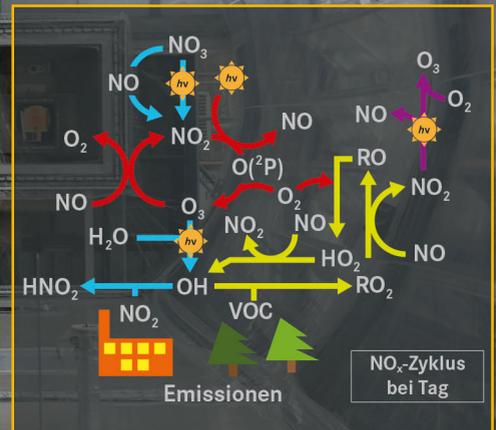
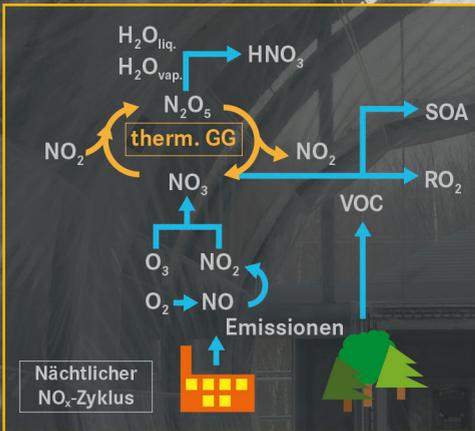


# Cavity-Ringdown-Spektroskopie zur Untersuchung der Rolle höherer Stickoxide für den nächtlichen Schadstoffabbau in der unteren Atmosphäre

Stephanie Schrade







Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Troposphäre (IEK-8)

# **Cavity-Ringdown-Spektroskopie zur Untersuchung der Rolle höherer Stickoxide für den nächtlichen Schadstoffabbau in der unteren Atmosphäre**

Stephanie Schrade

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 303

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-116-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                                  Zentralbibliothek, Verlag  
                                  52425 Jülich  
                                  Tel.:   +49 2461 61-5368  
                                  Fax:   +49 2461 61-6103  
                                  E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
                                  [www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung:   Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:              Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 303

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-116-3

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

"Begin at the beginning", the king said, gravely, "and go on till you come to the end; then stop."

---

Lewis Carroll, *Alice in Wonderland*



# Zusammenfassung

Höhere Stickoxide ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) spielen in der Chemie der unteren Atmosphäre eine wichtige Rolle. Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) trägt durch seine Photolyse tagsüber zur Bildung von troposphärischem Ozon ( $\text{O}_3$ ) bei. Das Nitrat-Radikal ( $\text{NO}_3$ ) steuert den nächtlichen Schadstoffabbau, indem es flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds; VOCs) oxidiert, welche anschließend aus der Atmosphäre entfernt werden können. Für die Analyse der Stickoxide gibt es unterschiedliche Messverfahren. Die im Jahre 1988 von Anthony O'Keefe und David A. G. Deacon entwickelte Cavity-Ringdown-Spektroskopie ist eine optische Messtechnik, welche sich in den letzten Jahren zu einer bewährten Messmethode entwickelt hat.

Die vorliegende Arbeit beschreibt sowohl die Entwicklung, den Aufbau, die Charakterisierung und die erste Anwendung zweier Cavity-Ringdown-Instrumente zur simultanen Messung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  bzw.  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Die Charakterisierung des  $\text{NO}_2$ -CRDS-Instrumentes umfasst die Bestimmung von Absolutgenauigkeit und Präzision, sowie interne Vergleiche der einzelnen Messkanäle und externe Vergleiche mit einem Chemolumineszenz-Instrument während erster Anwendungen an der SAPHIR-Simulationskammer des Forschungszentrum Jülich GmbH.

Das  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument wird neben der Bestimmung von Absolutgenauigkeit und Präzision auch auf eventuelle Instrumentenverluste hin untersucht. Weiterhin wird beschrieben, wie durch die Anwendung des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrumentes im Rahmen einer Messkampagne an der SAPHIR-Kammer, die Kammervverluste für  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  mittels kinetischer Ansätze abgeschätzt werden. Abschließend wurde innerhalb der Kampagne der Abbau ausgewählter VOCs (Isopren,  $\beta$ -Pinen und Limonen) durch  $\text{NO}_3$  untersucht und anhand eines kinetischen Ansatz die Reaktionskonstanten der jeweiligen Reaktionen ermittelt.

# Abstract

Higher nitrogen oxides ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) play a key-role in the lower atmosphere. At first hand nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) is conducive to the build-up of tropospheric ozone ( $\text{O}_3$ ). On the other hand, the nitrate-radical ( $\text{NO}_3$ ) controls the nighttime pollutant degradation by oxidating volatile organic compounds (VOCs), which can be removed from the atmosphere subsequently. To analyze nitrogen oxides, there are different measurement techniques. The so called cavity-ringdown-spectroscopy is an optical technique developed by Anthony O'Keefe and David A. G. Deacon in 1988.

This work covers the development, the build-up, the characterization and first applications of two cavity-ringdown-instruments for simultaneous measurement of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{O}_3$  and accordingly  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

The characterization of the  $\text{NO}_2$ -instrument contains accuracy and precision as well as an internal comparison of the different instrument-channels and an external comparison with a chemiluminescence-instrument during first applications at SAPHIR simulation chamber at Forschungszentrum Jülich GmbH.

The  $\text{NO}_3$ -CRDS-instrument is tested for possible instrument-losses beside the determination of accuracy and precision. Furthermore the instrument was applied at SAPHIR-chamber during a measurement campaign to rate the chamber-losses for  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via kinetic approach. In addition the degradation of chosen VOCs (isoprene,  $\beta$ -pinene and limonene) by reaction with  $\text{NO}_3$  was analyzed. By kinetic approach the rate-constant of these reactions were determined.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation der Arbeit</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chemie in der Troposphäre</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Messung von reaktiven Stickoxiden in der (unteren) Atmosphäre</b>	<b>9</b>
3.1	Direkte Absorptionsmethoden . . . . .	11
3.1.1	Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS) . . . . .	12
3.1.2	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) . . . . .	14
3.2	Weitere Messmethoden . . . . .	16
3.2.1	Chemolumineszenz Detektion (CLD) . . . . .	16
3.2.2	Laser induzierte Fluoreszenz (LIF) . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Die Simulationskammer am Forschungszentrum Jülich</b>	<b>18</b>
4.1	Die SAPHIR-Simulationskammer . . . . .	18
<b>5</b>	<b>Aufbau und Charakterisierung eines CRDS-Instruments für die Messung von NO<sub>2</sub>, NO und O<sub>3</sub></b>	<b>21</b>
5.1	Mechanischer Aufbau des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instruments . . . . .	21
5.2	Der Absorptionsquerschnitt von NO <sub>2</sub> . . . . .	26
5.3	Der instrumentenspezifische R <sub>L</sub> -Faktor . . . . .	27
5.4	Die Konversion von NO bzw. O <sub>3</sub> zu NO <sub>2</sub> . . . . .	29
5.5	Absolutgenauigkeit des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instruments . . . . .	33
5.6	Messvergleich an den unterschiedlichen Kanälen des CRDS-Instruments . . . . .	34
5.7	Messvergleich des CRDS-Instruments mit einem CLD-Instrument . . . . .	37
5.8	Präzision des NO <sub>2</sub> -CRDS . . . . .	40
5.9	Interferenzen und Korrekturfaktoren bei der Messung von NO <sub>2</sub> . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Aufbau und Charakterisierung eines CRDS-Instruments zur Messung von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>51</b>

6.1	Der Absorptionsquerschnitt von $\text{NO}_3$ . . . . .	55
6.2	Der instrumentenspezifische $R_L$ -Faktor . . . . .	56
6.3	Die $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ Quelle . . . . .	56
6.4	Verluste im $\text{NO}_3$ -CRDS . . . . .	61
6.5	Die Absolutgenauigkeit des $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments . . . . .	65
6.6	Präzision des $\text{NO}_3$ -CRDS . . . . .	65
6.7	Interferenzen und Korrekturfaktoren für die Messung von $\text{NO}_3$ . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Anwendung des <math>\text{NO}_3</math>-CRDS-Instruments an der SAPHIR Kammer</b>	<b>69</b>
7.1	Installation des $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments an der SAPHIR-Kammer . . . . .	69
7.2	Kammerverluste für $\text{NO}_3$ und $\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	70
	7.2.1 Kinetischer Ansatz . . . . .	70
	7.2.2 Testexperiment . . . . .	79
7.3	Ermittlung der Reaktionskonstanten für den Abbau von ausgewählten VOCs durch $\text{NO}_3$ . . . . .	85
	7.3.1 Kinetischer Ansatz . . . . .	86
	7.3.2 Experiment: Isopren-Abbau durch $\text{NO}_3$ . . . . .	87
	7.3.3 Experiment: $\beta$ -Pinen-Abbau durch $\text{NO}_3$ . . . . .	90
	7.3.4 Experiment: Limonen Abbau durch $\text{NO}_3$ . . . . .	93
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>

# 1 Einleitung und Motivation der Arbeit

Die Hauptbestandteile der Erdatmosphäre sind Stickstoff ( $N_2$ ) mit einem Mischungsverhältnis von 78 % und Sauerstoff ( $O_2$ ) mit einem Mischungsverhältnis von 21 %, weitere Bestandteile sind Argon (Ar) mit 0.9 % Mischungsverhältnis, Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) mit 0.04 % Mischungsverhältnis und andere, sehr schwach konzentrierte Gase (Seinfeld and Pandis, 2006). Die atmosphärischen Konzentrationen dieser Spurengase liegen im Bereich von wenigen parts per trillion (ppt), z.B. Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ), bis zu einigen Hundert parts per billion (ppb), z.B. Kohlenstoffmonoxid (CO).

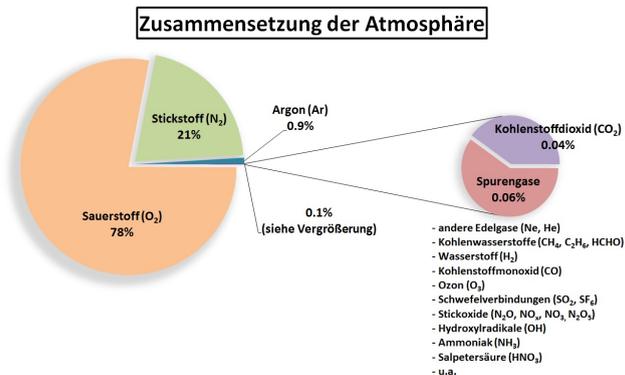


Abbildung 1.1: Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre.

Die Atmosphäre wird gemäß Höhe und Temperatur in verschiedene Schichten eingeteilt. Die Troposphäre (von griechischen  $\tau\rho\omicron\pi\eta$  tropé „Wendung, Änderung“) ist dabei die bodennächste Schicht - die Schicht, in der wir Menschen leben. Ihre vertikale Ausdehnung ist abhängig vom Breitengrad und ändert sich mit der Jahreszeit. An den Polen reicht sie bis etwa 8 km (im Winter bis zu 2 km niedriger) und in den Tropen bis maximal 20 km hinauf (Schönwiese, 2008).

Täglich werden hohe Mengen verschiedener Verbindungen in die Troposphäre abgegeben. Dabei unterscheidet man natürliche Quellen und anthropogene (vom Menschen verursachte) Emissionen. Besonders durch den Straßenverkehr und durch industrielle

---

Anlagen werden gleichzeitig Stickoxide und flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds; VOCs) in die Luft abgegeben. In Folge komplexer chemischer Reaktionen (siehe Kapitel 2) führt das Vorhandensein von Stickoxiden und VOCs unter anderem zur Bildung von troposphärischem Ozon ( $O_3$ ), einem Luftschadstoff. Steigt dessen 1-h-Konzentration (die stündlich gemittelte Konzentration) über einen festgelegten Grenzwert von 90 ppb an, muss nach der *Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa* die Bevölkerung darüber in Kenntnis gesetzt werden, denn auf Grund seines hohen Oxidationspotentials hat  $O_3$  schädigenden Einfluss auf lebende Organismen. Gesundheitliche Auswirkungen beim Menschen sind je nach Dauer und Schwere der Belastung Husten und Augenreizungen über Kopfschmerzen bis hin zu schweren Lungenfunktionsstörungen.

Ähnliches gilt auch bei den Stickoxiden. Sowohl Stickstoffmonoxid (NO) als auch Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ) - die Summe aus beiden wird als  $NO_x$  bezeichnet - sind Luftschadstoffe. Bei den atmosphärischen Konzentrationen zeigen sich teils große regionale Unterschiede. Während in Gebieten weitab von anthropogenen Quellen (marine und ländliche Umgebungen, oder Regenwälder) die  $NO_x$ -Konzentration nur wenige ppt beträgt, können Konzentrationen in dicht besiedelten Gegenden mit hohem Verkehrsaufkommen und starker Industrie ( $NO_x$  entsteht bei der Verbrennung fossiler Stoffe wie Kohle, Öl, oder Gas) zeitlich und/oder lokal begrenzt deutlich höher liegen. Messungen in China zeigen auf lokaler Ebene und für einen Zeitraum von drei Stunden am Morgen Konzentrationen von über 30 ppb (Li et al., 2013). Solch hohe Konzentrationen haben für den Menschen gesundheitsschädliche Folgen. Nach dem Einatmen kann es zu Kopfschmerzen, Schwindel, Atemnot und der Bildung von Lungenödemen kommen. Zum Schutz der menschlichen Gesundheit wurden in der Europäischen Union Grenzwerte für die Luftbelastung durch  $NO_x$  festgelegt (Richtlinie 2008/50/EG, Europäische Union, 2008). Der Grenzwert für die mittlere  $NO_x$ -Konzentration im Jahr beträgt 17 ppb und muss seit 2010 eingehalten werden. Das Einhalten dieses Grenzwertes ist jedoch in Deutschland und besonders in den Ballungszentren Berlin, München, Frankfurt und dem Ruhrgebiet auf Grund des hohen Verkehrsaufkommens schwer zu realisieren.

Hohe  $\text{NO}_x$  und  $\text{O}_3$ -Konzentrationen führen in der Nacht zur Bildung eines weiteren Stickoxides, dem Nitrat-Radikal ( $\text{NO}_3$ ). Dieses spielt in der Nachtchemie der Troposphäre eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 2), indem es organische (Schad)Stoffe (VOCs) oxidiert. Die Folgeprodukte der Oxidation können anschließend aus der Atmosphäre entfernt werden (nasse Deposition durch Niederschläge, trockene Deposition an Partikeloberflächen).

Stickoxide spielen somit eine Schlüsselrolle in der Chemie der unteren Troposphäre. Zum einen sind  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  an der Produktion von troposphärischem  $\text{O}_3$  beteiligt, zum anderen kontrolliert  $\text{NO}_3$  den nächtlichen Schadstoffabbau. Die Kenntnis der einzelnen Stickoxid-Konzentrationen ist daher für ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse essentiell.

Stickoxide können mit unterschiedlichen Messmethoden detektiert werden (siehe Kapitel 3). Die im Jahre 1988 von Anthony O'Keefe und David A.G. Deacon entwickelte Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS) ist eine Methode, die sich in den letzten Jahrzehnten für die Messung von Spurengasen in der Atmosphäre etabliert hat (Ayers et al., 2005; O'Keefe and Deacon, 1988; Paul and Saykally, 1997; Scherer et al., 1997). Sie bietet eine hohe Zeitaufösung (im Bereich von etwa einer Sekunde) und ein hohes Detektionslimit. Zudem erlaubt das Messprinzip einen kompakten und leichten mechanischen Aufbau, wodurch sich CRDS-Instrumente ideal für den (mobilen) Einsatz im Feld eignen.

Der Inhalt dieser Arbeit umfasst zum einen den Aufbau und die Charakterisierung zweier CRDS-Instrumente für die simultane Messung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  bzw. von  $\text{NO}_3$  und Distickstoffpentoxid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), das mit  $\text{NO}_3$  im thermischen Gleichgewicht steht (siehe Kapitel 2). Zum anderen wird die praktische Anwendung der Instrumente sowohl in Labormessungen, als auch an der SAPHIR-Kammer (Simulation Atmosphärischer Photochemie in einer großen Reaktionskammer) beschrieben.

Im Zuge einer Messkampagne wurden dabei verschiedene Experimente zum Abbau von ausgewählten VOCs (Isopren,  $\beta$ -Pinen, Limonen) durch Oxidation mit  $\text{NO}_3$  durchgeführt. Ziel der Arbeit war die Untersuchung der  $\text{NO}_x$ -Chemie in der (nächtlichen) Troposphäre, um die chemischen Vorgänge besser verstehen und interpretieren zu können.

---

Zukünftige Experimente sollen so leichter planbar werden. Die Beantwortung folgender Kernfragen steht dabei im Vordergrund: Wie verhalten sich  $\text{NO}_3$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$  während Kammer-Experimenten? Verstehen wir das thermische Gleichgewicht zwischen beiden Gasen? Wodurch wird es beeinflusst? Und können wir mittels kinetischer Ansätze aus diesem Gleichgewicht Aussagen über den Abbau von VOCs mit  $\text{NO}_3$  treffen? Können mit diesen Ergebnissen Experimente in Zukunft besser geplant werden?

## 2 Chemie in der Troposphäre

Die Chemie der Troposphäre ist ein komplexes Zusammenspiel vieler verschiedener Reaktionen, welche lange Zeit ausschließlich mit den chemischen Vorgängen über Tag assoziiert wurden. Mit der Entdeckung des Nitrat-Radikals ( $\text{NO}_3$ ) in der nächtlichen Troposphäre (Noxon et al., 1980; Platt et al., 1980) und nicht vernachlässigbarer Konzentrationen von nächtlichen Hydroxyl-Radikalen ( $\text{OH}$ ) und Peroxyradikalen ( $\text{RO}_2$  und  $\text{HO}_2$ ) (Cantrell et al., 1992; Faloon et al., 2001; Mihelcic et al., 1985, 1993) wurde erstmals gezeigt, dass auch in der Nacht aktive Chemie stattfindet.

Abbildung 2.1 zeigt ein vereinfachtes Schema der wichtigsten Stickoxid-Reaktionen in der nächtlichen Troposphäre.

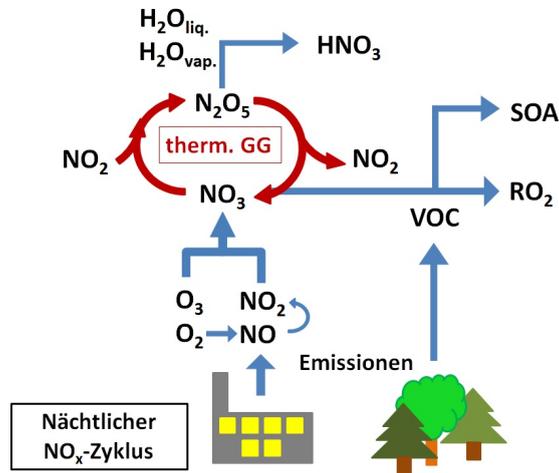


Abbildung 2.1: Der  $\text{NO}_x$ -Zyklus in der Nacht. Rote Pfeile markieren das thermische Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

$\text{NO}_3$ , welches aus der Reaktion von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  entsteht, trägt zum nächtlichen Schadstoffabbau in der unteren Troposphäre bei, da es  $\text{VOCs}$  oxidieren kann.

$\text{VOCs}$  werden weltweit sowohl durch biogene Quellen ( $1089 \text{ Tg a}^{-1}$ ; Guenther et al., 2012), als auch durch anthropogene Emissionen - z.B. aus dem Verkehr oder durch die Verwen-

---

dung von Lösungsmitteln ( $110 \text{ Tg a}^{-1}$ ; Piccot et al., 1992) - in die Atmosphäre abgegeben. Das VOC mit der höchsten Emissionsrate nach Methan ist Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien). Die jährliche Emission liegt bei  $535 \text{ Tg a}^{-1}$ , wobei das meiste davon aus tropischen Regionen stammt (Guenther et al., 2012). Bei der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit VOCs bilden sich Peroxyradikale ( $\text{RO}_2$ ) (Atkinson and Arey, 2003; Platt et al., 1990) und sekundäre organische Aerosole (secondary organic aerosol, SOA) in hohen Ausbeuten (Hoyle et al., 2011). Obwohl die Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Isopren, mit  $\text{NO}_3$  generell langsamer ablaufen als mit OH (Atkinson et al., 2006), kann auf regionaler Ebene der Beitrag der SOA-Bildung aus der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Isopren den Beitrag aus der Reaktion von OH mit Isopren sogar übertreffen (Brown et al., 2009).

$\text{NO}_3$  steht im thermischen Gleichgewicht mit Distickstoffpentoxid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ).



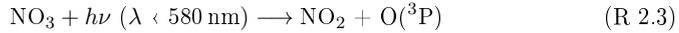
Die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{Eq}}$  der Reaktion beträgt (IUPAC 2006):

$$K_{\text{Eq}}(\text{IUPAC}) = 3.0 \times 10^{-27} \cdot \exp\left(\frac{10990}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Während die Lebensdauer von  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei 290 K etwa 40 s beträgt, verlängert sie sich bei 270 K auf 700 s. Höhere Temperaturen verschieben das Gleichgewicht demnach auf die Seite des  $\text{NO}_3$ , während höhere  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen das Gleichgewicht auf die Seite des  $\text{N}_2\text{O}_5$  verlagern. Dadurch ist das Gleichgewicht stark temperaturabhängig.

$\text{N}_2\text{O}_5$  geht unterschiedliche heterogene Reaktionen mit Partikeln ein, welche zur Bildung von Nitraten und zur Verflüchtigung von Halogenen führen können (Bertram and Thornton, 2009). Durch die heterogene Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquid})}$  an Oberflächen bildet sich Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), welche neben Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) die Hauptsäurekomponente im sauren Regen bildet. Die Gasphasen-Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap.})}$  tritt in der Atmosphäre ebenfalls auf und limitiert die Lebensdauer von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_3$  in Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration (Wahner et al., 1998).

Bei Sonnenaufgang sinkt die  $\text{NO}_3$ -Konzentration auf Grund der startenden Photolyse rasch ab.



Eine weitere Senke ist die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit  $\text{NO}$ . In Anwesenheit von  $\text{NO}$  ist die Lebensdauer von  $\text{NO}_3$  kurz (beispielsweise 15 s bei etwa 1 ppb  $\text{NO}$ ). Somit spielt diese Senke tagsüber, wenn die  $\text{NO}$ -Konzentration durch die Photolyse von  $\text{NO}_2$  hoch ist, eine wichtige Rolle, aber auch in der Nacht kann sie zur signifikanten Senke von  $\text{NO}_3$  werden. Obwohl die  $\text{NO}$ -Konzentration nachts auf Grund fehlender  $\text{NO}_2$ -Photolyse und der Reaktion von  $\text{NO}$  mit  $\text{O}_3$  generell sehr niedrig ist, können lokale Quellen wie Straßenverkehr und Industrieanlagen auch nachts zeitlich und/oder lokal begrenzt für  $\text{NO}$ -Konzentrationen im Bereich von mehreren hundert ppt sorgen (Song et al., 2011).

Für die Tagchemie (Abb. 2.2) spielt ein anderes Stickoxid eine wichtige Rolle.

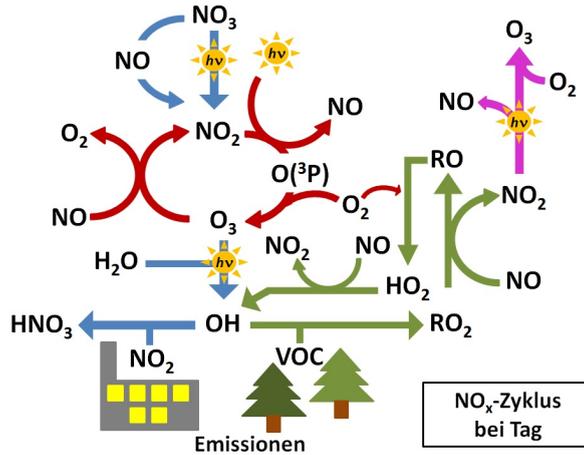
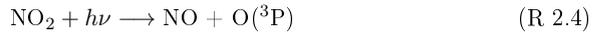


Abbildung 2.2: Der  $\text{NO}_x$ -Zyklus am Tag. Rote Pfeile markieren das photochemische Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$ . Grüne Pfeile deuten den  $\text{HO}_x$ -Zyklus an. Der lilane Pfeil markiert die Hauptquelle für troposphärisches  $\text{O}_3$ . Die Sonnensymbole mit der Aufschrift  $h\nu$  symbolisieren Photolyse.

---

In der Atmosphäre vorhandenes  $\text{NO}_2$  wird durch das Sonnenlicht ( $\lambda < 420 \text{ nm}$ ) photolytisiert (Blacet, 1952). Es entsteht  $\text{NO}$  und ein Triplett-Sauerstoff,  $\text{O}(^3\text{P})$ , welches im nächsten Reaktionsschritt mit einem Sauerstoffmolekül zu  $\text{O}_3$  reagiert. Gebildetes  $\text{O}_3$  wird durch die Rückreaktion mit  $\text{NO}$  wieder zu  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  abgebaut.



$\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  stehen somit in einem photochemischen Gleichgewicht. Da innerhalb dieses Prozesses die Summe der Konzentrationen aller beteiligten Verbindungen gleich bleibt, wird er auch als ein "Nullzyklus" bezeichnet (Chapman, 1930). Eine Netto-Quelle für troposphärisches Ozon ist im Vergleich dazu die Reaktion von Peroxyradikalen ( $\text{RO}_2$ ), oder Hydroxyradikalen ( $\text{HO}_2$ ) mit  $\text{NO}$  unter Bildung von  $\text{NO}_2$  und dessen anschließender Photolyse nach R 2.4 und R 2.5.

Senken für troposphärisches  $\text{O}_3$  sind die Reaktion mit  $\text{NO}$  unter Bildung von  $\text{NO}_2$  (R 2.6), Reaktionen mit VOCs und Deposition an Oberflächen. Die Photolyse von troposphärischem  $\text{O}_3$  führt zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen ( $\text{OH}$ ), ein wichtiges Oxidationsmittel in der Atmosphäre.

$\text{OH}$  kann - genau wie  $\text{NO}_3$  - VOCs oxidieren, wodurch sich  $\text{RO}_2$ -Radikale bilden. Am Tag wird der VOC-Abbau fast ausschließlich durch das  $\text{OH}$ -Radikal gesteuert. Es wird daher auch als "Waschmittel" der Atmosphäre bezeichnet (Ehhalt, 1999).  $\text{OH}$  ist zudem eine Senke für  $\text{NO}_x$ , indem es unter Bildung von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NO}_2$  reagiert.

Auf Grund seiner hohen Reaktivität ist das  $\text{OH}$ -Radikal sehr kurzlebig und nach Sonnenuntergang sinkt seine Konzentration rasch ab, da dessen Hauptquelle - die Photolyse von  $\text{O}_3$  - in der Nacht wegfällt.

### **3 Messung von reaktiven Stickoxiden in der (unteren) Atmosphäre**

Es gibt zahlreiche Methoden, um Spurengaskonzentrationen in der Atmosphäre zu analysieren. Die Messung von radikalischen Substanzen wie die Stickoxide  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NO}_3$  ist auf Grund deren hoher Reaktivität technisch schwierig und erfordert empfindliche Instrumente.

Bestimmte Messtechniken haben sich für atmosphärische Messungen von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  bereits etabliert. Dazu gehören direkte Absorptionsmethoden wie die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) und die Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS), aber auch andere Messtechniken, wie die Chemolumineszenz-Detektion (CLD) oder die Laser-induzierte-Fluoreszenz (LIF).

Ein Vergleich einzelner Instrumente unterschiedlicher Messtechniken ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Nähere Erklärungen zu den einzelnen Methoden folgen in den anschließenden Unterkapiteln.

Messgröße	Instrument	Präzision $2\sigma$ [ppt]	Int.-Zeit <sup>[*]</sup> [s]	Literatur
NO <sub>2</sub>	CRDS (405 nm)	43	1	<b>Inhalt dieser Arbeit</b>
NO <sub>2</sub>	CRDS (404 nm)	22	1	Fuchs et al. (2009)
NO <sub>2</sub>	CRDS (404 nm)	720	3	Kasyutich et al. (2003)
NO <sub>2</sub>	CRDS (410 nm)	400	10	Mazurenka et al. (2003)
NO <sub>2</sub>	CRDS (430 nm)	300	10	Kebabian et al. (2005)
NO <sub>2</sub>	CRDS (532 nm)	40	1	Osthoff et al. (2006)
NO	CRDS (405 nm)	180	1	<b>Inhalt dieser Arbeit</b>
NO	CRDS (404 nm)	200	1	Fuchs et al. (2009)
O <sub>3</sub>	CRDS (405 nm)	250	1	<b>Inhalt dieser Arbeit</b>
O <sub>3</sub>	CRDS (404 nm)	26	1	Washenfelder et al. (2011)
NO <sub>3</sub>	CRDS (662 nm)	4	1	<b>Inhalt dieser Arbeit</b>
NO <sub>3</sub>	CRDS (662 nm)	2	30	Simpson (2003)
NO <sub>3</sub>	CRDS (662 nm)	0.5	5	Brown et al. (2002a)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CRDS (662 nm)	6	1	<b>Inhalt dieser Arbeit</b>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CRDS (662 nm)	2.4	25	Simpson (2003)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CRDS (662 nm)	0.5	5	Brown et al. (2002a)
NO <sub>2</sub>	LIF (440 nm)	12	60	Matsumi et al. (2001)
NO <sub>2</sub>	LIF (565 nm)	460	60	Fong and Brune (1997)
NO <sub>2</sub>	LIF (585 nm)	5	60	Thornton et al. (2000)
NO <sub>3</sub>	LIF (623 nm)	4	600	Matsumoto et al. (2005)
NO <sub>3</sub>	LIF (662 nm)	76	60	Wood et al. (2003)
NO <sub>2</sub>	CLD	10	10	Fehsenfeld et al. (1990)
NO <sub>2</sub>	CLD	10	180	Ryerson et al. (2000)
NO <sub>2</sub>	CLD	5	90	Rohrer et al. (2005)
NO	CLD	10	90	Rohrer et al. (2005)
NO	CLD	20	60	Drummond et al. (1985)
NO <sub>2</sub>	DOAS	200	—	Stutz and Platt (1997)
NO <sub>2</sub>	DOAS	50	—	Plane and Smith (1995)
O <sub>3</sub>	DOAS	2	—	Stutz and Platt (1997)
NO <sub>3</sub>	DOAS	2	—	Platt and Hausmann (1994)

Tabelle 3.1: Vergleich von Präzision unterschiedlicher Instrumente zur Messung von Stickoxiden und O<sub>3</sub>.  
<sup>[\*]</sup>Integrationszeit.

### 3.1 Direkte Absorptionsmethoden

Die direkten Messmethoden, wie beispielsweise CRDS und DOAS basieren auf dem Grundprinzip der Absorptionsspektroskopie. Diese nutzt die Eigenschaft der Spurengase, elektromagnetische Strahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge zu absorbieren. Dabei ist die Extinktion  $E$  ein Maß für die Abschwächung einer Strahlung (bzw. deren Intensität  $I$ ) nach Durchqueren eines Mediums. Die Extinktion ist wellenlängenabhängig und wird durch Absorption, Streuung, Beugung und Reflexion verursacht.

$$E = \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (3.1)$$

Mit  $E$ =Extinktion,  $I_0$  = Intensität vor dem Durchgang eines Mediums,  $I$  = Intensität nach dem Durchgang. Abbildung 3.1 zeigt schematisch das Prinzip der Laserabsorptionsspektroskopie.



Abbildung 3.1: Das Prinzip der Absorptionsspektroskopie: Ein Absorber wird mit einer Lichtquelle der Intensität  $I_0$  bestrahlt und durch Aufnahme von Photonen in einen angeregten Zustand versetzt. Die Absorption von Photonen resultiert in einer Schwächung des Lichtsignals zur Intensität  $I$ . Der Unterschied zwischen  $I_0$  und  $I$  kann bestimmt werden, wenn beide Intensitäten am Detektor gemessen wurden.

Wird ein Absorber mit einer Lichtquelle bestrahlt, nimmt er Energie in Form eines Photons auf und wird dadurch in einen angeregten Zustand versetzt. Absorbierte Photonen resultieren in einer Schwächung des Lichtsignals. Der Unterschied zwischen Intensität ohne Absorber ( $I_0$ ) und Intensität mit Absorber ( $I$ ) wird mit dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz für eine Wellenlänge  $\lambda$  beschrieben.

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-(\sigma_A(\lambda)[A]L)} \quad (3.2)$$

mit  $\sigma_A(\lambda)$ =Absorptionsquerschnitt des Absorbers A bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $[A]$ =Konzentration des Absorbers und  $L$ =Weglänge durch das absorbierende Medium.

Sowohl die Intensität  $I$  bzw.  $I_0$ , als auch der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  sind abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$ . Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz kann für die Berechnung der Absorberkonzentration benutzt werden.

### 3.1.1 Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS)

Die Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS) ist eine im Jahr 1988 von Anthony O'Keefe und David A. G. Deacon entwickelte optische Messtechnik (O'Keefe and Deacon, 1988). Sie hat sich in den letzten Jahren zu einer bewährten Messmethode für Spurengase in der Troposphäre entwickelt (Ayers et al., 2005; Paul and Saykally, 1997; Scherer et al., 1997). Steve Brown nutzte CRDS-Messungen zur Bestimmung von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei 662 nm (Brown et al., 2001, 2002a,b). Auch in anderen Bereichen findet die CRDS-Messtechnik Anwendung, so z.B. bei Messungen im UV-Bereich (Atkinson and Hudgens, 1997), oder in Kombination mit anderen Messmethoden für die Ermittlung von Reaktionskonstanten (Zhu and Johnston, 1995). Pipino et al. (1997) nutzte CRDS für die Erforschung von Oberflächeneffekten.

Die Besonderheit der Messmethode ist die Verwendung einer Cavity, eines optischen Resonators, der aus zwei hoch reflektierenden Spiegeln besteht. Die zu messende Probe in der Cavity wird mit einer künstlichen Lichtquelle bestrahlt. Dabei handelt es sich meist um Laserdioden (die mit bestimmter Frequenz ein- bzw. ausgeschaltet werden), oder gepulste Laser. In die Cavity eingekoppeltes Licht wird zwischen den Spiegel mehrfach hin- und hergeworfen, was zu einer großen effektiven Weglänge führt und der Messung hohe Sensitivität verleiht. Bei der Messgröße handelt es sich nicht um die Absorption wie z.B. bei DOAS, sondern um eine Zeitkonstante. Abbildung 3.2 zeigt ein Beispiel für einen Messvorgang.

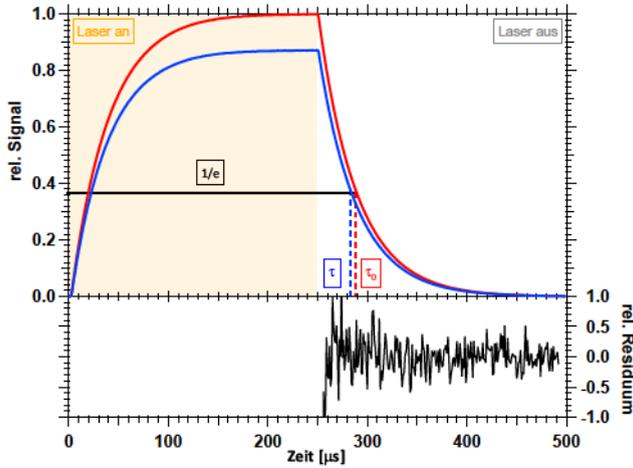


Abbildung 3.2: Beispiel für die aufgenommenen Abklingkurven der gemessenen Lichtintensität als relatives Signal bei Abwesenheit (rot) und Anwesenheit (blau) eines Absorbers. Nach Abschalten des Lasers beginnt der (exponentielle) Abfall des Signals, welcher bei Anwesenheit eines Absorbers kürzer ist. Im unteren Panel ist das relative Residuum gezeigt, welches ein Maß für die Qualität des Fits an den Signalabfall ist.

Solange die Lichtquelle eingeschaltet ist, steigt die Lichtintensität, welche hinter der Cavity von einem Detektor (Photomultiplier tube, PMT) als analoges Signal gemessen wird, an, bis sie einen maximalen Wert erreicht. Nach Abschalten der Lichtquelle beginnt die Lichtintensität abzufallen. Das analoge Signal wird am Computer durch eine Oszilloskop-Karte digitalisiert. Die Zeitkonstante dieses Signalabfalls ist die eigentliche Messgröße und wird Ringdownzeit ( $\tau$ ) genannt. Sie wird mit Hilfe eines exponentiellen Fits direkt aus der Abklingkurve der Intensität abgelesen. Das Abklingen des Signals ist abhängig von den Verlusten in der Cavity mit der Länge  $L$ , die durch die Spiegel mit der Reflektivität  $R$ , aber auch durch Streuung und durch vorhandene Absorber verursacht werden. Die Änderung der Intensität  $I$  über die Länge der Cavity  $L$  ergibt sich zu:

$$\frac{dI}{dL} = -I \left\{ \frac{(1-R)}{L} + [A]\sigma_A(\lambda) + [\text{Streuzentren}]\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) \right\} \quad (3.3)$$

Mit  $I$  = Intensität,  $R$  = Spiegelreflektivität,  $L$  = Cavitylänge,  $[A]$  = Absorberkonzentration,  $\sigma_A(\lambda)$  = Absorptionsquerschnitt von  $A$  bei Wellenlänge  $\lambda$ ,  $[\text{Streuzentren}]$  = Konzentration

der Streuzentren,  $\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$ =Streuquerschnitt der Rayleigh-Streuung an Teilchen.

Dabei gibt  $\frac{(1-R)}{L}$  den Intensitätsverlust an den Spiegeln an. Mie-Streuung wird durch den Einsatz von Partikel-Filtern in den CRDS-Systemen verhindert. Für die zeitliche Änderung der Intensität des Lichtsignals (also Ersetzen von  $dL$  durch  $c \cdot dt$ ,  $c$ =Lichtgeschwindigkeit,  $t$ =Zeit) ergibt sich nach Integration (vgl. LAMBERT-BEER; Gln. 3.2):

$$I = I_0 \cdot \exp \left\{ -t \left( \frac{c(1-R)}{L} + c[A]\sigma_A(\lambda) + c[\text{Streuzentren}]\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) \right) \right\} \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow I = I_0 \cdot \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \quad (3.5)$$

Die Summe der Verluste wird in der Zeitkonstante  $\tau$  zusammengefasst.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt nun aus einem Vergleich der Ringdownzeiten bei Anwesenheit ( $\tau$ ) und Abwesenheit ( $\tau_0$ ) eines Absorbers. Für  $\tau_0$  gilt analog Gleichung 3.4, allerdings ohne den Verlustterm durch den Absorber. Die Absorberkonzentration lässt sich abschließend wie folgt berechnen:

$$[A] = \frac{1}{c \cdot \sigma_A} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3.6)$$

Über die letzten Jahre wurden einige Abwandlungen der CRDS-Technik entwickelt, wie z.B. die Breitband-Cavity-Ringdown-Spektroskopie (BBCRDS) (Bitter et al., 2005). Der Unterschied zu normalen CRDS-Methode ist der Einsatz von Breitband-Lasern (vergleichbar zur DOAS-Methode). Weiterhin gibt es die Cavity-enhanced-absorption-spectroscopy (CEAS) (Engeln et al., 1998) oder auch die inkoherente Breitband-CEAS (IBBCEAS) (Fiedler et al., 2003).

#### 3.1.2 Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

DOAS basiert auf der wellenlängenabhängigen Absorption von Licht durch gasförmige Moleküle. Auch bei dieser Methode wird der Absorber mit einer Lichtquelle bestrahlt

und die Lichtintensität nach Durchgang durch den Absorber gemessen. Als Lichtquelle können entweder extraterrestrische Strahlungsquellen, wie Sonnen-, Mond- oder Sternenlicht dienen (passiv DOAS), oder künstliche Strahlungsquellen, wie Breitband-Laser (aktiv DOAS). Der Unterschied zur CRDS-Methode ist der "offene Lichtweg", der direkt durch die freie Troposphäre geführt wird. Oberflächeneffekte, wie z.B. Absorberverluste an Wänden, entfallen (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999), jedoch wird die Bestimmung von  $I_0$  (also der Lichtintensität ohne Absorber) bei einem offenen Lichtweg unmöglich, da dies eine vollständige Entfernung aller Absorber aus der Atmosphäre bedeuten würde. Man nutzt daher den Umstand, dass schmalbandige Absorptionslinien ("spektraler Fingerabdruck" von bestimmten Molekülen) von einem sich langsam ändernden Hintergrund (z.B. durch Streuung) differenziert werden können (Platt and Stutz, 2008). Dieses breite Hintergrundsignal wird als "alternatives"  $I'_0$  gewählt und bei der gemessenen Absorption handelt es sich um die "differentielle Absorption".

Für die Konzentrationsbestimmung nach LAMBERT-BEER ist lediglich die Weglänge und der differentielle Absorptionsquerschnitt der gemessenen Verbindungen nötig. Wenn die differentiellen Absorptionsquerschnitte, welche fundamentale spektroskopische Eigenschaften der einzelnen Moleküle sind, genau quantifiziert wurden, benötigt die Messung mit DOAS keine Kalibration.

Nachteile der Messmethode können sich ergeben, wenn das Hintergrundsignal durch Streuungsbeiträge zu groß wird. Der Beitrag der Mie-Streuung schwankt z.B. stark mit der Aerosol-Konzentration in der Luft und zu hohe Aerosol-Konzentrationen (z.B. durch Nebel oder starke Luftverschmutzung) können den Einsatz von DOAS limitieren.

Zudem kann die Lichtintensität durch Rayleigh Streuung über hohe Weglängen stark abgeschwächt werden. Für Standardtemperatur und -druck (STP)-Bedingungen beträgt die Extinktion durch Rayleigh Streuung bei 300 nm etwa  $1.3 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$  (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999), was zu einer Schwächung der Lichtintensität von 12% pro Kilometer führt.

## 3.2 Weitere Messmethoden

### 3.2.1 Chemolumineszenz Detektion (CLD)

Eine weitere Messmethode für Spurengasmessungen in der Atmosphäre ist die Chemolumineszenz-Detektion (CLD). Unter Chemolumineszenz versteht man die Emission von Licht durch den Übergang eines Elektrons aus einem angeregten in einen energetisch tiefer liegenden Zustand als Folge einer chemischen Reaktion.

Für die Messung von Stickoxiden nutzt man schon seit vielen Jahren die bei der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> durch O<sub>3</sub> auftretende Chemolumineszenz (Fahey et al., 1986; Ridley et al., 1988), aus deren Intensität die NO-Konzentration ermittelt wird. Die Reaktion wird durch die Zugabe eines O<sub>3</sub>-Überschusses gestartet.



Die Wellenlänge der emittierten Strahlung liegt im Bereich von 600–3000 nm mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 1300 nm (Clough and Thrush, 1967). Die Detektion des Signals erfolgt durch eine PMT. Um den Quenching-Effekt durch Stoßpartner (R 3.4) zu reduzieren, wird die Messung bei vermindertem Druck durchgeführt. Interferenzen ergeben sich durch Reaktionen anderer Absorber mit O<sub>3</sub>, welche Chemolumineszenz im gleichen Wellenlängenbereich auslösen. Beispiele dafür sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethen (Su et al., 1980).

Mit Hilfe eines Konverters, welcher NO<sub>2</sub> zu NO reduziert, lässt sich anschließend über eine Differenzrechnung sowohl die Konzentration von NO, als auch die von NO<sub>2</sub> bestimmen. Der Konverter kann sowohl katalytisch (z.B. ein Molybdän- oder Gold-Konverter), als auch photolytisch (z.B. durch Xenon-Lampen, oder blaue LEDs) erfolgen. Der Nachteil

eines katalytischen Konverters ist, dass neben  $\text{NO}_2$  auch andere Verbindungen reduziert werden können. Auf der Konverteroberfläche kann dadurch zusätzlich  $\text{NO}$  entstehen, wodurch die Messung überschätzt wird (Bollinger et al., 1983). Die CLD-Messmethode benötigt eine regelmäßige Kalibration und daher genaue Gasstandards.

### 3.2.2 Laser induzierte Fluoreszenz (LIF)

Die Laser-induzierte-Fluoreszenz (LIF) ist eine weitere, hoch sensitive Messtechnik. Sie basiert, vergleichbar mit der CLD-Methode, ebenfalls auf der Anregung eines Moleküls durch Absorption von Photonen und der anschließenden Abgabe von Licht beim Zurückkehren des Moleküls vom angeregten in den Grundzustand. Die Anregung erfolgt jedoch nicht durch eine chemische Reaktion, sondern durch eine externe Lichtquelle (Laser). Die nötige Wellenlänge für die Anregung eines Moleküls ist charakteristisch für bestimmte Spezies, was der Messtechnik hohe Selektivität verleiht. Aus der Intensität der Fluoreszenz lässt sich die jeweilige Konzentration der zu messenden Verbindung ermitteln.

Nachteil der Methode ist die Notwendigkeit einer regelmäßigen Kalibration mit genauen Gasstandards. Zudem hängt die Empfindlichkeit eines LIF-Instruments stark vom Wassergehalt in der freien Troposphäre ab. Da dieser variabel ist, schwankt auch die Empfindlichkeit der Messmethode mit der Wasserdampf-Konzentration.

## 4 Die Simulationskammer am Forschungszentrum Jülich

Im Zuge dieser Arbeit wurden die entwickelten Messgeräte an einer Simulationskammer des Forschungszentrums Jülich betrieben: An der SAPHIR-Simulationskammer (Simulation Atmosphärischer Photochemie in einer großen Reaktionskammer).

### 4.1 Die SAPHIR-Simulationskammer

Bei der SAPHIR-Kammer (**S**imulation **A**tmosphärischer **P**hotochemie in einer großen **R**eaktionskammer) handelt es sich um eine 18 m lange, zylindrische Reaktionskammer aus doppelwandigem FEP-Teflonfilm mit 125-250  $\mu\text{m}$  Wandstärke (Foiltec, Bremen, Deutschland), die von einem Stahlrahmen gehalten wird. Der Durchmesser beträgt 5 m, woraus sich ein Volumen von etwa 270  $\text{m}^3$  ergibt. Die Kammer wird bei Außentemperatur betrieben. Als Lichtquelle für photochemische Untersuchungen dient die Sonne. Die verwendete Teflonfolie besitzt eine Transmission von etwa 85 % für Licht im UV/VIS-Bereich. Über ein elektrisch gesteuertes Lamellensystem kann die komplette Kammer innerhalb von etwa 50 s abgedunkelt werden, um Dunkelexperimente durchzuführen und chemische Prozesse unter nächtlichen Bedingungen zu untersuchen. Kontinuierliches Zuführen von synthetischer Reinstluft ( $\text{N}_2$  99.9999 %,  $\text{O}_2$  99.9999 %) ersetzt Leckagen und Entnahmen durch Messgeräte und sorgt für einen leichten Überdruck (etwa 50 Pa über Atmosphärendruck), welcher Kontamination durch Außenluft verhindert. Ein Flügelventilator sorgt für möglichst homogene Durchmischung des Kammervolumens. Zur Untersuchung verschiedenster Abbaumechanismen ist die Kammer mit zahlreichen Messinstrumenten ausgestattet (Tabelle 4.1).

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Kammer für unterschiedliche Experimente genutzt. Zum einen wurden während des normalen Kammerbetriebes Messungen von  $\text{NO}_2$  durchgeführt, die für die Charakterisierung des eigens aufgebauten  $\text{NO}_2$ -CRDS-Instruments (siehe Kapitel 5) genutzt wurden. Zum anderen wurden Dunkelexperimente zur Untersuchung des nächtlichen Abbaus ausgesuchter VOCs mit dem  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument

durchgeführt, welches ebenfalls im Zuge dieser Arbeit entwickelt, aufgebaut und charakterisiert wurde (siehe Kapitel 6).

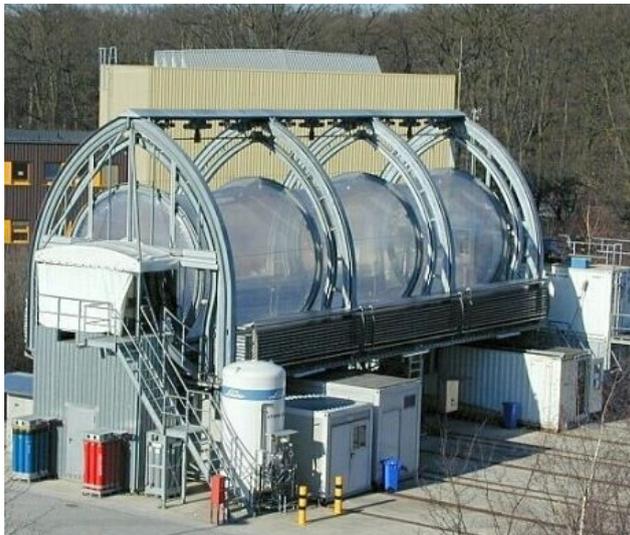


Abbildung 4.1: Die SAPHIR-Simulationskammer auf dem Gelände des FZ-Jülich.

Messgröße	Messmethode	Instrument
NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>3</sub>	Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS)	NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument <sup>[*]</sup>
NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>3</sub>	Chemolumineszenz-Detektion (CLD)	Eco Physics TR 780
VOCs	Gaschromatographie (GC)	Agilent 7890
VOCs	Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS)	Ionicon Analytik
HCHO	Hantzsch-Reaktion	AERO Laser AL4001
HONO	Long path absorption photometry (LOPAP)	QUMA Elektronik & Analytik
CO	Reductive gas analyzer (RGA)	Trace Analytical RGA-3
CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS)	Picarro G2301
OH, HCHO	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)	Jülich DOAS-Instrument
OH, HO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub>	Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF)	Jülich LIF-System
OH-Lebensdauer	Flash-photolysis/LIF (FP/LIF)	Jülich LIF-System
Aerosolgrößenverteilung	Scanning mobility particle sizer (SMPS)	TSI 3080
Aerosolzusammensetzung	Aerosol Massenspektrometer (AMS)	Aerodyne Research
Partikelanzahl	Condensed particle counter (CPC)	TSI UWCPC3786
Photolysefrequenzen	Spektralradiometrie (SR)	Bentham 300
Temperatur	Ultraschallanemometer (USA)	Metek USA-1
Druck	Druckmessgerät	
Flussrate	Massenflussregler	Bronkhorst

Tabelle 4.1: Messinstrumente an der SAPHIR-Simulationskammer. <sup>[\*]</sup> Inhalt dieser Arbeit

## 5 Aufbau und Charakterisierung eines CRDS-Instruments für die Messung von $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ und $\text{O}_3$

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei CRDS-Instrumente zur Messung von Stickoxiden in der Troposphäre aufgebaut. Das erste Instrument wurde für die Messung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  konzipiert. Bei der Messung von  $\text{NO}_2$  in einem Wellenlängenbereich nahe am Absorptionsmaximum um 405 nm ist zusätzlich auch die Messung von  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  möglich, da beide Gase durch einfache Konversion in  $\text{NO}_2$  überführt werden können. Ihre Konzentration wird somit als zusätzliches  $\text{NO}_2$ -Signal detektiert. Die Bestimmung der Einzelkonzentrationen für  $\text{NO}$  bzw.  $\text{O}_3$  erfolgt dann aus einer Differenzbildung. Das erste CRDS-Instrument wurde daher als Drei-Kanal-System konstruiert, welches die simultane Messung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  auf je einem Kanal (Cavity) erlaubt.

### 5.1 Mechanischer Aufbau des $\text{NO}_2$ -CRDS-Instruments

Abbildung 5.1 zeigt eine Skizze der 3D-Konstruktion des Instruments.

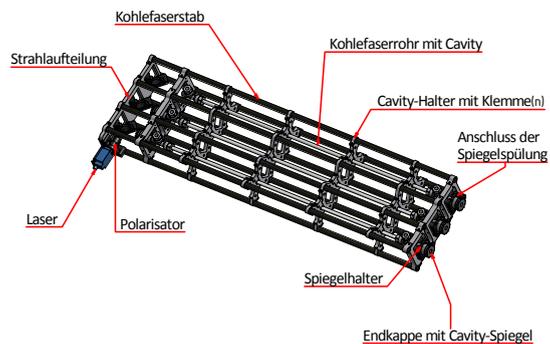
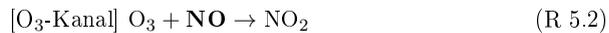
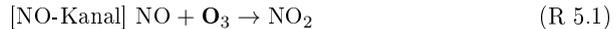


Abbildung 5.1: 3D-Skizze des  $\text{NO}_2$ -CRDS-Instruments. Das Instrument besteht aus drei Kanälen (Cavities), welche die simultane Messung von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  ermöglichen. Das Grundgerüst besteht aus Kohlefaserstäben. Jede Cavity wird durch ein Kohlfaserrohr geführt und über Klemmen auf Haltern fixiert. Über Umlenkspiegel und Beamsplitter wird das Licht des Lasers auf die einzelnen Kanäle aufgeteilt. Am Anfang und Ende jeder Cavity befindet sich ein Spiegelhalter mit Anschluss für die Spiegelspülung und je einem der sechs Cavity-Spiegel.

Das Grundgerüst des Instruments bildet ein Rahmen aus Kohlefaserstäben. Die drei Cavities bestehen jeweils aus 70 cm langen Teflonleitungen (Innendurchmesser, ID=6.38 mm; Außendurchmesser, OD=9.53 mm), die zur Stabilisierung durch ein Kohlefaserrohr geführt und auf einem Aluminium-Halter fixiert wurden.

Der Einlass des Instruments (Abb. 5.2) besteht aus einem Aerosolfilter (PFA Gehäuse, Teflonfilter mit Porengröße  $< 2 \mu\text{m}$ ), welcher die Kontamination des Systems durch Partikel verhindert, und einem System aus Teflonleitungen, über das die Probenluft ins Instrument gelangt und auf die drei Cavities aufgeteilt wird. Vor jeder Cavity wurde für die Konversion von NO bzw. O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> ein Reaktionsvolumen verbaut, welches für alle drei Kanäle gleich groß ist (20 cm lang, ID=9.55 mm, OD=12.70 mm), um bei der Messung einen Zeitversatz der Messkanäle untereinander zu vermeiden. Unmittelbar vor den Reaktionsvolumina befinden sich die Zuleitungen für die Konversions-Gase O<sub>3</sub> bzw. NO. Die Konversion läuft dabei nach folgenden Reaktionsgleichungen ab (fett gedruckte Konzentrationen bedeuten einen Überschuss):



Dabei wird zur Messung von O<sub>3</sub> in eine der Cavities NO gegeben, für die Messung von NO wird in die zweite Cavity O<sub>3</sub> gegeben (siehe Kapitel 5.4), während bei der dritten - für die Messung von NO<sub>2</sub> - kein weiteres Gas zugeführt wird. In die Zuleitung für NO wurde zusätzlich eine Kartusche mit FeSO<sub>4</sub> installiert, welche NO<sub>2</sub>-Verunreinigungen aus der NO-Gasflasche durch Reduktion abfängt. Ozon wird photolytisch mit Hilfe einer Quecksilber-Dampflampe aus reinem Sauerstoff erzeugt (Ozonisator). Dabei hat sich gezeigt, dass die vom Ozonisator produzierte O<sub>3</sub>-Konzentration um etwa 4% schwankt. Vor dem Filter wird in bestimmten Intervallen ein Überschuss von synthetischer Luft zugeführt, durch welchen der Absorber im System verdrängt wird. Dies erlaubt die Messung von  $\tau_0$  (Nullmessung). Dabei muss beachtet werden, dass diese Methode der Nullmessung nicht selektiv für NO<sub>2</sub> ist. Bei der Messung kann nicht zwischen einem NO<sub>2</sub>-Signal

und einer Absorption durch einen potentiellen anderen Absorber unterschieden werden. Daraus ergibt sich die größte Unsicherheit für die Messung von NO<sub>2</sub> (siehe Kapitel 5.9).

Um Verunreinigungen der hochempfindlichen Cavity-Spiegel mit Partikeln oder anderen Verschmutzungen zu vermeiden, wurde ein Spülfluss von synthetischer Luft installiert. Der Gesamtfluss wird durch sechs Kapillaren (500  $\mu\text{m}$ ) gleichmäßig auf die Spiegel aufgeteilt. Alle Flüsse im System werden über Massenflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst gesteuert.

Als Lichtquelle wird eine blaue Laserdiode mit einer zentralen Wellenlänge (center wavelength, CWL) von 405.40 nm und einer Halbwertsbreite (full width half maximum, FWHM) von 0.87 nm verwendet (QIOTPIQ, maximale Ausgangsleistung=130 mW). Das Laserlicht passiert zunächst einen optischen Isolator, bestehend aus einem Polarisator (Glan-Taylor-Prisma) und einem  $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen. Letzteres dreht die Polarisation des Laserlichts, damit der an den Spiegeln entstehende Rückreflex am Glan-Taylor-Prisma abgelenkt wird und nicht zurück in die Laserdiode einstrahlt und diese schädigt. Das Licht wird über Umlenkspiegel und Beamsplitter auf die drei Cavities aufgeteilt und durch die vorderen Cavityspiegel (Spiegelreflektivität R=99.95%) eingekoppelt. Der Laser wird mit einer Frequenz von 2 kHz ein- und ausgeschaltet. Am Ende jedes Kanals wird das Signal über eine optische Faser zu einer PMT (HAMAMTSU, 9-stufige Dynodenstruktur) geführt und detektiert. Ein vorgeschalteter Bandpassfilter (Filtrop, CWL=405 nm, FWHM=10 nm) filtert einfallendes Fremdlicht heraus. Eine Oszilloskop-Karte (National Instruments, Auflösung=16 bit) sorgt für die Digitalisierung des analogen Signals. Mit Hilfe eines Computerprogramms wird für die aufgenommene Abklingkurve mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus ein exponentieller Fit berechnet, aus welchem die Ringdownzeit resultiert. Bei absorberfreier Cavity ergeben sich Ringdownzeiten im Bereich von etwa 40  $\mu\text{s}$ . Die gemessene Ringdownzeit ergibt sich aus einer Mittelung von 2000 Einzelmessungen auf 1 s.

Das Instrument wurde bei Umgebungsdruck und -temperatur betrieben. An jedem Kanal werden Temperatur- und Druckwerte aufgezeichnet. Dies erlaubt die Korrektur der Mess-

daten im Hinblick auf unterschiedliche Teilchendichten (und damit verbundener Rayleigh-Streuung) während der Messung (siehe Kapitel 5.9). Die Parameter des Instruments für den Messbetrieb können Tabelle 5.1 entnommen werden. In den folgenden Kapiteln wird beschrieben, wie die aufgeführten Werte für Absolutgenauigkeit und Präzision ermittelt wurden.

Laserwellenlänge	405.4 nm
Laseroutput	20 mW (max = 130 mW)
Frequenz	2 kHz
Abtastrate	1 MHz
Zeitauflösung	1 s
Spiegelreflektivität	99.95 %
Cavity-Länge	70 cm
$\tau$ bei absorberfreier Cavity	40 $\mu$ s
effektive Weglänge <sup>[*]</sup>	$\approx$ 12 km
Porengröße des Filters	2 $\mu$ m
Filtermaterial	Teflon
Leitungsmaterial	Teflon
Rahmenmaterial	Aluminium/Kohlefaser
Cavityfluss	1.5 – 4 L min <sup>-1</sup>
NO-Konzentration <sup>[**]</sup>	12 ppm
NO-Fluss (Gasflasche)	50 ml min <sup>-1</sup> (10 ppm NO)
O <sub>3</sub> -Konzentration <sup>[**]</sup>	60 ppm
O <sub>3</sub> -Fluss (Ozonisator)	100 ml min <sup>-1</sup> (aus reinem O <sub>2</sub> )
Spiegelspülfluss gesamt	300 ml min <sup>-1</sup>
Spiegelspülfluss pro Spiegel	$\approx$ 50 ml min <sup>-1</sup>
Absolutgenauigkeit	8.2 % (NO <sub>2</sub> )
(1 $\sigma$ )	9.2 % (NO+NO <sub>2</sub> )
	18.2 % (O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> )
Präzision	0.04 ppb (NO <sub>2</sub> )
(2 $\sigma$ , 1 s)	0.18 ppb (NO+NO <sub>2</sub> )
	0.25 ppb (O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> )

Tabelle 5.1: Übersicht über die Komponenten des CRDS-Instruments zur Messung von NO<sub>2</sub>, NO und O<sub>3</sub>. <sup>[\*]</sup>Berechnet aus der Ringdownzeit ohne Absorber, <sup>[\*\*]</sup>Für die Einstellung der NO- bzw O<sub>3</sub>-Konzentration siehe Kapitel 5.4.

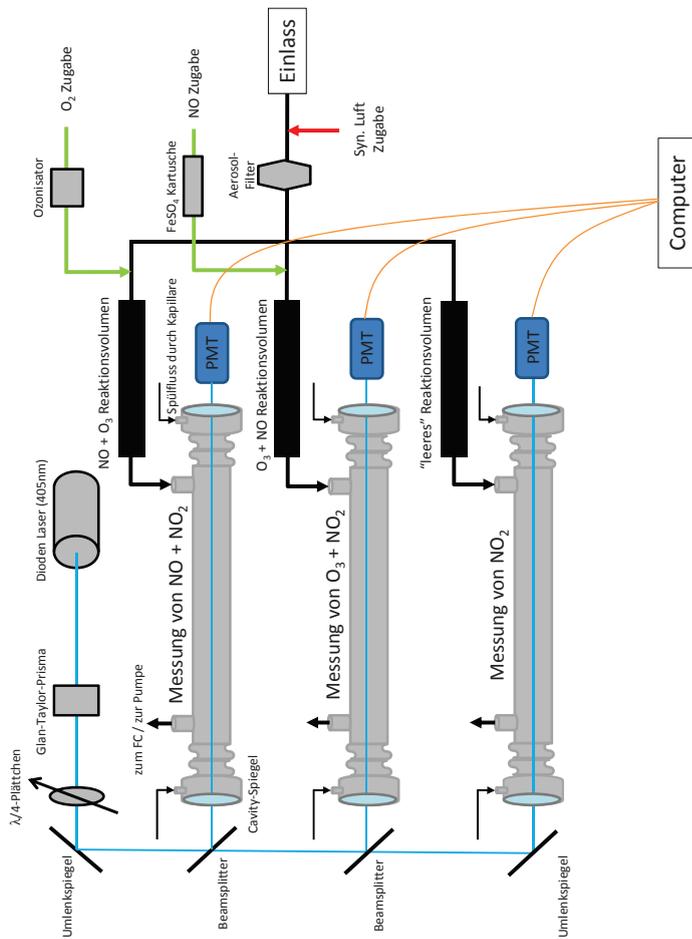


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des  $\text{NO}_2$ -CRDS. Das Instrument besteht aus drei Kanälen (Cavities), welche die simultane Messung von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  ermöglichen. Über Umlenkspiegel und Beamsplitter wird das Licht auf die einzelnen Kanäle aufgeteilt und am Ende von jedem Kanal über eine optische Faser an den Detektor (Photo Multiplier Tube, PMT) weitergeleitet. Hinter dem Einlass verhindert ein Aerosolfilter die Kontamination des Systems mit Partikeln.

## 5.2 Der Absorptionsquerschnitt von NO<sub>2</sub>

Um die Konzentration des gemessenen NO<sub>2</sub> zu berechnen, ist es nötig, den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_\lambda$  des Absorbers (NO<sub>2</sub>) bei der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Lichtquelle zu kennen. Die zentrale Wellenlänge (CWL) der verwendeten Laserdiode liegt mit 405.40 nm nahe des Absorptionsmaximums. Für die Bestimmung des Absorptionsquerschnittes wurde ein hochaufgelöstes NO<sub>2</sub>-Spektrum (Spektrale Auflösung=0.005 nm) genutzt (Voigt et al., 2002) und mit dem Laseremissionsspektrum (FWHM=0.87 nm) gefaltet, um den effektiven Absorptionsquerschnitt von NO<sub>2</sub> bei der jeweiligen Wellenlänge zu bestimmen (Abb. 5.3).

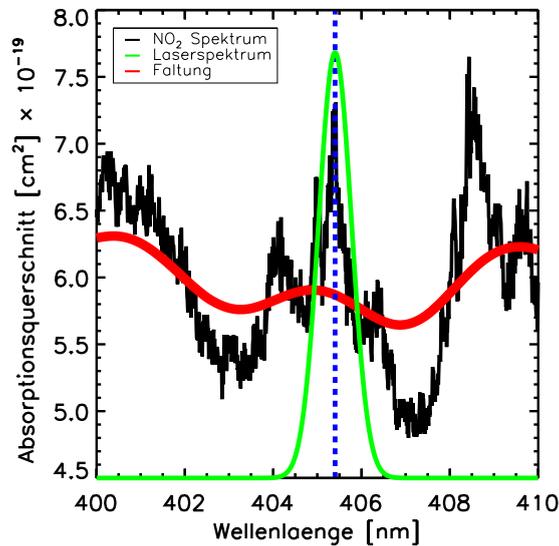


Abbildung 5.3: *Faltung (rot) des NO<sub>2</sub>-Spektrums (schwarz) mit dem Laserspektrum (grün). Die blaue Linie markiert die zentrale Wellenlänge der Laserdiode bei 405.40 nm.*

Mit der Unsicherheit des Absorptionsspektrums von 4% (Voigt et al., 2002) ergibt sich für den effektiven Absorptionsquerschnitt bei der Wellenlänge 405.40 nm ein Wert von  $(5.87 \pm 0.23) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .

Eine weitere Unsicherheit der Berechnung ergibt sich aus der zentralen Wellenlänge des

Lasers. Diese wurde von der Firma QIOPTIQ zwar sehr genau angegeben, konnte jedoch nicht nachgeprüft werden. Sollte die zentrale Wellenlänge nur um 0.1 nm abweichen, ändert sich der berechnete Absorptionsquerschnitt um bis zu 4 %. Die Gesamtunsicherheit für die Bestimmung des Absorptionsquerschnittes wird somit auf 6 % abgeschätzt und geht in die Absolutgenauigkeit des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments ein.

Der berechnete NO<sub>2</sub>-Absorptionsquerschnitt zeigt gute Übereinstimmung mit Messungen von Schneider et al. (1987). Aus einer Faltung des von Schneider bestimmten Spektrums mit der verwendeten Laserdiode ergibt sich ein Wert von  $(5.77 \pm 0.29) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Die Abweichung zum selbst ermittelten Wert beträgt weniger als 2%. Weiterhin gute Übereinstimmungen (Abweichung max. 3%) zeigen sich mit den Messungen von Davidson et al. (1988) und Mérienne et al. (1995). Die Faltung der von Vandaele et al. (1996, 1998, 2002) gemessenen NO<sub>2</sub>-Absorptionsspektren resultiert in deutlich höheren Absorptionsquerschnitten. Es ergeben sich Abweichungen von bis zu 10%.

### 5.3 Der instrumentenspezifische R<sub>L</sub>-Faktor

Um Kontaminierung der Cavity-Spiegel mit Partikeln oder anderen Verschmutzungen zu vermeiden, wurde ein Spülfluss unmittelbar vor den Spiegeln installiert. Die Einspeisung dieses Spülflusses in die Cavities induziert ein Totvolumen, welches das absorbierende Medium in der Cavity verdrängt (Abb. 5.4). Die Absorptionslänge - die Länge, über welche der Absorber vorhanden ist - entspricht somit nicht mehr der Cavitylänge und muss mittels eines Faktors korrigiert werden. Der R<sub>L</sub>-Faktor beschreibt das Verhältnis von Cavitylänge zur Absorptionslänge. Da er unter anderem vom mechanischen Aufbau des Systems abhängt, handelt es sich um eine instrumentenspezifische Größe.

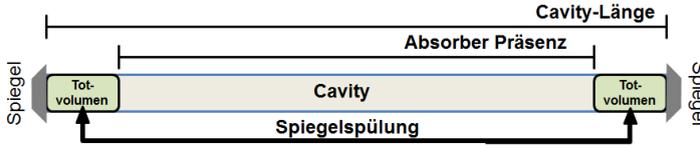


Abbildung 5.4: Der instrumentenspezifische  $R_L$ -Faktor beschreibt das Verhältnis von Cavity-Länge zur Länge über welcher der Absorber vorhanden ist.

Um den  $R_L$ -Faktor zu bestimmen, wurden jeweils zwei Messungen mit konstanter  $\text{NO}_2$ -Konzentration durchgeführt und miteinander verglichen: Eine Messung mit und eine Messung ohne den Spiegelspülfluss.  $\text{NO}_2$  wurde einer Standard-Gasflasche mit einer Konzentration von  $(10.15 \pm 0.51)$  ppm  $\text{NO}_2$  in Reststickstoff entnommen, aus der durch Variation der Verdünnung unterschiedliche Konzentrationen eingestellt wurden. Der Fluss durch die Cavities wurde über die Messung konstant bei  $1.5 \text{ L min}^{-1}$  gehalten, der Spiegelspülfluss lag während der Messung mit Spülung bei  $300 \text{ ml min}^{-1}$ , was für jeden Spiegel ein Fluss von etwa  $50 \text{ ml min}^{-1}$  bedeutet. Jeder Messpunkt wurde 5 min vermessen, vorangehend und folgend wurde je eine Nullmessung durchgeführt.

Mit den Ergebnissen der Messung kann via Gleichungen 5.1–5.3 der  $R_L$ -Faktor ermittelt werden.

$$[\text{NO}_2] = \frac{1}{c \cdot \sigma_{\text{NO}_2}} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)_{\text{ohne Spiegelspülung}} \quad (5.1)$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{R_L}{c \cdot \sigma_{\text{NO}_2}} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)_{\text{mit Spiegelspülung}} \quad (5.2)$$

$$\left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)_{\text{ohne Spiegelspülung}} = R_L \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)_{\text{mit Spiegelspülung}} \quad (5.3)$$

Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse der Messung als Auftragung von  $\left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)_{\text{mit Spiegelspülung}}$  gegen  $\left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)_{\text{ohne Spiegelspülung}}$ . Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht dabei dem Wert des  $R_L$ -Faktors.

Da die drei Kanäle mechanisch den gleichen Aufbau aufweisen und mit dem gleichen Cavity-Fluss betrieben wurden, wurde der Mittelwert aus den drei Einzelwerten be-

stimmt, um eine allgemeingültige Aussage für alle drei Kanäle des Instruments zu geben. Er liegt bei  $(1.08 \pm 0.01)$ . Der aus dem Fit resultierende Achsenabschnitt von  $(0.001 \pm 0.001) \mu\text{s}^{-1}$  ist nicht signifikant. Die relative Unsicherheit des  $R_L$ -Faktors beträgt 0.2% und geht in die Absolutgenauigkeit des Messsystems ein.

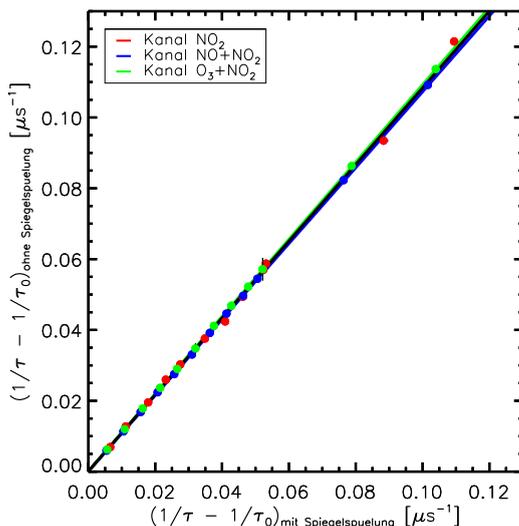


Abbildung 5.5: Auftragung der Messung einer  $\text{NO}_2$ -Verdünnungsreihe mit Spiegelspülung (x-Achse) und ohne Spiegelspülung (y-Achse) an den drei Kanälen des  $\text{NO}_2$ -CRDS. Die farbigen Linien zeigen die Ausgleichsgeraden der einzelnen Kanäle, welche mittels eines Linearen Fits bestimmt wurden. Da die drei Kanäle laut Abbildung 5.4 den gleichen mechanischen Aufbau aufweisen, wird aus den drei Messungen der Mittelwert als allgemeingültiger Wert für das gesamte Instrument bestimmt. Dieser liegt bei  $(1.08 \pm 0.01)$ . Der Achsenabschnitt liegt bei  $(0.001 \pm 0.001) \mu\text{s}^{-1}$  und ist nicht signifikant.

## 5.4 Die Konversion von $\text{NO}$ bzw. $\text{O}_3$ zu $\text{NO}_2$

Während die Messung von  $\text{NO}_2$  als direkte Messung durchgeführt wird, werden  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  zunächst in  $\text{NO}_2$  konvertiert und als zusätzliches  $\text{NO}_2$ -Signal detektiert. Dies erfolgt durch selektive Titration mittels  $\text{O}_3$  bzw.  $\text{NO}$ . Für eine genaue Messung muss die Konversionseffizienz der beiden Reaktionen bekannt und konstant sein. Vor jeder Cavity wurde ein Reaktionsvolumen verbaut, welches für eine möglichst vollständige

Konversion von NO bzw. O<sub>3</sub> vor der Cavity sorgen soll. Die Länge dieses Volumens ist durch den mechanischen Aufbau des Instruments limitiert. Es wurde ein 20 cm langes Stück Teflonschlauch (ID=9.55 mm, OD=12.70 mm) gewählt. Bei einem Cavity-Fluss von 2 L min<sup>-1</sup> beträgt die berechnete Aufenthaltszeit in diesem Volumen ca. 430 ms.

Bei den Konversions-Reaktionen handelt es sich um Reaktionen zweiter Ordnung. Durch einen hohen Überschuss des jeweiligen Konversions-Gases wird die Reaktionsordnung jedoch um 1 herabgesetzt (pseudo-erste Ordnung). Abbildung 5.6 zeigt die theoretisch berechneten Umsatzkurven von NO bei einer Aufenthaltszeit von 430 ms und unterschiedlichen NO-Ausgangskonzentrationen.

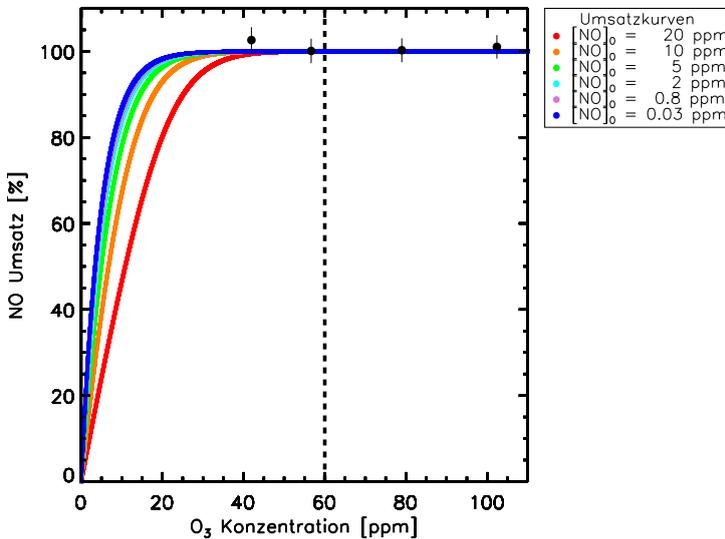


Abbildung 5.6: Relativer Umsatz von NO zu NO<sub>2</sub> im Überschuss von O<sub>3</sub> bei einer Aufenthaltszeit von 430 ms und verschiedenen NO-Ausgangskonzentrationen. Die vertikale Linie markiert die gewählte O<sub>3</sub>-Konzentration für den späteren Messbetrieb des Systems. Schwarze Punkte stellen eine Testmessung bei einer vorgelegten NO-Ausgangskonzentration von ca. 0.03 ppm dar.

Es zeigt sich, dass sich ab einer NO-Ausgangskonzentration von weniger als 0.8 parts per million (ppm), der Umsatz von NO (d.h. die Konversionseffizienz) kaum noch ändert. Das bedeutet, dass die Konversion bei atmosphärischen NO-Konzentrationen, welche in

der Regel unter 0.8 ppm liegen, vollständig abläuft, wenn eine O<sub>3</sub>-Konzentration von mindestens 40 ppm vorgelegt wird (Beginn des Plateaus der blauen bzw. fliederfarbenen Umsatzkurve). Um die Schwankungen bei der Ozonproduktion auszugleichen, wurde die für die Konversion nötige O<sub>3</sub>-Konzentration für den späteren Messbetrieb auf 60 ppm festgelegt. Der verwendete Ozonisator liefert diese Konzentration bei einem Sauerstofffluss von 100 ml min<sup>-1</sup>.

Abschließend wurde eine Testmessung durchgeführt (Abb. 5.6). NO wurde einer Standardgasflasche mit einer Mischung von 100 ppb NO in Reststickstoff entnommen. Die vorgelegte NO-Ausgangskonzentration betrug etwa 0.03 ppm (blaue Umsatzkurve). Es zeigt sich, dass die gemessenen Punkte auf dem Plateau der Umsatzkurve liegen und somit vollständiger Umsatz stattgefunden hat.

Da die Stöchiometrie der Reaktion von NO mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 steht, gilt die gleiche rechnerische Betrachtung für die Konversion von O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> im Überschuss von NO. Abbildung 5.7 zeigt die entsprechenden Umsatzkurven für die Konversion von O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub>. Auch hier zeigt sich, dass die sich die Konversionseffizienz bei t=430 ms in Konzentrationsbereichen unter 0.8 ppm O<sub>3</sub> kaum noch ändert. Die NO-Konzentration für die O<sub>3</sub>-Konversion im späteren Messbetrieb wurde mit ca. 13 ppm im Vergleich zur O<sub>3</sub>-Konzentration bewusst niedriger gewählt, da Testmessungen gezeigt haben, dass das für die Konversion nötige Einmischen von NO in die Probenluft einen Offset auf dem Messsignal generiert (bedingt durch NO<sub>2</sub>-Verunreinigungen der Gasflasche, welche nicht vollständig von der FeSO<sub>4</sub>-Kartusche abgefangen werden). Die gewählte Konzentration entspricht bei einem Cavity-Fluss von 2 L min<sup>-1</sup> einem Fluss von 50 ml min<sup>-1</sup> aus einer Prüfgasflasche mit 500 ppm NO in Stickstoff. Die schwarzen Punkte in Abbildung 5.7 zeigen eine Testmessung bei einer O<sub>3</sub>-Ausgangskonzentration von etwa 0.4 ppm. Diese wurde durch Photolyse von reinem Sauerstoff mittels einer Quecksilberdampfampe erzeugt und vor der Messung überprüft, indem sie als NO<sub>2</sub>-Signal im NO-Überschuss detektiert wurde. Um vollständige Konversion sicherzustellen, wurde der NO-Überschuss stufenweise erhöht, bis die gemessene NO<sub>2</sub>-Konzentration nicht mehr größer wurde.

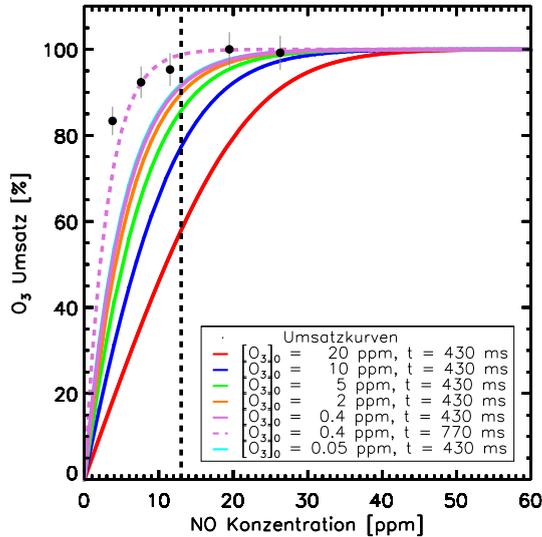


Abbildung 5.7: Relativer Umsatz von O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> im Überschuss von NO bei einer Aufenthaltszeit von 430 ms bzw. 770 ms und verschiedenen O<sub>3</sub>-Ausgangskonzentrationen. Die vertikale Linie markiert die gewählte NO-Konzentration für den späteren Messbetrieb des Systems bei etwa 13 ppm. Schwarze Punkte zeigen eine Testmessung bei einer O<sub>3</sub>-Ausgangskonzentration von 0.4 ppm.

Auffällig ist, dass die berechnete Umsatzkurve in magenta (durchgezogene Linie) die gemessenen Punkte nicht korrekt wiedergeben kann. Die gemessene Konversionseffizienz von O<sub>3</sub> liegt viel höher als berechnet. Dafür gibt es mehrere Gründe. Zum einen kann die vorgelegte Ausgangskonzentration von O<sub>3</sub> auf Grund der Unsicherheit des Ozonisators um bis zu 4% schwanken. Zudem ist die angenommene Aufenthaltszeit von 430 ms ungenau. Da die Konversion innerhalb des Vorschaltvolumens nicht vollständig abgelaufen ist (93%), wird die Reaktion innerhalb des restlichen Systems weiterlaufen. Um dies zu prüfen, wurde eine zusätzliche Umsatzkurve in Abbildung 5.7 eingefügt. Diese (gestrichelte Kurve in magenta) gibt die Konversion bei einer Aufenthaltszeit von 770 ms (entspricht zusätzlich der mittleren Aufenthaltszeit in der Hälfte der Cavity) wieder. Es lässt sich zeigen, dass diese modifizierte Umsatzkurve die gemessenen Punkte besser wiedergibt als die ursprüngliche Kurve. Der Umsatz für die Messung mit vorgelegter NO-

Konzentration von 0.4 ppm liegt bei dieser Aufenthaltszeit bei 99 %. Auf Grund zu großer Unsicherheiten während der Messung kann keine klare Aussage zur Konversionseffizienz von O<sub>3</sub> getroffen werden. Der O<sub>3</sub>-Umsatz liegt zwischen 93 % und 99 %. Für den späteren Messbetrieb muss daher berücksichtigt werden, dass auf dem O<sub>3</sub>-Kanal eine Unsicherheit der gemessenen O<sub>3</sub>-Konzentration von bis zu 7 % vorliegen kann.

Die Konversionsreaktionen sind temperaturabhängig. Während der Messungen im Labor spielt die Temperaturabhängigkeit keine Rolle, da der Raum konstant auf 22 °C temperiert wurde. Für den späteren Messbetrieb außerhalb des Labors sollte die Temperaturabhängigkeit der Konversion jedoch berücksichtigt werden. Bei Temperaturen von etwa 10 °C (tiefste Temperatur, bei der das NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument betrieben wurde) fällt die Konversionseffizienz für den Umsatz von O<sub>3</sub> um 2 %. Dies verursacht eine zusätzliche Unsicherheit auf dem Messkanal. Bei der Konversion von NO ist die Temperaturabhängigkeit durch den hohen O<sub>3</sub> Überschuss nicht signifikant.

## 5.5 Absolutgenauigkeit des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments

Die Absolutgenauigkeit des NO<sub>2</sub>-Instruments ergibt sich aus der Summe der Unsicherheiten des Absorptionsquerschnittes ( $\sigma$ ), der Konversionseffizienz und des R<sub>L</sub>-Faktors. Eine weitere Unsicherheit ergibt sich aus der Verdünnung. Während die Verdünnung durch die Spiegelspülung auf allen drei Kanälen gleich ist, verursacht die Einmischung der Konversionsgase auf den Kanälen zur Messung von NO bzw. O<sub>3</sub> eine zusätzliche Verdünnung.

Für die Absolutgenauigkeit der einzelnen Messkanäle ergeben sich folgende Werte für die Messung der Summenkonzentrationen.

Kanal	$\sigma$	Konversion	$R_L$	Verdünnung	Absolut ( $1\sigma$ )
NO <sub>2</sub>	6 %	—	0.2 %	2 %	8.2 %
NO <sub>x</sub>	6 %	0 %	0.2 %	3 %	9.2 %
O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub>	6 %	7 % + 2 %	0.2 %	3 %	18.2 %

Tabelle 5.2: *Der Beitrag der einzelnen Unsicherheiten zur Absolutgenauigkeit des CRDS-Instruments für die einzelnen Messkanäle. Die Absolutgenauigkeit ergibt sich aus der Summe der einzelnen Unsicherheiten des Absorptionsquerschnittes ( $\sigma$ ), der Konversion, des  $R_L$ -Faktors und der Verdünnung.*

Betrachtet man die Messung der Einzelkonzentrationen, ergibt sich eine zusätzliche Unsicherheit aus der Differenzbildung. Diese Unsicherheit ist abhängig vom Verhältnis der NO- bzw. O<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-Konzentration. Für hohe NO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei gleichzeitig niedriger NO- bzw. O<sub>3</sub>-Konzentration wird die Unsicherheit für die Messung von NO bzw. O<sub>3</sub> größer. Über eine Fehlerfortpflanzung kann die zusätzliche Unsicherheit der NO- bzw. O<sub>3</sub>-Messung berechnet werden.

## 5.6 Messvergleich an den unterschiedlichen Kanälen des CRDS-Instruments

Das NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument wurde über einen Zeitraum von etwa acht Wochen (04.07.2014–28.08.2014) an der SAPHIR-Kammer (für die Beschreibung der Kammer siehe Kapitel 4) betrieben. Dabei erfolgte die Messung neben dem normalen Experimentbetrieb. Durchgeführte Experimente wurden von Forschern aus anderen Arbeitsgruppen des Forschungszentrums Jülich betreut.

An einigen Messtagen bot sich durch die Experimentführung die Möglichkeit, einen Messvergleich an den unterschiedlichen Kanälen des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments durchzuführen. Dazu mussten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Für einen Vergleich der Messungen am NO<sub>x</sub>- und NO<sub>2</sub>-Kanal, durfte während des Experiments kein NO in der Kammer vorhanden sein. So war gewährleistet, dass die beiden Messkanäle ausschließlich NO<sub>2</sub> messen. Während des Einsatzes an der

Kammer war dies an zehn unterschiedlichen Messtagen gegeben.

2. Für einen Vergleich der Messungen am (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)- und NO<sub>2</sub>-Kanal, durfte während des Experiments kein O<sub>3</sub> in der Kammer vorhanden sein, um sicherzustellen, dass die beiden Messkanäle ausschließlich NO<sub>2</sub> messen. Dieser Fall traf an zwei Messtagen zu.

Abbildung 5.8 zeigt den Vergleich (die Korrelation) des NO<sub>x</sub> Kanals mit dem NO<sub>2</sub> Kanal an zehn verschiedenen Messtagen, an denen Voraussetzung 1 für einen Vergleich erfüllt war. Es wird ein großer dynamischer Bereich von wenigen ppt bis ca. 400 ppb abgedeckt. Die Messdaten wurden auf vier Minuten gemittelt. Die Korrelation umfasst 933 Datenpunkte. Als Fit-Routine wurde eine gewichtete Funktion genutzt, welche über die Methode der kleinsten Quadrate und unter Berücksichtigung der Fehler auf der x- und y-Komponente die Ausgleichsgerade der Messpunkte berechnet.

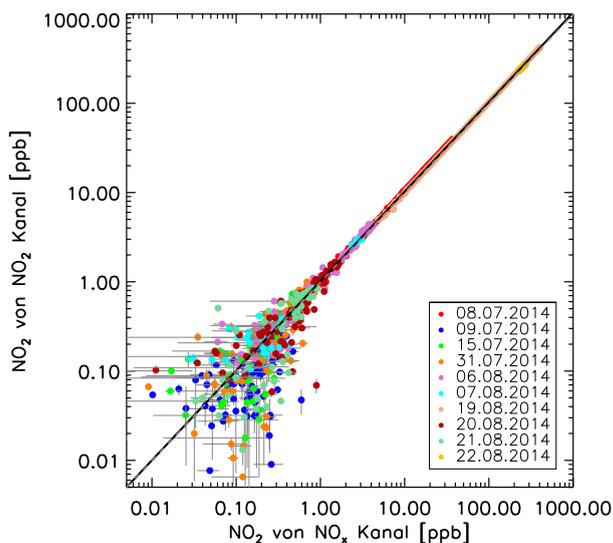


Abbildung 5.8: Korrelation der NO<sub>2</sub>-Messungen am NO<sub>x</sub> Kanal (x-Achse) und am NO<sub>2</sub>-Kanal (y-Achse) an zehn verschiedenen Messtagen über einen dynamischen Bereich von wenigen ppt bis über 400 ppb. Messdaten wurden auf vier Minuten gemittelt. Die grau gestrichelte Linie zeigt die 1:1 Gerade, die schwarze Linie die Ausgleichsgerade mit einer Steigung von  $(1.02 \pm 0.04)$ . Der Achsenabschnitt von  $(-0.02 \pm 0.04)$  ist nicht signifikant.

Es zeigt sich eine Korrelation mit einem Koeffizienten von  $R=1.0$ . Die Korrelationsgerade weist eine Steigung von  $(1.02\pm 0.04)$  auf, welche nicht signifikant unterschiedlich von 1.0 ist. Der Achsenabschnitt von  $(-0.02\pm 0.04)$  ppb ist nicht signifikant. Es zeigt sich somit eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Messkanäle.

Abbildung 5.9 zeigt die Korrelation des  $(O_3+NO_2)$ -Kanals mit dem  $NO_2$  Kanal an zwei verschiedenen Tagen, welche Voraussetzung 2 erfüllen. Die Korrelation umfasst 200 Datenpunkte und gibt einen Korrelationskoeffizienten von  $R=0.996$ . Die Ausgleichsgerade weist eine Steigung von  $(0.994\pm 0.001)$  auf. Der Achsenabschnitt von  $(-0.1\pm 0.1)$  ppb ist nicht signifikant. Auch hierbei zeigt sich eine Übereinstimmung der Messkanäle im Bereich von  $1\sigma$ .

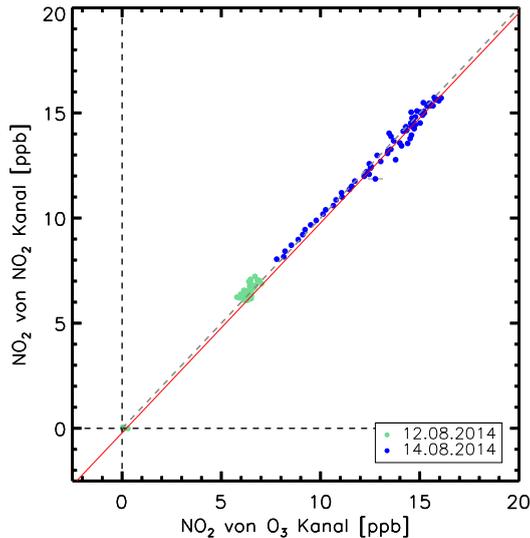


Abbildung 5.9: Korrelation der Messungen am  $O_3$  Kanal ( $x$ -Achse) und am  $NO_2$ -Kanal ( $y$ -Achse) an zwei verschiedenen Messtagen. Messdaten wurden auf vier Minuten gemittelt. Die grau gestrichelte Linie zeigt die 1:1 Gerade, die rote Linie die Ausgleichsgerade mit einer Steigung von  $(0.998\pm 0.01)$ . Der Achsenabschnitt von  $(-0.1\pm 0.1)$  ppb ist nicht signifikant.

## 5.7 Messvergleich des CRDS-Instruments mit einem CLD-Instrument

Durch die Anwendung des Instruments an der SAPHIR-Kammer ergab sich die Möglichkeit, die aufgenommenen Messdaten mit einem anderen Messgerät für Stickoxide zu vergleichen. Parallel zum CRDS-Instrument wurde ein CLD-Instrument zur Messung von NO<sub>x</sub> betrieben. Zum Vergleich wurden die Messdaten zeitsynchronisiert, dabei wurden die zeitlich höher aufgelösten CRDS-Messdaten auf die CLD-Messdaten abgebildet, woraus sich eine Mittelung der Werte auf drei Minuten ergab. Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich zwischen NO<sub>2</sub>-Messung am CRDS- und am CLD-Instrument.

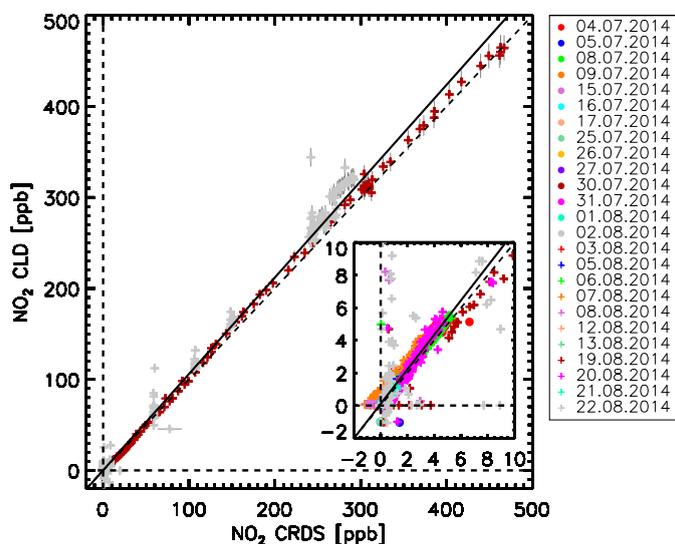


Abbildung 5.10: Korrelation der Messungen am NO<sub>2</sub> Kanal des CRDS (x-Achse) und am NO<sub>2</sub>-Kanal eines Chemolumineszenz-Instruments (y-Achse) über einen dynamischen Bereich von wenigen ppt bis über 500 ppb. Die Daten umfassen 25 Messtage an der SAPHIR-Kammer und wurden auf drei Minuten gemittelt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden liegt bei  $(1.06 \pm 0.001)$ . Der Achsenabschnitt von  $(0.07 \pm 0.04)$  ppb ist nicht signifikant.

Die Korrelation umfasst 5680 Messpunkte. Der Korrelationskoeffizient beträgt  $R=0.998$ , die Steigung der Ausgleichsgeraden  $(1.06 \pm 0.001)$ . Der Achsenabschnitt von  $(0.07 \pm 0.04)$  ppb ist nicht signifikant. Es zeigt sich, dass die beiden Instrumente in einem Fehlerbereich von  $1\sigma$  übereinstimmen (Absolutgenauigkeit CRDS=8.2%, CLD=5%).

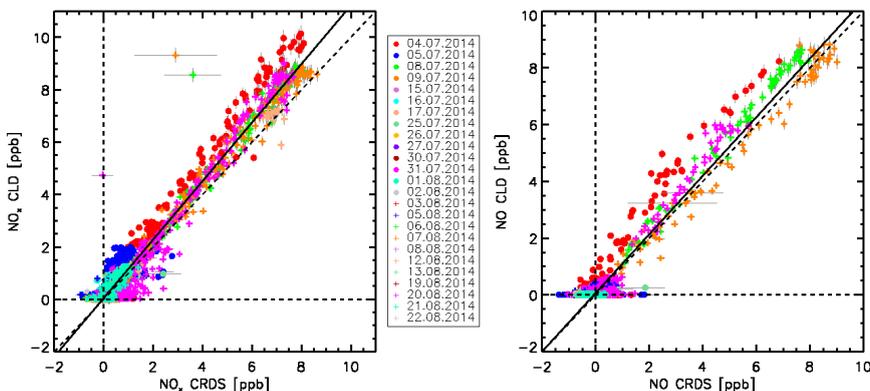


Abbildung 5.11: Korrelation der  $\text{NO}_x$ -Messung mit CRDS (x-Achse) und CLD (y-Achse). Die Daten umfassen 25 Messstage an der SAPHIR-Kammer und wurden auf drei Minuten gemittelt. Die grau gestrichelte Linie zeigt jeweils die 1:1 Gerade, die schwarze Linie die mit Hilfe eines linearen Fits berechnete Ausgleichsgerade.

Links: Korrelation der Summenkonzentration  $\text{NO}+\text{NO}_2$  mit einem Korrelationskoeffizient von  $R=0.983$  über 3409 Datenpunkte. Die Steigung der Ausgleichsgeraden liegt bei  $(1.12 \pm 0.004)$ . Der Achsenabschnitt liegt bei  $(0.05 \pm 0.01)$  ppb.

Rechts: Korrelation der gemessenen Einzelkonzentration von  $\text{NO}$  mit  $R=0.971$  über 3302 Datenpunkte. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt  $(1.03 \pm 0.001)$ , der Achsenabschnitt  $(0.07 \pm 0.01)$  ppb.

Abbildung 5.11 zeigt einen Korrelationsplot der gemessenen  $\text{NO}_x$ -Daten am CRDS- und am CLD-Instrument. Dabei wurde sowohl die Summenkonzentration  $\text{NO}+\text{NO}_2$ , als auch die Einzelkonzentration von  $\text{NO}$  betrachtet. Die Korrelationskoeffizienten betragen  $R=0.983$  für  $\text{NO}+\text{NO}_2$  (3409 Datenpunkte) und  $R=0.971$  für  $\text{NO}$  (3302 Datenpunkte). Die Ausgleichsgeraden weisen Steigungen von  $(1.12 \pm 0.004)$  für  $\text{NO}+\text{NO}_2$  und  $(1.03 \pm 0.001)$  für  $\text{NO}$  auf. Der Achsenabschnitt für  $\text{NO}+\text{NO}_2$  beträgt  $(0.05 \pm 0.01)$  ppb, der für  $\text{NO}$  liegt bei  $(0.07 \pm 0.01)$  ppb. Es ist auffällig, dass die Korrelationen von Summenmessung und Einzelkonzentrationsmessung um 9% voneinander abweichen. Ein Grund dafür ist der unterschiedliche Konzentrationsbereich. Während bei der Summenmessung von  $\text{NO}+\text{NO}_2$  die Messpunkte gleichmäßig über den Konzentrationsbereich von 0–10 ppb verteilt sind, streuen bei der Einzelkonzentrationsmessung die meisten Punkte stark um den Nullpunkt. Die Ausgleichsgerade ist daher nicht so klar definiert, was man auch am Korrelationskoeffizienten erkennen kann. Dennoch stimmen beide Messungen des CRDS

im Fehlerbereich von  $1\sigma$  mit den Messungen des CLD-Instruments überein.

Abbildung 5.12 zeigt abschließend die Korrelation der  $\text{O}_3+\text{NO}_2$ -Messung am CRDS- und CLD-Instrument.

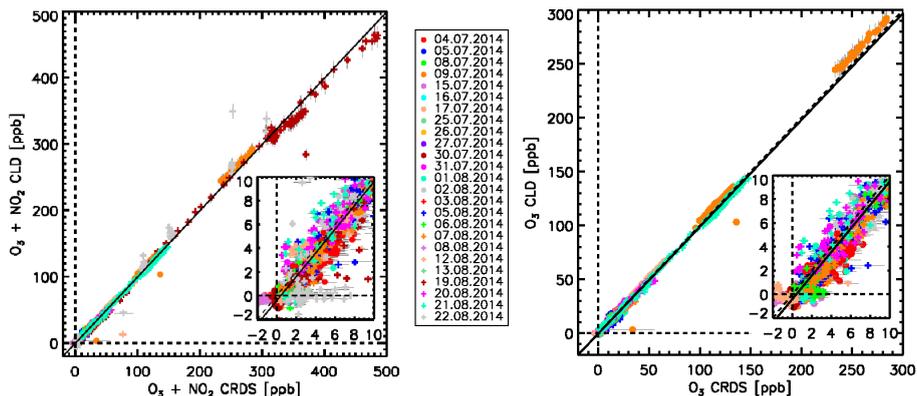


Abbildung 5.12: Korrelation der Messungen der  $\text{O}_3$ -Messung.

Links: Messung der Summenkonzentration  $\text{O}_3+\text{NO}_2$ . Die Korrelation umfasst 4486 Datenpunkte. Der Korrelationskoeffizient beträgt  $R=0.996$ . Die Steigung der Ausgleichsgeraden liegt bei  $(1.00\pm 0.001)$ . Der Achsenabschnitt von  $(0.1\pm 0.1)$  ppb ist nicht signifikant.

Rechts: Einzelkonzentration von  $\text{O}_3$ . Korreliert wurde über 4120 Datenpunkte mit einem Korrelationskoeffizient von  $R=0.999$ . Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt  $(1.01\pm 0.001)$ , der Achsenabschnitt liegt bei  $(-0.7\pm 0.1)$  ppb.

Korreliert wurde über 4486 Datenpunkte ( $\text{O}_3+\text{NO}_2$ ), bzw. 4120 Datenpunkte ( $\text{O}_3$ ) mit Korrelationskoeffizienten von  $R=0.996$  ( $\text{O}_3+\text{NO}_2$ ) bzw.  $R=0.999$  ( $\text{O}_3$ ). Die Steigungen der Ausgleichsgeraden betragen  $(1.00\pm 0.001)$  bzw.  $(1.01\pm 0.001)$ . Achsenabschnitte liegt bei  $(-0.4\pm 0.1)$  ppb bzw.  $(-0.7\pm 0.1)$  ppb. Es zeigt sich eine Übereinstimmung von CRDS- und CLD-Instrument im Bereich von  $1\sigma$  (Absolutgenauigkeit CRDS=18.2%, CLD=5%), sowohl für die Messung der Summenkonzentration, als auch die der Einzelkonzentration. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse aller Korrelationen zusammen.

	n	R	a	b	Übereinstimmung
NO <sub>2</sub>	5680	0.998	1.06 ± 0.001	0.07 ± 0.04	1 σ
NO+NO <sub>2</sub>	3409	0.983	1.12 ± 0.004	0.05 ± 0.01	1 σ
O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub>	4069	0.998	1.01 ± 0.001	-0.7 ± 0.1	1 σ
NO	3302	0.971	1.03 ± 0.001	0.07 ± 0.01	1 σ
O <sub>3</sub>	4120	0.999	1.01 ± 0.001	-0.7 ± 0.1	1 σ

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Ergebnisse für den Vergleich der Einzelkonzentrations-Messung von NO und O<sub>3</sub> am CRDS- und CLD-Instrument. Mit n=Anzahl der Datenpunkte, R=Korrelationskoeffizient, a=Steigung der Ausgleichsgeraden, b=Achsenabschnitt.

## 5.8 Präzision des NO<sub>2</sub>-CRDS

Um die Präzision der Messungen des NO<sub>2</sub>-CRDS zu ermitteln, wurde ein Messtag an der SAPHIR-Kammer ausgewählt, an welchem keine Injektion von NO<sub>x</sub> oder ähnlichem stattgefunden hat (“saubere Kammer”). Die Messung (Abb. 5.13) umfasst mehr als sechs Stunden mit einer Zeitaufösung von 1 s (22874 Datenpunkte). Nullmessungen wurden im Zeitintervall von 4 min durchgeführt, dabei dauerte eine Nullmessung jeweils 1.4 min (inklusive Umschalten von Proben- zu Nullluft).

An den gemessenen Daten wurde die “Allan-Abweichung” bestimmt. Diese ist ein gutes Maß für die Stabilität des Instruments bzw. die Qualität der Messdaten. Für die Allan-Abweichung wird der zeitliche Verlauf der Messdaten in gleich große Intervalle (Integrationszeiten) eingeteilt und miteinander verglichen. Die Berechnung erfolgt nach:

$$\text{Allan-Abweichung} = \sqrt{\frac{1}{2} \langle (y_{k+1} - y_k)^2 \rangle} \quad (5.4)$$

Mit  $\langle \rangle$ =Erwartungswert,  $y_{k+1}$  und  $y_k$ =Mittelwerte aufeinander folgender Messpunkte

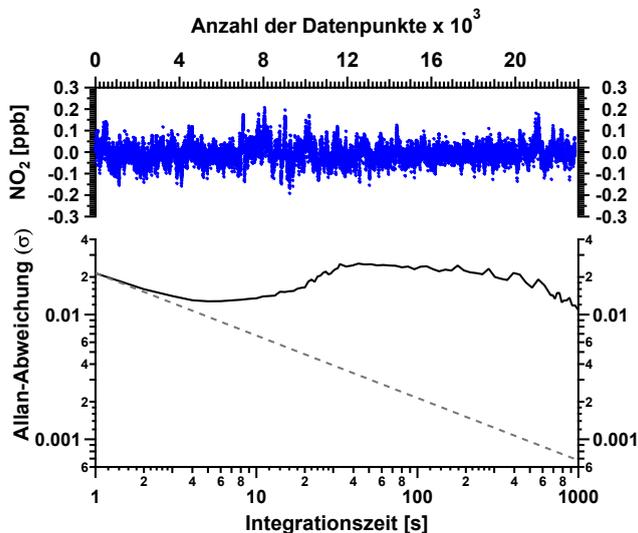


Abbildung 5.13: Allan-Plot von Daten einer Messung des  $\text{NO}_2$ -Kanals während des Betriebs an der sauberen SAPHIR-Kammer. Das obere Panel zeigt die gemessene  $\text{NO}_2$ -Konzentration (blau) in ppb gegen die Anzahl der Datenpunkte aufgetragen. Das untere zeigt die berechnete Allan-Abweichung (schwarz) in Abhängigkeit der Integrationszeit. Die grau gestrichelte Linie markiert das gaußsche Rauschen. Es ergibt sich eine Präzision ( $2\sigma$ ) für die Messung von  $\text{NO}_2$  von 43 ppt auf 1 s Integrationszeit.

Im oberen Bereich von Abbildung 5.13 ist die  $\text{NO}_2$ -Konzentration gegen die Anzahl der Datenpunkte aufgetragen. Datenlücken, die durch die Nullmessungen entstehen, sind auf Grund der hohen Datenpunktzahl nicht zu erkennen. Die Messwerte für  $\text{NO}_2$  schwanken um den Nullpunkt.

Der untere Bereich zeigt die Auftragung der berechneten Allan-Abweichung gegen die Integrationszeit in Sekunden. Die grau-gestrichelte Linie markiert das Gaußsche Rauschen. Es zeigt sich, dass die Allan-Abweichung ab einer Integrationszeit von nur 3 s bereits vom Gaußschen Rauschen abweicht, d.h. das Rauschen der aufgenommenen Messdaten entspricht nicht mehr einer Normalverteilung.

Ein Grund dafür könnte ein Drift auf dem Nullsignal sein, der kleiner ist als das Intervall der Nullmessungen. Eine häufigere Nullmessung ist jedoch für den Messbetrieb des  $\text{NO}_2$ -

CRDS-Instruments nicht günstig, da sonst mehr Datenpunkte durch die Nullmessung wegfallen, als für die Messung genutzt werden können.

Die berechnete Allan-Abweichung ist ein Maß für die Präzision der NO<sub>2</sub>-Messung des Instruments. Es ergibt sich ein Wert von 43 ppt ( $2\sigma$ ) für 1 s Integrationszeit. Diese Präzision bezieht sich auf den Messbetrieb bei absorberfreier Probenluft.

Als nächstes wurde die Allan-Abweichung in Abhängigkeit der NO<sub>2</sub>-Konzentration untersucht. Dazu wurde der Ausspülprozess während einer Messung an der SAPHIR-Kammer betrachtet. Da sowohl das Volumen der Kammer, als auch deren Ausspülrate bekannt sind, kann für den Ausspülprozess ein exponentieller Abfall der NO<sub>2</sub>-Konzentration berechnet und das Rauschen der Messung abgeschätzt werden. Für den ausgewählten Messtag wurde diese "theoretische" Ausspülkurve für unterschiedliche NO<sub>2</sub>-Konzentrationsbereiche berechnet und mit der tatsächlich gemessenen Ausspülkurve verglichen. Die Differenz zwischen theoretischer und tatsächlicher Ausspülkurve wird dem Rauschen des Instruments zugeschrieben. Die folgende Abbildung 5.14 zeigt zusammenfassend die berechnete Allan-Abweichung aus der Differenz der beiden Kurven bei 1 s Integrationszeit in Abhängigkeit der NO<sub>2</sub>-Konzentration.

Es zeigt sich, dass mit steigender NO<sub>2</sub>-Konzentration bzw. kleiner werdender Ringdownzeit die Abweichung größer wird. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen wird bei kleiner werdender Ringdownzeit auch die Amplitude der aufgenommenen Abklingkurve kleiner. Das bedeutet, dass auf dem Abklingsignal weniger Messpunkte oberhalb des Rauschens liegen, die für die Anpassung des Fits zur Verfügung stehen. Der Fit wird dadurch ungenauer, was sich auch bei der Messung beobachten lässt. Aufgezeichnet wird neben der Ringdownzeit auch das Residuum, welches ein Maß für die Qualität des Fits darstellt. Bei kurzen Ringdownzeiten wird das Residuum deutlich schlechter und der Fehler des Fits damit größer. Bei einer Verkürzung der Ringdownzeit von 20  $\mu$ s auf 5  $\mu$ s steigt der Fitfehler von 1 % auf 8 % des Messsignals an. Zum anderen erklärt sich die Zunahme der Abweichung durch das rechnerische Verhältnis der Ringdownzeiten zur Bestimmung der Konzentration. Da die Ringdownzeit mit  $\frac{1}{\tau}$  in die Konzentrationsbestim-

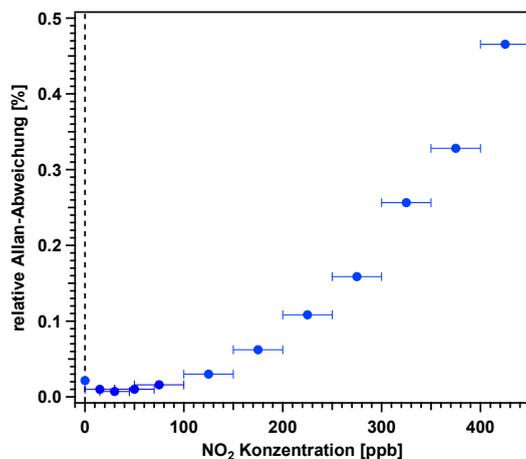


Abbildung 5.14: Auftragung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration (blau, waagerechte Balken markieren die Konzentrationsbereiche) gegen die relative Allan-Abweichung. Mit steigender Konzentration bzw. kleiner werdender Ringdownzeit wird die relative Allan-Abweichung größer.

mung eingeht (Gln. 3.6), ist die Rechnung bei kürzeren Ringdownzeiten empfindlicher gegen kleine Änderungen des Abklingsignals.

Dennoch zeigt sich auch über einen weiten Konzentrationsbereich eine gute Präzision. Selbst bei  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen bis 450 ppb steigt die relative Allan-Abweichung nicht über 0.5%.

## 5.9 Interferenzen und Korrekturfaktoren bei der Messung von $\text{NO}_2$

Auf Grund der nicht  $\text{NO}_2$ -selektiven Nullmessung des CRDS-Instruments muss berücksichtigt werden, dass es sich bei dem gemessenen Signal nicht ausschließlich um die Absorption durch  $\text{NO}_2$  handeln kann. Diverse andere Gase absorbieren im gleichen Wellenlängenbereich und können bei der Messung von  $\text{NO}_2$  Interferenzen auslösen.

Ein möglicher Absorber bei 405 nm ist Glyoxal. Glyoxal gehört zu den Aldehyden. Es kommt als Spurengas in der Atmosphäre vor und wird durch den Abbau von Kohlenwasserstoffen gebildet. Der Absorptionsquerschnitt von Glyoxal beträgt bei 405 nm

$4.075 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Volkamer et al., 2005) und ist somit nur etwa eine Größenordnung kleiner als der Absorptionsquerschnitt von NO<sub>2</sub>. Für den Einsatz des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments in der Atmosphäre wird die Glyoxal-bedingte Interferenz dann signifikant, wenn die Glyoxal-Konzentration größer ist als die NO<sub>2</sub>-Konzentration. Messungen in städtischen Regionen (wie zum Beispiel in der Umgebung von Mexiko City) haben gezeigt, dass die Glyoxal-Konzentration meist deutlich niedriger liegt als die NO<sub>2</sub> Konzentration (Volkamer et al., 2007). Das Glyoxal-zu-NO<sub>2</sub>-Verhältnis lag tagsüber bei maximal 14%. Eine Glyoxal-bedingte Interferenz bei diesem Verhältnis macht 2% des Messsignals aus und bedarf auf Grund der Messunsicherheiten des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments daher keiner Korrektur. Messungen im Pearl-River-Delta (China) zeigen ähnliche Ergebnisse (Li et al., 2013). Dennoch kann die Interferenz durch Glyoxal bei anderen Konzentrations-Verhältnissen deutlich größer werden. Für eine genaue Beurteilung ist neben der NO<sub>2</sub>-Messung eine Glyoxal-Messung nötig. Bei bekannten Glyoxal-Konzentrationen kann die NO<sub>2</sub>-Messung korrigiert werden. Dazu wird die Absorption durch das Glyoxal aus der Konzentration und dem Verhältnis der Absorptionsquerschnitte von Glyoxal und NO<sub>2</sub> berechnet und von der gemessenen Gesamt-Absorption abgezogen, um die Absorption zu ermitteln, welche ausschließlich durch NO<sub>2</sub> verursacht wurde.

$$\text{Absorption}_{Gly} = \frac{\sigma_{Gly}}{\sigma_{NO_2}} \cdot [\text{Glyoxal}] \quad (5.5)$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{R_L}{c \cdot \sigma_{NO_2}} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) - \text{Absorption}_{Gly} \quad (5.6)$$

Mit  $\sigma_{Gly}$  = Absorptionsquerschnitt von Glyoxal,  $[\text{Glyoxal}]$  = Glyoxal-Konzentration

Während des Einsatzes des CRDS-Instruments an der Kammer gab es zwei Experimenttage (01.08.2014 und 07.08.2014), an denen Glyoxal aus der Ozonolyse und dem OH-Abbau von trans-2-Hexenal entstehen konnte. Produzierte Mengen an Glyoxal lagen im Bereich von <1 ppb. Der Wert wurde aus einer Messung des PTR-TOF-MS (Proton transfer reaction time of flight mass spectrometer) abgeschätzt. Da das Instrument nicht auf Glyoxal kalibriert wurde, ist die Abschätzung der Konzentration nur mit einer Un-

sicherheit von 50% möglich. Die daraus resultierende Interferenz bei der NO<sub>2</sub> Messung beträgt weniger als 1%. Dies liegt innerhalb der Fehlergrenzen des CRDS-Instruments. Auf eine Korrektur der NO<sub>2</sub>-Werte auf Grund der Glyoxal-Interferenz wurde daher verzichtet.

Vergleichbares gilt ebenso für das Methylglyoxal, dessen Absorptionsquerschnitt bei 405 nm  $6.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Atkinson et al., 2006) beträgt. Methylglyoxal ist - ebenso wie das Glyoxal - ein Abbauprodukt von Kohlenwasserstoffen. Atmosphärische Konzentrationen sind vergleichbar mit denen von Glyoxal (Lee et al., 1998; Seaman et al., 2006). Eine Interferenz durch Methylglyoxal ist wie bei Glyoxal nur signifikant, wenn sich das Konzentrationsverhältnis zwischen Methylglyoxal und NO<sub>2</sub> stark verschiebt. Eine Korrektur kann bei bekannter Methylglyoxal-Konzentration analog zu Gleichungen 5.9 und 5.10 vorgenommen werden.

Ein Beispiel für einen Messtag, an dem große Mengen Methylglyoxal entstehen konnten, ist der 12.08.2014. Aus der Ozonolyse von 2,3-Methyl-3-buten (auch Tetramethyläthylen, TME) kann sich Methylglyoxal bilden. Im Massenspektrum des PTR-TOF-MS wurde ein deutliches Signal für Methylglyoxal detektiert. Da das Instrument für Methylglyoxal jedoch nicht kalibriert wurde, kann das Signal nicht quantifiziert werden. Eine Abschätzung ergab, dass bis zu  $(32 \pm 16)$  ppb entstanden sein könnten.

Bei der NO<sub>2</sub>-Messung würde eine Methylglyoxal-Konzentration von  $(32 \pm 16)$  ppb einer Absorption durch mehr als 4 ppb entsprechen. Abbildung 5.15 zeigt die NO<sub>2</sub>-Messung am CRDS- und am CLD-Instrument von diesem Messtag. Bis zur zweiten O<sub>3</sub> Zugabe gegen etwa 13:40 Uhr stimmen die Messungen der beiden Instrumente innerhalb der zuvor bestimmten Ungenauigkeiten überein. Nach der anschließenden NO<sub>2</sub> Zugabe zeigt sich eine Überschätzung der NO<sub>2</sub>-Messung am CRDS von etwa 4.5 ppb (in rot markiert). Diese könnte durch eine Interferenz von entstandenem Methylglyoxal stammen. Da die Konzentration von Methylglyoxal nicht quantifiziert gemessen werden konnte, wurden die CRDS-Daten nicht korrigiert. Für die Vergleichsmessungen mit dem CLD-Instrument wurde dieser Messtag aussortiert.

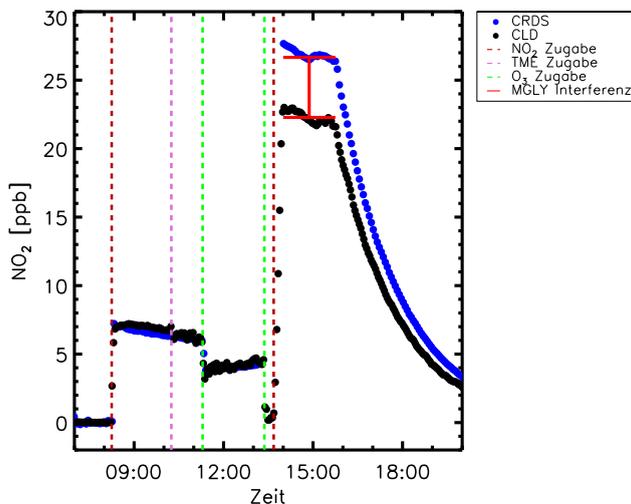


Abbildung 5.15: Die Zeitreihe der gemessenen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen vom 12.08.2014 am CRDS- (blau) und CLD-Instrument (schwarz). Vertikale Linien stellen Zugaben dar. In rot ist die Differenz der gemessenen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen der beiden Instrumente markiert, die vermutlich durch eine Interferenz von Methylglyoxal am CRDS-Instrument begründet ist. Die Datenpunkte sind auf vier Minuten gemittelt.

Ein weiteres in der Atmosphäre häufig auftretendes Gas, welches ebenfalls im Wellenlängenbereich um 405 nm absorbiert, ist O<sub>3</sub>. Der Absorptionsquerschnitt von O<sub>3</sub> ist bei 405.4 nm mit  $1.53 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$  (Axson et al., 2011) mehr als vier Größenordnungen kleiner als der Absorptionsquerschnitt von NO<sub>2</sub>. Eine mögliche Absorption von O<sub>3</sub> wird in diesem Wellenlängenbereich erst signifikant, wenn die O<sub>3</sub>-Konzentration mehrere Größenordnungen über der NO<sub>2</sub>-Konzentration liegt. Für die Messung in der Atmosphäre spielt diese Interferenz kaum eine Rolle, da O<sub>3</sub>-Konzentrationen unter atmosphärischen Bedingungen nur selten mehrere Größenordnungen über der NO<sub>2</sub>-Konzentration liegen. Sogar in tropischen Regionen weitab von anthropogenen Quellen liegen O<sub>3</sub>-Konzentrationen im Bereich von 0–40 ppb (Delany et al., 1985), während NO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bereich von 20–65 ppt liegen (Torres and Buchan, 1988).

Während des Messbetriebes an der SAPHIR-Kammer allerdings war das Konzentrationsverhältnis zwischen NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> so, dass sich eine signifikante O<sub>3</sub>-Interferenz ergeben

hat. Am 09.07.2014 lag die O<sub>3</sub>-Konzentration über einen Zeitraum von mehr als sieben Stunden deutlich über der gemessenen NO<sub>2</sub>-Konzentration, die bei etwa 76 ppt lag. Die maximale O<sub>3</sub>-Konzentration betrug etwa 300 ppb. Die Absorption, die in diesem Fall durch O<sub>3</sub> bedingt ist, entspräche dabei einer Absorption von etwa 6 ppt NO<sub>2</sub>, was 8 % des Signals ausmacht. Die Messdaten für diesen Tag wurden korrigiert. Analog zur Korrektur für Glyxal, wurde zunächst aus der O<sub>3</sub>-Konzentration und dem Absorptionsquerschnitt der Beitrag der O<sub>3</sub>-Absorption zur Gesamt-Absorption ermittelt. Durch Subtraktion dieses Beitrags von der Gesamt-Absorption können die NO<sub>2</sub>-Messwerte korrigiert werden.

$$\text{Absorption}_{O_3} = \frac{\sigma_{O_3}}{\sigma_{NO_2}} \cdot [O_3] \quad (5.7)$$

$$[NO_2] = \frac{R_L}{c \cdot \sigma_{NO_2}} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) - \text{Absorption}_{O_3} \quad (5.8)$$

Mit  $\sigma_{O_3}$  = Absorptionsquerschnitt von O<sub>3</sub>,  $[O_3]$  = O<sub>3</sub>-Konzentration

Eine weitere Interferenz kann sich durch den thermischen Zerfall von organischen Nitraten (z.B. Peroxyacetylnitrat, PAN) im Einlasssystem des Instruments ergeben, bei dem sich durch den Bruch der N-O Bindung hauptsächlich NO<sub>2</sub> (Phillips, 1950) bildet. Diese Interferenzen werden minimiert, indem das NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument bei Außendruck und -temperatur betrieben wurde, um einen thermischen Zerfall von Nitraten minimal zu halten.

Auch innerhalb des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments können gewisse Faktoren, wie z.B. ablaufende Reaktionen, Einfluss auf den Messbetrieb haben. Probleme können z.B. auf dem NO<sub>x</sub>-Messkanal entstehen, wo für die Konversion von NO zu NO<sub>2</sub> stetig eine hohe Konzentration von O<sub>3</sub> zu dosiert wird. Es besteht die Möglichkeit, dass durch die Konversion gebildetes NO<sub>2</sub> mit dem O<sub>3</sub>-Überschuss zu NO<sub>3</sub> weiterreagiert. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt  $3.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Cox and Coker, 1983). Die mittlere Lebensdauer von NO<sub>2</sub> gegenüber 60 ppm O<sub>3</sub> (für die Konversion) beträgt 19 s. Die mittlere Aufenthaltszeit im gesamten CRDS-System beträgt weniger als 1 s. Der Einfluss auf die NO<sub>2</sub>-Messung durch die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>3</sub> liegt im Be-

reich >0.05% und ist somit nicht signifikant. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion spielt ebenfalls keine Rolle. Selbst bei Temperaturen über 30 °C ist der Einfluss auf die Messung nicht signifikant.

Weiterhin kann in der Außenluft vorhandenes NO und O<sub>3</sub> im Einlasssystem des Instruments zu NO<sub>2</sub> reagieren. Hier beträgt die Reaktionskonstante  $1.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2004). Die Lebensdauer des NO gegenüber atmosphärischen O<sub>3</sub>-Konzentrationen (bis beispielsweise 100 ppb) ist jedoch deutlich länger (>20 s) als die Aufenthaltszeit im Einlasssystem des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments.

Atmosphärischer Wasserdampf hat ebenfalls Einfluss auf die NO<sub>2</sub>-Messung im Wellenlängenbereich um 405 nm. Bei der Nullmessung, welche mit trockener Luft durchgeführt wird, wird dieser Einfluss nicht erfasst. Fuchs et al. (2009) zeigte bei der Messung von NO<sub>2</sub> bei 404 nm einen Zusammenhang von NO<sub>2</sub>-Extinktion und Wasserdampf-Konzentration. Höhere H<sub>2</sub>O-Konzentrationen verursachten einen Rückgang der Extinktion. Die Erklärung für die abnehmende Extinktion bei der Messung von Fuchs et al. (2009) ist durch Rayleigh-Streuung begründet, welche an Wasserdampf-Molekülen etwa um 70 % kleiner ist als an Luft-Molekülen ( $\sigma_{Ray}(\text{Luft})=1.61 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ ; Bodhaine et al., 1999). Als Beispiel verursacht eine relative Feuchte von 80 % bei 22 °C eine Abnahme der Extinktion, welche einer Absorption von 150 ppt NO<sub>2</sub> entspricht. Bei NO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bereich unter 100 ppt können zu hohe Luftfeuchtigkeiten demnach problematisch werden und es wird eine Korrektur der NO<sub>2</sub>-Messdaten benötigt. Für die Korrektur wird die Differenz ( $\Delta\sigma_{Ray}$ ) der beiden Streuquerschnitte  $\sigma_{Ray}(\text{Luft})$  und  $\sigma_{Ray}(\text{H}_2\text{O})$  benötigt. Diese beträgt etwa  $0.5 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$  (Fuchs et al., 2009). Mit der Differenz wird der Unterschied der Rayleigh-Streuung an trockener Luft und Außenluft ausgeglichen. Geteilt durch den Absorptionsquerschnitt von NO<sub>2</sub> und multipliziert mit der gemessenen Wasserdampf-Konzentration wird der Beitrag der Rayleigh-Streuung an Wasser zur Gesamt-Absorption

berechnet. Durch Subtraktion kann die gemessene NO<sub>2</sub>-Konzentration korrigiert werden.

$$\text{Rayleigh}_{H_2O} = \frac{\Delta\sigma_{Ray}}{\sigma_{NO_2}} \cdot [H_2O] \quad (5.9)$$

$$[NO_2] = \frac{R_L}{c \cdot \sigma_{NO_2}} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) - \text{Rayleigh}_{H_2O} \quad (5.10)$$

Eine weitere Korrektur, welche für alle durchgeführten NO<sub>2</sub>-Messungen mit dem CRDS-Instrument angewandt wurde, bezieht sich auf Unterschiede bei der Rayleigh-Streuung. Diese kommen zum einen zustande, da die Nullmessung mit trockener, synthetischer Luft durchgeführt wird, während gemessene Außenluft eine andere Zusammensetzung besitzt und somit auch andere Teilchendichten. Zum anderen kann sich die Rayleigh-Streuung auf Grund sich ändernder Teilchendichten (durch Druck- und/oder Temperaturschwankungen) während der Messung ändern. Bei der Messung mit dem NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument werden an jeder Cavity Druck- und Temperaturwerte aufgezeichnet. Mit diesen Werten wird die Teilchendichte M berechnet. Dabei wird für die Dauer jeder Nullmessung jeweils der Mittelwert der Teilchendichte (M<sub>Ref</sub>) ermittelt, um kleine Schwankungen während einer einzelnen Nullmessung auszugleichen. Durch die Differenz (M-M<sub>Ref</sub>) wird der Teilchendichte-Unterschied zwischen Messung und Nullmessung ausgeglichen. Durch Multiplikation mit der Lichtgeschwindigkeit und dem Streuquerschnitt an Luft wird die aufgenommene Ringdownzeit korrigiert (vgl. 3.3 und 3.4).

$$\tau_{\text{korrigiert}} = \left( \frac{1}{\tau} - c \cdot (M - M_{\text{Ref}}) \cdot \sigma_{\text{Luft}} \right)^{-1} \quad (5.11)$$

Mit c=Lichtgeschwindigkeit, M=Teilchendichte während der Messung, M<sub>Ref</sub>=mittlere Teilchendichte während einer Nullmessung und  $\sigma_{Ray}(\text{Luft})$ =Streuquerschnitt an Luft.

Die vorgenommene Korrektur ist für Messungen bei Atmosphärendruck klein, kann jedoch signifikant werden, wenn der Messbetrieb bei vermindertem Druck durchgeführt bzw. der Druckunterschied zwischen Nullluft und Außenluft größer wird. Mie-Streuung an Partikeln wird durch einen Aerosolfilter (Porengröße 2  $\mu\text{m}$ ) im Einlasssystem des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument vermieden.

Der Einfluss der Photolyse von NO<sub>2</sub> durch den Laser im Wellenlängenbereich um 405 nm wurde als nicht signifikant abgeschätzt. Der Laser wurde mit einer Leistung von 20 mW betrieben. Über die Wellenlänge, den Strahlquerschnitt und das PLANCKSche Wirkungsquantum  $h$  lässt sich der Photonenfluss des Lasers berechnen. Dabei muss beachtet werden, dass durch die hoch reflektierenden Cavity-Spiegel nur 0.05 % das Laserlichts in die Cavity eingekoppelt wird. Die berechnete Photolysefrequenz ergibt sich zu  $6.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Lebensdauer von NO<sub>2</sub> gegenüber der Photolyse durch den Laser beträgt etwa 15 s und ist damit fünfzehnmal länger, als die Aufenthaltszeit in der Cavity des NO<sub>2</sub>-CRDS-Instruments. Der Photolyse-Effekt durch den Laser ist daher nicht signifikant. Auch bei maximaler Leistung des Lasers (130 mW) bleibt der Effekt mit 0.03 % vernachlässigbar klein.

## 6 Aufbau und Charakterisierung eines CRDS-Instruments zur Messung von $\text{NO}_3$ und $\text{N}_2\text{O}_5$

Das zweite Instrument, welches im Zuge dieser Arbeit aufgebaut wurde, wurde für die Messung von  $\text{NO}_3$  konstruiert. Da  $\text{NO}_3$  im thermischen Gleichgewicht mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  steht, können die Konzentrationen beider Gase ermittelt werden. Das Instrument wurde dafür als Zwei-Kanal-System aufgebaut. Durch das Heizen einer der Cavities auf  $90^\circ\text{C}$  (HORST Heizschnüre, 33 W Heizleistung bzw Telemeter Heizfolien) und dessen Einlass auf  $120^\circ\text{C}$  (HORST Heizschnur, 66 W), wird das thermische Gleichgewicht komplett auf die Seite des  $\text{NO}_3$  geschoben. Der beheizte Kanal misst somit  $\text{N}_2\text{O}_5$  als zusätzliches  $\text{NO}_3$ -Signal. Über die Länge der Cavity wurden zur Temperaturkontrolle drei Temperatursensoren (PT 100) eingebaut. Ein Isolierschlauch aus hitzebeständigen Kautschuk um die Cavity verhindert einen Temperaturverlust. Die zweite Cavity wird bei Außentemperatur betrieben und misst die Konzentration von  $\text{NO}_3$ . Die Bestimmung der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration erfolgt aus der Differenzbildung.

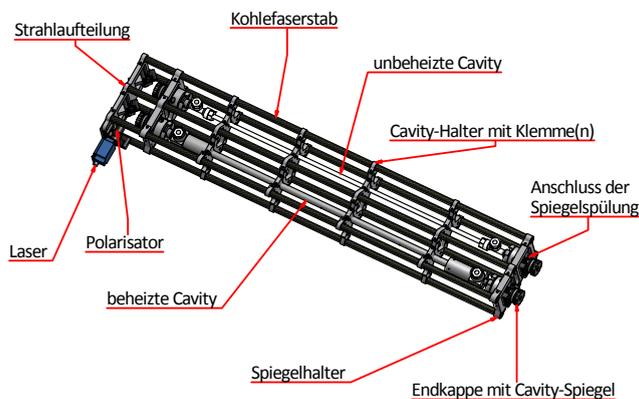


Abbildung 6.1: 3D-Skizze des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments. In zwei Cavities wird simultan  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  gemessen. Beide Cavities werden durch ein Aluminium-Rohr gelegt und auf Haltern in einem Gerüst aus Kohlefaserstäben fixiert. Eine der beiden Cavities wird auf  $90^\circ\text{C}$  beheizt, die andere verbleibt bei Außentemperatur. Die Cavity-Spiegel sitzen jeweils am Anfang und am Ende jeder Cavity, wo sich ebenfalls jeweils ein Anschluss für die Spiegelspülung befindet.

---

Die beiden Cavities bestehen aus Teflonleitungen (70 cm lang, ID=6.38 mm, OD=9.53 mm), die durch ein Aluminiumrohr geführt und auf Haltern in einem Rahmen aus Kohlefaserstäben fixiert wurden.

Das Einlasssystem, welches aus Teflonschläuchen aufgebaut ist, besteht aus einem Aerosolfilter (Teflongehäuse, Porengröße des Filters=2  $\mu\text{m}$ ), welcher das Eindringen von Partikeln ins System verhindert, und der Aufteilung und Zuführung für die zwei Cavities. Vor dem Filter kann in bestimmten Intervallen ein Überschuss von NO (Gasflasche mit 10 ppm NO in Reststickstoff) zu dosiert werden, welcher vorhandenes NO<sub>3</sub> selektiv durch die Bildung von NO<sub>2</sub> aus der Probenluft titriert. Die eingestellte NO-Konzentration betrug etwa 170 ppb (NO-Fluss von 100 ml min<sup>-1</sup>). Die mittlere Lebensdauer von NO<sub>3</sub> gegenüber dieser NO-Konzentration beträgt etwa 9 ms. Die Aufenthaltszeit im Einlasssystem des NO<sub>3</sub>-CRDS-Instruments war mit etwa 1.3 s deutlich länger, weshalb mit einer vollständigen Titration von NO<sub>3</sub> gerechnet werden kann. Diese Methode zur Entfernung des Absorbers erlaubt eine NO<sub>3</sub>-selektive Nullmessung. Mögliche andere Absorber in diesem Wellenlängenbereich werden durch diese Methode im Untergrundsignal zusammengefasst und beeinflussen die Messung nicht (Kapitel 6.7).

Ein Spülfluss von synthetischer Luft verhindert die Kontamination der Cavity-Spiegel durch Partikel und andere Verschmutzungen. Der Gesamtfluss wurde über einen MFC kontrolliert und über vier Kapillaren (300  $\mu\text{m}$ ) gleichmäßig auf die Spiegel aufgeteilt.

Als Lichtquelle dient eine rote Laserdiode der Firma QIOPTIQ (CWL=661.9 nm), welche mit einer Frequenz von 400 Hz geschaltet wird. Das Einkoppeln des Laserlichtes erfolgt analog zum NO<sub>2</sub>-CRDS über Umlenkspiegel und Beamsplitter, nachdem es den optischen Isolator (Glan-Taylor-Prisma,  $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen) passiert hat. Für die Detektion werden PMTs (HAMAMATSU, 9-stufige Dynodenstruktur) genutzt. Um Fremdlichteinfall auf die PMT zu verhindern, wurde zwischen optischer Faser und PMT ein Bandpassfilter verbaut (Thorlabs, CWL=660 nm, FWHM=10 nm). Über eine Oszilloskop-Karte (National-Instruments, Auflösung=16 bit) wird das analoge Signal digitalisiert und per Anpassung eines exponentiellen Fits (über einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus) an

die Abklingkurve wird die Ringdownzeit ermittelt. Für absorberfreie Messungen (Nullmessung) ergeben sich Ringdownzeiten von bis zu  $200 \mu\text{s}$ . Die Zeitauflösung beträgt 1 s (Mittelung von 400 Einzelmessungen).

Laserwellenlänge	661.9 nm
Laseroutput	80 mW (max = 140 mW)
Frequenz	400 Hz
Abtastrate	1 MHz
Zeitauflösung	1 s
Spiegelreflektivität	99.999 %
Cavity-Länge	70 cm
$\tau$ bei absorberfreier Cavity	$200 \mu\text{s}$
effektive Weglänge <sup>[*]</sup>	$\approx 60 \text{ km}$
Porengröße des Filters	$2 \mu\text{m}$
Filtermaterial	Teflon
Leitungsmaterial	Teflon
Rahmenmaterial	Aluminium/Kohlefaser
Cavityfluss	$1\text{-}4 \text{ L min}^{-1}$
$\text{NO}$ -Konzentration für Nullmessung	$\approx 170 \text{ ppb}$
$\text{NO}$ -Fluss für Nullmessung (Gasflasche)	$100 \text{ ml min}^{-1}$ (10 ppb NO)
Spiegelspülfluss gesamt	$200 \text{ ml min}^{-1}$
Spiegelspülfluss pro Spiegel	$\approx 50 \text{ ml min}^{-1}$
Absolutgenauigkeit	10.6 % ( $\text{NO}_3$ )
( $1 \sigma$ )	13.6 % ( $\text{N}_2\text{O}_5$ )
Präzision	3.4 ppt ( $\text{NO}_3$ )
( $2 \sigma$ , 1 s)	6.4 ppt ( $\text{N}_2\text{O}_5$ )

Tabelle 6.1: Übersicht über die Komponenten des CRDS-Instruments zur Messung von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ .  
<sup>[\*]</sup>Berechnet aus der Ringdownzeit ohne Absorber

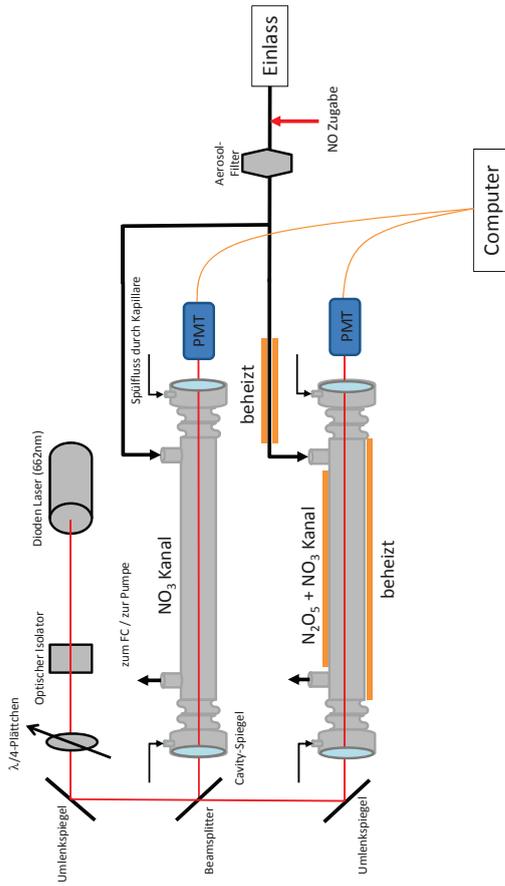


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des  $\text{NO}_x$ -CRDS. Das Instrument besteht aus zwei Kanälen (Cavities), welche die simultane Messung von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  ermöglichen. Dabei wird ein Kanal (inkl. dessen Einlass) auf  $90$  bzw.  $120^\circ\text{C}$  geheizt, um das thermische Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf die Seite des  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu schieben. Als Lichtquelle dient eine rote Laserdiode, die Strahlung mit einer Wellenlänge von  $662\text{nm}$  emittiert. Über Umlenkspiegel und Beamsplitter wird das Licht auf die einzelnen Kanäle aufgeteilt. Am Ende jedes Kanals fängt eine optische Faser das Licht auf und leitet es an einen Detektor (Photo Multiplier Tube, PMT) weiter. Hinter dem Einlass verhindert ein Aerosolfilter die Kontamination des Systems mit Partikeln.

## 6.1 Der Absorptionsquerschnitt von $\text{NO}_3$

Der Absorptionsquerschnitt von  $\text{NO}_3$  wurde analog zum Verfahren in Kapitel 5.2 durch eine Faltung des  $\text{NO}_3$ -Absorptionsspektrum mit einer spektralen Auflösung von 0.1 nm (Yokelson et al., 1994) mit dem Spektrum der roten Laserdiode ermittelt. Die zentrale Wellenlänge des Lasers liegt mit 661.9 nm im Bereich des Absorptionsmaximums von  $\text{NO}_3$ . Die Halbwertsbreite des Lasers ist nicht bekannt. Da es sich bei der roten Laserdiode um ein ähnliches Model handelt wie bei der für das  $\text{NO}_2$ -CRDS-Instrument benutzten blauen Diode (beides QIOPTIQ, beides "Nano250"-Modelle), wurde für die Halbwertsbreite der roten Diode der gleiche Wert wie der der blauen Laserdiode angenommen (0.87 nm).

Für das gezeigte Spektrum wird ein Fehler ( $1\sigma$ ) von 5% angegeben (Yokelson et al., 1994). Abbildung 6.3 zeigt das Ergebnis der Faltung als rote Kurve. Für den effektiven Absorptionsquerschnitt von  $\text{NO}_3$  ergibt sich ein Wert von  $(2.11 \pm 0.11) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

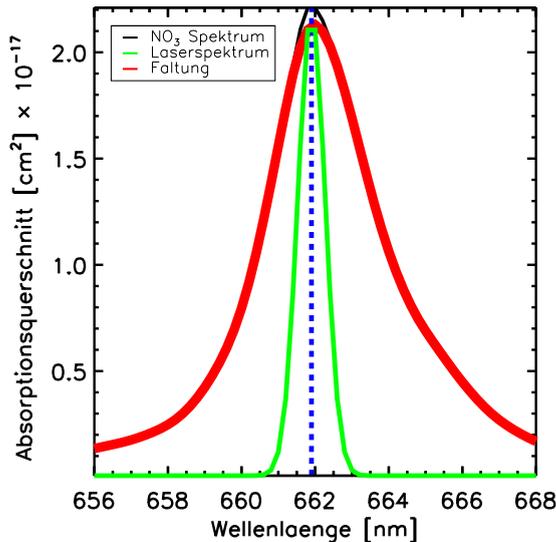


Abbildung 6.3: Faltung (rot) des  $\text{NO}_3$ -Spektrums (schwarz) mit dem Laserspektrum (grün) mit einer Halbwertsbreite von 0.87 nm. Die blaue Linie markiert die zentrale Wellenlänge der Laserdiode bei 661.9 nm. Der resultierende Absorptionsquerschnitt von  $\text{NO}_3$  liegt bei  $(2.11 \pm 0.11) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes folgt (Osthoff et al., 2007):

$$\sigma_{\text{NO}_3}(662 \text{ nm}) = (4.582 \pm 0.096) - (0.00796 \pm 0.00031) \cdot T \times (10^{-17} \text{ cm}^2)$$

Wegen der Temperaturabhängigkeit geht der Fehler der gemessenen Temperatur in die Unsicherheit zur Bestimmung von  $\sigma_{\text{NO}_3}(662 \text{ nm})$  mit ein. Dieser beträgt max. 1%. Bei einer Verschiebung der zentralen Wellenlänge um 0.1 nm ändert sich der  $\text{NO}_3$ -Absorptionsquerschnitt zusätzlich um 1%. Die Gesamtunsicherheit für den Absorptionsquerschnitt beträgt daher 5.5%.

### 6.2 Der instrumentenspezifische $R_L$ -Faktor

Für die Bestimmung des instrumentenspezifischen  $R_L$ -Faktors wurden (analog zum  $\text{NO}_2$ ) zwei Messungen - mit und ohne Spiegelpülung - durchgeführt und verglichen (Abb.6.4). Da  $\text{NO}_3$  als Gasstandard nicht existiert, wurde die Messung an einer Verdünnungsreihe von  $\text{O}_3$  vorgenommen.  $\text{O}_3$  absorbiert im Wellenlängenbereich um 662 nm mit einem Absorptionsquerschnitt von  $2.13 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  (Voigt et al., 1999). Es ergibt sich ein Wert von  $(1.14 \pm 0.001)$  für den  $R_L$ -Faktor am  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument. Die Unsicherheit von 0.1% trägt zu Absolutgenauigkeit des Messinstruments bei. Der Unterschied zum bestimmten  $R_L$ -Faktor des  $\text{NO}_2$ -CRDS ergibt sich aus zwei Gründen. Zum einen wurden andere Kapillaren für die Aufteilung des Haupt-Spülflusses verwendet. Zum anderen ist die mechanische Aufhängung der Cavity leicht anders, wodurch das Volumen der Spiegelpülung größer wird. Der  $R_L$ -Faktor ist daher beim  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument größer.

### 6.3 Die $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ Quelle

Um weitere Charakterisierungs-Messungen (z.B. Instrumentenverluste, siehe Kapitel 6.4) am  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument durchführen zu können, wird eine Quelle von  $\text{NO}_3$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$  benötigt. Im Labor wurde dazu eine zweistufige Synthese von  $\text{NO}_3$  (bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) in se-

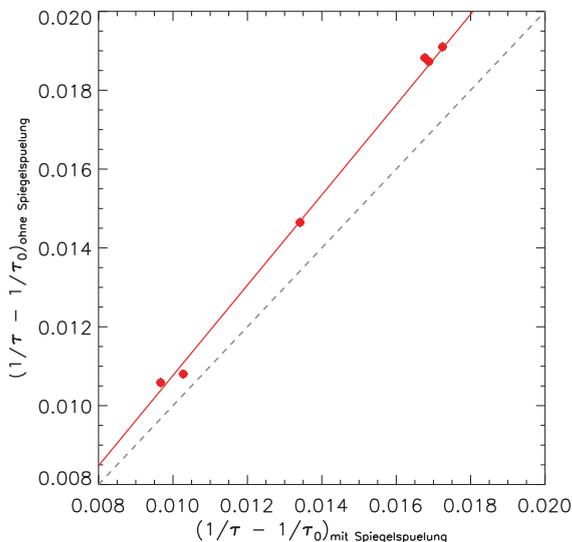


Abbildung 6.4: Bestimmung des  $R_L$ -Faktors am  $\text{NO}_3$ -CRDS. Die gestrichelte Linie zeigt die 1:1 Gerade, die rote Gerade zeigt die Ausgleichsgerade. Der Wert ihrer Steigung liegt bei  $(1.14 \pm 0.001)$ . Der y-Achsenabschnitt beträgt  $(-0.001 \pm 0.0001)$ .

paraten, nacheinander geschalteten Reaktionsgefäßen aus Glas durchgeführt. Im ersten Schritt wurde im ersten Glaszylinder zunächst reines  $\text{NO}$  mit reinem  $\text{O}_2$  (beides aus Gasflaschen) zu  $\text{NO}_2$  umgesetzt.



Bei der Reaktion handelt es sich um eine Reaktion dritter Ordnung. Durch einen Sauerstoffüberschuss kann die Reaktionsordnung allerdings um eine Stufe herabgesetzt werden (zu pseudo-zweiter Ordnung), da die Sauerstoffkonzentration über die Dauer der Reaktion als konstant angesehen werden kann. Die zeitliche Änderung der  $\text{NO}$ -Konzentration

ergibt sich zu:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \quad (6.1)$$

$$kt = \frac{1}{[\text{O}_2]} \cdot \left( \frac{1}{[\text{NO}]} - \frac{1}{[\text{NO}]_0} \right) \quad (6.2)$$

Mit  $k=2.0 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ Molek\u00fcl}e^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2004).

Die f\u00fcr die Synthese hergestellten Glaszylinder besitzen ein Volumen von etwa  $35.340 \text{ cm}^3$ . Bei einem eingestellten NO-Fluss von  $2 \text{ ml min}^{-1}$ , und einem Sauerstofffluss von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  (f\u00fcr den \u00dcberschuss), ergibt sich eine Aufenthaltszeit von ca. 16 s, bei der ein NO-Umsatz von 99.5% erreicht wird. Die Bildung von NO<sub>2</sub> im ersten der beiden Glaszylinder zeigt sich deutlich durch die rot-br\u00e4unliche Einf\u00e4rbung des Gases.

F\u00fcr den n\u00e4chsten Reaktionsschritt wird das gebildete NO<sub>2</sub> \u00fcber eine Teflonleitung in den zweiten Glaszylinder gef\u00fchrt und dort mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgesetzt, was sich durch augenblickliche Entf\u00e4rbung des Gases deutlich beobachten lie\u00df. Es handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung.

Da auch hier mit einem \u00dcberschuss (von O<sub>3</sub>) gearbeitet wird, senkt sich die Reaktionsordnung um 1 (pseudo-erster Ordnung).

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] \quad (6.3)$$

$$kt = \ln \left( \frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]} \right) \cdot \frac{1}{[\text{O}_3]} \quad (6.4)$$

Mit  $k=3.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Molek\u00fcl}e^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2004).

Der n\u00f6tige O<sub>3</sub>-\u00dcberschuss wurde mit Hilfe eines Ozonisators erzeugt. Dieser produziert aus reinem Sauerstoff unter Hochspannung im Lichtbogen O<sub>3</sub>-Konzentrationen im %-Bereich. Der Sauerstofffluss wurde daf\u00fcr auf  $75 \text{ ml min}^{-1}$  festgesetzt, um eine O<sub>3</sub>-Konzentration im Bereich von 4% zu erzielen. Bei einem Gesamtfluss von  $177 \text{ ml min}^{-1}$  f\u00fcr den zweiten Reaktionsschritt ( $2 \text{ ml min}^{-1}$  NO,  $100 \text{ ml min}^{-1}$  O<sub>2</sub> und  $75 \text{ ml min}^{-1}$  O<sub>3</sub>) ergibt sich bei einem Reaktionsvolumen von  $35.430 \text{ cm}^3$  (beide Glaszylinder wurden mit

gleichem Volumen hergestellt) eine Aufenthaltszeit von etwa 12 s. Eine vollständige Umsetzung von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}_3$  (> 99,99 %) ist bei dieser Reaktionszeit gewährleistet. Erst nach etwa zwei Sekunden ist alles  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}_3$  abreagiert. Produziertes  $\text{NO}_3$  wird - solange noch  $\text{NO}_2$  vorhanden ist - sofort in  $\text{N}_2\text{O}_5$  umgewandelt, da die Reaktion zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  fünf Größenordnungen schneller abläuft, als der  $\text{NO}_2$ -Abbau durch  $\text{O}_3$ . Das Verhältnis von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_3$  liegt bei den hohen vorgelegten Konzentrationen stark zugunsten des  $\text{N}_2\text{O}_5$  (etwa 1000:1), was eine hohe theoretische Ausbeute zur Folge haben sollte. Über einen Teflonschlauch wird das synthetisierte Produkt in eine Kühlfalle aus Glas geleitet und durch Kühlung mit einem Isopropanol-Trockeneis-Gemisch bei etwa  $-78^\circ\text{C}$  wird  $\text{N}_2\text{O}_5$  als farblose Kristalle ausgefren. Um eine Verunreinigung des fertig synthetisierten Produktes zu verhindern, wurde nach abgeschlossener Synthese ein stetiger, schwacher Strom von hochreinem  $\text{N}_2$  über die Kühlfalle geleitet.

Abbildung 6.5: Schema zur Synthese von  $\text{NO}_3$ . In zwei Glaszylindern wird in einer zweistufigen Synthese  $\text{NO}_3$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$  hergestellt, welches durch Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  als farblose  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Kristalle ausgefren wird.

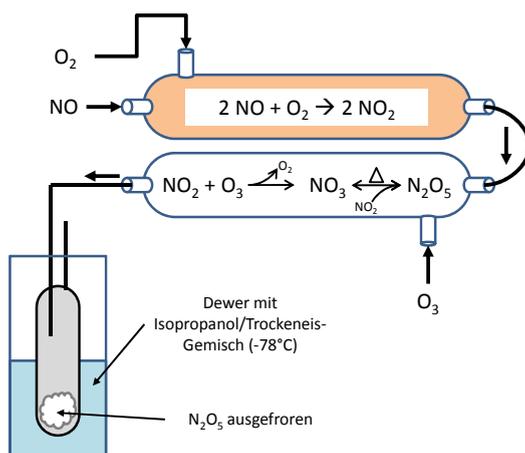


Abbildung 6.5: Schema zur Synthese von  $\text{NO}_3$ . In zwei Glaszylindern wird in einer zweistufigen Synthese  $\text{NO}_3$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$  hergestellt, welches durch Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  als farblose  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Kristalle ausgefren wird.

Für den Einsatz der Quelle während Messungen am  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument wurde ein

Zuleitungssystem aufgebaut (Abb. 6.6). Ein konstanter Fluss von Stickstoff wird über die Kühlfalle geleitet, welcher sich dem Dampfdruck bei etwa  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entsprechend mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  anreichert. Dabei entsteht eine große Unsicherheit, da eine kontinuierlich gleichbleibende Kühlung der Quelle durch die Verwendung von Trockeneis nicht möglich ist. Dies führt dazu, dass die abgegebene Menge an  $\text{N}_2\text{O}_5$  stark schwankt, da die einströmende Luft zur Messung bei unterschiedlichem Dampfdruck unterschiedlich stark mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  angereichert wird. Dies muss während späterer Messungen berücksichtigt werden. Besonders für die spätere Bestimmung der Verluste ist eine kontinuierliche Kühlung bzw. eine gleichbleibende  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration wichtig (siehe Kapitel 6.4). Eine kontinuierliche Kühlung könnte in Zukunft z.B. durch die Verwendung eines Peltier-Elementes erreicht werden.

Unmittelbar hinter der Kühlfalle wird ein Trägerfluss von  $1\text{ L min}^{-1}$  zudosiert, um den Transport von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zum Gerät hin zu beschleunigen. Auf diese Weise werden zu große Verluste im Zuleitungssystem vermieden. In vorhergehenden Versuchen ließ sich feststellen, dass dieser Trägerfluss nötig ist, da sonst der Großteil des  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Leitungssystem vor dem  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument verloren geht. Über ein 3/2-Wege-Ventil kann die Zuleitung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (falls für die Messung nicht benötigt) in die Abluft geschaltet werden. Nachfolgend kann über einen variablen Verdünnungsfluss die gewünschte  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration eingestellt werden. Über ein weiteres 3/2-Wege-Ventil wird  $\text{N}_2\text{O}_5$  entweder - für die Messung von  $\text{NO}_3$  - durch eine auf  $120\text{ }^\circ\text{C}$  beheizte Leitung geführt ( $\text{N}_2\text{O}_5$  wird dadurch thermisch zu  $\text{NO}_3$  umgewandelt), oder - für die Messung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  - über einen Bypass bei Außentemperatur geleitet. Aus dem so vorgelegten Gasvolumen werden Proben für das  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument entnommen. Überschüssige Luft wird abgeführt.

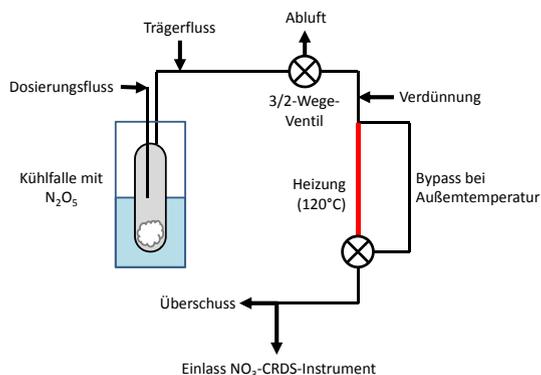


Abbildung 6.6: Schema des Zuleitungssystems von der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Quelle zum  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument. Ein mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  angereicherter Dosierungsfluss wird hinter der Kühlfalle mit einem Trägerfluss beschleunigt, um Verluste im Zuleitungssystem niedrig zu halten. Über einen Verdünnungsfluss wird die gewünschte Konzentration eingestellt. Nachfolgend wird der Gasstrom zur Messung von  $\text{NO}_3$  über eine Heizung, oder zur Messung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  über einen Bypass bei Außentemperatur geführt.

## 6.4 Verluste im $\text{NO}_3$ -CRDS

$\text{NO}_3$  sowie  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind reaktive Verbindungen. Durch Oberflächeneffekte an Wänden im Einlasssystem oder in den Cavities ergeben sich Verluste beider Gase. Die Messungen müssen um diese Verluste im Instrument korrigiert werden.

Der  $\text{NO}_3$ -Verlust (auf dem unbeheizten Messkanal) ergibt sich aus dem Quotienten von gemessener Konzentration (inkl. Verlust) und tatsächlicher Konzentration (ohne Verlust).

$$\text{Verlust}_{\text{NO}_3} = 1 - \left( \frac{[\text{NO}_3]_{\text{gemessen}}}{[\text{NO}_3]_{\text{real}}} \right) \quad (6.5)$$

Bei  $\text{N}_2\text{O}_5$  muss berücksichtigt werden, dass dessen Konzentration als Summe von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  gemessen wird. Der Verlust ergibt sich somit zu:

$$\text{Verlust}_{\text{N}_2\text{O}_5} = ([\text{NO}_3] + [\text{N}_2\text{O}_5])_{\text{gemessen}} - \frac{1 - \text{Verlust}'_{\text{NO}_3}}{1 - \text{Verlust}_{\text{NO}_3}} \cdot \text{NO}_{3\text{gemessen}} \quad (6.6)$$

Mit  $\text{Verlust}'_{\text{NO}_3} = \text{NO}_3$ -Verlust auf dem beheizten Kanal.

Um die Verlustraten für das NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument zu bestimmen, wurden unterschiedliche Messungen durchgeführt. Der Verlust hängt in erster Linie von der Aufenthaltszeit der Gase im System ab (Brown et al., 2002a; Dubé et al., 2006). Je länger die Aufenthaltszeit, desto größer wird der Verlust durch höhere Wahrscheinlichkeit von Wandkontakten.

In zwei Messungen wurde die NO<sub>3</sub>-Konzentration in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit untersucht (Abb. 6.7). Dabei wurde die Aufenthaltszeit im System durch zwei verschiedene Methoden variiert: Bei der ersten Messung wurde mit Variation des Cavity-Flusses (1–4 L min<sup>-1</sup>) gearbeitet. Zwischen jedem Messschritt wurde eine Messung mit einem Cavity-Fluss von 4 L min<sup>-1</sup> durchgeführt (Abb. 6.7), um die Stabilität der NO<sub>3</sub>-Quelle zu prüfen, welche den größten Fehler der Messung ausmacht. Die Aufenthaltszeit bei der zweiten Messung wurde durch Druckvariation über eine Engstelle im Einlasssystem des Instruments eingestellt. Dazu wurde im Einlasssystem ein Stück  $\frac{1}{4}$ " Leitung gegen ein Stück  $\frac{1}{8}$ " Leitung mit gleichem Volumen ausgetauscht. Die Flussrestriktion wurde anschließend über vorsichtiges "Quetschen" der Leitung erreicht. Über eine Stellschraube ließ sich der Druck stufenweise von etwa 1000 hPa auf etwa 500 hPa reduzieren. Da in anderen Testmessungen festgestellt wurde, dass die Verluste innerhalb des Filters nicht genau quantifiziert werden können (möglicher Punktverlust), wurde dieser samt Gehäuse bei der zweiten Messung entfernt.

Für beide Messungen wurde ein konstanter Fluss von Stickstoff durch die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Quelle geleitet und mit einem Überschuss von synthetischer Luft verdünnt. Aus der vorgelegten Mischung wurde das nötige Volumen für die Messungen entnommen, während überschüssige Luft abgeführt wurde. Als Referenz wurde angenommen, dass bei einer Aufenthaltszeit von  $t=0$  s im System kein Verlust von NO<sub>3</sub> vorliegt. Die NO<sub>3</sub>-Ausgangskonzentration (ohne Verlust) wurde mittels linearer Regression der Messdaten extrapoliert.

Die folgende Abbildung 6.7 zeigt den ermittelten NO<sub>3</sub>-Verlust in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit im System.

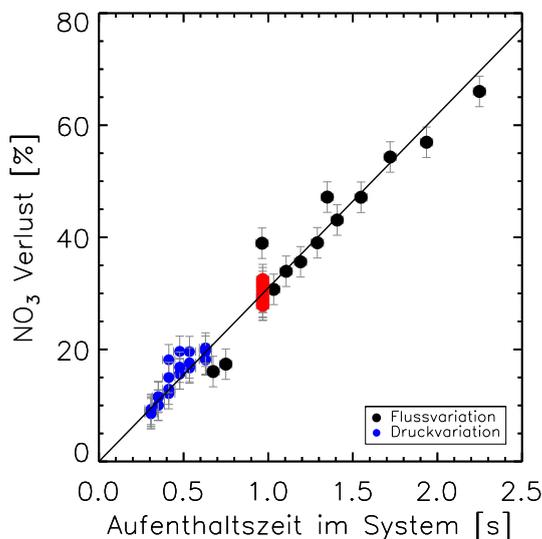


Abbildung 6.7:  $\text{NO}_3$ -Verlust in Abhängigkeit zur Aufenthaltszeit im System. Bei der ersten Messung wurden unterschiedliche Aufenthaltszeiten durch veränderten Cavity-Fluss erreicht (schwarz; rote Punkte stellen Messungen mit dem Fluss von  $4 \text{ L min}^{-1}$  dar), während bei der anderen Messung die Aufenthaltszeit über Variation des Druckes verändert wurde (blau). Der Verlust berechnet sich zu  $(32 \pm 4) \%$  pro Sekunde Aufenthaltszeit im System.

Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\text{NO}_3$ -Verlust und Aufenthaltszeit im System. Aus der mit Hilfe eines linearen Fits berechneten Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich der  $\text{NO}_3$ -Verlust zu  $(32 \pm 4) \%$  pro 1 s Aufenthaltszeit im System.

Eine weitere Methode, den Verlust im  $\text{NO}_3$ -Instrument zu untersuchen, nutzt die Umwandlung von  $\text{NO}_3$  zu  $\text{NO}_2$  mittels Titration durch  $\text{NO}$  im Überschuss. In mehreren Messschritten kann der  $\text{NO}_3$ -Verlust so aus mehreren  $\text{NO}_2$ -Messungen bestimmt werden. Folgende Abbildung (6.8) gibt einen Überblick über den Versuchsaufbau und das Messprinzip. Die Messung für den Verlust von  $\text{NO}_3$  setzt sich aus vier Messschritten zusammen. Im ersten Messschritt wird die aus der Quelle konstant vorgelegte  $\text{NO}_3$ -Konzentration im  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument vermessen. Dabei zeigte sich, dass auch ein Anteil von  $\text{NO}_2$  direkt aus der Quelle abgegeben wird ( $[\text{NO}_2]_{\text{Offset}}$ ). Im zweiten Messschritt wird zu Beginn des Einlasssystems ein Überschuss von  $\text{NO}$  (13 ppm) zudosiert,

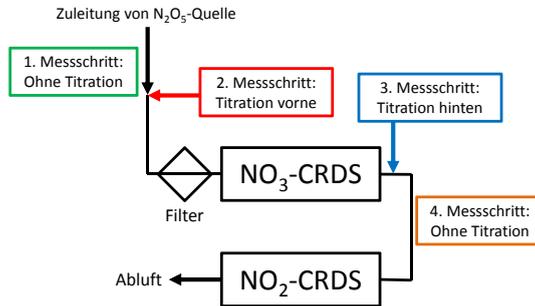


Abbildung 6.8: Das Schema des Titrationssprinzips zur Messung der NO<sub>3</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Instrumentenverluste.

welcher ausreichend ist, um das gesamte NO<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> umzusetzen. Hinter dem NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument wird in einem nachgeschalteten Instrument die gebildete Menge an NO<sub>2</sub> gemessen. Bei dem beschriebenen Versuch wurde dafür das NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument genutzt. Die produzierte Menge an NO<sub>2</sub> entspricht nach R 6.1 der doppelten Menge der vorgelegten NO<sub>3</sub>-Konzentration:



Im dritten Messschritt wird der Überschuss an NO unmittelbar hinter dem NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument zugegeben. Die dabei produzierte Menge an NO<sub>2</sub> entspricht dem Doppelten der vorgelegten NO<sub>3</sub>-Konzentration abzüglich des entstandenen Verlustes. In einem vierten Messschritt wurde die Messung ohne Titration wiederholt, um die Stabilität der vorgelegten NO<sub>3</sub>-Konzentration zu überprüfen. Der NO<sub>3</sub>-Verlust lässt sich wie folgt aus den einzelnen Messschritten berechnen.

$$\text{Verlust}_{\text{NO}_3} = 1 - \left( \frac{[\text{NO}_2]_{\text{Titration hinten}} - [\text{NO}_2]_{\text{Offset}}}{[\text{NO}_2]_{\text{Titration vorne}} - [\text{NO}_2]_{\text{Offset}}} \right) \quad (6.7)$$

Die Messung wurde mehrfach wiederholt. Unter Mittelwertbildung ergibt sich ein NO<sub>3</sub>-Verlust von (41±5) % auf dem unbeheizten Kanal des NO<sub>3</sub>-CRDS-Instruments. Die Aufenthaltzeit im System betrug während der Messung etwa 1.3 s. Verglichen mit der Fluss-

messung, bei der für diese Aufenthaltszeit ein  $\text{NO}_3$ -Verlust von  $(41 \pm 4) \%$  resultiert, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden innerhalb ihrer Messfehler ( $1\sigma$ ). Für den  $\text{NO}_3$ -Verlust auf dem beheizten Messkanal ergibt sich bei der Aufenthaltszeit von 1.3 s ein Wert von  $(35 \pm 4) \%$ .

Für den  $\text{N}_2\text{O}_5$  Verlust wurden die Messschritte analog wiederholt, allerdings wurde die aus der Quelle vorgelegte Probenluft diesmal - für die Messung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  - über den Bypass an der Heizung vorbeigeführt. Die entstandene Menge an  $\text{NO}_3$ , welche sich auch ohne Heizung im Einlasssystem des Instruments aus dem chemischen Gleichgewicht bildet, betrug bei den Messungen bis zu 20%. Das bedeutet, dass bis zu 20% des berechneten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verlustes einem  $\text{NO}_3$ -Verlust entsprechen kann. Der reine  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verlust ergibt sich zu  $(14 \pm 4) \%$ .

## 6.5 Die Absolutgenauigkeit des $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments

Die Absolutgenauigkeit des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments setzt sich aus den Beiträgen unterschiedlicher Unsicherheiten zusammen. Dazu zählen die Unsicherheit des Absorptionsquerschnittes, des  $R_L$ -Faktors, der Verdünnung und der Verluste. Der Fehler der Verdünnung ist beim  $\text{NO}_3$ -CRDS kleiner als beim  $\text{NO}_2$ -CRDS, da die Konversionsgase wegfallen und nur die Spiegelspülung zur Verdünnung beiträgt.

Kanal	$\sigma$	$R_L$	Verdünnung	Verlust	Absolut ( $1\sigma$ )
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_2$	5.5 %	0.1 %	1.5 %	5 %	12.1 %
$\text{NO}_3$	5.5 %	0.1 %	1.5 %	4 %	11.1 %

Tabelle 6.2: Die Absolutgenauigkeit der Messkanäle des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments setzt sich aus den einzelnen Beiträgen der Unsicherheiten vom Absorptionsquerschnitt, dem  $R_L$ -Faktor, der Verdünnung und des Verlustes zusammen.

## 6.6 Präzision des $\text{NO}_3$ -CRDS

Analog zum  $\text{NO}_2$ -CRDS wurde die Präzision des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments mit Hilfe der Allan-Abweichung bestimmt. Abbildung 6.9 zeigt die bestimmte Allan-Abweichung für

eine Messung des Instruments beim Betrieb an der sauberen SAPHIR-Kammer.

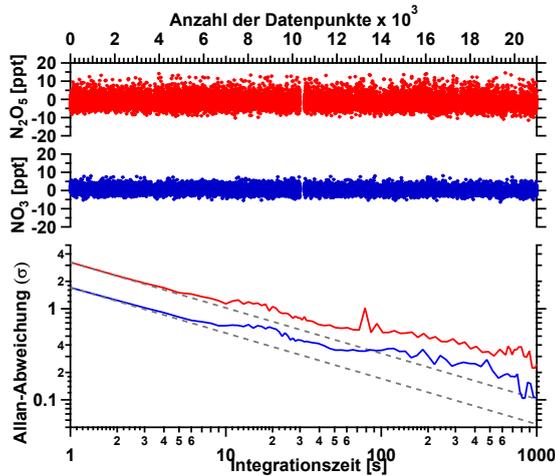


Abbildung 6.9: Allan-Plot einer Messung des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments an beiden Kanälen während des Messbetriebs an der sauberen SAPHIR Kammer. Das obere Panel zeigt die gemessene  $\text{N}_2\text{O}_5$ - bzw.  $\text{NO}_3$ -Konzentration in ppt aufgetragen gegen die Anzahl der Datenpunkte, das untere zeigt die berechnete Allan-Abweichung in Abhängigkeit der Integrationszeit. Es ergibt sich eine Präzision ( $2\sigma$ ) von 6.4 ppt auf für  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 3.4 ppt für  $\text{NO}_3$  auf je 1 s Integrationszeit.

Die bestimmte Allan-Abweichung folgt bei beiden Messkanälen gut dem gaußschen Rauschen und gibt ein Indiz dafür, dass das Intervall der Nullmessung (alle drei Minuten) gut gewählt ist. Für den  $\text{NO}_3$ -Kanal ergibt sich eine Präzision ( $2\sigma$ ) von 3.4 ppt, für den  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Kanal 6.4 ppt auf je 1 s Integrationszeit. Verglichen mit anderen Instrumenten zur Messung von  $\text{NO}_3$  zeigt sich eine gute Präzision des entwickelten Messgerätes (Tab. 3.1).

## 6.7 Interferenzen und Korrekturfaktoren für die Messung von $\text{NO}_3$

Wie bei der Messung von  $\text{NO}_2$ , müssen auch für die  $\text{NO}_3$ -Messung Faktoren berücksichtigt werden, welche die Messung beeinflussen können.

Potentielle andere Absorber im Wellenlängenbereich um 662 nm (z.B. Wasserdampf) werden durch die  $\text{NO}_3$ -selektive Nullmessung im Untergrundsignal zusammengefasst und

beeinflussen die  $\text{NO}_3$ -Messung daher nicht.

Die Transmissionseffizienz kann jedoch z.B. durch zunehmende Partikel-Beladung des Filters herabgesetzt werden (Fuchs et al., 2012). Um dies zu vermeiden, wurde der Filter am  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument während der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen an der SAPHIR-Kammer regelmäßig alle 30 min gewechselt. Durch steigende Partikelbelastung im Einlasssystem vor dem Filter kann es ebenfalls zu steigenden Verlusten für  $\text{N}_2\text{O}_5$  kommen. Dabei ist der Effekt durch die Aufnahme von  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei organischen Aerosolen kleiner als bei anorganischen (Bertram and Thornton, 2009; Folkers et al., 2003). Eine Korrektur ist allerdings nicht einfach zu handhaben, da keine allgemein gültige Aussage für die Änderung der Transmissionseffizienz von  $\text{N}_2\text{O}_5$  über die Zeit getroffen werden kann. Eine Alternative, um das Problem weitestgehend zu vermeiden, ist die Platzierung des Filters so nah wie möglich am Einlass des Instruments.

Ein Faktor, welcher die Messung von  $\text{NO}_3$  bzw  $\text{N}_2\text{O}_5$  ebenfalls beeinflussen kann, sind Temperaturunterschiede zwischen Außenluft und Instrument (Cavities).  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  stehen in thermischem Gleichgewicht (R 2.1). Temperaturunterschiede zwischen der SAPHIR Kammer, dem Instrumenteneinlass und den Cavities können während der Messung zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes führen. Messungen vom Juni 2013 ergaben, dass zwischen SAPHIR-Kammer und Cavity Temperaturunterschiede von bis zu  $10^\circ\text{C}$  vorgelegen haben (dabei liegt die Cavity-Temperatur durch gestaute Hitze in der Instrumentenbox höher). Höhere Temperatur verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der  $\text{NO}_3$ -Konzentration. Für die Messung mit dem  $\text{NO}_3$ -CRDS ist dieser Effekt jedoch nicht signifikant, da die Lebensdauer von  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei  $30^\circ\text{C}$  noch mehr als drei Sekunden beträgt. Veränderungen des Gleichgewichtes dauern somit auch bei  $30^\circ\text{C}$  länger, als die Aufenthaltszeit im  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument beträgt.

Da auch der Absorptionsquerschnitt von  $\text{NO}_3$  stark temperaturabhängig ist (siehe Kapitel 6.1), muss für die korrekte Berechnung der Konzentration (Gln. 3.6) die richtige Temperatur benutzt werden. Gewählt wurde jeweils die gemessene Temperatur innerhalb der beiden Cavities.

Genau wie bei der Messung von  $\text{NO}_2$  wurde bei der Messung von  $\text{NO}_3$  potentielle Unterschiede der Rayleigh-Streuung berücksichtigt. Dazu wurde über aufgezeichnete Temperatur- und Druckwerte die Teilchendichte während der Messung berechnet und die Ringdownzeiten entsprechend Gleichung 5.11 korrigiert.

## 7 Anwendung des NO<sub>3</sub>-CRDS-Instruments an der SAPHIR Kammer

Das NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument wurde in einer Messkampagne an der SAPHIR-Kammer betrieben. Die Kampagne umfasste neun Messtage (20.07.2013-28.07.2013) mit insgesamt fünf Experimenten bei abgedunkelter Kammer. Ziel der Kampagne war zum einen, Erkenntnisse über das Verhalten von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der sauberen Kammer zu sammeln, besonders im Hinblick auf die Kammerverluste beider Gase, um zukünftige Experimente besser planen und auswerten zu können.

Zum anderen wurden Experimente zum Abbau ausgewählter VOCs mit NO<sub>3</sub> durchgeführt, um mittels kinetischer Analyse Reaktionskonstanten zu ermitteln. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der durchgeführten Experimente.

Datum	Experiment	Injizierte Komponenten	Dauer
20.07.2013	Testexperiment	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	ca. 36 h
22.07.2013	Testexperiment	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	ca. 18 h
23.07.2013	Isopren	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Isopren	ca. 37 h
25.07.2013	$\beta$ -Pinen	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , $\beta$ -Pinen	ca. 19 h
26.07.2013	Limonen	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Limonen	ca. 45 h

Tabelle 7.1: Durchgeführte Experimente an der SAPHIR-Kammer im Zeitraum vom 20.07.2013 bis zum 28.07.2013.

### 7.1 Installation des NO<sub>3</sub>-CRDS-Instruments an der SAPHIR-Kammer

Die Installation des NO<sub>3</sub>-CRDS-Instruments erfolgte am Südgiebel der SAPHIR-Kammer. Das Instrument wurde zum Schutz vor Witterung und Stößen in einer gepolsterten Kiste verbaut. Der Deckel der Kiste musste aus Platzgründen geöffnet bleiben, um Zugang zum Instrument für eventuell nötige Justage von Spiegel oder Laser zu haben

(Abb. 7.1 links). Zudem herrschten zur Zeit der Kampagne Temperaturen von teils über  $30^\circ\text{C}$  und gestaute Hitze in der Box wurde durch Offenhalten des Deckels abgeführt. Über einen speziellen Anschluss wurde die Einlass-Leitung des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments (ID=3.96 mm, OD=6.35 mm) direkt durch die Folie der SAPHIR-Kammer gelegt und ca. 30 cm weit ins Innere geführt (Abb. 7.1 rechts). Nach fertiger Installation wurde das Instrument mittels eines schwarzen Vorhangs vor Lichteinfall geschützt.



Abbildung 7.1: Die Installation des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments an der SAPHIR-Simulationskammer.  
*Links:* Das  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument wurde in einer gepolsterten Munitionskiste am Südgiebel der SAPHIR-Kammer installiert. Der schwarze Vorhang schützt vor Lichteinfall. Der Deckel der Kiste musste aus Platz- und Temperaturgründen (Stauhitze) geöffnet bleiben.  
*Rechts:* Die Einlassleitung des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments wurde direkt durch die Kammerfolie gelegt und circa 30 cm weit ins Innere der Kammer geführt.

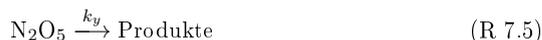
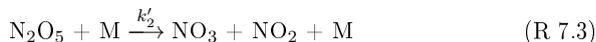
## 7.2 Kammerverluste für $\text{NO}_3$ und $\text{N}_2\text{O}_5$

### 7.2.1 Kinetischer Ansatz

Nicht nur im Einlasssystem des  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments, sondern auch innerhalb der SAPHIR-Kammer unterliegen  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  Verlusten durch Wandkontakte. Für die Abschätzung dieser Verluste wird ein kinetischer Ansatz nach Brown et al. (2003) benutzt, welcher im folgenden erläutert wird.

Das einfachste Schema, welches das System der Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschreibt, setzt sich aus den folgenden fünf Einzel-Reaktionen zusammen.



Dabei beschreibt R 7.1 die Quelle für NO<sub>3</sub>, dessen Weiterreaktion R 7.2 die Quelle für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zusammen mit R 7.3 stellt R 7.2 zudem das thermische Gleichgewicht dar. Die Reaktionen R 7.4 und R 7.5 beschreiben unspezifische Senken für NO<sub>3</sub> bzw. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit den Reaktionskonstanten k<sub>x</sub> bzw. k<sub>y</sub>.

Der kinetische Ansatz basiert auf der Annahme, dass sich das gesamte Reaktions-System in einem "steady-state" (engl. für quasi-stationärer Zustand) befindet. In einem solchen Zustand ist die zeitliche Änderung der Konzentrationen der beteiligten Komponenten (also NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) gleich null. Wichtig ist hier die Differenzierung von steady-state (Gleichgewicht im Gesamtsystem) und thermischem Gleichgewicht (Gleichgewicht zwischen R 7.2 und R 7.3). Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt zwar sehr schnell, ob sich im gesamtem System ein steady-state einstellt, kann dabei jedoch von mehreren Faktoren abhängig sein. So kann das System neben der Temperatur z.B. auch von der NO<sub>3</sub>- und/oder N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bildungsrate und deren Verlusten abhängen. Störungen des steady-states entstehen, wenn beispielsweise Verlustraten schneller ablaufen als die Einstellung des Gleichgewichtes, da die Bildungsrate die Verluste in diesem Fall nicht mehr kompensieren kann. Atkinson et al. (1986) und Allan et al. (1999) zeigten beispielsweise den Einfluss von starken N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Senken auf die Lebensdauer von NO<sub>3</sub> im Gleichgewichtszustand. Ähnliche Untersuchungen wurden ebenfalls von anderen Forschergruppen durchgeführt (Geyer et al., 2001a,b; Heintz et al., 1996; Martinez et al., 2000; Mihelcic et al., 1993; Platt and Heintz, 1994; Platt and Janssen, 1995; Platt et al., 2002; Smith et al., 1995). Allan et al. (2000) zeigte anhand von Modellrechnungen den Einfluss der Senkenstärke

von NO<sub>3</sub> auf das System.

Aus den Reaktionen R 7.1–R 7.5 ergibt sich für die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem steady-state:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k'_2[\text{N}_2\text{O}_5] - k_y[\text{N}_2\text{O}_5] \stackrel{!}{=} 0 \quad (7.1)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{NO}_2] + k'_2[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_x[\text{NO}_3] \stackrel{!}{=} 0 \quad (7.2)$$

Das bedeutet, dass die Verlustreaktionen durch die Bildungsreaktionen kompensiert werden. Es gilt für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im steady-state nach Umstellen von Gleichung 7.1:

$$k_y[\text{N}_2\text{O}_5] = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k'_2[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7.3)$$

Im thermischen Gleichgewicht wird die rechte Seite von Gleichung 7.3 null, da sich Bildung und Verlust kompensieren. Wie später erläutert wird, zeigt sich jedoch, dass die beiden Ausdrücke der Gleichung relativ groß und nur nahezu gleich sein können. Das System befindet sich in einem steady-state nahe dem thermischen Gleichgewicht und die linke Seite der Gleichung kann ungleich null sein.

Vergleichbares gilt für den stabilen Zustand von NO<sub>3</sub>.

$$k_x[\text{NO}_3] = k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3] + k'_2[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (7.4)$$

Gleichungen 7.3 und 7.4 können in folgenden Zusammenhang gebracht werden

$$k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3] - k_x[\text{NO}_3] - k_y[\text{N}_2\text{O}_5] = 0 \quad (7.5)$$

Das bedeutet, dass die Summe der Verlustreaktionen für NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die Bildungsreaktion R 7.1 ausbalanciert, sofern sich das System in einem steady-state befindet. Gleichung 7.5 erlaubt mehrere Ansätze für die Bestimmung von k<sub>x</sub> und k<sub>y</sub>, die im Folgenden beschrieben sind.

### Vernachlässigbare Senken für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Eine Herangehensweise für die Bestimmung von  $k_x$  und  $k_y$  ist die Annahme vernachlässigbarer Senken für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Diese gilt besonders in dem Fall, wenn hohe VOC-Konzentrationen (bzw. hohe Konzentrationen von möglichen anderen Reaktionspartnern von NO<sub>3</sub>) vorliegen. Verglichen mit der Stärke der NO<sub>3</sub>-Senke durch die Reaktion mit einem VOC o.ä. ist die Senke von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vernachlässigbar klein, was zu folgendem Ergebnis führt:

$$\tau_{ss}(\text{NO}_3) \equiv \frac{[\text{NO}_3]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} = k_x^{-1} \quad (7.6)$$

Durch Umstellen der Gleichung wird deutlich, dass sich Bildung und Abbau von NO<sub>3</sub> hier kompensieren:

$$\frac{k_x[\text{NO}_3]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} = 1 \quad (7.7)$$

Gleichung 7.6 gibt eine Definition für die “steady-state-Lebensdauer” von NO<sub>3</sub>, welche ein Maß für die Stärke der NO<sub>3</sub>-Senke ist - also die Definition für die Lebensdauer von NO<sub>3</sub> bezogen auf Reaktion R 7.4. Allerdings muss beachtet werden, dass diese Betrachtung nur gilt, wenn sich das System im steady-state befindet.

### Vernachlässigbare Senken für NO<sub>3</sub>

Eine andere Annahme geht davon aus, dass die Senken für NO<sub>3</sub> gegenüber denen für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vernachlässigbar klein sind. Dies könnte eintreffen, wenn N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> leicht hydrolysiert wird (durch beispielsweise Gischt und Aerosole unter feuchten Bedingungen), während die Konzentration von möglichen Reaktionspartnern für NO<sub>3</sub> (z.B. VOCs) sehr niedrig sind. In diesem Fall folgt analog zu Gleichung 7.6 für die “steady-state-Lebensdauer” von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (oder die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lebensdauer bezogen auf Reaktion R 7.5):

$$\tau_{ss}(\text{N}_2\text{O}_5) \equiv \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} \approx k_y^{-1} \quad (7.8)$$

**Nicht vernachlässigbare Senken für  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$** 

Während die oben genannten Annahmen nur in speziellen Fällen gültig sind, ist die wahrscheinlichste Situation in der Atmosphäre, dass die Senken für  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  nicht vernachlässigbar sind. Hier ergibt sich ein scheinbarer Widerspruch zu Gleichung 7.3 bzw. Gleichung 7.4, die besagen, dass das thermische Gleichgewicht nur vorliegen kann, wenn die Verluste von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  null sind. Sind die Senken (für beide Komponenten) jedoch nicht vernachlässigbar, so ist diese Bedingung nicht mehr gegeben. Abhängig von der Senkenstärke - sofern die Verlustraten nicht deutlich höher sind, als die Einstellung des Gleichgewichtes - weichen die  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen in der Theorie jedoch nicht signifikant vom Gleichgewicht ab, falls ein steady-state zwischen den Gasen vorliegt.

Unter der Voraussetzung, dass sich  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einem steady-state (der nicht mit dem thermischen Gleichgewicht identisch sein muss) befinden, ergibt sich der folgende, allgemeinere Ausdruck für die "steady-state-Lebensdauer" von  $\text{NO}_3$ .

$$\tau_{ss}(\text{NO}_3) = \frac{[\text{NO}_3]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} = \left( k_x + k_y \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3]} \right)^{-1} \quad (7.9)$$

Eine Auftragung von  $\tau_{ss}(\text{NO}_3)^{-1}$  gegen  $\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3]}$  sollte einen linearen Zusammenhang aufzeigen, wobei die Steigung der Ausgleichsgeraden die effektive Verlustrate erster Ordnung für  $\text{N}_2\text{O}_5$  ( $k_y$ ) und der y-Achsen-Abschnitt die effektive Verlustrate erster Ordnung für  $\text{NO}_3$  ( $k_x$ ) angibt. Dieser lineare Zusammenhang ergibt sich allerdings nur, sofern es sich bei den Wandverlusten um feste Konstanten handelt.

Vergleichbares gilt für das  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

$$\tau_{ss}(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} = \left( k_y + k_x \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right)^{-1} \quad (7.10)$$

Die letzte Annahme (nicht vernachlässigbarer Senken) kann benutzt werden, um die Kammerverluste von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu ermitteln. Dazu muss zunächst geprüft werden, ob sich das System in einem steady-state, bzw. im thermischen Gleichgewicht befindet.

### Exkurs: Das thermische Gleichgewicht zwischen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>

Das thermische Gleichgewicht zwischen NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird durch die oben genannten Reaktionen R 7.2 und R 7.3 beschrieben. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{Eq}$  liegt im Bereich von  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1}$  (siehe weiter unten). Sie ist stark temperaturabhängig. Aus den während der Kampagne an SAPHIR gemessenen Konzentrationen von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{Eq}$  wie folgt berechnen:

$$K_{Eq} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3][\text{NO}_2]} \quad (7.11)$$

Für die Überprüfung, ob im Reaktionssystem das thermische Gleichgewicht vorgelegen hat, wird folgende Bedingung gestellt:

$$\frac{\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3]}}{K_{Eq}(\text{IUPAC})[\text{NO}_2]} \stackrel{!}{=} 1 \quad (7.12)$$

Für die Berechnung wurde die in der Literatur allgemein empfohlene und mehrfach bestätigte Konstante von IUPAC gewählt. Diese beträgt:

$$K_{Eq}(\text{IUPAC}) = 3.0 \times 10^{-27} \cdot \exp\left(\frac{10990}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Liegt das thermische Gleichgewicht vor, ergibt die genannte Rechnung nach Gleichung 7.12 den Wert 1. Im weiteren Verlauf wird das Verhältnis  $\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{K_{Eq}(\text{IUPAC})[\text{NO}_3][\text{NO}_2]}$  als Gleichgewichtsprobe bezeichnet.

Abbildung 7.2 zeigt die Zeitreihe der Gleichgewichtsprobe für die gesamte Messkampagne im Zeitraum vom 20.07.2013-28.07.2013.

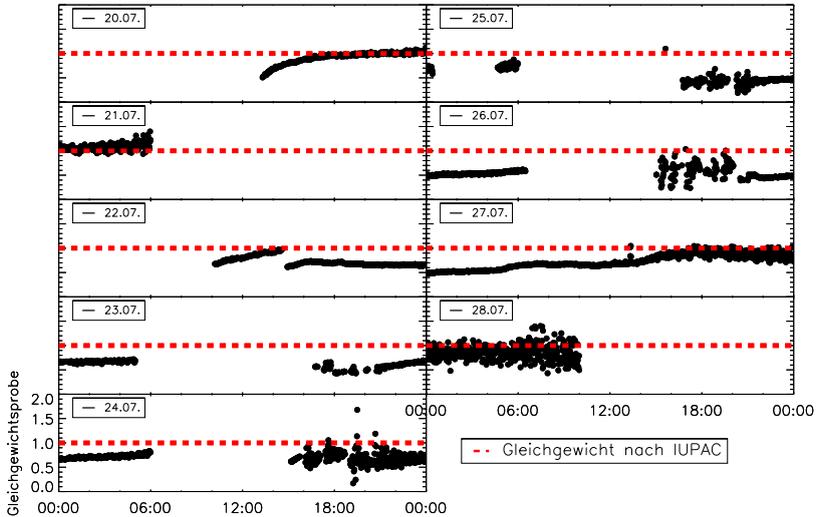


Abbildung 7.2: Zeitreihe der Gleichgewichtsprobe. Die y-Skalierung ist für jeden Tag gleich von 0–2. Die roten Linien markieren den Wert 1 - die Bedingung, die erfüllt sein muss, wenn sich die Reaktion im thermischen Gleichgewicht (nach IUPAC) befindet.

Abbildung 7.2 zeigt deutlich, dass es viele Phasen während der Experimente gibt, in denen laut Gleichung 7.12 kein thermisches Gleichgewicht vorgelegen hat. Dies könnte mehrere Gründe haben.

Zum einen kann eine systematisch fehlerhafte Messung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und/oder  $\text{NO}_3$  die Abweichungen erklären, welche durch Über- oder Unterschätzen der Instrumentenverluste begründet sein kann. Andere Gründe könnten systematische Fehler in der Temperaturmessung sein. Da die Reaktion sehr temperaturabhängig ist, können schon kleine Fehler signifikante Verschiebungen des berechneten  $K_{\text{Eq}}$ -Wertes zur Folge haben. Ein Problem kann sich hier zusätzlich durch die Länge der Einlassleitung ergeben. Mit 40 cm ist die Leitung eher kurz gewählt. Gründe dafür waren möglichst kurze Aufenthaltszeiten und somit möglichst kleine Verluste von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Andererseits können durch die unmittelbare Nähe des Einlasses zur Kammerwand von SAPHIR zusätzliche Störeffekte entstehen, wie eine eventuell nicht vollständig homogene Durchmischung der Kammer-

luft in der Wand-nahen Grenzschicht und damit verbundene Temperaturgradienten. Besonders dadurch, dass die Kampagne im Sommer und bei geschlossenem Kammerdach durchgeführt wurde könnten durch Aufheizen der Kammerwände bei starker Sonneneinstrahlung Phasen über längere Zeiträume auftreten bei denen es an den Kammerwänden deutlich wärmer war, als angenommen. Bei einem Kammervolumen von 270 m<sup>3</sup> und einer Durchmischungszeit von mehreren Minuten kann nicht angenommen werden, dass zu jeden Zeitpunkt an jedem Ort in Kammer die gleiche Temperatur herrscht und da die verwendeten Temperaturdaten nicht unmittelbar am Einlass der CRDS-Instruments, sondern mehrere Meter entfernt und am Kammerboden aufgenommen wurden, kann dies zu einem systematischen Fehler führen.

Weitere Ursachen könnten sich zeitlich ändernde Verluste für NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der Einlassleitung sein, da die Leitung über die gesamte Dauer der Kampagne nicht ausgetauscht wurde. Durch steigende Partikelbelastung kann sich z.B. der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verlust mit der Zeit vergrößern (siehe Kapitel 6.7). Dies würde wiederum einen systematischen Fehler in der NO<sub>3</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Konzentrationsmessung nach sich ziehen. Eine niedrigere (höhere) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Konzentration würde den Gleichgewichtswert senken (erhöhen), während eine niedrigere (höhere) NO<sub>3</sub>-Konzentration den Wert erhöht (senkt). Da der Gleichgewichtswert die meiste Zeit der Messungen teils deutlich kleiner ist als 1, könnte vermutet werden, dass die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Messung systematisch überschätzt, und/oder die NO<sub>3</sub>-Messung systematisch unterschätzt wird. Beide Fälle sind plausibel. Die Überschätzung der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Messung kann durch die (eventuell) steigenden Verluste in der Einlassleitung bedingt sein, während die Unterschätzung der NO<sub>3</sub>-Messung dadurch erklärt werden kann, dass die zuvor bestimmten Verluste im CRDS-Instrument für NO<sub>3</sub> zu hoch sind. Im Vergleich zu früheren Messungen von Fuchs et al. (2008) stellten sich die ermittelten NO<sub>3</sub>-Verluste als unerwartet hoch dar.

Prinzipiell lässt sich erkennen, dass der Gleichgewichtswert meist kleiner ist als 1. Besonders auffällig ist dies während der VOC-Experimente (22.07.–27.07.). Die Anwesenheit eines VOCs kann jedoch die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes verhindern. Gründe dafür sind die teils sehr schnellen Reaktionen der VOCs mit NO<sub>3</sub>, die schneller

ablaufen, als sich das thermische Gleichgewicht einstellen kann.

Die Abbildung 7.3 zeigt eine Übersicht der berechneten Gleichgewichtskonstanten im Vergleich zu verschiedenen Literaturangaben.

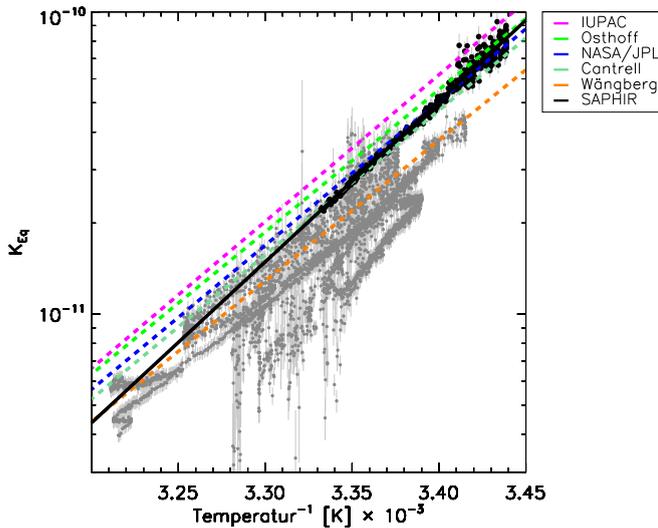


Abbildung 7.3: Auftragung der selbst berechneten Gleichgewichtskonstante gegen die inverse Temperatur. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt das Ergebnis eines exponentiellen, gewichteten Fits über alle Datenpunkte. Die bunten, gestrichelten Linien symbolisieren in der Literatur abgegebene Werte für  $K_{\text{Eq}}$ . Schwarz markiert sind die Datenpunkte des Testexperiments vom 20.07./21.07., die laut Gleichung 7.12 in einem steady-state nahe am thermischen Gleichgewicht liegen. Die grauen Punkte zeigen alle übrigen Daten.

Wie man auch hier erkennt, liegen die gemessenen Datenpunkte nicht auf einer einzigen Geraden, was der Fall sein muss, wenn sich  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  im Gleichgewicht befinden würden. Vielmehr zeigen sich unterschiedliche Bereiche, in denen die Datenpunkte unterschiedlichen Linien folgen. So zeigen die Daten des Testexperiments, die nach Gleichung 7.12 nahe dem thermischen Gleichgewicht liegen, eine gute Übereinstimmung mit der Gleichgewichtskonstante von Cantrell et al. (1988) und NASA/JPL. Auch die von Osthoff et al. (2007) und IUPAC angegebenen Werte liegen innerhalb eines Fehlerbereiches von 18% zu den Daten des Testexperiments. Die Gleichgewichtskonstante

$K_{Eq}$ (SAPHIR) für die Daten des Testexperiments am 20.07. beträgt:

$$K_{Eq}(\text{SAPHIR}) = 3.9 \times 10^{-27} \cdot \left(\frac{T}{300}\right) \cdot \exp\left(\frac{12268}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die restlichen Daten, bei denen es sich um die Daten der VOC-Experimente handelt, zeigen deutlich, dass während dieser Zeit größtenteils kein Gleichgewicht vorgelegen hat. Dies kann erwartet werden, da die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit den VOCs teilweise sehr schnell abläuft. So wird die Reaktionskonstante von NO<sub>3</sub> mit beispielsweise Limonen in der Literatur mit  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson and Arey, 2003) angegeben. Sie liegt somit in der gleichen Größenordnung, wie die Gleichgewichtskonstante  $K_{Eq}$ , was bei hohen VOC Konzentrationen dazu führen kann, dass das Gleichgewicht nicht mehr erreicht wird.

### 7.2.2 Testexperiment

Für die Bestimmung der Kammerverluste von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde zu Beginn der Messkampagne an SAPHIR ein Testexperiment durchgeführt (20.-22.07), bei welchem ausschließlich NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> in die Kammer gegeben wurden. In diesem Fall kann angenommen werden, dass die effektiven Verlustraten erster Ordnung ( $k_x$  und  $k_y$ ) den Wandverlusten entsprechen, da keine anderen Reaktionspartner vorhanden sind, welche zu Verlusten der beiden Komponenten führen könnten.

Die Injektionen von NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> in die sauber gespülte und abgedunkelte SAPHIR-Kammer wurden über MFCs gesteuert. Für die Messung der Konzentrationen dienten das NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument (NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und ein CLD-Instrument (NO<sub>2</sub>), sowie ein Ozon-Messgerät. Abbildung 7.4 zeigt die Zeitreihe des Testexperiments.

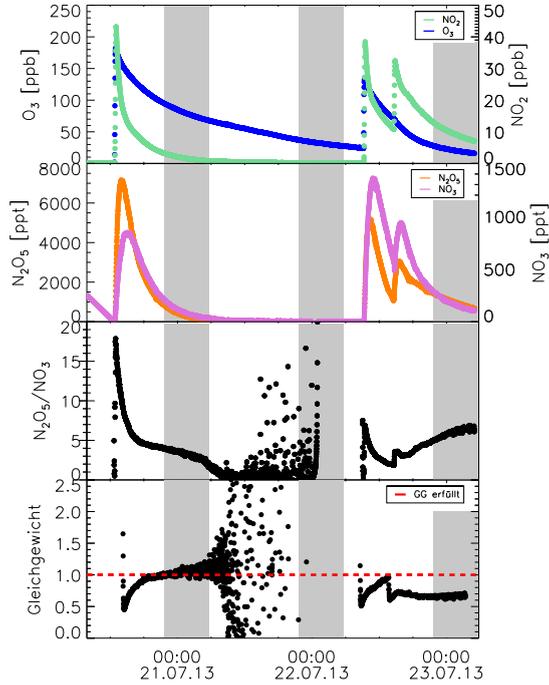


Abbildung 7.4: Zeitreihe des Testexperiments vom 20.07.2013-23.07.2013. Gezeigt sind die gemessenen Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  (oben) bzw.  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  (zweites Panel). Das dritte Panel zeigt das Konzentrationsverhältnis von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_3$ , während im letzten Panel das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  gezeigt ist. Die eingefügte rote Linie markiert das thermische Gleichgewicht (nach IUPAC). Graue Balken geben die Zeit zwischen Sonnenuntergang und Sonnenaufgang des Folgetages an.

Man erkennt deutlich den schnellen  $\text{NO}_2$ -Abbau bzw. den  $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ -Aufbau, bedingt durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{O}_3$ . Das Konzentrationsverhältnis liegt im Schnitt zwischen 3 und 5 zugunsten des  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Was man bereits erkennt ist, dass die Verlustrate für beide Komponenten schneller ist als ihre Bildungsrate. Sowohl die  $\text{NO}_3$ -, als auch die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration beginnt bereits kurz nach Erreichen des Maximums wieder abzufallen, obwohl noch  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  zur Bildung vorhanden sind. Nach einer Art "Einlaufeffekt" stellt sich von ca. 17 Uhr am 20.07.2013 für eine Dauer von ungefähr vierzehn Stunden ein steady-state ein, welcher nahe am thermischen Gleichgewicht liegt. Am zweiten Ex-

perimenttag gilt ähnliches ab ca. 10:40 Uhr für zwei Stunden.

Diese Zeiträume wurden gewählt, um oben genannten kinetischen Ansatz zur Abschätzung der Kammerverluste anzuwenden. Die Auftragung von Gleichung 7.9 und 7.10 liefert folgende Ergebnisse für die beiden Phasen.

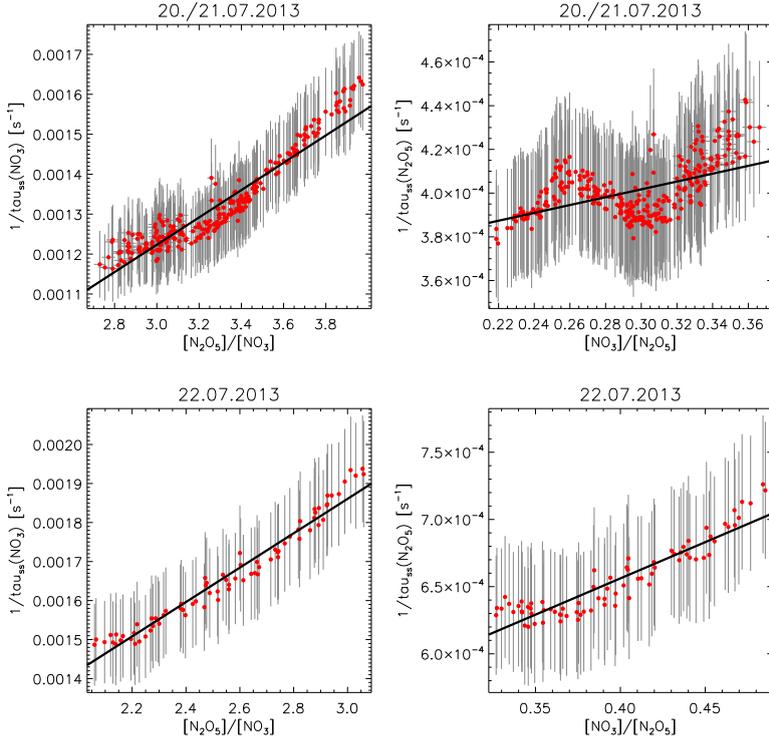


Abbildung 7.5: Auftragung nach Gleichung 7.9 (links) und nach Gleichung 7.10 (rechts) zur Bestimmung der Kammerverluste von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  für die Daten des Testexperiments am 20.07./21.07. (oben) und am 22.07. (unten).

Die Betrachtung über die Steady-State-Lebensdauern von  $\text{NO}_3$  (nach Gleichung 7.9) und  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Gln. 7.10) zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang. Der Korrelationskoeffizient beträgt  $R=0.949$  (262 Datenpunkte) für die Betrachtung nach Gleichung 7.9 (Abbildung 7.5 oben links) und  $R=0.539$  (311 Datenpunkte) für die Betrachtung nach

Gleichung 7.10 (oben rechts). Die Ausgleichsgeraden wurden jeweils mittels eines linearen, gewichteten Fits berechnet. Für die  $\text{NO}_3$ -Verlustrate des ersten Experiments (20./21.07.) ergibt sich ein Wert von  $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  was einer  $\text{NO}_3$ -Lebensdauer von  $(83 \pm 10)$  min bzw.  $(93 \pm 35)$  min entspricht. Für die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verlustrate ergibt sich ein Wert von  $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , was einer Lebensdauer von  $(49 \pm 3)$  min bzw.  $(48 \pm 2)$  min entspricht.

Für den zweiten Experimenttag am 22.07. ergeben sich Korrelationskoeffizienten von  $R=0.979$  (76 Datenpunkte, unten links) und  $R=0.922$  (76 Datenpunkte, unten rechts). Es ergeben sich Verlustraten für  $\text{NO}_3$  von  $(5.4 \pm 1.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  was einer  $\text{NO}_3$ -Lebensdauer von  $(31 \pm 9)$  min entspricht. Die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verlustrate ergibt sich zu  $(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , was einer Lebensdauer von  $(38 \pm 5)$  min in der SAPHIR-Kammer entspricht.

Wie man bereits erkennt, sind die Ergebnisse an beiden Tagen sehr unterschiedlich. Dies könnte jedoch an unterschiedlichen Kammerbegebenheiten liegen, so spricht es z.B. für die Tatsache, dass es sich bei den Wandverlusten nicht um feste Konstanten handelt, sondern um sich zeitlich ändernde Werte, die eventuell einer Temperaturabhängigkeit, einer Feuchteabhängigkeit (Fry et al., 2009) oder einem Sättigungseffekt unterliegen und somit vermutlich mit der Zeit kleiner werden. Zusätzlich können die Inkonsistenzen durch systematische Messfehler der beteiligten Komponenten (Konzentrationen, Temperatur) hervorgerufen werden.

Um die bisher gesammelten Ergebnisse nachzuprüfen, wurde ein weiterer Zeitraum aus den aufgenommenen Daten gewählt, in welchem nach Gleichung 7.12 ein steady-state nahe am thermischen Gleichgewicht vorgelegen hat und sich nur  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  (also kein VOC) in der Kammer befanden. Dies ist beispielsweise am 27.07.2013 der Fall. An diesem Tag wurde ein Experiment zum Limonen-Abbau mit  $\text{NO}_3$  durchgeführt (siehe Kapitel 7.3.4). Ab ca. 17:00 Uhr befindet sich das System für etwa 17 Stunden im steady-state nahe dem thermischen Gleichgewicht. Zu diesem Zeitpunkt befanden sich (neben den Folgeprodukten aus dem Limonen-Abbau vom Vortag) nur noch  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  in der Kammer. Abbildung 7.6 zeigt die Zeitreihe der Messungen für diesen Zeitraum.

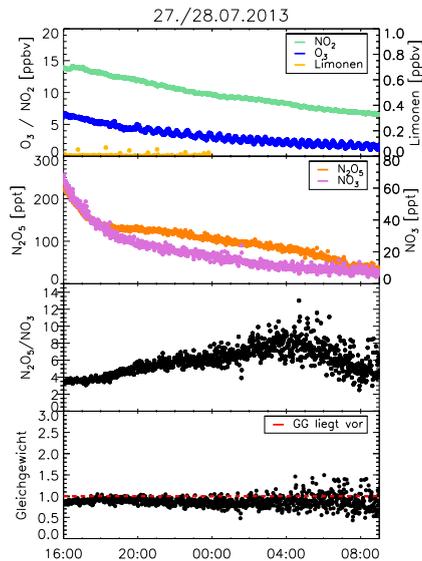


Abbildung 7.6: Zeitreihe des Limonen-Experiments am 27./28.07.2013. Das System liegt nach Gleichung 7.12 für siebzehn Stunden in einem steady-state nahe am thermischen Gleichgewicht.

Die Zeitreihe zeigt eine leicht höhere  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen als während des Test-experiments und deutlich niedrigere  $\text{O}_3$ -Konzentrationen. Die  $\text{NO}_3$ - und die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen liegen ebenfalls deutlich niedriger, das  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verhältnis jedoch liegt vergleichbar bei etwa 5 zugunsten des  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Das VOC (Limonen) ist komplett abreagiert, die Konzentration schwankt im Bereich des PTR-MS-Messfehlers um den Nullpunkt. Ab 28.07. war das PTR-MS nicht mehr im Betrieb, weswegen ab diesem Zeitpunkt keine VOC-Daten mehr vorliegen.

Abbildung 7.7 zeigt das grafische Ergebnis des kinetischen Ansatzes.

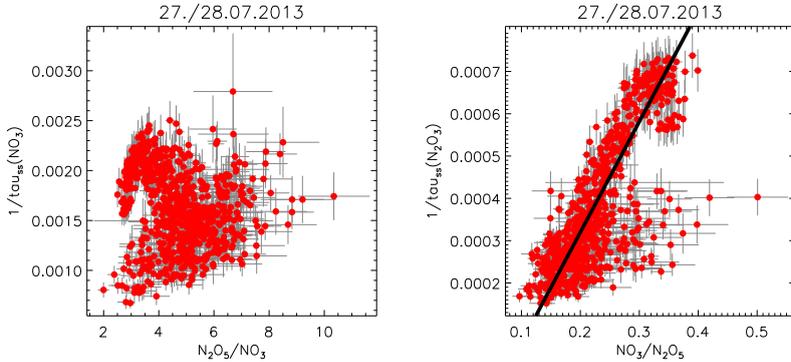


Abbildung 7.7: Die grafische Auftragung der Daten des Limonen-Experiments nach Gleichung 7.9 bzw. 7.10. Laut Gleichgewicht 7.12 lag in diesem Zeitraum das thermische Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  vor. Links die Auftragung nach Gleichung 7.9, rechts nach Gleichung 7.10.

Ein linearer Zusammenhang ist in den gezeigten Daten nur bei der rechten Grafik zu erkennen. Die linke Grafik zeigt lediglich eine Punktwolke ohne erkennbare Linearität der Daten. Gründe hierfür sind in der Berechnung von  $\tau_{ss}(\text{NO}_3)$  zu finden. Da sowohl die  $\text{O}_3$ -, als auch die  $\text{NO}_3$ -Konzentration sehr niedrig sind, wird prozentual gesehen der Messfehler sehr groß und die Betrachtung über Gleichung 7.9 wird ungenau. Die rechte Grafik zeigt zwar eine Linearität, allerdings unterliegen die Datenpunkte auch hier einer höheren Streuung als bei den Daten des Testexperiments. Auf Grund der hohen Anzahl der Datenpunkte (779) ist der Korrelationskoeffizient dennoch mit  $R=0.795$  relativ hoch. Die Verlustraten für  $\text{NO}_3$  ermitteln sich aus einem linearen, gewichtete Fit zu  $(2.6 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  oder  $(6 \pm 1) \text{ min}$  und weichen somit stark von den zuvor bestimmten Werten ab. Für die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verlustrate ergibt sich ein negativer und somit unphysikalischer Wert.

Um dennoch eine Aussage über die Verluste in der SAPHIR-Kammer treffen zu können, wurden Simulationen von Fry et al. (2011) hinzugezogen. Ihre Ergebnisse basieren auf gemessenen Zeitreihen von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der sauberen, abgedunkelten SAPHIR-Kammer. Die Verlustraten gibt Fry et al. (2011) mit  $6.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (28 min) für  $\text{NO}_3$

und  $7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (238 min) für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der trockenen Kammer. Zudem zeigt Fry et al. (2009), dass bei höherer Luftfeuchtigkeit die Verluste größer werden. Bei befeuchteter Kammer (50–60% relative Feuchte) ergeben sich Verlustraten von  $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (5 min) für NO<sub>3</sub> und  $3.96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (42 min) für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hier bestätigt sich die Annahme, dass die Verluste keine strikten Konstanten sind, sondern durchaus Abhängigkeit von bestimmten Faktoren - in diesem Fall der relativen Feuchte - zeigen.

Die während des Testexperiments ermittelten Verluste bei trockener Kammer (etwa 3% relative Feuchte) liegen im Bereich zwischen 31–93 min für NO<sub>3</sub> und somit etwa 10–70% niedriger, als die von Fry et al. (2009, 2011) angegebenen. Für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigt sich mit Lebensdauern zwischen 31–38 min eine deutliche Abweichung von mehr als 85% nach oben. Abweichungen können sich hier z.B. durch Temperaturendifferenzen ergeben. Fry et al. (2009) wählte eine Temperatur, die bis zu 15 C° niedriger ist, als im eigenen Testexperiment. Weitere unbekannte Verlusteffekte in der Grenzschicht der durch Sonneneinstrahlung aufgeheizten Kammerwand, welche bei der Simulation von Fry et al. (2009) nicht berücksichtigt wurden, können ebenfalls zu Abweichungen führen. Zudem deuten die inkonsistenten Ergebnisse erneut darauf hin, dass es sich bei den Wandverlusten nicht um feste Konstanten handelt, sondern um sich zeitlich ändernde Werte.

Dennoch ist allein die Abschätzung der Größenordnung der Kammerverluste hilfreich um deren Signifikanz zu beurteilen. Im anschließenden Kapitel 7.3 wird erklärt, dass auf Grund dieser abgeschätzten Werte die Wandverluste als vernachlässigbar klein gegenüber den NO<sub>3</sub>-Verlusten durch einer Reaktion mit einem VOC angesehen werden können. Die weiteren Betrachtung innerhalb dieser Arbeit werden durch die inkonsistenten Ergebnisse zur Bestimmung der Kammerverluste von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> somit nicht kompromittiert.

### **7.3 Ermittlung der Reaktionskonstanten für den Abbau von ausgewählten VOCs durch NO<sub>3</sub>**

Im Anschluss an das Testexperiment wurden verschiedene Experimente zum Abbau ausgewählter VOCs (Isopren,  $\beta$ -Pinen, Limonen) mit NO<sub>3</sub> durchgeführt.

### 7.3.1 Kinetischer Ansatz

Der im vorherigen Kapitel erläuterte kinetische Ansatz kann auch angewandt werden, um die Reaktionskonstanten der unterschiedlichen VOC-Abbaureaktionen mit NO<sub>3</sub> zu bestimmen. Dafür muss beachtet werden, dass die Verluste von NO<sub>3</sub> nun sowohl durch Wandkontakte, als auch durch die Reaktion mit dem VOC verursacht werden und Gleichung 7.9 ändert sich zu:

$$\tau_{ss}(\text{NO}_3) \equiv \frac{[\text{NO}_3]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} \approx (k_{\text{VOC}}[\text{VOC}] + k_x(\text{wall}) + k_y(\text{wall})K_{Eq}[\text{NO}_2])^{-1} \quad (7.15)$$

Gleichung 7.15 beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen allen aufgeführten Reaktionen (R 7.1–R 7.4).

Ist ein VOC beteiligt, trifft in diesem Fall die Annahme zu, dass die Verluste von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Gegensatz zu den Verlusten von NO<sub>3</sub> vernachlässigbar klein sind. Im Vergleich beträgt der Wandverlust von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach den Abschätzungen etwa  $(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , während die Verlustrate von NO<sub>3</sub> mit beispielsweise Isopren ( $k_{Isop} = (7.0 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Atkinson and Arey (2003)) bei einer Isoprenkonzentration von 500 ppt immer noch um mehr als eine Größenordnungen höher liegt. Der letzte Summand in Gleichung 7.15 wird somit hauptsächlich durch das N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu NO<sub>3</sub>-Verhältnis bestimmt. Dieses erreicht während der gesamten Messkampagne einen Maximalwert von etwa 20 zugunsten des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Mit diesem Maximalwert wird der gesamte hintere Summand aus Gleichung 7.15 um eine Größenordnung erhöht und fällt somit in den gleichen Größenbereich wie der NO<sub>3</sub>-Verlust durch das VOC (Isopren). Aus diesem Umstand ergeben sich bestimmte Grenzen für die Datenauswahl zur weiteren Analyse: Das VOC muss in einer gewissen Mindestkonzentration vorliegen, damit gewährleistet ist, dass die NO<sub>3</sub>-Verluste durch das VOC gegenüber den anderen Verlusten überwiegen. Ist dies der Fall, so lässt sich Gleichung 7.15 vereinfachen:

$$\tau_{ss}(\text{NO}_3) = \frac{[\text{NO}_3]}{k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]} \approx (k_{\text{VOC}}[\text{VOC}])^{-1} \quad (7.16)$$

Durch die Vereinfachung ergibt eine Auftragung von [VOC] gegen  $\tau_{ss}(\text{NO}_3)^{-1}$  einen linearen Zusammenhang, dessen Steigung direkt die Reaktionskonstante ( $k_{\text{VOC}}$ ) der Reaktion des VOC mit NO<sub>3</sub> wiedergibt. Der y-Achsenabschnitt ist bei dieser Betrachtung nicht von Bedeutung.

### 7.3.2 Experiment: Isopren-Abbau durch NO<sub>3</sub>

Beim ersten Experiment handelt es sich um die Untersuchung zum Abbau von Isopren durch NO<sub>3</sub>. Isopren gehört zu den VOCs mit der höchsten weltweiten Emissionsrate (siehe Kapitel 2). Es bildet die Grundeinheit der Terpene. Der Trivialname Isopren steht für den ungesättigten Kohlenwasserstoff 2-Methylbuta-1,3-dien.

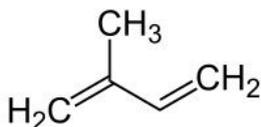


Abbildung 7.8: Strukturformel des Isoprens. Der Trivialname steht für 2-Methylbuta-1,3-dien.

Die Reaktion zwischen NO<sub>3</sub> und Isopren führt unter anderem zur Bildung von sekundären, organischen Aerosolen (SOA) und verschiedenen C<sub>5</sub>-Nitrate. Barnes et al. (1990) war der erste, der die Nitratbildung aus der Reaktion von Isopren mit NO<sub>3</sub> untersuchte. Als Nitrat-Ausbeute gibt er 80 % an.

Das Experiment an der SAPHIR-Kammer setzt sich aus zwei einzelnen Experimenttagen zusammen (23. und 24.07.2013). An beiden Tagen wurden zunächst NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> in der abgedunkelten, trockenen und gespülten Kammer vorgelegt. Die Injektion von Isopren folgte anschließend in mehreren Wiederholungen unterschiedlicher Konzentrationen (sechs Injektionen von ca. 1.5–7 ppb am ersten Tag). Die Höhe der Injektionen bzw. der Zeitpunkt wurde während des laufenden Experiments so gewählt, dass das Isopren während des laufenden Experiments möglichst nicht vollständig abreagiert. Da die Reaktion von Isopren sehr schnell abläuft, wurde nach den Erfahrungen am ersten Experimenttag - hier wurden die ersten Injektionen zu klein oder mit zu großem Zeitabstand gewählt,

### 7.3 Ermittlung der Reaktionskonstanten für den Abbau von ausgewählten VOCs durch $\text{NO}_3$

sodass Isopren zeitweilig komplett wegreakiert war - die Injektionen am zweiten Experimenttag erhöht (vier Injektionen von ca. 4–9 ppb), bzw. der Zeitpunkt der Injektion angepasst. Folgende Abbildung zeigt die Zeitreihe des Isopren-Experiments vom 23. und 24.07.2013.

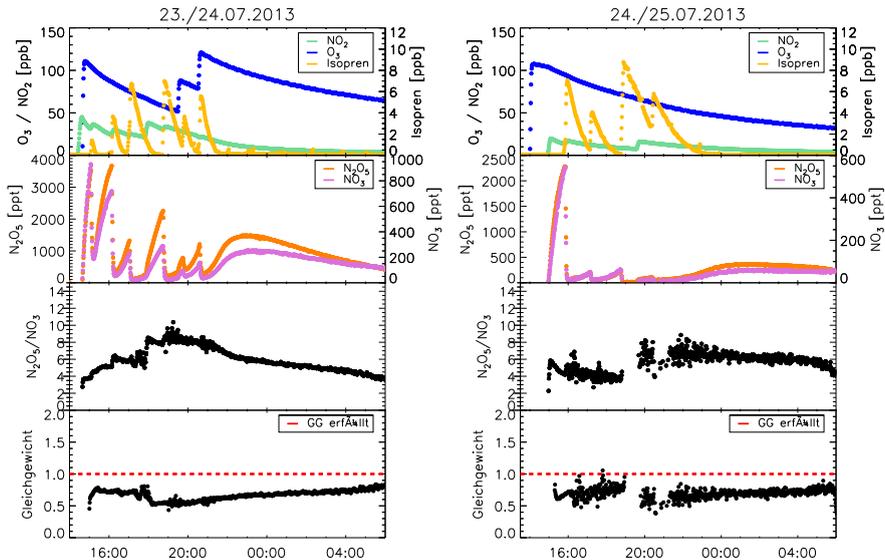


Abbildung 7.9: Zeitreihe des Isopren-Experiments vom 23. bis zum 25.07.2013. Im ersten Panel ist jeweils die  $\text{NO}_2$ -, die  $\text{O}_3$ - und die Isopren-Konzentration aufgetragen, während im zweiten die  $\text{N}_2\text{O}_5$ - und die  $\text{NO}_3$ -Konzentration gezeigt wird. Das dritte Panel zeigt das  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_3$  Verhältnis, das vierte den Gleichgewichtswert mit roter Markierung beim Wert 1 (Gleichgewicht liegt vor).

Man erkennt, wie die Injektionen den Gleichgewichtswert beeinflussen. Besonders bei der zweiten  $\text{NO}_2$ -Zugabe kurz vor 18:00 Uhr am ersten Tag und kurz vor 20:00 Uhr am zweiten Tag verschiebt sich der Wert sprunghaft nach oben - dies zeigt, wie höhere  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen das Gleichgewicht zugunsten des  $\text{N}_2\text{O}_5$  hin verschieben. Zudem ist deutlich sichtbar, wie die  $\text{NO}_3$ - und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen mit der Isopren-Konzentration antikorrelieren. Bei hohen Isopren-Konzentrationen sind die  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen niedrig und steigen in den Phasen, in denen Isopren niedrig konzentriert oder nach Ende des Experiments komplett abreakiert ist, schnell wieder an, da

aus noch vorhandenem NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> beide Gase neugebildet werden. Das Abreagieren von Isopren zeigt, dass die Reaktion mit NO<sub>3</sub> schnell abläuft. Im Folgenden wird anhand der Daten die Reaktionskonstante ermittelt.

Für die Bestimmung der Reaktionskonstante wurde der Datensatz gefiltert. Aussortiert wurden die Zeitpunkte der Zugaben plus nachfolgend etwa 10 Minuten Durchmischungszeit. Zusätzlich wurden auf Grund der oben genannten nötigen Mindest-VOC-Konzentration alle Werte mit Isopren-Konzentrationen unterhalb 300 ppt aussortiert. Am Morgen des 24.07. wurde außerdem eine Umbaumaßnahme an der SAPHIR-Kammer vorgenommen. Während dieses Zeitraumes (etwa 6:00 Uhr - 13:00 Uhr) war die Kammer drucklos und über einen Zugang geöffnet, weswegen in dieser Zeit aufgenommene Daten ebenfalls aussortiert wurden. Eine Auftragung der übrigen Daten nach Gleichung 7.16 ergibt folgende Ergebnisse für die beiden Experimenttage.

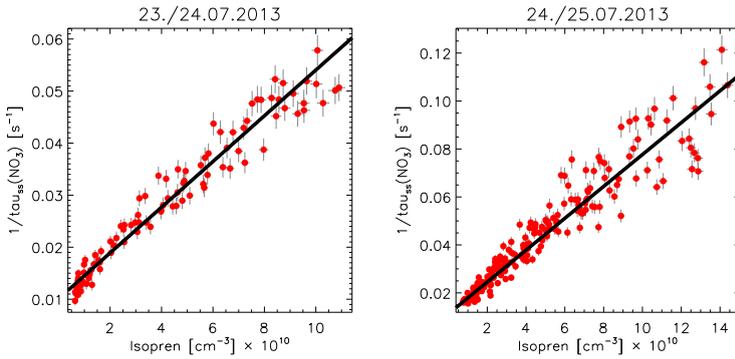


Abbildung 7.10: Die Bestimmung der Reaktionskonstanten  $k_{I_{sop}}$  mittels Auftragung der Daten vom ersten (links) und zweiten (rechts) Tag des Isopren-Experiments nach Gleichung 7.16. Die schwarze Linie zeigt die jeweilige Ausgleichsgerade.

Die Ausgleichsgeraden wurden jeweils mit einem linearen, gewichteten Fits berechnet. Die ermittelte Reaktionskonstante für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Isopren beträgt  $(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für den ersten Tag. Die Korrelation umfasst 98 Datenpunkte mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R=0.973$ . Für den zweiten Tag berechnet sich die Reaktionskonstante zu  $(6.5 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  aus 204 Daten-

punkten mit einem Korrelationskoeffizient von  $R=0.95$ . Auffällig ist der deutliche Unterschied der berechneten Reaktionskonstanten  $k_{\text{Isop}}$  an beiden Experimenttagen. Eine mögliche Erklärung für diesen Umstand ist zum einen, dass nach Rechnung 7.12 die Gleichgewichtsbedingung am zweitem Experimenttag besser erfüllt ist als am ersten. Unterschiede zwischen beiden Tagen sind zudem höhere Isopren-, niedrigere NO<sub>2</sub>-Konzentrationen und ein stabileres N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu NO<sub>3</sub> Verhältnis am zweiten Tag. Besonders die höhere VOC-Konzentration sorgt dafür, dass die Wandverluste  $k_x(\text{wall})$  und  $k_y(\text{wall})$  und das N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu NO<sub>3</sub> Verhältnis zunehmend vernachlässigbarer und die Vereinfachung von Gleichung 7.15 zu Gleichung 7.16 zunehmend legitimer wird. Hinzu kommt die doppelte Menge an Datenpunkten, von denen die meisten bei niedrigen Isopren-Konzentrationen liegen, was eine klarere Definition der Ausgleichsgeraden zur Folge hat. Dem ermittelten Wert vom zweiten Experimenttag ist somit mehr zu trauen, als dem vom ersten Tag.

Dies sieht man auch im Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten. Der ermittelte Wert des zweiten Tages ist in guter Übereinstimmung (7% Abweichung) mit der Literaturangabe für die Reaktionskonstante von Isopren mit NO<sub>3</sub>, welche  $(7.0 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson and Arey, 2003) beträgt.

#### 7.3.3 Experiment: $\beta$ -Pinen-Abbau durch NO<sub>3</sub>

Unter den VOC gibt es sechs verschiedene Pinen-Isomere. Die Pinene gehören zur Gruppe der Monoterpene und sind Bestandteile ätherischer Öle (z.B. in Fenchel, Fichtennadeln, oder Kümmel). Im Rahmen des Experiments wurde der Abbau von  $\beta$ -Pinen durch NO<sub>3</sub> untersucht. Beim  $\beta$ -Pinen (auch Nopinen, oder Pseudopinen) handelt es sich um die ungesättigte Kohlenstoffverbindung 6,6-Dimethyl-2-methylenbicyclo-[3.1.1]heptan.

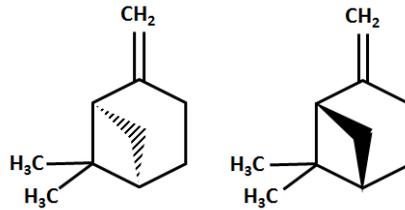


Abbildung 7.11: Die Strukturformel von 6,6-Dimethyl-2-methylenbicyclo-[3.1.1]heptan, auch als  $\beta$ -Pinen bekannt. Links (+)- $\beta$ -Pinen, rechts (-)- $\beta$ -Pinen.

Bei der Reaktion von  $\beta$ -Pinen mit NO<sub>3</sub> entstehen als Produkte beispielsweise Formaldehyd und Nopinon, aber auch verschiedene organische Nitrats mit einer Ausbeute von 40–45 % (Fry et al., 2009).

Analog wie beim Isopren-Experiment wurde in die saubere, abgedunkelte Kammer zunächst NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> vorgelegt, danach folgte die Injektion von  $\beta$ -Pinen in vierfacher Wiederholung mit Konzentrationen (0.7–3.5 ppb). Die folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf des Experiments am 25.07.2013.

### 7.3 Ermittlung der Reaktionskonstanten für den Abbau von ausgewählten VOCs durch $\text{NO}_3$

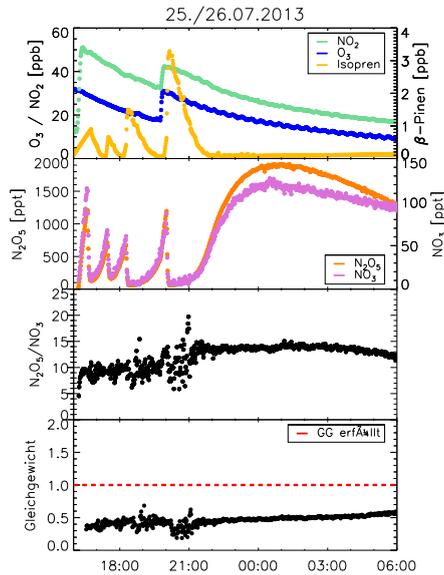


Abbildung 7.12: Zeitreihe des  $\beta$ -Pinen-Experiments vom 25. und 26.07.2013. Im ersten Panel sind gemessenen Konzentrationen von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  und die  $\beta$ -Pinen zu sehen. Das zweite zeigt die  $\text{N}_2\text{O}_5$ - und die  $\text{NO}_3$ -Konzentration. Das  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_3$  Verhältnis ist im dritten, der Gleichgewichtswert im letzten Panel aufgetragen.

Auch bei diesem Experiment erkennt man den Zusammenhang von  $\text{NO}_3$ - und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration mit der  $\beta$ -Pinen-Konzentration. Nachdem das VOC etwa gegen 22:00 Uhr komplett reagiert ist, steigt die  $\text{NO}_3$ - bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentration auf ein Maximum von etwa 150 bzw. 2000 ppt an. Das  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_3$  Verhältnis ist an diesem Tag mit Werten vom im Schnitt über zehn deutlich höher als während des Isopren-Experiments. Gründe dafür sind ein anderes - höhere -  $\text{O}_3$  zu  $\text{NO}_2$  Verhältnis. Ein weiterer Grund sind niedrigere Temperaturen. Am Tag des  $\beta$ -Pinen-Experiments lag die Temperatur in der SAPHIR-Kammer bis zu  $10^\circ\text{C}$  niedriger, wodurch das Gleichgewicht von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  zugunsten des  $\text{N}_2\text{O}_5$  hin verschoben wird.

Für die Berechnung der Reaktionskonstante von  $\beta$ -Pinen mit  $\text{NO}_3$  wurden Daten von 16:00 Uhr bis zum Zeitpunkt, an dem das  $\beta$ -Pinen komplett abreagiert ist (ca. 22:00 Uhr), genutzt. Auch diesmal wurden - analog zum Isopren-Experiment - die Zeitpunkte der Zu-

gaben plus 10 min Durchmischungszeit und Daten mit  $\beta$ -Pinen-Konzentrationen kleiner als 200 ppt aus dem Datensatz aussortiert. Mit den übrigen Daten wurde laut 7.15 die Reaktionskonstante  $k_{\beta\text{-Pinen}}$  ermittelt. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis.

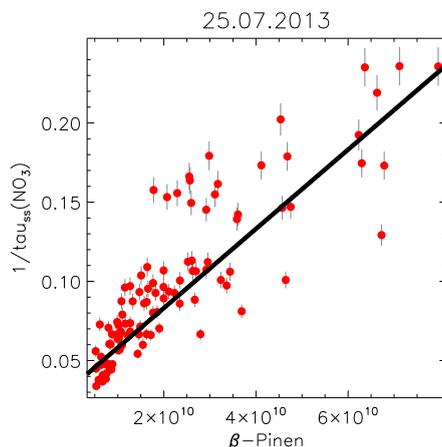


Abbildung 7.13: Die Bestimmung der Reaktionskonstanten von  $\beta$ -Pinen mit  $\text{NO}_3$  mittels Auftragung von Gleichung 7.16.

Die Ausgleichsgerade wurde mittels linearem, gewichteten Fit aus 105 Datenpunkten berechnet. Der Korrelationskoeffizient beträgt  $R=0.857$ . Die berechnete Reaktionskonstante für die Reaktion von  $\beta$ -Pinen mit  $\text{NO}_3$  beträgt  $(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und liegt somit in sehr guter Übereinstimmung mit der Literaturangabe von  $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson and Arey, 2003).

### 7.3.4 Experiment: Limonen Abbau durch $\text{NO}_3$

Das letzte Experiment befasste sich mit dem Abbau von Limonen durch  $\text{NO}_3$ . Limonen ist ein in Pflanzen häufig vorkommendes Monoterpen und ist je nach Enantiomer - von denen es zwei gibt - in verschiedenen ätherischen Ölen, wie z.B. Zitronenöl, Pfefferminzöl, oder Campheröl zu finden. Der Name Limonen (oder auch Carven) steht für 1-Methyl-4-prop-1-en-2-yl-cyclohexan.

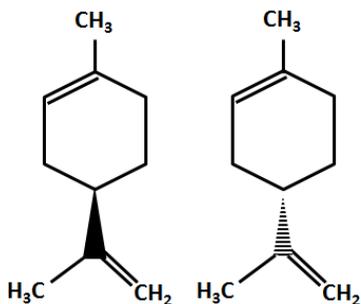


Abbildung 7.14: Der ungesättigte Kohlenwasserstoff Limonen steht für 1-Methyl-4-prop-1-en-2-yl-cyclohexan. Links zeigt das (R)-(+)-Limonen, rechts das (S)-(-)-Limonen.

Zu den Hauptprodukten der Reaktion von Limonen mit  $\text{NO}_3$  gehören Pinonaldehyd und eine große Menge teils noch unidentifizierter organischer Nitrate (Hallquist et al., 1999; Spittler et al., 2006).

Nach in die Kammer vorgelegter  $\text{NO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Konzentration erfolgte auch dieses Mal die VOC-Zugabe in mehreren Wiederholungen von ans Experiment angepassten Konzentrationen (sechs Injektionen von 0.7–2.2 ppb). Die folgende Abbildung zeigt die Zeitreihe des Limonen-Experiments.

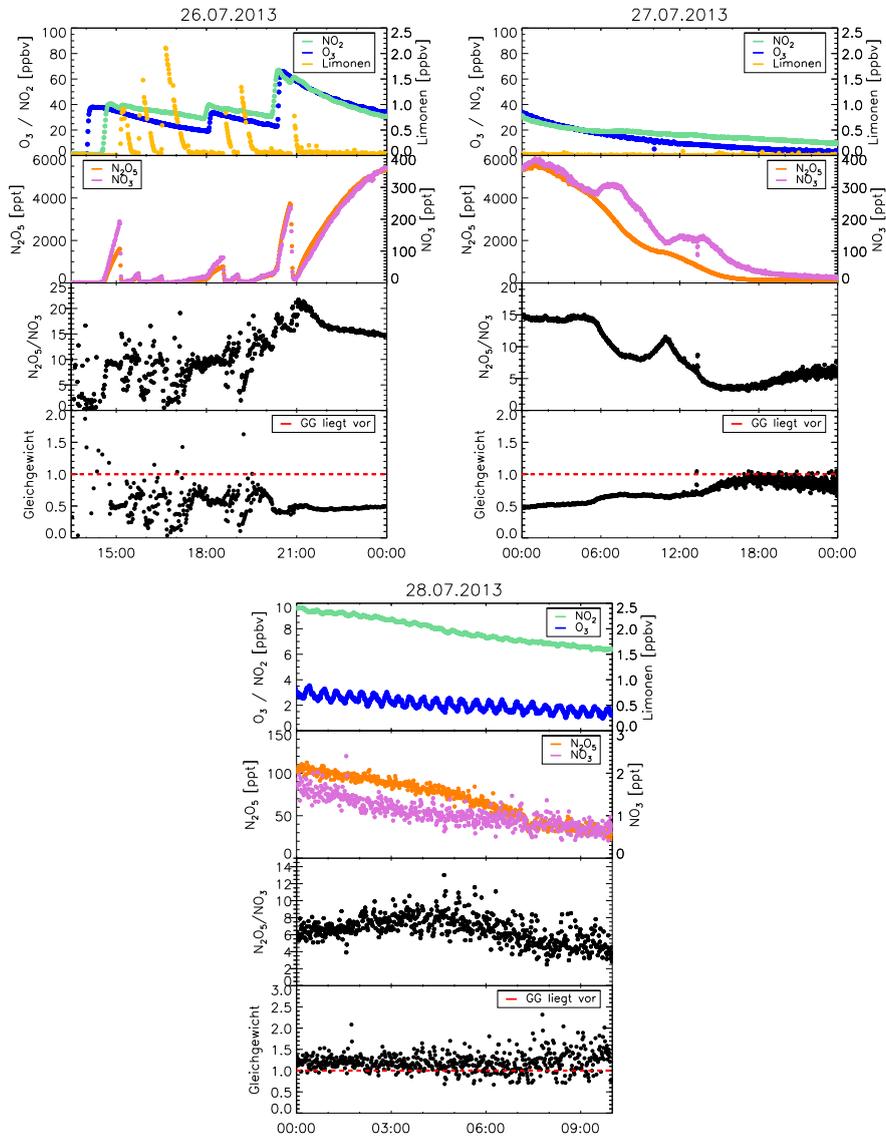


Abbildung 7.15: Die Zeitreihe des Limonen-Experiments vom 26.07.2013–28.07.2013.

Für die Ermittlung der Reaktionskonstante  $k_{\text{Lim}}$  von Limonen mit NO<sub>3</sub> werden

### 7.3 Ermittlung der Reaktionskonstanten für den Abbau von ausgewählten VOCs durch $\text{NO}_3$

---

wie bei den vorherigen Experimenten die Datensätze sortiert und gefiltert (Zugaben mit Durchmischungszeiten, VOC-Untergrenze). Da die Reaktion von Limonen mit  $\text{NO}_3$  sehr schnell abläuft - die Reaktionskonstante wird in der Literatur mit  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson and Arey, 2003) angegeben - bleiben für die Berechnung nur wenige Datenpunkte übrig. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis in einer Auftragung von Gleichung 7.15.

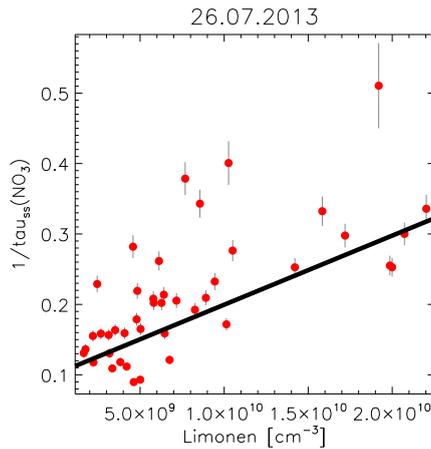


Abbildung 7.16: Die Bestimmung der Reaktionskonstanten  $k_{\beta\text{-Pinen}}$  aus den Daten vom 26.07.2013.

Die Ausgleichsgerade - mittels linearem, gewichtetem Fit aus 45 Datenpunkten berechnet (Korrelationskoeffizient  $R=0.651$ ) - hat einen Wert von  $(8.9 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und weicht somit um 26 % vom oben genannten Literaturwert ab. Allerdings bleibt zu sagen, dass die Bestimmung anhand der wenigen Datenpunkte nur ungenau ist (siehe Korrelationskoeffizient).

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Cavity-Ringdown-Instrumente zur Messung von Stickoxiden in der unteren Atmosphäre entwickelt, charakterisiert und in ersten Experimenten an der SAPHIR-Simulationskammer zur Anwendung gebracht.

### Das NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument

Es wurde gezeigt, dass das NO<sub>2</sub>-CRDS-Instrument die simultane Messung von NO<sub>2</sub>, NO und O<sub>3</sub> bei 405 nm mit einer Zeitauflösung von 1 s erlaubt. Die Präzision ( $2\sigma$ ) der Messung liegt für NO<sub>2</sub> bei 0.04 ppb, für NO+NO<sub>2</sub> bei 0.18 ppb und für O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub> bei 0.25 ppb. Für den intrumentspezifischen R<sub>L</sub>-Faktor wurde ein Wert von  $(1.08\pm 0.01)$  ermittelt. Der Absorptionsquerschnitt für NO<sub>2</sub> wurde aus einer Faltung des NO<sub>2</sub>-Spektrums mit dem Spektrum der verwendeten Laserdiode bestimmt. Der Wert beträgt  $(5.87\pm 0.23)\times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>. Ein Vergleich mit einem etablierten CLD-Instrument (bzw. einem Ozon-Messgerät) zeigt gute Übereinstimmung bei allen Messungen im Bereich von  $1\sigma$ . Die Absolutgenauigkeit ( $1\sigma$ ) der Messung beträgt 8.2 % für NO<sub>2</sub>, 9.2 % für NO+NO<sub>2</sub> und 18.2 % für O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>.

Interferenzen, wie z.B. durch O<sub>3</sub> oder (Methyl)Glyoxal können, sofern deren Konzentrationen bekannt sind, herausgerechnet werden. Für die Etablierung des Instruments sollten weiterhin zusätzliche Messvergleiche (eventuell auch mit anderen CRDS-Instrumenten) durchgeführt werden.

Durch den kompakten und leichten Aufbau würde sich das Instrument im weiteren Ausblick gut für mobile Feldmessungen, auf Messplattformen wie Flugzeugen oder dem Zepelin, aber auch für Langzeitmessungen eignen.

---

## Das NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument

Das NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument wurde erfolgreich für die simultane Messung von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 662 nm genutzt. Die Präzision der Messung beträgt 3.4 ppt für NO<sub>3</sub> und 6.4 ppt für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1 s Zeitauflösung. Die Absolutgenauigkeit beträgt 10.6 % (NO<sub>3</sub>) bzw. 13.6 % (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Für den instrumentspezifischen R<sub>L</sub>-Faktor wurde ein Wert von (1.14±0.001) ermittelt.

Instrumentenverluste durch die hohe Reaktivität beider Komponenten wurden auf zwei unterschiedliche Weisen (Fluss- und Titrationsmethode) ermittelt (Kapitel 6.4). Für NO<sub>3</sub> ergeben sich Verluste von 41 %, für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14% im CRDS-Instrument. Im Vergleich mit früheren Studien von anderen Forschergruppen (Fuchs et al., 2008) fiel dabei auf, dass die ermittelten Verluste am NO<sub>3</sub>-CRDS-Instrument unerwartet hoch waren. Um dem entgegenzuwirken, könnte die Messung in Zukunft bei vermindertem Druck durchgeführt werden, was die Aufenthaltszeit im Instrument verkürzt und somit die Wahrscheinlichkeit von Wandkontakten und daraus resultierenden Verlusten verringert.

Für die Anwendung an der SAPHIR-Kammer wurde bereits ein automatischer Filterwechsler entworfen, welcher mittels Motorbetrieb in bestimmbarem Zeitraum den gebrauchten Filter gegen einen neuen tauscht. Die einzelnen Filter befinden sich auf einer beweglichen Scheibe in einem über Gummiringe dicht geschlossenen Gehäuse. Die Scheibe wird durch Motorkraft langsam gedreht. Mittels einer Lichtschranke wird der Zeitraum einer vollen Umdrehung erfasst. Benutzte Filter werden an einer vorgesehenen Position der Drehscheibe automatisch durch eine Aluminium-Feder aus ihrer Position gedrückt und fallen in einen separaten Behälter. Bei weiterer Umdrehung fällt ein neuer Filter aus einem weiteren Behälter von oben in die vorgesehene Position auf der Drehscheibe. Die folgende Abbildung zeigt die 3-D-Zeichnung des fertigen Entwurfes.

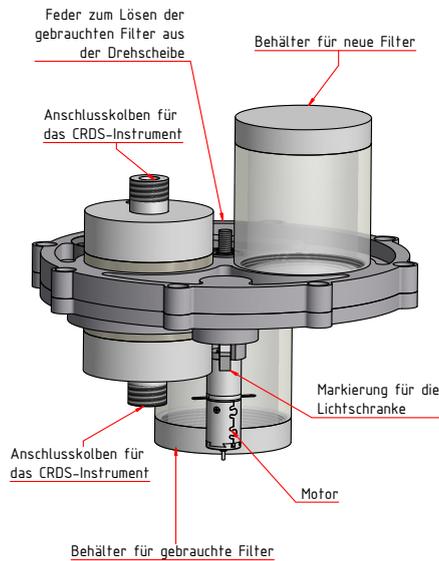


Abbildung 8.1: Eine Skizze des Filterwechslers.

Die Teile für den Filterwechsler wurden zwar bereits in der Werkstatt hergestellt und mechanisch komplett zusammengebaut, allerdings fehlte im Zuge dieser Arbeit die Zeit um den Filterwechsler ausreichend auf seine volle und korrekte Funktionalität zu testen. Er konnte daher bisher nicht in Betrieb genommen werden.

## Das thermische Gleichgewicht zwischen $\text{NO}_3$ und $\text{N}_2\text{O}_5$ und dessen Bedeutung für zukünftige Kammerexperimente

Die Messungen mit dem  $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument an der SAPHIR-Kammer haben gezeigt, dass die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{NO}_2$  durch ein komplexes Zusammenspiel vieler verschiedener Faktoren (wie Temperatur,  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen, Verluste und Bildungsrate) beeinflusst wird. Für die Untersuchung muss sichergestellt sein, dass genaue Messungen aller beteiligten Faktoren vorliegen.

Die aufgenommenen Daten zeigen, dass das Erreichen des thermischen Gleichgewichtes in

---

den meisten Fällen scheinbar nicht möglich war. Besonders bei den VOC-Experimenten war dies zu beobachten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Verluste der Komponenten durch Reaktionen zwischen  $\text{NO}_3$  und den VOCs bzw. deren Folgeprodukte so schnell ablaufen, dass dies durch die Bildungsrate nicht mehr ausgeglichen werden kann. Im Falle des Testexperiments ließ sich allerdings beobachten, dass sich das System über mehrere Stunden in einem steady-state befindet, welche zumindest sehr nahe am thermischen Gleichgewicht liegt.

Erste Analysen dieser Daten und Vergleiche mit Simulationen von Fry et al. (2009, 2011) haben Hinweise geliefert, dass die Kammerverluste von  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  keine konstanten Werte sind, sondern zeitlichen Änderungen unterliegen. Es besteht womöglich eine Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren (wie z.B. der relativen Feuchte). Ermittelte Grenzwerte für die Kammerverluste von  $\text{NO}_3$  liegen im Bereich von etwa 31–93 min. Für  $\text{N}_2\text{O}_5$  ergeben sich Verlusteraten von 31–38 min.

Für die Zukunft könnten weitere Messungen vorgenommen werden, vorzugweise mit einem  $\text{NO}_3$ -Vergleichsinstrument. Dies könnte Hinweise darauf liefern, ob die gemessenen Abweichungen instrumentenbedingt (evt. durch Über- oder Unterschätzen der Instrumentenverluste) oder evt. durch die SAPHIR-Kammer verursacht werden.

Da für die Bestimmung der Reaktionskonstanten nach erläuterten kinetischen Ansatz die Kammerverluste jedoch keine signifikante Rolle spielen (siehe Kapitel 7.3), konnte mit gutem Ergebnis gezeigt werden, dass sich aus den aufgenommenen Daten die Reaktionskonstanten für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit ausgesuchten VOCs (Isopren,  $\beta$ -Pinen, Limonen) bestimmen lassen. Für sehr schnelle Reaktionen (wie z.B.  $\text{NO}_3$  mit Limonen) wird die Bestimmung zunehmend schwieriger, bzw. erfordert länger andauernde Experimente um ausreichend viele, gültige Datenpunkte aufnehmen zu können. Dennoch stehen die ermittelten Reaktionskonstanten in teils sehr guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten (Abweichung von 0–26 %).

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AMS</b>	Aerosol Massenspektrometer
<b>BBCRDS</b>	Breitband-Cavity-Ringdown-Spektroskopie
<b>BVOCs</b>	Biogene flüchtige organische Verbindungen
<b>CEAS</b>	Cavity-enhanced-absorption-spectroscopy
<b>CLD</b>	Chemolumineszenz-Detektion
<b>CPC</b>	Condensed particle counter
<b>CRDS</b>	Cavity-Ringdown-Spektroskopie
<b>CW</b>	continuous-wave
<b>CWL</b>	zentrale Wellenlänge
<b>DOAS</b>	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie
<b>FP/LIF</b>	Flash-photolysis/LIF
<b>FWHM</b>	Halbwertsbreite
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>IBBCEAS</b>	inkohärente Breitband-CEAS
<b>ID</b>	Innendurchmesser
<b>LED</b>	Licht emittierende Diode
<b>LIF</b>	Laser-induzierte-Fluoreszenz
<b>MFC</b>	Massenflussregler
<b>OD</b>	Außendurchmesser
<b>PFA</b>	Perfluoralkoxy-Polymer (Teflon)
<b>PTFE</b>	Polytetrafluoroethylen (Teflon)

---

<b>PTR-MS</b>	Proton transfer reaction mass spectrometry
<b>PTR-TOF-MS</b>	Proton transfer reaction time of flight mass spectrometer
<b>PMT</b>	Photo Multiplier Tube
<b>ppb</b>	parts per billion
<b>ppm</b>	parts per million
<b>ppt</b>	parts per trillion
<b>SAPHIR</b>	Simulation Atmosphärischer Photochemie in einer großen Reaktionskammer
<b>SMPS</b>	Scanning mobility particle sizer
<b>SOA</b>	Sekundäre organische Aerosole
<b>STP</b>	Standardtemperatur und -druck
<b>USA</b>	Ultraschallanemometer
<b>VOCs</b>	flüchtige organische Verbindungen

## Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich unterschiedlicher Instrumente zur Messung von Stickoxiden und O <sub>3</sub> . . . . .	10
4.1	Übersicht der SAPHIR Instrumente . . . . .	20
5.1	Übersicht der einzelnen Komponenten des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instruments . . . . .	24
5.2	Einzelne Beiträge zur Absolutgenauigkeit für das NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument . . . . .	34
5.3	Übersicht der Korrelationen für den Vergleich von NO <sub>2</sub> -CRDS und CLD . . . . .	40
6.1	Übersicht der einzelnen Komponenten des NO <sub>3</sub> -CRDS-Instruments . . . . .	53
6.2	Einzelne Beiträge zur Absolutgenauigkeit für das NO <sub>3</sub> -CRDS-Instrument . . . . .	65
7.1	Auflistung der Kammerexperimente während der NO <sub>3</sub> -Kampagne an SAPHIR . . . . .	69

---

**Abbildungsverzeichnis**

1.1	Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre . . . . .	1
2.1	Photochemie in der nächtlichen Troposphäre . . . . .	5
2.2	Photochemie in der Troposphäre über Tag . . . . .	7
3.1	Prinzip der Laserspektroskopie . . . . .	11
3.2	Ringdownzeiten bei Ab- und Anwesenheit eines Absorbers . . . . .	13
4.1	Die SAPHIR-Simulationskammer . . . . .	19
5.1	3D-Skizze des mechanischen Aufbaus des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instruments . . . . .	21
5.2	Schema des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instruments incl. Flusssystem . . . . .	25
5.3	Absorptionsspektrum von NO <sub>2</sub> . . . . .	26
5.4	Der instrumentenspezifische R <sub>L</sub> -Faktor . . . . .	28
5.5	Grafische Darstellung des ermittelten R <sub>L</sub> -Faktors für das NO <sub>2</sub> -CRDS- Instrument . . . . .	29
5.6	Die Konversionseffizienz von NO im O <sub>3</sub> -Überschuss . . . . .	30
5.7	Die Konversionseffizienz von O <sub>3</sub> im NO-Überschuss . . . . .	32
5.8	Messvergleich von NO <sub>2</sub> - und NO <sub>x</sub> -Kanal am NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument . . . . .	35
5.9	Messvergleich von NO <sub>2</sub> - und (NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> )-Kanal am NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument . . . . .	36
5.10	Messvergleich des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument mit einem CLD-Instrument für die Messung von NO <sub>2</sub> . . . . .	37
5.11	Messvergleich des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instruments mit einem CLD-Instrument für die Messung von NO <sub>x</sub> bzw. NO . . . . .	38
5.12	Messvergleich des NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument mit einem CLD-Instrument für die Messung von O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> bzw. O <sub>3</sub> . . . . .	39
5.13	Allan-Plot für das NO <sub>2</sub> -CRDS-Instrument . . . . .	41
5.14	Allan-Abweichung in Abhängigkeit der NO <sub>2</sub> -Konzentration . . . . .	43
5.15	Zeitreihe der NO <sub>2</sub> -Konzentration für den 12.08.2014 . . . . .	46
6.1	3D-Skizze des mechanischen Aufbaus des NO <sub>3</sub> -CRDS-Instruments . . . . .	51
6.2	Schema des NO <sub>3</sub> -CRDS-Instruments inkl. Einlasssystem . . . . .	54
6.3	Absorptionsspektrum von NO <sub>3</sub> . . . . .	55

---

6.4 Grafische Darstellung des ermittelten $R_L$ -Faktors für das $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument . . . . .	57
6.5 Schema der Apparatur zur Synthese von $\text{N}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{NO}_3$ . . . . .	59
6.6 Schema der Zuleitung von der $\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_3$ -Quelle zum $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument . . . . .	61
6.7 Grafische Darstellung des ermittelten $\text{NO}_3$ -Verlustes bei einer fluss- bzw. druckabhängigen Messung . . . . .	63
6.8 Schema zur Verlustbestimmung von $\text{NO}_3$ bzw. $\text{N}_2\text{O}_5$ via Titration . . . . .	64
6.9 Allan-Plot für das $\text{NO}_3$ -CRDS-Instrument . . . . .	66
7.1 Die Installation des $\text{NO}_3$ -CRDS-Instruments an der SAPHIR-Kammer . . . . .	70
7.2 Zeitreihe der Gleichgewichtsprobe . . . . .	76
7.3 Einordnung des berechneten $K_{\text{Eq}}$ in die Literaturabgaben . . . . .	78
7.4 Zeitreihe des Testexperiments (20.07-22.07.2013) . . . . .	80
7.5 Abschätzung der Kammerverluste beim Testexperiment . . . . .	81
7.6 Teil-Zeitreihe des Limonen-Experiments (27./28.07.2013) . . . . .	83
7.7 Abschätzung der Kammerverluste beim Limonen-Experiment . . . . .	84
7.8 Strukturformel des Isoprens . . . . .	87
7.9 Zeitreihe des Isopren-Experiments (23.-25.07.2013) . . . . .	88
7.10 Bestimmung der Reaktionskonstante $k_{\text{Isop}}$ . . . . .	89
7.11 Strukturformel des $\beta$ -Pinen . . . . .	91
7.12 Zeitreihe des $\beta$ -Pinen-Experiments (25./26.07.2013) . . . . .	92
7.13 Bestimmung der Reaktionskonstanten $k_{\beta\text{-Pinen}}$ . . . . .	93
7.14 Strukturformel des Limonen . . . . .	94
7.15 Zeitreihe des Limonen-Experiments (26.-28.07.2013) . . . . .	95
7.16 Bestimmung der Reaktionskonstanten $k_{\text{Limonen}}$ . . . . .	96
8.1 Skizze des Filterwechslers . . . . .	99

## Literatur

- Allan, B., Carslaw, N., Coe, H., Burgess, R., and Plane, J.: Observations of the Nitrate Radical in the Marine Boundary Layer, *J. Atmos. Chem.*, **33**, 129–154, doi:10.1023/A:1005917203307, 1999.
- Allan, B. J., McFiggans, G., Plane, J. M. C., Coe, H., and McFadyen, G. G.: The nitrate radical in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, **105**, 24191–24204, doi:10.1029/2000JD900314, 2000.
- Atkinson, D. B. and Hudgens, J. W.: Chemical kinetic studies using ultraviolet cavity ring-down spectroscopic detection: Self-reaction of ethyl and ethylperoxy radicals and the reaction  $O_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5O_2$ , *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3901–3909, doi:10.1021/jp970240+, 1997.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.*, **103**, 4605–4638, doi:10.1021/cr0206420, 2003.
- Atkinson, R., Winer, A. M., and Jr., J. N. P.: Estimation of night-time  $N_2O_5$  concentrations from ambient  $NO_2$  and  $NO_3$  radical concentrations and the role of  $N_2O_5$  in night-time chemistry, *Atmos. Environ.*, **20**, 331–339, doi:dx.doi.org/10.1016/0004-6981(86)90035-1, 1986.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of  $O_x$ ,  $HO_x$ ,  $NO_x$  and  $SO_x$  species, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1461–1738, doi:10.5194/acp-4-1461-2004, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and Subcommittee, I.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3625–4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006, 2006.
- Axson, J. L., Washenfelder, R. A., Kahan, T. F., Young, C. J., Vaida, V., and

- 
- Brown, S. S.: Absolute ozone absorption cross section in the Huggins Chappuis minimum (350 - 470 nm) at 296 K, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11581–11590, doi:10.5194/acp-11-11581-2011, 2011.
- Ayers, J. D., Apodaca, R. L., Simpson, W. R., and Baer, D. S.: Off-axis cavity ring-down spectroscopy: Application to atmospheric nitrate radical detection, *Appl. Opt.*, 44, 7239–7242, doi:10.1364/AO.44.007239, 2005.
- Barnes, I., Bastian, V., Becker, K. H., and Tong, Z.: Kinetics and products of the reactions of nitrate radical with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes, *J. Phys. Chem.*, 94, 2413–2419, doi:10.1021/j100369a041, 1990.
- Bertram, T. H. and Thornton, J. A.: Toward a general parameterization of  $\text{N}_2\text{O}_5$  reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8351–8363, doi:10.5194/acp-9-8351-2009, 2009.
- Bitter, M., Ball, S. M., Povey, I. M., and Jones, R. L.: A broadband cavity ringdown spectrometer for in-situ measurements of atmospheric trace gases, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2547–2560, doi:10.5194/acp-5-2547-2005, 2005.
- Blacet, F. E.: Photochemistry in the lower atmosphere, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1339–1342, doi:10.1021/ie50510a044, 1952.
- Bodhaine, B. A., Wood, N. B., Dutton, E. G., and Slusser, J. R.: On Rayleigh optical depth calculations, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 16, 1854–1861, doi:10.1175/1520-0426(1999)016<1854:ORODC>2.0.CO;2, 1999.
- Bollinger, M. J., Sievers, R. E., Fahey, D. W., and Fehsenfeld, F. C.: Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid, and n-propyl nitrate to nitric oxide by a gold-catalyzed reduction with carbon monoxide, *Anal. Chem.*, 55, 1980–1986, doi:10.1021/ac00262a034, 1983.
- Brown, S. S., Stark, H., Ciciora, S. J., and Ravishankara, A. R.: In-situ measurement of atmospheric  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via cavity ring-down spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3227–3230, doi:10.1029/2001GL013303, 2001.
-

- Brown, S. S., Stark, H., Ciciora, S. J., McLaughlin, R. J., and Ravishankara, A. R.: Simultaneous in situ detection of atmospheric  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via cavity ring-down spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 73, 3291–3301, doi:10.1063/1.1499214, 2002a.
- Brown, S. S., Stark, H., and Ravishankara, A. R.: Cavity ring-down spectroscopy for atmospheric trace gas detection: Application to the nitrate radical ( $\text{NO}_3$ ), *Appl. Phys. B*, 75, 173–182, doi:10.1007/s00340-002-0980-y, 2002b.
- Brown, S. S., Stark, H., and Ravishankara, A. R.: Applicability of the steady state approximation to the interpretation of atmospheric observations of  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$ , *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 108, 4539, doi:10.1029/2003JD003407, 2003.
- Brown, S. S., deGouw, J. A., Warneke, C., Ryerson, T. B., Dubé, W. P., Atlas, E., Weber, R. J., Peltier, R. E., Neuman, J. A., Roberts, J. M., Swanson, A., Flocke, F., McKeen, S. A., Brioude, J., Sommariva, R., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., and Ravishankara, A. R.: Nocturnal isoprene oxidation over the Northeast United States in summer and its impact on reactive nitrogen partitioning and secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3027–3042, doi:10.5194/acp-9-3027-2009, 2009.
- Cantrell, C. A., Davidson, J. A., McDaniel, A. H., Shetter, R. E., and Calvert, J. G.: The equilibrium constant for  $\text{N}_2\text{O}_5 \longleftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ : Absolute determination by direct measurement from 243 to 397 K, *J. Chem. Phys.*, 88, 4997–5006, doi:dx.doi.org/10.1063/1.454679, 1988.
- Cantrell, C. A., Lind, J. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Goldan, P. D., Kuster, W., Fehsenfeld, F. C., Montzka, S. A., Parrish, D. D., Williams, E. J., Buhr, M. P., Westberg, H. H., Allwine, G., and Martin, R.: Peroxy radicals in the ROSE experiment: Measurement and theory, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 97, 20 671–20 686, doi:10.1029/92JD01727, 1992.
- Chapman, S.: A theory of upper-atmospheric ozone, *Mem. R. Meteor. Soc.*, 3, 103–125, 1930.

- 
- Clough, P. N. and Thrush, B. A.: Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 915–925, doi:10.1039/TF9676300915, 1967.
- Cox, R. and Coker, G.: Kinetics of the reaction of nitrogen dioxide with ozone, *J. Atmos. Chem.*, 1, 53–63, doi:10.1007/BF00113979, 1983.
- Davidson, J. A., Cantrell, C. A., McDaniel, A. H., Shetter, R. E., Madronich, S., and Calvert, J. G.: Visible-ultraviolet absorption cross sections for NO<sub>2</sub> as a function of temperature, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 93, 7105–7112, doi:10.1029/JD093iD06p07105, 1988.
- Delany, A. C., Haagensen, P., Walters, S., Wartburg, A. F., and Crutzen, P. J.: Photochemically produced ozone in the emission from large-scale tropical vegetation fires, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 90, 2425–2429, doi:10.1029/JD090iD01p02425, 1985.
- Drummond, J., Volz, A., and Ehhalt, D.: An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *J. Atmos. Chem.*, 2, 287–306, doi:10.1007/BF00051078, 1985.
- Dubé, W. P., Brown, S. S., Osthoff, H. D., Nunley, M. R., Ciciora, S. J., Paris, M. W., McLaughlin, R. J., and Ravishankara, A. R.: Aircraft instrument for simultaneous, in-situ measurement of NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via pulsed cavity ring-down spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 77, 034101, doi:10.1063/1.2176058, 2006.
- Ehhalt, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere Plenary Lecture, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5401–5408, doi:10.1039/A905097C, 1999.
- Engeln, R., Berden, G., Peeters, R., and Meijer, G.: Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 69, 3763–3769, doi:10.1063/1.1149176, 1998.
- Fahey, D. W., Hübler, G., Parrish, D. D., Williams, E. J., Norton, R. B., Ridley, B. A., Singh, H. B., Liu, S. C., and Fehsenfeld, F. C.: Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, particulate nitrate, peroxyacetyl nitrate
-

- (PAN), O<sub>3</sub>, and total reactive odd nitrogen (NO<sub>y</sub>) at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 91, 9781–9793, doi:10.1029/JD091iD09p09781, 1986.
- Faloona, I., Tan, D., Brune, W., Hurst, J., Barket, D., Couch, T. L., Shepson, P., Apel, E., Riemer, D., Thornberry, T., Carroll, M. A., Sillman, S., Keeler, G. J., Sagady, J., Hooper, D., and Paterson, K.: Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 106, 24315–24333, doi:10.1029/2000JD900691, 2001.
- Fehsenfeld, F. C., Drummond, J. W., Roychowdhury, U. K., Galvin, P. J., Williams, E. J., Buhr, M. P., Parrish, D. D., Hübler, G., Langford, A. O., Calvert, J. G., Ridley, B. A., Grahek, F., Heikes, B. G., Kok, G. L., Shetter, J. D., Walega, J. G., Elsworth, C. M., Norton, R. B., Fahey, D. W., Murphy, P. C., Hovermale, C., Mohnen, V. A., Demerjian, K. L., Mackay, G. I., and Schiff, H. I.: Intercomparison of NO<sub>2</sub> measurement techniques, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 95, 3579–3597, doi:10.1029/JD095iD04p03579, 1990.
- Fiedler, S. E., Hese, A., and Ruth, A. A.: Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 371, 284 – 294, doi:10.1016/S0009-2614(03)00263-X, 2003.
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.: Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications, Academic Press, 1999.
- Folkers, M., Mentel, T. F., and Wahner, A.: Influence of an organic coating on the reactivity of aqueous aerosols probed by the heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1644, doi:10.1029/2003GL017168, 2003.
- Fong, C. and Brune, W. H.: A laser induced fluorescence instrument for measuring tropospheric NO<sub>2</sub>, *Rev. Sci. Instrum.*, 68, 4253–4262, doi:10.1063/1.1148384, 1997.
- Fry, J. L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A. W., Wooldridge, P. J., Brown, S. S., Fuchs, H., Dubé, W., Mensah, A., dal Maso, M., Tillmann, R., Dorn, H.-P., Brauers, T., and Cohen, R. C.: Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO<sub>3</sub> oxidation

- 
- of  $\beta$ -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1431–1449, doi:10.5194/acp-9-1431-2009, 2009.
- Fry, J. L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A. W., Brauers, T., Brown, S. S., Dorn, H.-P., Dubé, W. P., Fuchs, H., Mensah, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wooldridge, P. J., and Cohen, R. C.: SOA from limonene: Role of  $\text{NO}_3$  in its generation and degradation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3879–3894, doi:10.5194/acp-11-3879-2011, 2011.
- Fuchs, H., Dube, W. P., Ciciora, S. J., and Brown, S. S.: Determination of inlet transmission and conversion efficiencies for in-situ measurements of the nocturnal nitrogen oxides,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{NO}_2$ , via pulsed cavity ring-down spectroscopy, *Anal. Chem.*, 80, 6010–6017, doi:10.1021/ac8007253, 2008.
- Fuchs, H., Dubé, W. P., Lerner, B. M., Wagner, N. L., Williams, E. J., and Brown, S. S.: A sensitive and versatile detector for atmospheric  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_x$  based on blue diode laser cavity ring-down spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7831–7836, doi:10.1021/es902067h, 2009.
- Fuchs, H., Simpson, W. R., Apodaca, R. L., Brauers, T., Cohen, R. C., Crowley, J. N., Dorn, H.-P., Dubé, W. P., Fry, J. L., Häseler, R., Kajii, Y., Kiendler-Scharr, A., Labazan, I., Matsumoto, J., Mentel, T. F., Nakashima, Y., Rohrer, F., Rollins, A. W., Schuster, G., Tillmann, R., Wahner, A., Wooldridge, P. J., and Brown, S. S.: Comparison of  $\text{N}_2\text{O}_5$  mixing ratios during NO3Comp 2007 in SAPHIR, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2763–2777, doi:10.5194/amt-5-2763-2012, 2012.
- Geyer, A., Ackermann, R., Dubois, R., Lohrmann, B., Müller, T., and Platt, U.: Long-term observation of nitrate radicals in the continental boundary layer near Berlin, *Atmos. Environ.*, 35, 3619–3631, doi:dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00549-5, 2001a.
- Geyer, A., Alicke, B., Konrad, S., Schmitz, T., Stutz, J., and Platt, U.: Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 106, 8013–8025, doi:10.1029/2000JD900681, 2001b.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons,
-

- L. K., and Wang, X.: The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geosci. Mod. Develop.*, 5, 1471–1492, doi:10.5194/gmd-5-1471-2012, 2012.
- Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E., Barnes, I., and Becker, K.-H.: Aerosol and product yields from NO<sub>3</sub> radical-initiated oxidation of selected monoterpenes, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 553–559, doi:10.1021/es980292s, 1999.
- Heintz, F., Platt, U., Flentje, H., and Dubois, R.: Long-term observation of nitrate radicals at the Tor Station, Kap Arkona (Rügen), *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 101, 22 891–22 910, doi:10.1029/96JD01549, 1996.
- Hoyle, C. R., Boy, M., Donahue, N. M., Fry, J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huff Hartz, K., Petters, M. D., Petäjä, T., Rosenoern, T., and Sullivan, A. P.: A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 321–343, doi:10.5194/acp-11-321-2011, 2011.
- Kasyutich, V., Bale, C., Canosa-Mas, C., Pfrang, C., Vaughan, S., and Wayne, R.: Cavity-enhanced absorption: Detection of nitrogen dioxide and iodine monoxide using a violet laser diode, *Appl. Phys. B*, 76, 691–697, doi:10.1007/s00340-003-1153-3, 2003.
- Kebabian, P. L., Herndon, S. C., and Freedman, A.: Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy, *Anal. Chem.*, 77, 724–728, doi:10.1021/ac048715y, 2005.
- Lee, Y.-N., Zhou, X., Kleinman, L. I., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., Daum, P. H., Newman, L., Keigley, W. G., Holdren, M. W., Spicer, C. W., Young, V., Fu, B., Parrish, D. D., Holloway, J., Williams, J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., and Fehsenfeld, F. C.: Atmospheric chemistry and distribution of formaldehyde and several multioxygenated carbonyl compounds during the 1995 Nashville/Middle Tennessee Ozone Study, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 103, 22 449–22 462, doi:10.1029/98JD01251, 1998.
- Li, X., Brauers, T., Hofzumahaus, A., Lu, K., Li, Y. P., Shao, M., Wagner, T.,

- 
- and Wahner, A.: MAX-DOAS measurements of NO<sub>2</sub>, HCHO and CHOCHO at a rural site in Southern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2133–2151, doi:10.5194/acp-13-2133-2013, 2013.
- Martinez, M., Perner, D., Hackenthal, E.-M., Külzer, S., and Schütz, L.: NO<sub>3</sub> at Helgoland during the NORDEX campaign in October 1996, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 105, 22685–22695, doi:10.1029/2000JD900255, 2000.
- Matsumi, Y., Murakami, S.-i., Kono, M., Takahashi, K., Koike, M., and Kondo, Y.: High-sensitivity instrument for measuring atmospheric NO<sub>2</sub>, *Anal. Chem.*, 73, 5485–5493, doi:10.1021/ac010552f, 2001.
- Matsumoto, J., Kosugi, N., Imai, H., and Kajii, Y.: Development of a measurement system for nitrate radical and dinitrogen pentoxide using a thermal conversion/laser-induced fluorescence technique, *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 064101, doi:10.1063/1.1927098, 2005.
- Mazurenka, M. I., Fawcett, B. L., Elks, J. M., Shallcross, D. E., and Orr-Ewing, A. J.: 410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, 367, 1–9, doi:10.1016/S0009-2614(02)01652-4, 2003.
- Mihelcic, D., Müsgen, P., and Ehhalt, D.: An improved method of measuring tropospheric NO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> by matrix isolation and electron spin resonance, *J. Atmos. Chem.*, 3, 341–361, doi:10.1007/BF00122523, 1985.
- Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H., and Volz-Thomas, A.: Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland, *J. Atmos. Chem.*, 16, 313–335, doi:10.1007/BF01032628, 1993.
- Mérienne, M., Jenouvrier, A., and Coquart, B.: The NO<sub>2</sub> absorption spectrum. I: Absorption cross-sections at ambient temperature in the 300–500 nm region, *J. Atmos. Chem.*, 20, 281–297, doi:10.1007/BF00694498, 1995.
- Noxon, J. F., Norton, R. B., and Marovich, E.: NO<sub>3</sub> in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 125–128, doi:10.1029/GL007i002p00125, 1980.
-

- O'Keefe, A. and Deacon, D. A. G.: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 59, 2544–2551, doi:10.1063/1.1139895, 1988.
- Osthoff, H. D., Brown, S. S., Ryerson, T. B., Fortin, T. J., Lerner, B. M., Williams, E. J., Pettersson, A., Baynard, T., Dubé, W. P., Ciciora, S. J., and Ravishankara, A. R.: Measurement of atmospheric NO<sub>2</sub> by pulsed cavity ring-down spectroscopy, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 111, D12 305, doi:10.1029/2005JD006942, 2006.
- Osthoff, H. D., Pilling, M. J., Ravishankara, A. R., and Brown, S. S.: Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> absorption cross-section above 298 K and determination of the equilibrium constant for NO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>  $\longleftrightarrow$  N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at atmospherically relevant conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 5785–5793, doi:10.1039/B709193A, 2007.
- Paul, J. B. and Saykally, R. J.: Peer reviewed: Cavity ring-down laser absorption spectroscopy, *Anal. Chem.*, 69, 287A–292A, doi:10.1021/ac971622e, 1997.
- Phillips, L.: Thermal decomposition of organic nitrates, *Nature*, 165, 564–564, doi:10.1038/165564a0, 1950.
- Piccot, S. D., Watson, J. J., and Jones, J. W.: A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 97, 9897–9912, doi:10.1029/92JD00682, 1992.
- Pipino, A. C., Hudgens, J. W., and Huie, R. E.: Evanescent wave cavity ring-down spectroscopy for probing surface processes, *Chem. Phys. Lett.*, 280, 104–112, doi:10.1016/S0009-2614(97)01080-4, 1997.
- Plane, J. M. C. and Smith, N.: "Atmospheric monitoring by differential optical absorption spectroscopy" in *Spectroscopy in environmental science* (Clark, R. J. H. and Hester, R. E.; Eds.), Wiley, 1995.
- Platt, U. and Hausmann, M.: Spectroscopic measurement of the free radicals NO<sub>3</sub>, BRO, IO, and OH in the troposphere, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 557–578, doi:10.1163/156856794X00450, 1994.

- 
- Platt, U. and Heintz, F.: Nitrate radicals in tropospheric chemistry, *Israel J. Chem.*, **34**, 289–300, doi:10.1002/ijch.199400033, 1994.
- Platt, U. and Janssen, C.: Observation and role of the free radicals NO<sub>3</sub>, ClO, BrO and IO in the troposphere, *Faraday Discuss.*, **100**, 175–198, doi:10.1039/FD9950000175, 1995.
- Platt, U. and Stutz, J.: *Differential optical absorption spectroscopy: Principles and applications*, Springer, 2008.
- Platt, U., Perner, D., Winer, A. M., Harris, G. W., and Pitts, J. N.: Detection of NO<sub>3</sub> in the polluted troposphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 89–92, doi:10.1029/GL007i001p00089, 1980.
- Platt, U., LeBras, G., Poulet, G., Burrows, J. P., and Moortgat, G.: Peroxy radicals from night-time reaction of NO<sub>3</sub> with organic compounds, *Nature*, **348**, 147–149, doi:10.1038/348147a0, 1990.
- Platt, U., Alicke, B., Dubois, R., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Martinez, M., Mihelcic, D., Klüpfel, T., Lohrmann, B., Pätz, W., Perner, D., Rohrer, F., Schäfer, J., and Stutz, J.: Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ, *J. Atmos. Chem.*, **42**, 359–394, doi:10.1023/A:1015707531660, 2002.
- Ridley, B. A., Carroll, M. A., Gregory, G. L., and Sachse, G. W.: NO and NO<sub>2</sub> in the troposphere: Technique and measurements in regions of a folded tropopause, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, **93**, 15 813–15 830, doi:10.1029/JD093iD12p15813, 1988.
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Brüning, D., Johnen, F.-J., Wahner, A., and Kleffmann, J.: Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2189–2201, doi:10.5194/acp-5-2189-2005, 2005.
- Ryerson, T. B., Williams, E. J., and Fehsenfeld, F. C.: An efficient photolysis system for fast-response NO<sub>2</sub> measurements, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, **105**, 26 447–26 461, doi:10.1029/2000JD900389, 2000.
-

- Scherer, J. J., Paul, J. B., O'Keefe, A., and Saykally, R. J.: Cavity ring-down laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams, *Chem. Rev.*, **97**, 25–52, doi:10.1021/cr930048d, 1997.
- Schneider, W., Moortgat, G. K., Tyndall, G. S., and Burrows, J. P.: Absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the UV and visible region (200–700 nm) at 298 K, *J. Photochem. Photobiol. A*, **40**, 195–217, doi:10.1016/1010-6030(87)85001-3, 1987.
- Schönwiese, C.-D.: *Klimatologie*, UTB GmbH, Stuttgart, 2008.
- Seaman, V. Y., Charles, M. J., and Cahill, T. M.: A sensitive method for the quantification of acrolein and other volatile carbonyls in ambient air, *Anal. Chem.*, **78**, 2405–2412, doi:10.1021/ac051947s, 2006.
- Seinfeld, J. and Pandis, S.: *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, A Wiley-Interscience publication, Wiley, 2006.
- Simpson, W. R.: Continuous wave cavity ring-down spectroscopy applied to in-situ detection of dinitrogen pentoxide (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 3442–3452, doi:10.1063/1.1578705, 2003.
- Smith, N., Plane, J. M., Nien, C.-F., and Solomon, P. A.: Nighttime radical chemistry in the San Joaquin Valley, *Atmos. Environ.*, **29**, 2887–2897, doi:dx.doi.org/10.1016/1352-2310(95)00032-T, 1995.
- Song, F., Shin, J. Y., Jusino-Atresino, R., and Gao, Y.: Relationships among the spring-time ground-level NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub> in the vicinity of highways in the US East Coast, *Atmos. Pollution Res.*, **2**, 374–383, 2011.
- Spittler, M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K., Benter, T., and Wirtz, K.: Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and  $\alpha$ -pinene: Product and SOA formation, *Atmos. Environ.*, **40**, Supplement 1, 116–127, doi:dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.093, 2006.
- Stutz, J. and Platt, U.: Improving long-path differential optical absorption spectroscopy

- 
- with a quartz-fiber mode mixer, *Appl. Opt.*, **36**, 1105–1115, doi:10.1364/AO.36.001105, 1997.
- Su, F., Calvert, J. G., and Shaw, J. H.: A FT IR spectroscopic study of the ozone-ethene reaction mechanism in oxygen-rich mixtures, *J. Phys. Chem.*, **84**, 239–246, doi:10.1021/j100440a003, 1980.
- Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., and Cohen, R. C.: Atmospheric NO<sub>2</sub>: In-situ laser-induced fluorescence detection at parts per trillion mixing ratios, *Anal. Chem.*, **72**, 528–539, doi:10.1021/ac9908905, 2000.
- Torres, A. L. and Buchan, H.: Tropospheric nitric oxide measurements over the Amazon Basin, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, **93**, 1396–1406, doi:10.1029/JD093iD02p01396, 1988.
- Vandaele, A., Hermans, C., Simon, P., Van Roozendaal, M., Guilmot, J., Carleer, M., and Colin, R.: Fourier transform measurement of NO<sub>2</sub> absorption cross-section in the visible range at room temperature, *J. Atmos. Chem.*, **25**, 289–305, doi:10.1007/BF00053797, 1996.
- Vandaele, A., Hermans, C., Simon, P., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Mrienne, M., Jenouvrier, A., and Coquart, B.: Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-section from 42000 cm<sup>-1</sup> to 10000 cm<sup>-1</sup> (238-1000 nm) at 220 K and 294 K, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**, 171–184, doi:10.1016/S0022-4073(97)00168-4, 1998.
- Vandaele, A. C., Hermans, C., Fally, S., Carleer, M., Colin, R., Mérienne, M.-F., Jenouvrier, A., and Coquart, B.: High-resolution Fourier transform measurement of the NO<sub>2</sub> visible and near-infrared absorption cross sections: Temperature and pressure effects, *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, **107**, 4348, doi:10.1029/2001JD000971, 2002.
- Voigt, S., Burrows, J., Richter, A., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., and Orphal, J.: Atmospheric remote-sensing reference data from Gome - 2. Temperature-dependent absorption cross sections of O<sub>3</sub> in the 231 - 794 nm range, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **61**, 509–517, doi:10.1016/S0022-4073(98)00037-5, 1999.
- Voigt, S., Orphal, J., and Burrows, J.: The temperature and pressure dependence
-

- of the absorption cross-sections of  $\text{NO}_2$  in the 250–800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol., A*, 149, 1–7, doi:10.1016/S1010-6030(01)00650-5, 2002.
- Volkamer, R., Spietz, P., Burrows, J., and Platt, U.: High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges, *J. Photochem. Photobiol., A*, 172, 35–46, doi:10.1016/j.jphotochem.2004.11.011, 2005.
- Volkamer, R., San Martini, F., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., and Molina, M. J.: A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, n/a–n/a, doi:10.1029/2007GL030752, 2007.
- Wahner, A., Mentel, T. F., and Sohn, M.: Gas-phase reaction of  $\text{N}_2\text{O}_5$  with water vapor: Importance of heterogeneous hydrolysis of  $\text{N}_2\text{O}_5$  and surface desorption of  $\text{HNO}_3$  in a large Teflon chamber, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2169–2172, doi:10.1029/98GL51596, 1998.
- Washenfelder, R. A., Wagner, N. L., Dube, W. P., and Brown, S. S.: Measurement of atmospheric ozone by cavity ring-down spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 2938–2944, doi:10.1021/es103340u, 2011.
- Wood, E. C., Wooldridge, P. J., Freese, J. H., Albrecht, T., and Cohen, R. C.: Prototype for in-situ detection of atmospheric  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via laser-induced fluorescence, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5732–5738, doi:10.1021/es034507w, 2003.
- Yokelson, R. J., Burkholder, J. B., Fox, R. W., Talukdar, R. K., and Ravishankara, A. R.: Temperature dependence of the  $\text{NO}_3$  absorption spectrum, *J. Phys. Chem.*, 98, 13 144–13 150, doi:10.1021/j100101a009, 1994.
- Zhu, L. and Johnston, G.: Kinetics and products of the reaction of the vinoxy radical with  $\text{O}_2$ , *J. Phys. Chem.*, 99, 15 114–15 119, doi:10.1021/j100041a030, 1995.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all den Menschen zu bedanken, ohne deren Hilfe die Fertigstellung dieser Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Besonderer Dank geht hierbei zunächst an meinen Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Stahl, der mich seit meiner Diplomarbeit (und eigentlich auch schon vorher) begleitet und betreut. Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. Andreas Wahner für die Übernahme des Konferates und für die Möglichkeit die Arbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung: IEK-8, Troposphäre des Forschungszentrum Jülich durchzuführen.

Ich danke Dr. Hendrik Fuchs und dem gesamten LIF-Team für die stete Hilfe und dem ganzen SAPHIR-Team für die Unterstützung bei meiner Kampagne (auch am Wochenende und/oder mitten in der Nacht).

Vielen Dank an Dr. Marc von Hobe für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die hilfreichen Diskussionen über Reaktionskinetik, für den Tee und die Kekse und die zahlreichen lieben Worte, die alles etwas leichter gemacht haben. Danke, dass du immer an mich geglaubt hast.

Weiterhin danke ich den besten Bürokollegen die man haben kann: Dr. Patrick Schlag, Ismail Acir und Tammarat Piansawan. Ihr drei... Vielen Dank für die kleinen Hilfen bei IDL, bei IGOR, beim modellieren und sonst bei allem. Danke, dass ihr mich immer wieder aufgebaut habt, wenn ich mal verzweifelt war. Danke für die lässigen Gespräche in der Mittagspause - für's Lachen und manchmal auch für's Tränen wegwischen. Ohne euch wäre es verdammt schwer geworden.

Und zu guter letzt... Mutti und Vati!?! Danke, dass ihr immer für mich da wart. Dass ihr immer wie selbstverständlich an mich geglaubt habt. Dass ihr manchmal meine schlechte Laune ertragen musstet und mich trotzdem jeder Zeit unterstützt habt. Danke, dass ihr euch immer meine Probleme angehört habt und dass ihr versucht habt mir bei der Lösung zu helfen. Ich hab euch ganz furchtbar lieb.



Band / Volume 290

**Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des Prozesses und der hergestellten Schichten**

S. Rezanka (2015), XII, 204 pp  
ISBN: 978-3-95806-095-1

Band / Volume 291

**Characterization & Modification of Copper and Iron Oxide Nanoparticles for Application as Absorber Material in Silicon based Thin Film Solar Cells**

M. R. Nuys (2015), XII, 123 pp  
ISBN: 978-3-95806-096-8

Band / Volume 292

**Interpretation of L-band brightness temperatures of differently tilled bare soil plots**

M. Dimitrov (2015), XIV, 116 pp  
ISBN: 978-3-95806-098-2

Band / Volume 293

**Atrazine in the environment 20 years after its ban: long-term monitoring of a shallow aquifer (in western Germany) and soil residue analysis**

D. S. Vonberg (2015), 149 pp  
ISBN: 978-3-95806-099-9

Band / Volume 294

**Yttria-Stabilized Zirconia / Gadolinium Zirconate Double-Layer Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating Systems (TBCs)**

E. Bakan (2015), vi, 132 pp  
ISBN: 978-3-95806-100-2

Band / Volume 295

**Hydration and dehydration at the tropical tropopause**

C. Schiller (2015), 72 pp  
ISBN: 978-3-95806-101-9

Band / Volume 296

**Influence of Impurities on the Fuel Retention in Fusion Reactors**

M. Reinhart (2015), 140 pp  
ISBN: 978-3-95806-105-7

Band / Volume 297

**The role of abiotic processes in the formation and degradation of gaseous nitrogen compounds in the soil**

J. Heil (2015), XIV, 106 pp  
ISBN: 978-3-95806-106-4

Band / Volume 298

**12th Carolus Magnus Summer School on  
Plasma and Fusion Energy Physics**

edited by Kristel Crombé (2015), 468 pp  
ISBN: 978-3-95806-107-1

Band / Volume 299

**Optical near-field investigations of photonic structures  
for application in silicon-based thin-film solar cells**

A. M. Ermes (2015), vi, 157 pp  
ISBN: 978-3-95806-108-8

Band / Volume 300

**Strom- und Gasmaktdesign zur Versorgung  
des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff**

M. Robinius (2015), VI, 255 pp  
ISBN: 978-3-95806-110-1

Band / Volume 301

**Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten  
und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten  
 $\gamma/\gamma'$ -Superlegierungen**

P. J. Terberger (2015), IX, 149 pp  
ISBN: 978-3-95806-113-2

Band / Volume 302

**Verbundvorhaben ELFA Effiziente Luftfahrzeuge**

Brennstoffzellensysteme zur Energieerzeugung BREZEN –  
Teilprojekt: Kerosinaufbereitung

R. Peters, J. Meißner, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten  
(2016), viii, 84 pp  
ISBN: 978-3-95806-114-9

Band / Volume 303

**Cavity-Ringdown-Spektroskopie zur Untersuchung der Rolle  
höherer Stickoxide für den nächtlichen Schadstoffabbau in der  
unteren Atmosphäre**

S. Schrade (2016), II, 118 pp  
ISBN: 978-3-95806-116-3

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 303  
ISBN 978-3-95806-116-3**

