithm. Mittel (ppbv)	MV-Median (ppbv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
Benzol	1,000	0,893	0,029	0,026
Toluol	1,910	1,659	0,256	0,223
Ethylbenzol	0,606	0,532	0,102	0,088
Styrol	0,239	0,212	0,333	0,299
n-Propylbenzol	0,060	0,034	0,008	0,005
Cumol	0,059	0,030	0,009	0,005
o-Xylol	0,362	0,303	0,118	0,097
m/p-Xylol	0,516	0,473	0,177	0,158
o-Ethyltoluol	0,059	0,036	0,017	0,010
m-Ethyltoluol	0,119	0,079	0,053	0,035
p-Ethyltoluol	0,077	0,047	0,022	0,013
1,4-Diethylbenzol	0,077	0,046	0,022	0,013
1,2,3-Trimethylbenzol	0,073	0,048	0,057	0,037
1,2,4-Trimethylbenzol	0,158	0,111	0,123	0,085
1,3,5-Trimethylbenzol	0,062	0,036	0,085	0,050
Summe-Aromaten	5,38	4,54	1,41	1,14
OVOCs				
Formaldehyd	5,830	5,317	1,180	1,073
Acetaldehyd	1,820	0,920	0,655	0,332
Propanal	0,472	0,431	0,214	0,195
Acrolein	0,226	0,176	0,160	0,125
Methacrolein	0,410	0,364	0,301	0,265
Butanal	0,269	0,250	0,155	0,144
Pentanal	0,103	0,088	0,069	0,058
Hexanal	0,481	0,382	0,344	0,278
Aceton	2,550	2,101	0,011	0,009
MEK	0,394	0,117	0,010	0,003
MVK	0,729	0,599	0,349	0,284
2-Pentanon	0,653	0,639	0,069	0,067
3-Pentanon	0,241	0,192	0,012	0,009
MTBE (Methyl-tertiär- butylether)	0,275	0,137	0,019	0,010
Methanol	1,440	0,726	0,031	0,016
Ethanol	6,370	4,713	0,488	0,361
Propanol	0,405	0,346	0,056	0,048
iso-Propanol	2,020	0,567	0,246	0,070

7.4 Weitere Informationen zu den OH-Reaktivitätsmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX

OVOCs	MV-Arithm. Mittel (ppbv)	MV-Median (ppbv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
Butanol	0,989	1,370	0,201	0,281
Summe-OVOCs	25,68	19,44	4,57	3,63
Andere				
Ethin	2,8600	2,6393	0,0533	0,0491
Acetonitril	0,7330	0,4264	0,0004	0,0002
Chlormethan	0,3220	0,3010	0,0003	0,0003
Chloroform	0,4120	0,3708	0,0010	0,0009
Chlorethan	0,0275	0,0180	0,0002	0,0002
1,1-Dichlorethen	0,0202	0,0048	0,00005	0,00001
1,2-Dichlorethan	0,0897	0,0812	0,0005	0,0005
Tetrachlorethen	0,1270	0,0727	0,0005	0,0003
Summe-Andere	4,591	3,914	0,056	0,052

CYPHEX (2014)

Tabelle 7-6: Arithmetische Mittel und Mediane der gemessenen Mischungsverhältnisse (MV) und der berechneten OH-Reaktivitäten R(OH) der Spurengase für den CRM-Messzeitraum in CYPHEX. Es wurden ausschließlich die Messwerte der Spurengase ohne signifikanten Einfluss von Luft aus der Richtung des Stromgenerator-Standortes verwendet. Bei der Messung einer Substanz durch mehrere Instrumente wurde für die Summenbildung der Substanzklassen die kursiv geschriebene verwendet.

	MV-Arithm. Mittel (ppbv)	MV-Median (ppbv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
CRM			1,80	1,79
Anorganik				
CO	101,9	101,2	3,4E-01	3,3E-01
NO	0,0281	0,0063	6,4E-03	1,4E-03
NO ₂	0,132	0,098	3,6E-02	2,7E-02
NO ₃	0,0031	0,0027	1,4E-03	1,2E-03
SO ₂	0,32	0,20	9,5E-03	5,9E-03
O ₃	71,0	70,5	1,2E-01	1,2E-01
H ₂ O ₂	0,73	0,61	2,8E-02	2,4E-02
HONO	0,039	0,034	5,4E-03	4,7E-03
Summe-Anorganik	174,15	172,65	5,5E-01	5,1E-01
Methan	1855	1858	2,7E-01	2,7E-01
Alkane (außer Methan; Messungen: GC-FID)	(pptv)	(pptv)		
Ethan	750	748	4,1E-03	4,1E-03

Alkane	MV-Arithm. Mittel (pptv)	MV-Median (pptv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)- Median (s⁻¹)
Propan	164	143	4,1E-03	3,6E-03
iso-Butan	26	21	1,2E-03	1,0E-03
n-Butan	38	31	2,0E-03	1,7E-03
iso-Pentan	23	17	1,9E-03	1,4E-03
n-Pentan	24	19	2,1E-03	1,6E-03
2,2,4-Trimethylpentan	8	9	6,2E-04	6,6E-04
Summe-Alkane (außer Methan)	1033	988	1,6E-02	1,4E-02
Alkene (außer Isopren; Messungen: GC-FID)				
Ethen	79	74	1,4E-02	1,3E-02
Propen	44	42	2,9E-02	2,8E-02
1-Buten	16	15	1,1E-02	1,1E-02
cis-2-Buten	16	13	2,0E-02	1,6E-02
trans-2-Buten	5	5	7,7E-03	7,3E-03
Summe-Alkene (außer Isopren)	160	149	8,2E-02	7,5E-02
Isopren (GC-MS)	40	8	9,1E-02	1,8E-02
<i>Isopren (PTR-TOF-MS)</i>	58	30	1,3E-01	6,9E-02
Aromaten				
Benzol (GC-MS)	42	40	1,2E-03	1,1E-03
Benzol (GC-FID)	31	26	8,4E-04	7,2E-04
<i>Benzol (PTR-TOF-MS)</i>	28	23	7,5E-04	6,4E-04
Toluol (GC-MS)	9	8	1,2E-03	9,7E-04
Toluol (GC-FID)	10	8	1,2E-03	1,1E-03
<i>Toluol (PTR-TOF-MS)</i>	8	6	1,0E-03	8,2E-04
<i>o-Xylol (GC-MS)</i>	2	1	5,8E-04	2,2E-04
<i>m-/p-Xylol (GC-MS)</i>	8	5	3,4E-03	2,3E-03
<i>o-/m-/p-Xylol (PTR-TOF-MS)</i>	9	6	3,6E-03	2,4E-03
Ethylbenzol (GC-MS)	6	5	9,0E-04	7,5E-04
Trimethylbenzol (PTR-TOF-MS)	7	5	6,1E-03	4,6E-03
Summe-Aromaten	59	45	1,3E-02	9,3E-03
Monoterpene				
<i>α-Pinen (GC-MS)</i>	19	8	2,2E-02	9,6E-03
<i>α-/β-Pinen (PTR-TOF-MS)</i>	56	33	8,1E-02	4,8E-02

7.4 Weitere Informationen zu den OH-Reaktivitätsmessungen in HOPE, Beijing und CYPHEX

Monoterpene	MV-Arithm. Mittel (pptv)	MV-Median (pptv)	R(OH)-Arithm. Mittel (s⁻¹)	R(OH)-Median (s⁻¹)
<i>β</i> -Pinen/ <i>Δ</i> -3-Caren (GC-MS)	7	2	1,3E-02	4,4E-03
Limonen (GC-MS)	7	5	2,5E-02	1,9E-02
Monoterpene (PTR-TOF-MS)	49	27		
Summe-Monoterpene	33	15	6,0E-02	3,3E-02
OVOCs				
Formaldehyd (Hantzsch)	966	914	1,9E-01	1,8E-01
Acetaldehyd (PTR-TOF-MS)	326	293	1,1E-01	1,0E-01
MVK/Methacrolein (PTR-TOF-MS)	25	13	1,4E-02	7,2E-03
MEK (PTR-TOF-MS)	111	109	2,8E-03	2,7E-03
Aceton (PTR-TOF-MS)	2427	2301	1,0E-02	9,5E-03
Methanol (PTR-TOF-MS)	3204	3147	6,6E-02	6,4E-02
Essigsäure (PTR-TOF-MS)	772	728	1,2E-02	1,1E-02
Summe-OVOCs	7831	7505	4,0E-01	3,7E-01
Halogenierte Verbindungen (GC-MS)				
CFC-11 (CCl ₃ F)	239	240	5,5E-15	5,5E-15
CFC-113 (C ₂ Cl ₃ F ₃)	73	74	5,0E-07	5,0E-07
Iodmethan	0,5	0,4	1,1E-06	9,2E-07
Kohlenstoffdisulfid	4	4	2,2E-03	2,1E-03
Chloroform	12	12	2,8E-05	2,8E-05
1,1,1-Trichlorethan	4	4	8,1E-07	8,1E-07
Tetrachloromethan	71	72	1,6E-10	1,6E-10
1,2 Dichlorethan	14	11	7,8E-05	6,2E-05
Trichloroethen	1	0	2,6E-05	1,8E-05
Tetrachlorethen	4	4	1,4E-05	1,3E-05
Summe-Halogenierte	423	421	2,3E-03	2,2E-03
Andere				
DMS (GC-MS)	26	11	4,1E-03	1,8E-03
DMS (PTR-TOF-MS)	107	105	1,7E-02	1,7E-02
Acetonitril (PTR-TOF-MS)	110	107	5,5E-05	5,4E-05
Summe-Andere	136	118	4,2E-03	1,9E-03

7.5 Literaturverzeichnis

- [1] Seinfeld J.H., S.N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2 ed., Wiley, 2006.
- [2] Hewitt C.N., A.V. Jackson, Atmospheric Science for Environmental Scientists, Wiley-Blackwell, 2009.
- [3] Warneck P.W.J., J. Williams, The Atmospheric Chemist's Companion - Numerical Data for Use in the Atmospheric Sciences, Springer, 2012.
- [4] <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>, NOAA, Atmospheric CO₂ at Mauna Loa Observatory, 12.7.2016.
- [5] Stocker T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley, IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.
- [6] Williams J., Organic Trace Gases in the Atmosphere: An Overview, Environmental Chemistry, 1, 125-136, 2004.
- [7] Koppmann R., Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Wiley, 2008.
- [8] Went F.W., Blue Hazes In The Atmosphere, Nature, 187, 641-643, 1960.
- [9] http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/Images/Atmosphere_composition_diagram.jpg, Texas A&M University, 3.8.2015.
- [10] Bonan G.B., Forests and climate change: Forcings, feedbacks, and the climate benefits of forests, Science, 320, 1444-1449, 2008.
- [11] Dudareva N., F. Negre, D.A. Nagegowda, I. Orlova, Plant volatiles: Recent advances and future perspectives, Critical Reviews in Plant Sciences, 25, 417-440, 2006.
- [12] Dudareva N., E. Pichersky, J. Gershenzon, Biochemistry of plant volatiles, Plant Physiology, 135, 1893-1902, 2004.
- [13] Loreto F., J.-P. Schnitzler, Abiotic stresses and induced BVOCs, Trends in Plant Science, 15, 154- 166, 2010.
- [14] Laothawornkitkul J., J.E. Taylor, N.D. Paul, C.N. Hewitt, Biogenic volatile organic compounds in the Earth system, New Phytologist, 183, 27-51, 2009.
- [15] Fuentes J.D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey, W. Stockwell, Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review, Bulletin of the American Meteorological Society, 81, 1537-1575, 2000.
- [16] Lewis A.C., N. Carslaw, P.J. Marriott, R.M. Kinghorn, P. Morrison, A.L. Lee, K.D. Bartle, M.J. Pilling, A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres, Nature, 405, 778-781, 2000.
- [17] Calpini B., F. Jeanneret, M. Bourqui, A. Clappier, R. Vajtai, H. van den Bergh, Direct measurement of the total reaction rate of OH in the atmosphere, Analysis, 27, 328-336, 1999.

- [18] Di Carlo P., W.H. Brune, M. Martinez, H. Harder, R. Leshner, X.R. Ren, T. Thornberry, M.A. Carroll, V. Young, P.B. Shepson, D. Riemer, E. Apel, C. Campbell, Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs, *Science*, 304, 722-725, 2004.
- [19] Hoffmann T., J.R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 189-222, 1997.
- [20] Andreae M.O., P.J. Crutzen, Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052-1058, 1997.
- [21] Meng Z., D. Dabdub, J.H. Seinfeld, Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter, *Science*, 277, 116-119, 1997.
- [22] Kavouras I.G., N. Mihalopoulos, E.G. Stephanou, Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature*, 395, 683-686, 1998.
- [23] Griffin R.J., D.R. Cocker, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 3555-3567, 1999.
- [24] O'Dowd C.D., P. Aalto, K. Hameri, M. Kulmala, T. Hoffmann, Aerosol formation - Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, 416, 497-498, 2002.
- [25] Lelieveld J., F.J. Dentener, W. Peters, M.C. Krol, On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2337-2344, 2004.
- [26] Levy H., Normal Atmosphere - Large Radical And Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 173, 141, 1971.
- [27] Heard D.E., M.J. Pilling, Measurement of OH and HO₂ in the troposphere, *Chemical Reviews*, 103, 5163-5198, 2003.
- [28] Sadanaga Y., A. Yoshino, S. Kato, Y. Kajii, Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 39, 8847-8852, 2005.
- [29] Crutzen P., Discussion Of Chemistry Of Some Minor Constituents In Stratosphere And Troposphere, *Pure and Applied Geophysics*, 106, 1385-1399, 1973.
- [30] Berresheim H., T. Elste, C. Plass-Dulmer, F.L. Eisele, D.J. Tanner, Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H₂SO₄, *International Journal of Mass Spectrometry*, 202, 91-109, 2000.
- [31] Whalley L.K., P.M. Edwards, K.L. Furneaux, A. Goddard, T. Ingham, M.J. Evans, D. Stone, J.R. Hopkins, C.E. Jones, A. Karunaharan, J.D. Lee, A.C. Lewis, P.S. Monks, S.J. Moller, D.E. Heard, Quantifying the magnitude of a missing hydroxyl radical source in a tropical rainforest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7223-7233, 2011.
- [32] Lelieveld J., T.M. Butler, J.N. Crowley, T.J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M.G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli, J. Williams, Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737-740, 2008.
- [33] Atkinson R., S.M. Aschmann, Oh Radical Production From The Gas-Phase Reactions Of O₃ With A Series Of Alkenes Under Atmospheric Conditions, *Environmental Science & Technology*, 27, 1357-1363, 1993.

- [34] Paulson S.E., J.J. Orlando, The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer, *Geophysical Research Letters*, 23, 3727-3730, 1996.
- [35] Donahue N.M., J.H. Kroll, J.G. Anderson, K.L. Demerjian, Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins, *Geophysical Research Letters*, 25, 59-62, 1998.
- [36] Rickard A.R., D. Johnson, C.D. McGill, G. Marston, OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 7656-7664, 1999.
- [37] Paulson S.E., M.Y. Chung, A.S. Hasson, OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 8125-8138, 1999.
- [38] Kroll J.H., J.S. Clarke, N.M. Donahue, J.G. Anderson, K.L. Demerjian, Mechanism of HOx formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 1554-1560, 2001.
- [39] Kleinman L.I., P.H. Daum, D. Imre, Y.N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, J. Weinstein-Lloyd, J. Rudolph, Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: A cause of high ozone concentration in Houston, *Geophysical Research Letters*, 29, 2002.
- [40] Ryerson T.B., M. Trainer, J.S. Holloway, D.D. Parrish, L.G. Huey, D.T. Sueper, G.J. Frost, S.G. Donnelly, S. Schauffler, E.L. Atlas, W.C. Kuster, P.D. Goldan, G. Hubler, J.F. Meagher, F.C. Fehsenfeld, Observations of ozone formation in power plant plumes and implications for ozone control strategies, *Science*, 292, 719-723, 2001.
- [41] Haagensmit A.J., Chemistry And Physiology Of Los-Angeles Smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 1342-1346, 1952.
- [42] Ren X.R., H. Harder, M. Martinez, R.L. Leshner, A. Oligier, T. Shirley, J. Adams, J.B. Simpas, W.H. Brune, HOx concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001, *Atmospheric Environment*, 37, 3627-3637, 2003.
- [43] Hofzumahaus A., F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C.-C. Chang, H. Fuchs, F. Holland, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, S. Lou, M. Shao, L. Zeng, A. Wahner, Y. Zhang, Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere, *Science*, 324, 1702-1704, 2009.
- [44] Creasey D.J., G.E. Evans, D.E. Heard, J.D. Lee, Measurements of OH and HO₂ concentrations in the Southern Ocean marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- [45] Martinez M., H. Harder, T.A. Kovacs, J.B. Simpas, J. Bassis, R. Leshner, W.H. Brune, G.J. Frost, E.J. Williams, C.A. Stroud, B.T. Jobson, J.M. Roberts, S.R. Hall, R.E. Shetter, B. Wert, A. Fried, B. Alicke, J. Stutz, V.L. Young, A.B. White, R.J. Zamora, OH and HO₂ concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- [46] Shirley T.R., W.H. Brune, X. Ren, J. Mao, R. Leshner, B. Cardenas, R. Volkamer, L.T. Molina, M.J. Molina, B. Lamb, E. Velasco, T. Jobson, M. Alexander, Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2753-2765, 2006.
- [47] Ren X.R., H. Harder, M. Martinez, R.L. Leshner, A. Oligier, J.B. Simpas, W.H. Brune, J.J. Schwab, K.L. Demerjian, Y. He, X.L. Zhou, H.G. Gao, OH and HO₂ chemistry in the urban atmosphere of New York City, *Atmospheric Environment*, 37, 3639-3651, 2003.
- [48] Eisele F.L., G.H. Mount, D. Tanner, A. Jefferson, R. Shetter, J.W. Harder, E.J. Williams, Understanding the production and interconversion of the hydroxyl radical during the

- Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 6457-6465, 1997.
- [49] Molina M.J., F.S. Rowland, Stratospheric Sink For Chlorofluoromethanes - Chlorine Atomic-Catalysed Destruction Of Ozone, *Nature*, 249, 810-812, 1974.
- [50] Farman J.C., B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, Large Losses Of Total Ozone In Antarctica Reveal Seasonal ClOx/NOx Interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- [51] Finlayson-Pitts B.J., Halogens in the Troposphere, *Analytical Chemistry*, 82, 770-776, 2010.
- [52] Behnke W., V. Scheer, C. Zetzsch, 16 O 04 Formation of ClNO₂ and HNO₃ in the presence of N₂O₅ and wet pure NaCl- and wet mixed NaCl/Na₂SO₄- aerosol, *Journal of Aerosol Science*, 24, Supplement 1, S115-S116, 1993.
- [53] Behnke W., C. George, V. Scheer, C. Zetzsch, Production and decay of ClNO₂, from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 3795-3804, 1997.
- [54] Finlaysonpitts B.J., M.J. Ezell, J.N. Pitts, Formation Of Chemically Active Chlorine Compounds By Reactions Of Atmospheric Nacl Particles With Gaseous N₂O₅ And ClONO₂, *Nature*, 337, 241-244, 1989.
- [55] Osthoff H.D., J.M. Roberts, A.R. Ravishankara, E.J. Williams, B.M. Lerner, R. Sommariva, T.S. Bates, D. Coffman, P.K. Quinn, J.E. Dibb, H. Stark, J.B. Burkholder, R.K. Talukdar, J. Meagher, F.C. Fehsenfeld, S.S. Brown, High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer, *Nature Geoscience*, 1, 324-328, 2008.
- [56] Thornton J.A., J.P. Kercher, T.P. Riedel, N.L. Wagner, J. Cozic, J.S. Holloway, W.P. Dube, G.M. Wolfe, P.K. Quinn, A.M. Middlebrook, B. Alexander, S.S. Brown, A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry, *Nature*, 464, 271-274, 2010.
- [57] Mielke L.H., A. Furgeson, H.D. Osthoff, Observation of ClNO₂ in a Mid-Continental Urban Environment, *Environmental Science & Technology*, 45, 8889-8896, 2011.
- [58] Phillips G.J., M.J. Tang, J. Thieser, B. Brickwedde, G. Schuster, B. Bohn, J. Lelieveld, J.N. Crowley, Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions, *Geophysical Research Letters*, 39, 2012.
- [59] Riedel T.P., T.H. Bertram, T.A. Crisp, E.J. Williams, B.M. Lerner, A. Vlasenko, S.-M. Li, J. Gilman, J. de Gouw, D.M. Bon, N.L. Wagner, S.S. Brown, J.A. Thornton, Nitryl Chloride and Molecular Chlorine in the Coastal Marine Boundary Layer, *Environmental Science & Technology*, 46, 10463-10470, 2012.
- [60] Saiz-Lopez A., R. von Glasow, Reactive halogen chemistry in the troposphere, *Chemical Society Reviews*, 41, 6448-6472, 2012.
- [61] Atkinson R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe, I. Subcommittee, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II; gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625-4055, 2006.
- [62] Platt U., W. Allan, D. Lowe, Hemispheric average Cl atom concentration from C-13/C-12 ratios in atmospheric methane, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2393-2399, 2004.

- [63] Lawler M.J., R. Sander, L.J. Carpenter, J.D. Lee, R. von Glasow, R. Sommariva, E.S. Saltzman, HOCl and Cl₂ observations in marine air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7617-7628, 2011.
- [64] Williams J., W. Brune, A roadmap for OH reactivity research, *Atmospheric Environment*, 106, 371-372, 2015.
- [65] Atkinson R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe, T.J. Wallington, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4141-4496, 2008.
- [66] Atkins P.W., *Physikalische Chemie*, 3 ed., Wiley, 2001.
- [67] Mao J., X. Ren, W.H. Brune, J.R. Olson, J.H. Crawford, A. Fried, L.G. Huey, R.C. Cohen, B. Heikes, H.B. Singh, D.R. Blake, G.W. Sachse, G.S. Diskin, S.R. Hall, R.E. Shetter, Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 163-173, 2009.
- [68] Ren X., W.H. Brune, J. Mao, M.J. Mitchell, R.L. Lesher, J.B. Simpas, A.R. Metcalf, J.J. Schwab, C. Cai, Y. Li, K.L. Demerjian, H.D. Felton, G. Boynton, A. Adams, J. Perry, Y. He, X. Zhou, J. Hou, Behavior of OH and HO₂ in the winter atmosphere in New York city, *Atmospheric Environment*, 40, S252-S263, 2006.
- [69] Mao J., X. Ren, S. Chen, W.H. Brune, Z. Chen, M. Martinez, H. Harder, B. Lefer, B. Rappenglueck, J. Flynn, M. Leuchner, Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmospheric Environment*, 44, 4107-4115, 2010.
- [70] Lu K.D., A. Hofzumahaus, F. Holland, B. Bohn, T. Brauers, H. Fuchs, M. Hu, R. Haeseler, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, S.R. Lou, A. Oebel, M. Shao, L.M. Zeng, A. Wahner, T. Zhu, Y.H. Zhang, F. Rohrer, Missing OH source in a suburban environment near Beijing: observed and modelled OH and HO₂ concentrations in summer 2006, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1057-1080, 2013.
- [71] Ren X., W.H. Brune, A. Oligier, A.R. Metcalf, J.B. Simpas, T. Shirley, J.J. Schwab, C. Bai, U. Roychowdhury, Y. Li, C. Cai, K.L. Demerjian, Y. He, X. Zhou, H. Gao, J. Hou, OH, HO₂, and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, 2006.
- [72] Edwards P.M., M.J. Evans, K.L. Furneaux, J. Hopkins, T. Ingham, C. Jones, J.D. Lee, A.C. Lewis, S.J. Moller, D. Stone, L.K. Whalley, D.E. Heard, OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9497-9514, 2013.
- [73] Sinha V., J. Williams, J. Lelieveld, T.M. Ruuskanen, M.K. Kajos, J. Patokoski, H. Hellen, H. Hakola, D. Mogensen, M. Boy, J. Rinne, M. Kulmala, OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions, *Environmental Science & Technology*, 44, 6614-6620, 2010.
- [74] Noelscher A.C., J. Williams, V. Sinha, T. Custer, W. Song, A.M. Johnson, R. Axinte, H. Bozem, H. Fischer, N. Pouvesle, G. Phillips, J.N. Crowley, P. Rantala, J. Rinne, M. Kulmala, D. Gonzales, J. Valverde-Canossa, A. Vogel, T. Hoffmann, H.G. Ouwersloot, J.V.-G. de Arellano, J. Lelieveld, Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8257-8270, 2012.

- [75] Kovacs T.A., W.H. Brune, Total OH loss rate measurement, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39, 105-122, 2001.
- [76] Kovacs T.A., W.H. Brune, H. Harder, M. Martinez, J.B. Simpas, G.J. Frost, E. Williams, T. Jobson, C. Stroud, V. Young, A. Fried, B. Wert, Direct measurements of urban OH reactivity during Nashville SOS in summer 1999, *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 68-74, 2003.
- [77] Ren X.R., W.H. Brune, C.A. Cantrell, G.D. Edwards, T. Shirley, A.R. Metcalf, R.L. Lesher, Hydroxyl and peroxy radical chemistry in a rural area of Central Pennsylvania: Observations and model comparisons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52, 231-257, 2005.
- [78] Sadanaga Y., A. Yoshino, S. Kato, A. Yoshioka, K. Watanabe, Y. Miyakawa, I. Hayashi, M. Ichikawa, J. Matsumoto, A. Nishiyama, N. Akiyama, Y. Kanaya, Y. Kajii, The importance of NO₂ and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- [79] Sadanaga Y., A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya, Y. Kajii, Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Review of Scientific Instruments*, 75, 2648-2655, 2004.
- [80] Yoshino A., Y. Sadanaga, K. Watanabe, S. Kato, Y. Miyakawa, J. Matsumoto, Y. Kajii, Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique - comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo, *Atmospheric Environment*, 40, 7869-7881, 2006.
- [81] Ingham T., A. Goddard, L.K. Whalley, K.L. Furneaux, P.M. Edwards, C.P. Seal, D.E. Self, G.P. Johnson, K.A. Read, J.D. Lee, D.E. Heard, A flow-tube based laser-induced fluorescence instrument to measure OH reactivity in the troposphere, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, 465-477, 2009.
- [82] Lee J.D., J.C. Young, K.A. Read, J.F. Hamilton, J.R. Hopkins, A.C. Lewis, B.J. Bandy, J. Davey, P. Edwards, T. Ingham, D.E. Self, S.C. Smith, M.J. Pilling, D.E. Heard, Measurement and calculation of OH reactivity at a United Kingdom coastal site, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 64, 53-76, 2009.
- [83] Sinha V., J. Williams, J.N. Crowley, J. Lelieveld, The comparative reactivity method - a new tool to measure total OH reactivity in ambient air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2213-2227, 2008.
- [84] Lou S., F. Holland, F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C.C. Chang, H. Fuchs, R. Haeseler, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, M. Shao, L. Zeng, A. Wahner, Y. Zhang, W. Wang, A. Hofzumahaus, Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta - China in summer 2006: measurement and model results, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11243-11260, 2010.
- [85] Yoshino A., Y. Nakashima, K. Miyazaki, S. Kato, J. Suthawaree, N. Shimo, S. Matsunaga, S. Chatani, E. Apel, J. Greenberg, A. Guenther, H. Ueno, H. Sasaki, J.-y. Hoshi, H. Yokota, K. Ishii, Y. Kajii, Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo, *Atmospheric Environment*, 49, 51-59, 2012.
- [86] Chatani S., N. Shimo, S. Matsunaga, Y. Kajii, S. Kato, Y. Nakashima, K. Miyazaki, K. Ishii, H. Ueno, Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8975-8986, 2009.
- [87] Nakashima Y., S. Kato, J. Greenberg, P. Harley, T. Karl, A. Turnipseed, E. Apel, A. Guenther, J. Smith, Y. Kajii, Total OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky

- mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign, *Atmospheric Environment*, 85, 1-8, 2014.
- [88] Sinha V., J. Williams, J.M. Diesch, F. Drewnick, M. Martinez, H. Harder, E. Regelin, D. Kubistin, H. Bozem, Z. Hosaynali-Beygi, H. Fischer, M.D. Andres-Hernandez, D. Kartal, J.A. Adame, J. Lelieveld, Constraints on instantaneous ozone production rates and regimes during DOMINO derived using in-situ OH reactivity measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7269-7283, 2012.
- [89] Mao J., X. Ren, L. Zhang, D.M. Van Duin, R.C. Cohen, J.H. Park, A.H. Goldstein, F. Paulot, M.R. Beaver, J.D. Crouse, P.O. Wennberg, J.P. DiGangi, S.B. Henry, F.N. Keutsch, C. Park, G.W. Schade, G.M. Wolfe, J.A. Thornton, W.H. Brune, Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8009-8020, 2012.
- [90] Griffith S.M., R.F. Hansen, S. Dusanter, P.S. Stevens, M. Alaghmand, S.B. Bertman, M.A. Carroll, M. Erickson, M. Galloway, N. Grossberg, J. Hottle, J. Hou, B.T. Jobson, A. Kammrath, F.N. Keutsch, B.L. Lefer, L.H. Mielke, A. O'Brien, P.B. Shepson, M. Thurlow, W. Wallace, N. Zhang, X.L. Zhou, OH and HO₂ radical chemistry during PROPHET 2008 and CABINEX 2009-Part 1: Measurements and model comparison, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5403-5423, 2013.
- [91] Hansen R.F., S.M. Griffith, S. Dusanter, P.S. Rickly, P.S. Stevens, S.B. Bertman, M.A. Carroll, M.H. Erickson, J.H. Flynn, N. Grossberg, B.T. Jobson, B.L. Lefer, H.W. Wallace, Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009-Part 1: field measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2923-2937, 2014.
- [92] Dolgorouky C., V. Gros, R. Sarda-Esteve, V. Sinha, J. Williams, N. Marchand, S. Sauvage, L. Poulain, J. Sciare, B. Bonsang, Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 9593-9612, 2012.
- [93] Pusede S.E., D.R. Gentner, P.J. Wooldridge, E.C. Browne, A.W. Rollins, K.E. Min, A.R. Russell, J. Thomas, L. Zhang, W.H. Brune, S.B. Henry, J.P. DiGangi, F.N. Keutsch, S.A. Harrold, J.A. Thornton, M.R. Beaver, J.M. St Clair, P.O. Wennberg, J. Sanders, X. Ren, T.C. VandenBoer, M.Z. Markovic, A. Guha, R. Weber, A.H. Goldstein, R.C. Cohen, On the temperature dependence of organic reactivity, nitrogen oxides, ozone production, and the impact of emission controls in San Joaquin Valley, California, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 3373-3395, 2014.
- [94] Hansen R.F., M. Blocquet, C. Schoemaeker, T. Leonardis, N. Locoge, C. Fittschen, B. Hanoune, P.S. Stevens, V. Sinha, S. Dusanter, Intercomparison of the comparative reactivity method (CRM) and pump-probe technique for measuring total OH reactivity in an urban environment, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 4243-4264, 2015.
- [95] Noelscher A.C., A.M. Yanez-Serrano, S. Wolff, A.C. de Araujo, J.V. Lavric, J. Kesselmeier, J. Williams, Unexpected seasonality in quantity and composition of Amazon rainforest air reactivity, *Nature Communications*, 7, 2016.
- [96] Williams J., S.U. Kessel, A.C. Noelscher, Y. Yang, Y. Lee, A.M. Yanez-Serrano, S. Wolff, J. Kesselmeier, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Shao, Opposite OH reactivity and ozone cycles in the Amazon rainforest and megacity Beijing: Subversion of biospheric oxidant control by anthropogenic emissions, *Atmospheric Environment*, 125, 112-118, 2016.

- [97] Kumar V., V. Sinha, VOC-OHM: A new technique for rapid measurements of ambient total OH reactivity and volatile organic compounds using a single proton transfer reaction mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry*, 374, 55-63, 2014.
- [98] Yang Y., M. Shao, S. Keßel, Y. Li, K. Lu, S. Lu, J. Williams, Y. Zhang, L. Zeng, A.C. Nölscher, Y. Wu, X. Wang, J. Zheng, How does the OH reactivity affect the ozone production efficiency: case studies in Beijing and Heshan, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1-37, 2016.
- [99] Zannoni N., V. Gros, M. Lanza, R. Sarda, B. Bonsang, C. Kalogridis, S. Preunkert, M. Legrand, C. Jambert, C. Boissard, J. Lathiere, OH reactivity and concentrations of biogenic volatile organic compounds in a Mediterranean forest of downy oak trees, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1619-1636, 2016.
- [100] Yang Y., M. Shao, X. Wang, A.C. Nölscher, S. Kessel, A. Guenther, J. Williams, Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: A review, *Atmospheric Environment*, 134, 147-161, 2016.
- [101] Goldstein A.H., I.E. Galbally, Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 41, 1514-1521, 2007.
- [102] Michoud V., R.F. Hansen, N. Locoge, P.S. Stevens, S. Dusanter, Detailed characterizations of the new Mines Douai comparative reactivity method instrument via laboratory experiments and modeling, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 3537-3553, 2015.
- [103] Kim S., A. Guenther, T. Karl, J. Greenberg, Contributions of primary and secondary biogenic VOC to total OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere Interactions Experiments)-09 field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8613-8623, 2011.
- [104] Nölscher A.C., E. Bourtsoukidis, B. Bonn, J. Kesselmeier, J. Lelieveld, J. Williams, Seasonal measurements of total OH reactivity emission rates from Norway spruce in 2011, *Biogeosciences*, 10, 4241-4257, 2013.
- [105] Nakashima Y., N. Kamei, S. Kobayashi, Y. Kajii, Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer, *Atmospheric Environment*, 44, 468-475, 2010.
- [106] Nakashima Y., H. Tsurumaru, T. Imamura, I. Bejan, J.C. Wenger, Y. Kajii, Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene, *Atmospheric Environment*, 62, 243-247, 2012.
- [107] Fuchs H., A. Hofzumahaus, F. Rohrer, B. Bohn, T. Brauers, H.P. Dorn, R. Haeseler, F. Holland, M. Kaminski, X. Li, K. Lu, S. Nehr, R. Tillmann, R. Wegener, A. Wahner, Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation, *Nature Geoscience*, 6, 1023-1026, 2013.
- [108] Nölscher A.C., T. Butler, J. Auld, P. Veres, A. Munoz, D. Taraborrelli, L. Vereecken, J. Lelieveld, J. Williams, Using total OH reactivity to assess isoprene photooxidation via measurement and model, *Atmospheric Environment*, 89, 453-463, 2014.
- [109] Nehr S., B. Bohn, H.P. Dorn, H. Fuchs, R. Haeseler, A. Hofzumahaus, X. Li, F. Rohrer, R. Tillmann, A. Wahner, Atmospheric photochemistry of aromatic hydrocarbons: OH budgets during SAPHIR chamber experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 6941-6952, 2014.
- [110] Hard T.M., R.J. Obrien, C.Y. Chan, A.A. Mehrabzadeh, Tropospheric Free-Radical Determination By FAGE, *Environmental Science & Technology*, 18, 768-777, 1984.

- [111] Faloon I.C., D. Tan, R.L. Lesher, N.L. Hazen, C.L. Frame, J.B. Simpas, H. Harder, M. Martinez, P. Di Carlo, X.R. Ren, W.H. Brune, A laser-induced fluorescence instrument for detecting tropospheric OH and HO₂: Characteristics and calibration, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47, 139-167, 2004.
- [112] Noelscher A.C., V. Sinha, S. Bockisch, T. Kluepfel, J. Williams, Total OH reactivity measurements using a new fast Gas Chromatographic Photo-Ionization Detector (GC-PID), *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 2981-2992, 2012.
- [113] Elste T., Talk: Experience with a simple OH reactivity technique applied in the routine CIMS OH measurements at Hohenpeissenberg, ORSUM (OH Reactivity Specialists Uniting Meeting), Mainz, Germany, 2014.
- [114] Plass-Dülmer C., T. Elste, J. Englert, S. Gilge, A. Werner, Poster: Total OH Reactivity at Hohenpeissenberg during HOPE-2012, ORSUM (OH Reactivity Specialists Uniting Meeting), Mainz, Germany, 2014.
- [115] Jeanneret F., F. Kirchner, A. Clappier, H. van den Bergh, B. Calpini, Total VOC reactivity in the planetary boundary layer 1. Estimation by a pump and probe OH experiment, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 3083-3093, 2001.
- [116] Kato S., Y. Nakashima, Y. Kajii, Atmospheric OH Reactivity Measurement Using Comparative Reactivity Method Followed by Gas Chromatography or Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, *Bunseki Kagaku*, 62, 369-378, 2013.
- [117] Karl T.G., T.J. Christian, R.J. Yokelson, P. Artaxo, W.M. Hao, A. Guenther, The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5883-5897, 2007.
- [118] Sickles J.E., W.C. Eaton, L.A. Ripperton, R.S. Wright, Literature Survey of Emissions Associated with Emerging Energy Technologies, Environmental Sciences Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1977.
- [119] Sinha V., T.G. Custer, T. Kluepfel, J. Williams, The effect of relative humidity on the detection of pyrrole by PTR-MS for OH reactivity measurements, *International Journal of Mass Spectrometry*, 282, 108-111, 2009.
- [120] Atkinson R., S.M. Aschmann, A.M. Winer, W.P.L. Carter, Rate Constants For The Gas-Phase Reactions Of OH Radicals And O₃ With Pyrrole At 295+/-1K And Atmospheric-Pressure, *Atmospheric Environment*, 18, 2105-2107, 1984.
- [121] Wallington T.J., Kinetics Of The Gas-Phase Reaction Of Oh Radicals With Pyrrole And Thiophene, *International Journal of Chemical Kinetics*, 18, 487-496, 1986.
- [122] Dillon T.J., M.E. Tucceri, K. Dulitz, A. Horowitz, L. Vereecken, J.N. Crowley, Reaction of Hydroxyl Radicals with C₄H₅N (Pyrrole): Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients, *Journal of Physical Chemistry A*, 116, 6051-6058, 2012.
- [123] Taylor J.R., An introduction to Error Analysis - The study of uncertainties in physical measurements, in, University Science Books, Sausalito, California, 1997.
- [124] Troe J., Predictive Possibilities Of Unimolecular Rate Theory, *Journal of Physical Chemistry*, 83, 114-126, 1979.

- [125] Troe J., Theory Of Thermal Unimolecular Reactions In The Fall-Off Range .1. Strong Collision Rate Constants, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 87, 161-169, 1983.
- [126] Gilbert R.G., K. Luther, J. Troe, Theory Of Thermal Unimolecular Reactions In The Fall-Off Range .2. Weak Collision Rate Constants, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 87, 169-177, 1983.
- [127] Skoog D.A., J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, 4 ed., Springer, 1996.
- [128] Blake R.S., P.S. Monks, A.M. Ellis, Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry, *Chemical Reviews*, 109, 861-896, 2009.
- [129] Hansel A., A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, W. Lindinger, Proton-Transfer Reaction Mass-Spectrometry - Online Trace Gas-Analysis At The PPB Level, *International Journal of Mass Spectrometry*, 149, 609-619, 1995.
- [130] Jordan A., S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Maerk, H. Seehauser, R. Schotchkowsky, P. Sulzer, T.D. Maerk, A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS), *International Journal of Mass Spectrometry*, 286, 122-128, 2009.
- [131] Lindinger W., A. Hansel, A. Jordan, Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels, *Chemical Society Reviews*, 27, 347-354, 1998.
- [132] Lindinger W., A. Hansel, A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry*, 173, 191-241, 1998.
- [133] de Gouw J., C. Warneke, Measurements of volatile organic compounds in the earths atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 223-257, 2007.
- [134] Pahl M., F. Howorka, Lindinge.W, Mass-Spectrometric Studies Of Negative Glow Of A Cylindrical Hollow Cathode Discharge, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, A 27, 678, 1972.
- [135] Riedel E., *Anorganische Chemie*, 6 ed., de Gruyter, 2004.
- [136] Williams J., U. Poschl, P.J. Crutzen, A. Hansel, R. Holzinger, C. Warneke, W. Lindinger, J. Lelieveld, An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest of Surinam, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 133-166, 2001.
- [137] Veres P.R., P. Faber, F. Drewnick, J. Lelieveld, J. Williams, Anthropogenic sources of VOC in a football stadium: Assessing human emissions in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 77, 1052-1059, 2013.
- [138] Mueller M., T. Mikoviny, W. Jud, B. D'Anna, A. Wisthaler, A new software tool for the analysis of high resolution PTR-TOF mass spectra, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 127, 158-165, 2013.
- [139] Mueller M., C. George, B. D'Anna, Enhanced spectral analysis of C-TOF Aerosol Mass Spectrometer data: Iterative residual analysis and cumulative peak fitting, *International Journal of Mass Spectrometry*, 306, 1-8, 2011.

- [140] Zannoni N., S. Dusanter, V. Gros, R.S. Esteve, V. Michoud, V. Sinha, N. Locoge, B. Bonsang, Intercomparison of two comparative reactivity method instruments in the Mediterranean basin during summer 2013, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 3851-3865, 2015.
- [141] de Gouw J.A., P.D. Goldan, C. Warneke, W.C. Kuster, J.M. Roberts, M. Marchewka, S.B. Bertman, A.A.P. Pszenny, W.C. Keene, Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- [142] Novelli A., K. Hens, C.T. Ernest, D. Kubistin, E. Regelin, T. Elste, C. Plass-Duelmer, M. Martinez, J. Lelieveld, H. Harder, Characterisation of an inlet pre-injector laser-induced fluorescence instrument for the measurement of atmospheric hydroxyl radicals, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 3413-3430, 2014.
- [143] Schubert C.C., R.N. Pease, The Oxidation Of Lower Paraffin Hydrocarbons .1. Room Temperature Reaction Of Methane, Propane, Normal-Butane And Isobutane With Ozonized Oxygen, *Journal of the American Chemical Society*, 78, 2044-2048, 1956.
- [144] Morrissey R.J., C.C. Schubert, The Reactions Of Ozone With Propane And Ethane, *Combustion and Flame*, 7, 263-268, 1963.
- [145] Ionicon, 6th International PTR-MS Conference 2013 - User Day Informations, A. Hansel, T. Karl, R. Holzinger, J. Beauchamp, W. Szymczak, 2013.
- [146] Drewnick F., T. Boettger, S.L. von der Weiden-Reinmueller, S.R. Zorn, T. Klimach, J. Schneider, S. Borrmann, Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 1443-1457, 2012.
- [147] Wienhold F.G., H. Fischer, P. Hoor, V. Wagner, R. Konigstedt, G.W. Harris, J. Anders, R. Grisar, M. Knothe, W.J. Riedel, F.J. Lubken, T. Schilling, TRISTAR - a tracer in situ TDLAS for atmospheric research, *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 67, 411-417, 1998.
- [148] Manta C.M., G. Bozga, G. Bercaru, C.S. Bildea, Kinetics of o-Xylene Combustion over a Pt/Alumina Catalyst, *Chemical Engineering & Technology*, 35, 2147-2154, 2012.
- [149] Liotta L.F., Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Applied Catalysis B-Environmental*, 100, 403-412, 2010.
- [150] Atkinson R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461-1738, 2004.
- [151] Bavia M., F. Bertinelli, C. Taliani, C. Zauli, Electronic-Spectrum Of Pyrrole In Vapor And Crystal, *Molecular Physics*, 31, 479-489, 1976.
- [152] Cronin B., M.G.D. Nix, R.H. Qadiri, M.N.R. Ashfold, High resolution photofragment translational spectroscopy studies of the near ultraviolet photolysis of pyrrole, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 5031-5041, 2004.
- [153] Curtis A.R., W.P. Sweetenham, Facsimile/Checkmat User's Manual, AERE Report R-12805, Her Majesty's Stationary Office, England, 1988.
- [154] Taylor B.N., Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results (rev. Ed.), DIANE Publishing Company, 2009.

- [155] Wegener R., T. Brauers, R. Koppmann, S. Rodríguez Bares, F. Rohrer, R. Tillmann, A. Wahner, A. Hansel, A. Wisthaler, Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, 2007.
- [156] Bohn B., F. Rohrer, T. Brauers, A. Wahner, Actinometric measurements of NO₂ photolysis frequencies in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 493-503, 2005.
- [157] Atkinson R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III; gas phase reactions of inorganic halogens, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 981-1191, 2007.
- [158] Housecroft C.E., A.G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2 ed., Pearson Studium, 2006.
- [159] Vollhardt K.P.C., N.E. Schore, *Organische Chemie*, 4 ed., Wiley-VCH, 2005.
- [160] Gossauer A., *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, 1974.
- [161] Tyndall G.S., J.J. Orlando, T.J. Wallington, M. Dill, E.W. Kaiser, Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane, and n-butane, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 43-55, 1997.
- [162] Orlando J.J., G.S. Tyndall, E.C. Apel, D.D. Riemer, S.E. Paulson, Rate coefficients and mechanisms of the reaction of Cl-atoms with a series of unsaturated hydrocarbons under atmospheric conditions, *International Journal of Chemical Kinetics*, 35, 334-353, 2003.
- [163] Fantechi G., N.R. Jensen, O. Saastad, J. Hjorth, J. Peeters, Reactions of Cl atoms with selected VOCs: Kinetics, products and mechanisms, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31, 247-267, 1998.
- [164] Air Liquide, Sicherheitsdatenblatt gemäß RL 1907/2006/EG (REACH) - Chlor, 2016.
- [165] https://www.buerkert.de/de/content/download/9318/335016/version/4/file/DE_Bestaendig_D.pdf, Bürkert, Beständigkeitstabelle, 29.1.2016.
- [166] Feilberg K.L., M. Gruber-Stadler, M.S. Johnson, M. Muhlhauser, C.J. Nielsen, 13C, O-18, and D Fractionation Effects in the Reactions of CH₃OH Isotopologues with Cl and OH Radicals, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 11099-11114, 2008.
- [167] Gross C.B.M., T.J. Dillon, G. Schuster, J. Lelieveld, J.N. Crowley, Direct Kinetic Study of OH and O-3 Formation in the Reaction of CH₃C(O)O-2 with HO₂, *Journal of Physical Chemistry A*, 118, 974-985, 2014.
- [168] Warneke C., C. van der Veen, S. Luxembourg, J.A. de Gouw, A. Kok, Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison, *International Journal of Mass Spectrometry*, 207, 167-182, 2001.
- [169] Spanel P., D. Smith, Reactions Of Hydrated Hydronium Ions And Hydrated Hydroxide Ions, With Some Hydrocarbons And Oxygen-Bearing Organic-Molecules, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 15551-15556, 1995.
- [170] Wallington T.J., L.M. Skewes, W.O. Siegl, Kinetics Of The Gas-Phase Reaction Of Chlorine Atoms With A Series Of Alkenes, Alkynes And Aromatic Species At 295-K, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 45, 167-175, 1988.
- [171] Noziere B., R. Lesclaux, M.D. Hurley, M.A. Dearth, T.J. Wallington, A Kinetic and Mechanistic Study of the Self-Reaction and Reaction with HO₂ of the Benzylperoxy Radical, *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 2864-2873, 1994.

- [172] Atkinson R., S.M. Aschmann, Kinetics of the Gas-Phase Reaction of Cl Atoms with a Series of Organics at 296± 2K and Atmospheric-Pressure, *International Journal of Chemical Kinetics*, 17, 33-41, 1985.
- [173] Nelson H.H., J.R. McDonald, Reaction of the benzyl radical with oxygen and chlorine, *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 1242-1244, 1982.
- [174] Kaiser E.W., T.J. Wallington, Pressure dependence of the reaction Cl+C₃H₆, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 9788-9793, 1996.
- [175] DeMore W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling: Evaluation Number 12*, in, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 1997.
- [176] Handisides G.M., C. Plass-Dulmer, S. Gilge, H. Bingemer, H. Berresheim, Hohenpeissenberg Photochemical Experiment (HOPE 2000): Measurements and photostationary state calculations of OH and peroxy radicals, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1565-1588, 2003.
- [177] Birmili W., H. Berresheim, C. Plass-Dulmer, T. Elste, S. Gilge, A. Wiedensohler, U. Uhrner, The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 361-376, 2003.
- [178] Bartenbach S., J. Williams, C. Plass-Dulmer, H. Berresheim, J. Lelieveld, In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC-FID): use in estimating HO and NO₃, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1-14, 2007.
- [179] <http://www.weilheim-schongau.de/Inhalt/Landkreis/Daten.asp?highmain=3&highsub=5&highsubsub=0>, Landratsamt Weilheim-Schongau, Einwohnerstand (= 131 734), 30.06.2015.
- [180] Rohrer F., H. Berresheim, Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation, *Nature*, 442, 184-187, 2006.
- [181] Hens K., A. Novelli, M. Martinez, J. Auld, R. Axinte, B. Bohn, H. Fischer, P. Keronen, D. Kubistin, A.C. Noelscher, R. Oswald, P. Paasonen, T. Petaja, E. Regelin, R. Sander, V. Sinha, M. Sipila, D. Taraborrelli, C.T. Ernest, J. Williams, J. Lelieveld, H. Harder, Observation and modelling of HO_x radicals in a boreal forest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 8723-8747, 2014.
- [182] Wang M., L. Zeng, S. Lu, M. Shao, X. Liu, X. Yu, W. Chen, B. Yuan, Q. Zhang, M. Hu, Z. Zhang, Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds, *Analytical Methods*, 6, 9424-9434, 2014.
- [183] http://transportpolicy.net/index.php?title=China:_Air_Quality_Standards, China: Air Quality Standards, 29.6.2016.
- [184] Kleanthous S., M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, P. Kalabokas, J. Lelieveld, On the temporal and spatial variation of ozone in Cyprus, *Science of the Total Environment*, 476, 677-687, 2014.
- [185] Sobanski N., M.J. Tang, J. Thieser, G. Schuster, D. Pöhler, H. Fischer, W. Song, C. Sauvage, J. Williams, J. Fachinger, F. Berkes, P. Hoor, U. Platt, J. Lelieveld, J.N. Crowley, *Chemical and*

- meteorological influences on the lifetime of NO₃ at a semi-rural mountain site during PARADE, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4867-4883, 2016.
- [186] Stohl A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, G. Wotawa, Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2461-2474, 2005.
- [187] D'Anna B., V. Bakken, J.A. Beukes, C.J. Nielsen, K. Brudnik, J.T. Jodkowski, Experimental and theoretical studies of gas phase NO₃ and OH radical reactions with formaldehyde, acetaldehyde and their isotopomers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 1790-1805, 2003.
- [188] Sheehy P.M., R. Volkamer, L.T. Molina, M.J. Molina, Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere - Part 2: A ROx radical cycling perspective, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6993-7008, 2010.
- [189] Derwent R.G., P.G. Simmonds, W.J. Collins, Ozone And Carbon-Monoxide Measurements At A Remote Maritime Location, Mace-Head, Ireland, From 1990 To 1992, *Atmospheric Environment*, 28, 2623-2637, 1994.
- [190] <http://www.weltbevoelkerung.de/meta/whats-your-number.html>, Stiftung Weltbevölkerung, 6.1.2016
- [191] Atkinson R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic-compounds under atmospheric conditions, *Chemical Reviews*, 86, 69-201, 1986.
- [192] Atkinson R., J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638, 2003.
- [193] Howard C.J., K.M. Evenson, Rate constants for the reactions of OH with ethane and some halogen substituted ethanes at 296 K, *The Journal of Chemical Physics*, 64, 4303-4306, 1976.
- [194] Ceacero-Vega A.A., B. Ballesteros, I. Bejan, I. Barnes, J. Albaladejo, Daytime Reactions of 1,8-Cineole in the Troposphere, *Chemphyschem*, 12, 2145-2154, 2011.
- [195] Lockhart J., M.A. Blitz, D.E. Heard, P.W. Seakins, R.J. Shannon, Mechanism of the Reaction of OH with Alkynes in the Presence of Oxygen, *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 5407-5418, 2013.
- [196] Timerghazin Q.K., P.A. Ariya, Kinetics of the gas-phase reaction of atomic chlorine with selected monoterpenes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 3981-3986, 2001.
- [197] Shi J.C., M.J. Bernhard, Kinetic studies of Cl-atom reactions with selected aromatic compounds using the photochemical reactor-FTIR spectroscopy technique, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 349-358, 1997.
- [198] Martinez M., H. Harder, D. Kubistin, M. Rudolf, H. Bozem, G. Eerdeken, H. Fischer, T. Kluepfel, C. Gurk, R. Koenigstedt, U. Parchatka, C.L. Schiller, A. Stickler, J. Williams, J. Lelieveld, Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: airborne measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3759-3773, 2010.

7.6 Danksagung

[Die elektronische Version dieser Dissertation enthält aus Gründen des Datenschutzes keine Danksagung]