

Aufbau und Charakterisierung eines photolytischen Konverters zur Messung von NO_2

Abschlussarbeit zur Erlangung des Akademischen Grades
„Master of Science“ (M.Sc.)

im Studiengang Physik,
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Ivan Tadić

geboren am 21.07.1992
in Tuzla (Bosnien und Herzegowina)

Erstgutachter:	Prof. Dr. Patrick Windpassinger <i>JGU Mainz</i>
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Peter Hoor <i>JGU Mainz</i>
Betreuer:	Dr. Horst Fischer <i>MPIC Mainz</i>

Mainz, den 27. September 2017

„I don't care that they stole my idea... I care that they don't have any of their own.“

(Nikola Tesla)

*Für meine Eltern
Mein Dank gilt Herrn Dr. Horst Fischer*

Zusammenfassung

Die experimentelle Atmosphärenforschung hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte als ein interdisziplinäres Gebiet der Physik, Chemie und Meteorologie in der modernen Forschung etabliert. Neben meteorologischen Modellen und Vorhersagen und einer breiten Auswahl an chemisch-analytischen Verfahren, liefert die Physik die notwendigen Grundlagen zur Entwicklung von optischen und spektroskopischen Instrumenten, die während Bodenmessungen, flugzeuggetragenen Messungen und Schiffmessungen zum Einsatz kommen, um die Zusammensetzung der Atmosphäre und die sich dort abspielenden physikalisch-chemischen Prozesse zu studieren. Solche *in-situ*¹ Messungen von Spurgasen in der Atmosphäre erfordern neben hoher Sensitivität, vor allem Robustheit und Stabilität.

In dieser Arbeit werden die Grundlagen der Photolyse-Chemilumineszenz-Methode (P-CL-Methode) zur Quantifizierung von atmosphärischen NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) beschrieben. Hierzu wird zunächst ein Einstieg in physikalische und chemische Grundlagen der P-CL-Methode geliefert. Die Entwicklung und Charakterisierung eines photolytischen Konverters zur Messung von NO_2 , dessen Eigenschaften insbesondere im Hinblick auf kommende, flugzeuggetragene Spurengasmessungen untersucht und optimiert wurden, wird anhand von Labormessungen beschrieben. Als Einstieg in die Thematik und Problematik atmosphärischer NO_x -Messungen werden NO - und NO_2 -Daten von drei Messflügen der flugzeuggetragenen Kampagne HOOVER I aus dem Jahr 2006 ausgewertet. Indem man die Daten der NO_2 -Messungen unter anderem mit Abschätzungen photostationärer Zustände vergleicht, wird eine Sensitivitätsanalyse für kommende Kampagnen erstellt.

Als Anwendung der Laborvorbereitungen werden Messungen während der Schiffkampagne AQABA (**A**ir **Q**uality and Climate in the **A**rabian **B**asin) im Sommer 2017 vorgestellt. Hierbei liefert AQABA die einmalige Möglichkeit in einem bisher, atmosphärisch in diesem Maße noch vollkommen unerschlossenem Gebiet Daten zu sammeln. Die Variation der Daten reicht dabei von sehr sauberen, marinen Grenzschichten mit niedrigem, erwartetem NO_x -Vorkommen wie dem Indischen Ozean, über Luftmassen aus sehr belasteten, hoch frequentierten internationalen Schiffsrouten bis hin zu Einflüssen der Petrochemie im Arabischen Golf.

¹vor Ort

Abstract

Within the last few decades experimental atmospheric studies have established their position in modern science as a interdisciplinary discipline in the studies of meteorology, chemistry and physics. Beside meteorological predictions and models and mighty analytic chemistry procedures, especially the fundamentals of physics in the area of optics and spectroscopy provide the opportunity to develop instruments for atmospheric trace gas monitoring during ground-based, airborne or measurements on a ship platform. To deploy the developed instruments on field measurements and to study ongoing chemical and physical processes in the atmosphere, beside sensitivity especially aspects of stability and robustness play a crucial role.

This thesis issues the experimental principles of the photolysis-chemiluminescence method for simultaneous atmospheric quantification of NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). A detailed description of the physical and chemical interactions of NO_x in the atmosphere will be given. Labor measurements will help to deduce properties for developing a photolytic converter for atmospheric NO_2 monitoring, with emphasis lying on the suitability for futural airborne trace gas measurements. As an initiation into the complexity of atmospheric NO_2 measurements, three experimental flights during HOOVER I in 2006 will be examined and NO_2 will be processed. Amongst others, the NO_2 data will be compared to photostationary state assumptions deducing a sensitivity analysis for the implementation of futural measurement campaigns.

Finally, measurements during the AQABA (**A**ir **Q**uality and **C**limate in the **A**rabian **B**asin) campaign in summer 2017 serve as a direct application of the preparations in the laboratory to determine necessary issues of the instrument for reliable, futural (airborne) data monitoring. AQABA will provide the unique opportunity to study atmospheric processes and photochemistry by sampling data in a scientifically rarely probed region. The variation of the data ranges from pristine background circumstances with low NO_x environments in the Indian Ocean to highly polluted areas, high-frequency international ship routes or influences of the petrochemistry in the Arabian Gulf.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Stickstoffoxide in der Atmosphäre	1
1.2 Ziel und Gliederung dieser Arbeit	2
2 NO₂-Photolyse-Chemilumineszenz-Methode	5
2.1 Der atmosphärische NO _x -Zyklus	5
2.2 Photolytische NO ₂ -Konversion	8
2.3 Photolyse-Chemilumineszenz-Methode	11
2.4 Funktionsweise und Messzyklus	14
3 Charakterisierung des photolytischen Konverters	15
3.1 Emissionsprofil des photolytischen Konverters	15
3.2 Experimentelle Fehlersignale	17
3.2.1 UV/VIS-induzierter Fehler	17
3.2.2 Thermisch-induzierter Fehler	18
3.3 HOOVER I: Sensitivitätsanalyse	21
3.3.1 NO ₂ während HOOVER I	21
3.3.2 Abschätzung des photostationären NO ₂ nach Leighton	26
3.3.3 Signal der thermischen Dekomposition von PNA und MPN	28
3.3.4 Vergleich zwischen Vorhersage und Messung	32
3.4 Charakterisierung des Untergrunds anhand der Labordaten	35
3.4.1 Variation des NO-Untergrunds	37
3.4.2 Variation des NO ₂ -Untergrunds	38
3.4.3 HNO ₃ -Interferenztests	41
3.5 Bestimmung der NO ₂ -Konversionseffizienz bei $p = 95$ hPa	44
3.5.1 Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz	47
3.6 NO-Kalibrationsverfahren	49
4 Schiffmessungen während AQABA	53
4.1 AQABA	53
4.2 NO ₂ -Datenprozessierung	55
4.3 Entwicklung des NO- und NO _c -Untergrunds während AQABA	58
5 Zusammenfassung und Diskussion	63
5.1 Ausblick und Maßnahmen zur Flugzeuganwendung	65
Anhang	69
1 Umrechnung: Mischungsverhältnis - Teilchenkonzentration	69

Inhaltsverzeichnis

2	NO _y -Wirkungsquerschnitte und -Quanteneffizienzen: Verweise	69
3	Relatives Konversionsniveau durch thermischen Zerfall	70
4	Photolytische NO ₂ -Konverter und Konversionseffizienz	71
4.1	Datenblatt des verwendeten Zwei-Kanal-Konverters	71
4.2	Datenblatt des separaten photolytischen Konverters	72
4.3	Abbildungen zur Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz	73
Literaturverzeichnis		75

Abbildungsverzeichnis

2.1	NO ₂ - und NO _y -Wirkungsquerschnitte	8
2.2	Errechnete Konversionseffizienzen für verschiedene Werte für j und k_{Ox} .	10
2.3	Ausgebaute Konvertereinheit des Zwei-Kanal-NO ₂ -Konverters	11
2.4	Photolyse-Chemilumineszenz-Methode	13
3.1	Abstrahlcharakteristik der untersuchten photolytischen Konverter	16
3.2	Emissionsprofil des verwendeten photolytischen Konverters im Spektrum der NO _y -Wirkungsquerschnitte	17
3.3	Temperaturabhängige Lebensdauer ausgewählter RNO ₂ -Spezies bei $p = 1$ bar und $p = 0,1$ bar	19
3.4	Graphische Darstellung des relativen Konversionsniveaus durch thermi- schen Zerfall	20
3.5	Geographische HOOVER I-Flugorientierungen	21
3.6	Fit der Konversionseffizienz für eine Konvertereinheit	23
3.7	NO, NO _c , NO ₂ , Flughöhe und Mode während H01	24
3.8	NO, NO _c , NO ₂ , Flughöhe und Mode während H02	25
3.9	NO, NO _c , NO ₂ , Flughöhe und Mode während H03	25
3.10	Zeitreihe des gemessenen NO ₂ und mittels Leighton-Gleichung abgeschätz- ten NO ₂ während H01	26
3.11	Zeitreihe des gemessenen NO ₂ und mittels Leighton-Gleichung abgeschätz- ten NO ₂ während H02	27
3.12	Zeitreihe des gemessenen NO ₂ und mittels Leighton-Gleichung abgeschätz- ten NO ₂ während H03	27
3.13	Gemessenes und mittels Leighton-Gleichung abgeschätztes NO ₂ , die Flug- höhe, das abgeschätzte PNA und MPN und die Summe des thermisch zu NO ₂ zerfallenen PNA und MPN während H01	30
3.14	Gemessenes und mittels Leighton-Gleichung abgeschätztes NO ₂ , die Flug- höhe, das abgeschätzte PNA und MPN und die Summe des thermisch zu NO ₂ zerfallenen PNA und MPN während H02	31
3.15	Gemessenes und mittels Leighton-Gleichung abgeschätztes NO ₂ , die Flug- höhe, das abgeschätzte PNA und MPN und die Summe des thermisch zu NO ₂ zerfallenen PNA und MPN während H03	31
3.16	Höhenprofile der untersuchten Spezies während H01, H02 und H03	32
3.17	NO- und NO _c -Signal während Kalibrationen während H01	34
3.18	Signal des NO _c -Kanals während einer mehrtägigen Nullluftmessung mit hohem Messuntergrund	35
3.19	Signal des NO- und NO _c -Kanals während einer weiteren Nullluftmessung mit niedrigem Messuntergrund	36
3.20	Variation des NO-Untergrunds bei ausgeschalteter Konverterstrahlung . .	37
3.21	Nullluftmessung vom 05.04.2017 mit eingefügter Ambientmessung	39

3.22	NO ₂ -Interferenz des NO _c -Untergrunds	40
3.23	Überblick: NO- und NO ₂ -Interferenzen des NO _c -Untergrunds	41
3.24	HNO ₃ -Interferenztest	42
3.25	NO _c -Nullluftmessung nach HNO ₃ -Beaufschlagung	43
3.26	Schematisches Flussdiagramm des verwendeten GPT-Moduls	44
3.27	Erwarteter Signalverlauf während einer Gasphasentitration	45
3.28	Signalverlauf des NO- und NO _c -Kanals während einer Gasphasentitration	46
3.29	GPT-Untergrundvermessung	47
3.30	Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz	48
3.31	Signal des NO- und NO _c -Kanals in zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationen	50
4.1	Überblick AQABA: Schiffsroute von Kuwait Stadt nach Toulon	54
4.2	NO-, NO _c - und NO ₂ -Datensatz während AQABA	55
4.3	Vergleich von sukzessiven Nullluftmessungen während AQABA	56
4.4	Anpassung der Empfindlichkeiten durch NO-Kalibrationen	57
4.5	Zeitliche Entwicklung des Untergrunds des NO- und NO _c -Kanals während des ersten AQABA-Legs	59
4.6	Zeitliche Entwicklung des Untergrunds des NO- und NO _c -Kanals während des zweiten AQABA-Legs	59
1	Datenblatt des verwendeten photolytischen Konverters	71
2	Datenblatt des separaten photolytischen Konverters	72
3	Bestimmung der Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz bei $F = 1,5$ slm	73
4	Bestimmung der Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz bei $F = 1$ slm	73

Tabellenverzeichnis

3.1	Charakteristika der untersuchten NO_2 -Konverter	16
3.2	Relative UV/VIS-Interferenzniveaus der betrachteten NO_y -Spezies	18
3.3	Relatives Niveau thermisch zu NO_2 zerfallener RNO_2 -Spezies	20
3.4	Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz (aus Graphik des Datenblatts)	22
3.5	Ermittlung von K_e bei 95 hPa	46
3.6	Fitergebnisse: Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz	49
3.7	Automatisierter Messzyklus für AQABA	50
4.1	Berechnung der Korrekturfaktoren β_{NO} des NO-Kanals	58
4.2	Berechnung der Korrekturfaktoren β_{NO_c} des NO_c -Kanals	58
1	NO_y -Wirkungsquerschnitte und -Quanteneffizienzen: Verweise	69
2	Relatives Niveau thermisch zu NO_2 zerfallener RNO_2 -Spezies	70

1 KAPITEL

Einleitung

„And yet it moves.“

(Galileo Galilei)

Das *Anthropozän*, ein im Jahre 2002 von *Paul J. Crutzen* in einer seiner zahlreichen Veröffentlichungen geprägter Begriff, beschreibt ein Zeitalter wachsender, menschlicher Einflüsse auf Klima und Umwelt [Cru02]. *Crutzen* beschreibt, dass sich wachsende, menschliche Einflüsse auf Klima und Umwelt im Zuge der Urbanisierung und Industrialisierung insbesondere durch einen stetigen Anstieg anthropogener Spurengasemissionen auszeichnen [Cru02]. In Städten und Ballungszentren, sowie in Regionen hoher Industriedichte, kann die dadurch hervorgerufene Schadstoffbelastung die Luftqualität grundlegend beeinträchtigen. In den letzten Jahrzehnten hat sich daher nicht nur ein wissenschaftliches, sondern vor allem ein ökonomisches, politisches und gesellschaftliches Bewusstsein für klimatische Veränderungen und Nachhaltigkeit im Umgang mit Klima und Umwelt gebildet. Einen zentralen Beitrag zum Verständnis globaler, klimatischer Prozesse liefert die Atmosphärenforschung. Sie beschäftigt sich neben der Untersuchung physikalischer Mechanismen der Atmosphäre mit der Quantifizierung ihrer chemischen Zusammensetzung.

1.1 Stickstoffoxide in der Atmosphäre

Die chemische Zusammensetzung, die Absorption solarer und terrestrischer Strahlung oder das globale Wettergeschehen begründen nur einen Bruchteil des komplexen Systems des *Erdatmosphäre*. Heute wissen wir, dass sich das Volumen der Erdatmosphäre zu mehr als 99 % aus ihren Hauptbestandteilen Stickstoff N_2 (~ 78 %), Sauerstoff O_2 (~ 21 %), Argon Ar (~ 1 %) und Wasserdampf $H_2O(g)$ (bis zu 3 %) zusammensetzt [SP06, S.1]. Obwohl der Anteil der Spurengase an der Erdatmosphäre verschwindend gering ist, haben sie einen bedeutenden Einfluss auf ihr chemisches Gleichgewicht [Ree+16] und ihre Selbstreinigungsprozesse [Lel+04]. So sind es jene Spurengase, die für die Absorption solarer und terrestrischer Strahlung verantwortlich sind [SP06, S. 29] und damit maßgeblichen Anteil am Wärme- und Energiehaushalt der Erde besitzen. In dieser Arbeit wollen wir uns den Stickstoffoxiden¹ widmen, die neben den atmosphärisch am stärksten vertretenen, organischen Kohlenstoffoxiden (CO und CO_2) und Methan (CH_4) [Wil04] ebenfalls eine zentrale Rolle in der Atmosphäre besitzen.

¹oft als *Stickoxide* abgekürzt

NO_x ($\equiv \text{NO} + \text{NO}_2$), die die Summe aus Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 vertreten, sind für zahlreiche in der Tropo- und Stratosphäre ablaufenden Prozessen verantwortlich. So zeichnen sich NO_x in erster Linie durch ihren Einfluss auf die troposphärische Bildung des umweltschädlichen Treibhausgases Ozon (O_3) aus [Hol+12], weswegen sie hauptverantwortlich für die Bildung des photochemischen Smogs in Großstädten sind [SP06, S. 50]. Weiterhin sind NO_x verantwortlich für die atmosphärische Bildung der Salpetersäure (HNO_3) [SP06, S. 71] und stellen damit einen indirekten Bestandteil Sauren Regens und ein gesundheitliches Risiko für Mensch und Umwelt dar. Darüber hinaus beeinflussen sie die atmosphärischen Vorkommen weiterer Spurengase wie CO , CH_4 und auch Hydroxyl-Radikalen [Ree+16]. Nicht zuletzt tragen Stickoxide einen wesentlichen Beitrag zur atmosphärischen Photochemie bei [Nak+03].

Hauptemissionen atmosphärischer Stickoxide sind das Verbrennen fossiler Brennstoffe und Biomassen sowie Flugzeugemissionen und Blitzschläge in der freien Troposphäre [Nak+03]. Untersuchungen des Umweltbundesamts an verschiedenen Standorten in Deutschland über die letzten Jahrzehnte haben gezeigt, dass die Konzentrationen stickoxid- und stickstoffhaltiger Verbindungen im Regen im Gegensatz zu anderen Verbindungen nur schwach rückgängig sind und daher Bodenemissionen von NO_x im Zuge nasser Depositionen eine relevante Emissionsquelle von NO_x darstellen.² Städtische Gebiete weisen einen signifikant höheren Stickoxidgehalt als ländliche oder abgelegene Gebiete auf [Ree+16]. So können gemessene NO_x -Konzentrationen von über 100 ppb_v³ an vielbefahrenen Straßen bis hin zu wenigen ppt_v in abgelegenen Erdregionen, höheren atmosphärischen Lagen und der Antarktis variieren [Ree+16]. Ferner bezeichnen NO_y die Gruppe aller oxidierten Stickoxide und schließen damit neben NO_x unter anderem das Nitrat-Radikal (NO_3^-), Salpetrige Säure (HNO_2), Salpetersäure und Peroxy- und Acetylnitrate ein [SP06, S.71]. In verschmutzten, städtischen Gebieten tragen NO_x den wesentlichen Anteil zum atmosphärischen NO_y -Gehalt bei, während in höheren, troposphärischen Lagen und der arktischen Grenzschicht NO_z ($\equiv \text{NO}_y - \text{NO}_x$) jedoch einen nicht vernachlässigbaren Anteil des NO_y -Haushalts repräsentieren [SP06, S. 71].

1.2 Ziel und Gliederung dieser Arbeit

In-situ Messungen von Stickoxiden haben in den letzten Jahrzehnten an großer Bedeutung gewonnen (vgl. [RWF00][Nak+03][PLR10][Vil+12][Tuz+13][Ree+16]). Präzise NO_x -Messungen verbessern nicht nur das gegenwärtige Verständnis physikalisch-chemischer Prozesse der Atmosphäre, vielmehr können sie direkte Aufschlüsse über Quellen und Senken atmosphärischer NO_x -Reservoirs liefern und dazu beitragen, physikalisch-chemische Prozesse der Atmosphäre zu studieren.

Zu dem Gebiet gegenwärtiger Messverfahren von NO_x zählen unter anderem die Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF), die Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS) und auch die Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Quantenkaskadenlaser (QLAS)

²<http://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/nasse-deposition-saurer-saeurebildender#textpart-4>, aufgerufen am 11.07.2017 um 15:05.

³Einheit für Mischungsverhältnis pro Volumen: *parts per billion by volume* (1 ppb_v = $1 \cdot 10^{-9}$). Analog *parts per million by volume* (1 ppm_v = $1 \cdot 10^{-6}$) und *parts per trillion by volume* (1 ppt_v = $1 \cdot 10^{-12}$).

[Ree+16]. In dieser Arbeit werden wir die weitverbreiteteste Technik zur Messung von NO_2 , die Photolyse-Chemilumineszenz-Methode (P-CL-Methode) untersuchen. Sie kombiniert die photolytische Konversion von NO_2 zu NO mit nachfolgender chemilumineszenter Detektion von NO und liefert damit, im Gegensatz zu den konkurrierenden Methoden, die Möglichkeit, simultan Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 aufzuzeichnen.

Die Arbeit ist dabei wie folgt konzipiert:

Kapitel 1 liefert einen Einstieg in die Thematik der NO_x -Messungen. Sie soll die Bedeutung von Stickoxiden für die Atmosphäre begründen und insbesondere durch den Vergleich konkurrierender Messmethoden das Potential der P-CL-Methode aufzeigen.

Dazu werden in **Kapitel 2** theoretische und experimentelle Grundlagen der P-CL-Messmethode erläutert. Auf die qualitative und quantitative Beschreibung des atmosphärischen NO_x -Zyklus greift eine Untersuchung des spektralen Wirkungsquerschnitts zu NO_2 benachbarter NO_y -Spezies zurück. Hiermit wird die experimentelle Photolyserate j und die Konversionseffizienz K_e eingeführt. Insbesondere die Anwendbarkeit der Instrumentation auf flugzeuggetragene Messungen wird als Kernfrage dieses Kapitels aufgegriffen, das mit einer Instrumenten- und Messmethodenbeschreibung abschließt.

Kapitel 3 umfasst die Laborvorbereitungen samt Charakterisierung des photolytischen Konverters. Dazu wird zunächst die Untersuchung des Emissionsprofils und die quantitative Untersuchung der experimentellen Fehler dargelegt. Mittels einer NO_2 -Datenanalyse der flugzeuggetragenen HOOVER-Kampagne wird eine Sensitivitätsstudie erstellt, bei der u.a. gemessenes und mittels photostationärer Gleichgewichtszustände abgeschätztes NO_2 verglichen werden, um experimentelle Fehler und Empfindlichkeiten zu untersuchen. Hierauf greift eine Untersuchung der Labordaten zurück, bei der die Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz, das NO -Kalibrationsverfahren, der Depositionseffekt von NO_y an Wänden und damit schließlich der Messuntergrund charakterisiert wird.

Als Resultat dieser Arbeit wird in **Kapitel 4** neben der Beschreibung der Kampagne als Kernaspekt dieses Kapitels und als Anwendung der Laborvorbereitungen die Prozessierung von NO_2 anhand eines Datenausschnitts durchgeführt und die zeitliche Entwicklung des Untergrunds über die Dauer der Kampagne untersucht.

Die Arbeit schließt in **Kapitel 5** mit einer Zusammenfassung ab. Als herausragenden Punkt werden Anwendbarkeit und Maßnahmen zur Implementierung des Messinstruments für flugzeuggetragene Spurengasmessungen diskutiert.

2 KAPITEL

NO₂-Photolyse-Chemilumineszenz-Methode

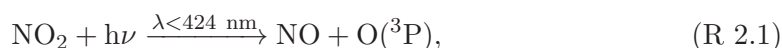
„No amount of experimentation can ever prove me right; a single experiment can prove me wrong.“

(Albert Einstein)

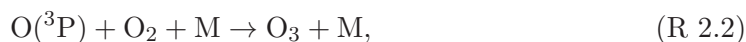
Abschnitt 2.1 widmet sich dem der Photolyse-Chemilumineszenz-Methode zu Grunde liegendem atmosphärischen NO_x-Zyklus. In Abschnitt 2.2 wird neben des spektralen Wirkungsquerschnitts von NO₂ und spektral benachbarter NO_y-Spezies ebenfalls die Konversionseffizienz der experimentellen Photolyse und die Problematik thermischer Interferenzen eines photolytischen NO₂-Konverters eingeführt. Mit einer Einführung in den Aufbau und die Funktionsweise eines photolytischen Konverters wird in einem letzten Schritt der Vorbereitung die Photolyse-Chemilumineszenz-Methode und der Messzyklus beschrieben (Abschnitt 2.3 und 2.4).

2.1 Der atmosphärische NO_x-Zyklus

Atmosphärische NO_x-Mischungsverhältnisse werden tagsüber durch einen dynamischen Reaktionszyklus beschrieben, in dem sich innerhalb weniger Minuten ein photochemisches Gleichgewicht (PSS¹) zwischen NO, NO₂ und O₃ einstellt [Nak+03]. Zunächst wird NO₂ durch solare UV/VIS-Strahlung² mit Wellenlängen $\lambda < 424$ nm zu NO photolysiert [Ree+16]:



mit J_{NO_2} [s⁻¹] als Ratenkoeffizient der Reaktionsgleichung (R 2.1). Bei der Photolyse von NO₂ entsteht neben NO atomarer Sauerstoff O(³P), der nach Reaktion (R 2.2) mit O₂ zu O₃ reagiert, und damit die atmosphärische Erzeugung von Ozon darstellt:



wobei M stellvertretend für einen Stoßpartner³ steht [Ree+16]. Das in Reaktionsgleichung (R 2.1) produzierte NO reagiert mit dem nun vorhandenen O₃ in einer zu Reaktion (R 2.1) und (R 2.2) komplementären Reaktion wieder zu NO₂:

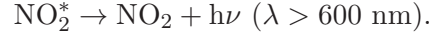
¹Abkürzung aus dem engl. für *photostationary state*

²Bezeichnet den spektralen Übergang zwischen der UV-Strahlung ($\lambda < 380$ nm) und des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums

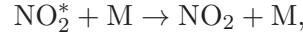
³sog. *Mediator* M



Analog zu Reaktion (R 2.1) entspricht $k_{\text{NO}+\text{O}_3}$ [cm³ Moleküle⁻¹ s⁻¹] dem Ratenkoeffizient der Reaktion (R 2.3)⁴. Das zunächst noch angeregte NO₂^{*} kann schließlich über die spontane Emission eines Photons ($\lambda > 600$ nm) in seinen Grundzustand übergehen [RWF00]:



Die Abregung des zunächst noch angeregten NO₂^{*} über die spontane Emission eines Photons und seine Detektion mit Hilfe eines Photomultipliers (PMT) bilden die Grundlage der chemilumineszenten Detektion von NO [Ree+16]. Konkurrierend zur spontanen Emission eines Photons kann das energetisch angeregte NO₂^{*} ebenfalls durch Stöße mit Stoßpartnern M, sog. *Quenching*, seine Anregungsenergie abgeben:



wobei N₂, O₂ und H₂O in erster Linie die Stoßpartner bilden [Ree+16]. Nimmt man an, dass Reaktionen (R 2.1), (R 2.2), (R 2.3) einen Nullzyklus für die photochemische Umwandlung zwischen NO, NO₂ und O₃ bilden, so lässt sich das PSS aus NO₂-Produktionsrate P und NO₂-Verlustrate L quantifizieren [Ree+16]. Beide Größen P und L errechnen sich nach Gleichung (2.1) aus dem Produkt der Ratenkoeffizienten $k_{\text{NO}+\text{O}_3}$ und J_{NO_2} und der jeweiligen Spurengaskonzentration:

$$\begin{aligned} P(\text{NO}_2) &= L(\text{NO}_2) \\ k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{NO}][\text{O}_3] &= J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die *Leighton-Gleichung* [Lei12, S. 155]:

$$\Phi = \frac{J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{NO}][\text{O}_3]}. \quad (2.2)$$

Die Leighton-Gleichung (2.2) beschreibt das Verhältnis Φ aus NO₂-Vernichtungsrate $L(\text{NO}_2)$ und NO₂-Erzeugungsrate $P(\text{NO}_2)$. Im photostationären Gleichgewicht des betrachteten Nullzyklus aus Produktion und Verlust von NO₂ ergibt sich $\Phi = 1$, das vor allem in stark verunreinigten, atmosphärischen Regionen mit hohem NO_x-Vorkommen (> 1 ppb_v) wiederzufinden ist (vgl. [Bey+11]). Abweichungen von 1 lassen den Rückschluss auf im photostationären Zustand nicht berücksichtigte NO_x-Quellen und -Senken zu [Ree+16]. *Hosaynali Beygi et al.* entdeckten 2011 in diesem Zusammenhang eine ansteigende Tendenz des Leighton-Gleichgewichts für Regionen niedriger NO_x-Vorkommen und damit eine wiederholte Diskrepanz zwischen Modellierungen und atmosphärischen Beobachtungen [Bey+11]. Tatsächlich vernachlässigten Gleichungen (2.1) und (2.2) weitere Oxidationen von NO vor allem mit HO₂ (Hydroperoxylradikalen) und RO₂ (weiteren Peroxylradikalen), wobei R für einen nicht definierten, kohlenstoffhaltigen Molekülrest steht:

⁴Die in dieser Arbeit verwendeten Ratenkoeffizienten wurden ausschließlich von [Atk+04] übernommen.



Mit Hilfe dieser Erweiterung lässt sich ein genähertes Leighton-Gleichgewicht $\tilde{\Phi}$ zur Abschätzung von $[\text{NO}_2]$ formulieren. Seien respektive $k_{\text{NO}+\text{HO}_2}$ und $k_{\text{NO}+\text{RO}_{2i}}$ die Ratenkoeffizienten der Reaktionen (R 3.11) und (R 3.12), so ergibt sich⁵:

$$[\text{NO}_2] = \frac{\left(k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{NO}+\text{HO}_2}[\text{HO}_2] + \sum_i k_{\text{NO}+\text{RO}_{2i}}[\text{RO}_{2i}] \right) \cdot [\text{NO}]}{J_{\text{NO}_2}}. \quad (2.3)$$

Die Berechnung des $[\text{NO}_2]$ lässt sich sowohl auf der Produktions- als auch auf der Verlustseite (respektive Zähler und Nenner des Bruchs in Gleichung (2.3)) beliebig erweitern, um das atmosphärisch vorhandene NO₂ zu nähern. In diesem Zusammenhang wird das Leighton-Verhältnis oft auch als Verhältnis aus $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ bezeichnet. Dieses sogenannte atmosphärische NO_x-Partitioning δ errechnet sich für $\Phi = 1$ zu:

$$\delta = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = [\text{O}_3] \cdot \frac{k_{\text{NO}+\text{O}_3}}{J_{\text{NO}_2}}.$$

In Bodennähe werden NO_x hauptsächlich in Form von NO emittiert [Nak+03]. Dort wird die NO-Oxidation (siehe (R 2.3), (R 3.11), (R 3.12)) der konkurrierenden Rückkonversion durch Photolyse überwiegen und zu einem $\delta > 1$ führen. Mit steigender Altitude stellt man fest, dass die atmosphärische und vor allem die troposphärische Absorption von Strahlung mit Wellenlängen zwischen 300 und 700 nm vernachlässigbar ist [SP06, S. 29]. NO₂ zeigt unter anderem für Wellenlängen zwischen 300 und 500 nm einen Bereich mit erhöhten Wirkungsquerschnitten, weswegen die Photolyse von NO₂ in guter Näherung über die Troposphäre konstant ist. Im Gegensatz hierzu sind die Ratenkoeffizienten $k_{\text{NO}+\text{O}_3}$, $k_{\text{NO}+\text{HO}_2}$, $k_{\text{NO}+\text{RO}_2}$ der NO-Oxidation stark temperaturabhängig und fallen mit steigender Höhe und fallender Temperatur. Dieser Zusammenhang führt dazu, dass im photostationären Gleichgewicht aus NO₂-Produktion und NO₂-Verlust das NO_x-Partitioning δ mit steigender Höhe sinkt. Mit steigender Altitude in der Atmosphäre erwartet man daher, dass das NO_x-Budget zunehmend von NO dominiert wird ($\rightarrow \delta < 1$).

Ein einfaches Beispiel zeigt die damit verbundene, experimentelle Anforderung an die Messung. Sei $\delta = 0,5$ auf einem NO_x-Hintergrund von etwa 30 ppt_v⁶. Diese Tatsache erfordert ein Detektionslimit von mindestens 20 ppt_v für NO-Messungen und ein Detektionslimit von mindestens 10 ppt_v für NO₂-Messungen.

⁵Konzentrationen [Moleküle cm⁻³] werden typischerweise mit eckigen Klammern [] angegeben, Mischungsverhältnisse, sofern explizit der Fall, mit einem zusätzlichen Index []_{MV}. Umrechnung zwischen diesen beiden Größen im Anhang 1 gegeben.

⁶typischer Wert für die UTLS (Abkürzung aus dem engl. für **u**pper **t**roposphere **l**ower **s**tratosphere)

2.2 Photolytische NO₂-Konversion

Das Chemilumineszenz-Photolyse-Verfahren ist eine weit verbreitete Messmethode zur Quantifizierung von atmosphärischem NO₂. Es ist wohlbekannt, dass NO₂ Wirkungsquerschnitte im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 500 nm besitzt. Die bei der photolytischen Konversion von NO₂ zu NO verwendete Strahlung beschränkt sich daher konventionell auf den Wellenlängenbereich zwischen 360 und 410 nm (vgl. [RWF00][Nak+03][PLR10][Bey+11][Ree+16]). Für eine selektive Photolyse von NO₂ wird zunächst dieser spektrale Bereich auf mögliche Interferenzen untersucht. Dazu sind die Wirkungsquerschnitte von NO₂ und spektral überlagernder NO_y-Spezies sowie im Hintergrund die NO₂-Quanteneffizienz, die wellenlängenabhängig den Quotient aus der Anzahl an photolysierten NO₂-Molekülen pro eingestrahnten Quanten angibt, in Abbildung 2.1 dargestellt.

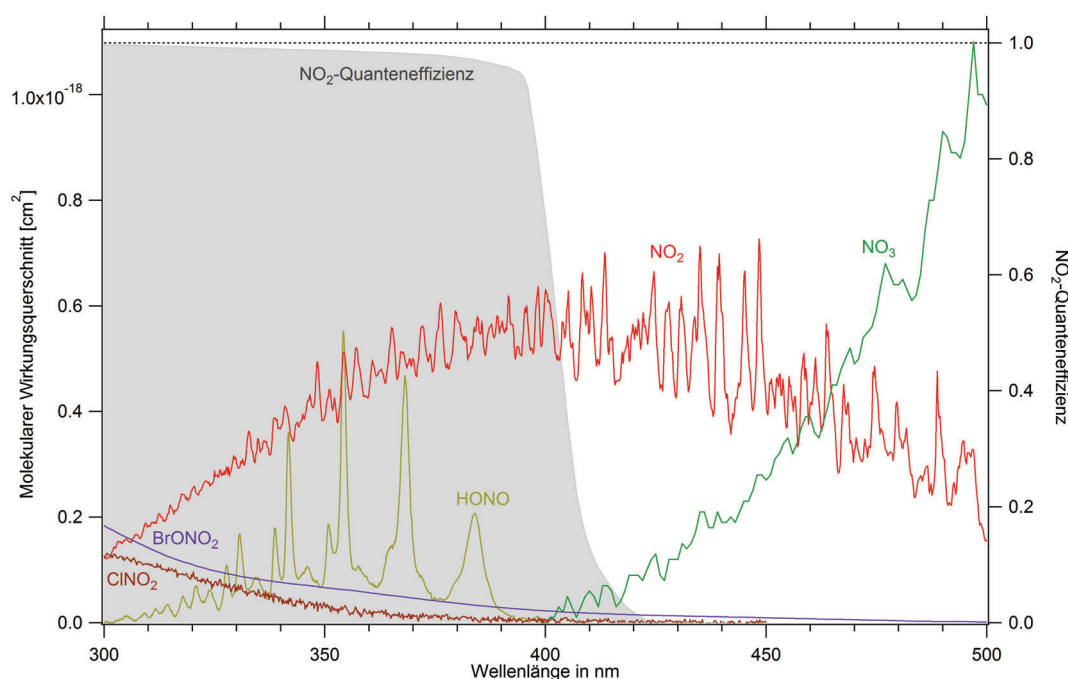


Abbildung 2.1 NO₂- und NO_y-Wirkungsquerschnitte im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 500 nm (linke Achse). Im Hintergrund abgebildet ist die Quanteneffizienz der NO₂-Photodissoziation (rechte Achse), die für Wellenlängen $\lambda > 400$ nm stark abfällt und für $\lambda \gtrsim 424$ nm verschwindet. Spektrale Wirkungsquerschnittsverteilungen entnommen von [Kel+13]. Für exakte Verweise siehe Anhang 2.

Abbildung 2.1 zeigt, dass im relevanten Wellenlängenbereich neben NO₂ eine ganze Reihe von NO_y-Spezies nicht vernachlässigbare Wirkungsquerschnitte besitzt (vgl. [SP06, S. 144]). NO_y-Spezies, die während der Bestrahlung des NO₂ in der Luftprobe ebenfalls zu NO konvertiert werden, führen damit zu einer fälschlichen Erhöhung des NO-Niveaus, und damit zu einem sog. *UV/VIS-induzierten Fehlersignal* [PLR10]. Durch eine möglichst selektive NO₂-Photolyse kann dieses UV/VIS-induzierte Fehlersignal minimiert werden. Dazu müssen HONO-Interferenzen, die vor allem zwischen 320 und 390 nm signifikant sind, und NO₃-Interferenzen oberhalb 420 nm vermieden werden. Desweiteren wird die effektive Photolyse durch die NO₂-Quanteneffizienz limitiert und verschwindet

für Wellenlängen größer 424 nm, weswegen sich zwischen 390 und 410 nm ein schmaler Bereich ergibt, in dem die Quanteneffizienz der NO₂-Photolyse eine ausreichend hohe Konversionsrate liefert und die Interferenz benachbarter NO_y-Spezies minimiert wird.

In einem nächsten Schritt wollen wir den experimentell zu NO konvertierten NO₂-Anteil, die sog. Konversionseffizienz K_e , einführen. Hierfür ist die Definition der experimentellen Photolyserate j [s⁻¹] nötig, die die pro Sekunde zu NO konvertierten NO₂ angibt:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -j(\lambda, T) \cdot [\text{NO}_2]. \quad (2.4)$$

Dabei berechnet sich j als Wellenlängenintegral aus dem Produkt des Photonenflusses F [Photonen cm⁻² s⁻¹ nm⁻¹], des Wirkungsquerschnitts σ [cm² Molekül⁻¹] und der Quantenausbeute der NO₂-Photodissoziation ϕ [Moleküle Photon⁻¹] [Ree+16]:

$$j(\lambda, T) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} F(\lambda) \sigma(\lambda, T) \phi(\lambda, T) d\lambda. \quad (2.5)$$

Die Berechnung der experimentellen Photolyserate j anhand von Gl. (2.4) und (2.5) lässt sich auf jedes beliebige, spektral benachbarte Molekül anwenden. Dies kann unter anderem dazu verwendet werden, um, wie in Abschnitt 3.2.1 vorgeführt, den spektralen Überlapp und das UV/VIS-induzierte Fehlerpotential einzelner NO_y-Spezies zu quantifizieren. Die Konversionseffizienz K_e ergibt sich schließlich zu [Ree+16]:

$$K_e = \left(\frac{j}{j + k_{\text{Ox}}} \right) \left(1 - e^{-t(j+k_{\text{Ox}})} \right). \quad (2.6)$$

t bezeichnet die Aufenthaltsdauer im photolytischen Konverter und k_{Ox} die Rate aller Rückoxidationen von NO zu NO₂ in der Photolysezelle. Gleichung (2.6) zeigt, dass die Konversionseffizienz K_e durch das Verhältnis $\frac{j}{j+k_{\text{Ox}}}$ nach oben beschränkt ist und damit einhergehend, dass ein Erhöhen der Photolyserate j die effektivste Weise ist, die Konversionseffizienz K_e für gegebene Photolysezeiten t und Rückoxidationsraten k_{Ox} zu maximieren. In Abbildung 2.2 sind die Verläufe von drei Konversionseffizienzen für folgende Werte für j und k_{Ox} in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit t in der Photolysezelle dargestellt:

- $j = 5 \frac{1}{\text{s}}, k_{\text{Ox}} = 0 \frac{1}{\text{s}}$ (grün),
- $j = 5 \frac{1}{\text{s}}, k_{\text{Ox}} = 1 \frac{1}{\text{s}}$ (rot),
- $j = 2,5 \frac{1}{\text{s}}, k_{\text{Ox}} = 1 \frac{1}{\text{s}}$ (blau).

Abbildung 2.2 zeigt, dass K_e eine streng monoton steigende Funktion der Photolysezeit und Aufenthaltszeit t ist und sich asymptotisch dem Wert $\frac{j}{j+k_{\text{Ox}}}$ nähert. Das Erhöhen der Aufenthaltsdauer t in der Photolysezelle birgt jedoch zwei experimentelle Nachteile, die insbesondere für flugzeuggetragene Spurengasmessungen in der Regel nicht vernachlässigbar sind. Längere Aufenthaltszeiten in der Photolysezelle reduzieren die zeitliche und damit örtliche Auflösung der Daten, die für flugzeuggetragene mit Flugeschwindigkeiten von mehreren hundert Meter pro Sekunde eine primäre Rolle spielt [PLR10]. Vor allem jedoch erhöhen längere Aufenthaltszeiten in der Photolysezelle die

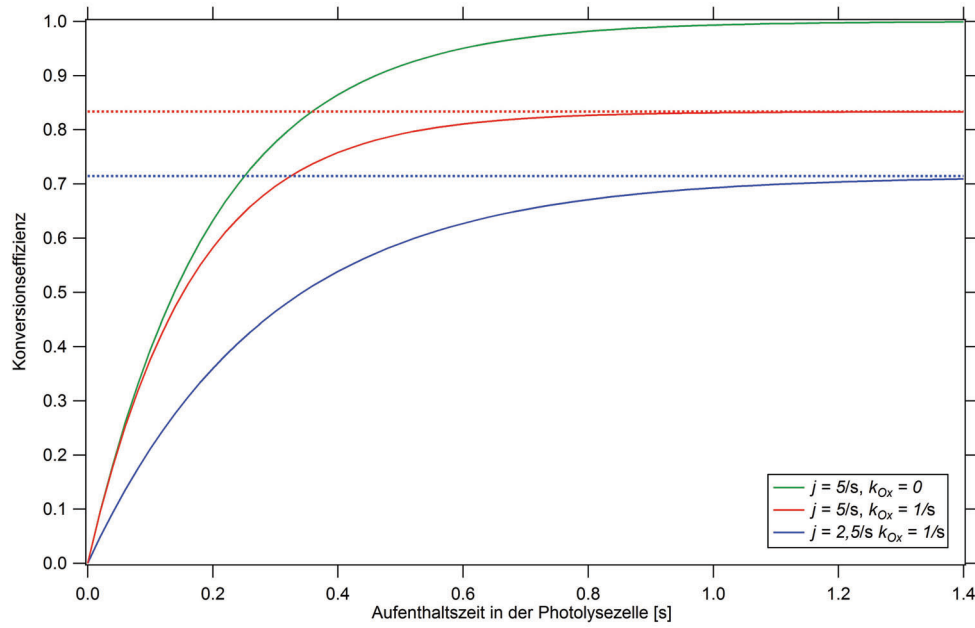
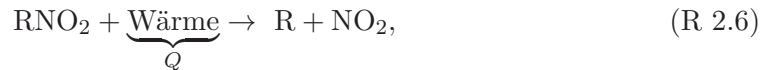


Abbildung 2.2 Errechnete Konversionseffizienzen für verschiedene Werte für j und k_{Ox} . Gestrichelte Linien symbolisieren die Asymptote der Konversionseffizienz für lange Photolysezeiten t .

thermische Wechselwirkung der genommenen Luftprobe mit dem Messsystem und damit das positive Artefakt durch thermische Dekompositionen von Reservoirspezies von NO₂ (RNO₂). Diese RNO₂ werden von Regionen hoher (NO_x-)Emissionen in abgelegene, kühle atmosphärische Regionen transportiert, in denen sie schließlich als NO_x-Quelle fungieren [PLR10][Ree+16]. Bei Zufuhr einer Wärmemenge Q werden sie gemäß Reaktion (R 2.6) zu NO₂ aufgespalten:



wobei $\text{R} \equiv \text{RO}_2, \text{RO}, \text{OH}, \text{HO}_2, \text{NO}_3, \text{ClO}, \text{CH}_3\text{O}_2$, etc. für einen Molekülrest steht [Day+02]. Reaktionsgleichung (R 2.7) beschreibt beispielhaft die thermische Dekomposition am Beispiel des Methylperoxynitrats:



Die Lebenszeit solcher RNO₂ ist stark temperaturabhängig. Besonders Peroxynitrate (RO₂NO₂) ohne Acylgruppe⁷ wie CH₃O₂NO₂ (Methylperoxynitrat, MPN) und HO₂NO₂ (HNO₄, Peroxysalpetersäure oder PNA⁸) weisen eine schwache thermische Stabilität auf [Nau+15]. Während diese Moleküle unterhalb von 0 °C Lebenszeiten in der Größenordnung von Tagen und Monaten besitzen, können sie bei Raumtemperatur bereits nach Sekunden zerfallen. Bei Raumtemperatur zerfällt PNA im Mittel nach 10 s [Ver+15], Methylperoxynitrat bereits nach weniger als 1 s [Nau+15]. Aufgrund ihrer schwachen

⁷funktionelle RCO-Gruppe mit der Struktur R¹-(C=O)-R²

⁸Abkürzung aus dem engl. für *pernitric acid*

thermischen Stabilität werden signifikante Mischungsverhältnisse dieser beiden Peroxynitrate daher nur in kalten, abgelegenen atmosphärischen Regionen wie der arktischen Grenzschicht und der UTLS angefounden [Thi+16]. Messungen haben gezeigt, dass sowohl die Mischungsverhältnisse von PNA als auch von Methylperoxynitrat in der UTLS über 100 ppt_v betragen können (vgl. [Nau+15]). Neben MPN und PNA ist CH₃(CO)O₂NO₂ (PAN⁹) ebenfalls ein atmosphärisch relevantes RNO₂ [Ree+16]. Im Gegensatz zu den anderen beiden Molekülen besitzt PAN eine Acylgruppe und seine Lebensdauer variiert von einigen Jahren bei 250 K Umgebungstemperatur [Ree+16] bis etwa 60 Minuten bei 298 K und 15 Minuten bei 305 K und [McC+02]. Obwohl PAN erfahrungsgemäß als ein wichtiges Reservoir von NO₂ angesehen wird, verdeutlicht dieser Zusammenhang das deutlich höhere thermische Dekompositionspotential von MPN und PNA. Auch *Reed et al.* beschrieben 2016 als Ergebnis ihrer Studie, dass eine signifikante PAN-Dekomposition erst oberhalb von 50 °C stattfindet [Ree+16].

2.3 Photolyse-Chemilumineszenz-Methode

Der hier verwendete Detektor *CLD 790 SR* von *ECO Physics AG* (Dürnten, Schweiz) ist ein Zwei-Kanal-Instrument für in-situ Spurengasmessungen von NO_x, das Kompaktheit und Modularität, niedriges Gewicht und Leistungseffizienz vereint. Es wurde im Laufe des letzten Jahrzehnts grundlegend umgebaut und dabei im Rahmen der hier durchgeführten Laborvorbereitungen charakterisiert. Wir wollen dabei die Instrumentenbeschreibung auf das aktuelle Design beschränken, sowie Funktion und Grundlagen des Messzyklus beschreiben. Aufgrund der Komplexität und Unübersichtlichkeit des Instruments möchte ich an dieser Stelle auf eine schematische Skizze des Aufbaus verweisen (Abbildung 2.4), während in Abbildung (2.3) eine Konvertereinheit des Zwei-Kanal-NO₂-Konverters dargestellt ist.

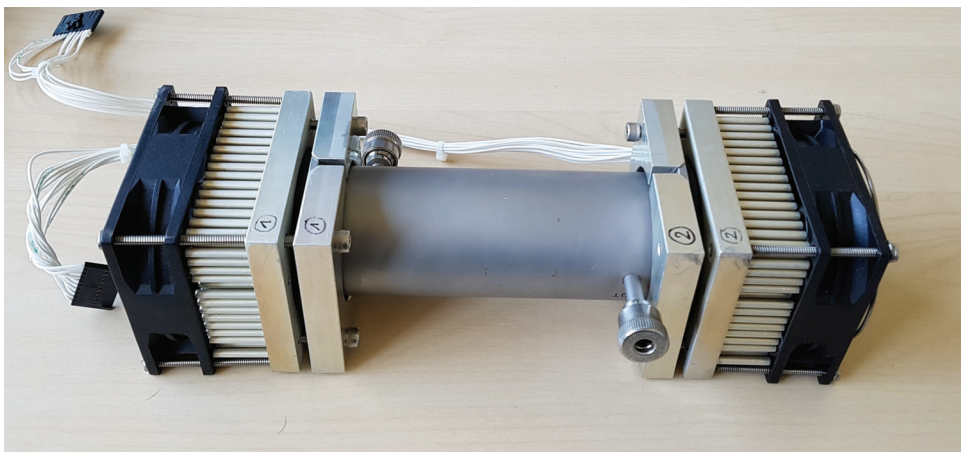


Abbildung 2.3 Ausgebaute Konvertereinheit des Zwei-Kanal-NO₂-Konverters.

Der CLD 790 SR benutzt zwei voneinander unabhängig arbeitende Messkanäle zur Messung von NO_x, die während Messungen mit Ambientluft (amb), NO-Kalibrationsgas (NO-Cal), NO₂-Kalibrationsgas (NO₂-Cal) und Nullluft (auch *synthetische Luft* genannt,

⁹Abkürzung für Peroxyacetylnitrat

Hauptbestandteile N_2 und O_2) versorgt werden. Durch ständiges Fließen der beiden Kalibrationsgase und Schalten der dazugehörigen Magnetventile erzeugt man dabei mit Hilfe von zwei Drei-Wege-Ventilen sehr kurze Einlaufzeiten für Kalibrationen. Ein Kanal des CLD misst dabei mittels Zugabe von O_3 und Detektion der Photonen der NO_2^* -Abregung direkt NO, der zweite Kanal, der mit einem photolytischen Konverter ausgestattet wurde, detektiert NO_c ($\equiv \text{NO} + \text{photolysiertes NO}_2$). Im bisherigen Versuchsaufbau wurde die zu messende Außenluft ohne Regulierung durch den photolytischen Konverter gezogen, weswegen sich Druckschwankungen direkt auf die Eigenschaften der Photolyse auswirkten. Daher wurde im Zuge der Vorbereitungen ein von Hand einstellbares Druckregelventil hinter den photolytischen Konverter installiert, das konstanten Druck in der Zelle garantiert.

Die beiden Kanäle des CLD laufen in einem Zyklus aus Hauptkammer- und Vorkammermessung, die den Hintergrund des Detektors subtrahieren sollen. Dieser Zyklus wird von einem Drei-Wege-Ventil in beiden Kanälen gesteuert, das die Hinzugabe von ozonhaltiger Luft zur gemessenen Luftprobe entweder vor der Vorkammer (interne *Backgroundmessung*) oder vor der Hauptreaktionskammer erlaubt, um NO zu angeregtem NO_2^* zu oxidieren. Dieser ozonhaltige Luftfluss wird innerhalb der vier internen Ozongeneratoren (sog. *Ozonatoren*) durch Ionisationsverfahren mittels Anlegen eines alternierenden, elektrischen Feldes erzeugt. Ihnen wird dabei aus einer externen Sauerstoffversorgung molekularer Sauerstoff (O_2) zugeführt, dessen Einlassdruck von einem nachgeschalteten, elektronischen Druckregler auf 750 mbar geregelt wird. Das ozonhaltige Luftgemisch fließt zu einer Luftbefeuchtungsvorrichtung, die das Ozon-Luftgemisch mit Wasserdampf sättigt und Umgebungseigenschaften erzeugt und schließlich zu einer Beruhigungskammer, in der interferierende Reaktionspartner vorab oxidiert und ihre Interferenzen reduziert werden. Dieses Luftgemisch gelangt dann zu jenem Drei-Wege-Magnetventil, das zwischen Vorkammer- und Hauptkammermessung schaltet. Während einer Vorkammermessung wird das Dunkelsignal des PMT und das Signal chemischer Interferenzen bestimmt. So auch von Alkenen aus der Außenluft. Sie können mit O_3 reagieren und werden ebenfalls über die Emission eines Photons nachgewiesen. Während die Lebensdauer von NO_2^* im Allgemeinen von der Temperatur abhängt, die im Messinstrument konstant und sehr kurz ist, sind die mit Ozon reagierten Alkene deutlich langlebiger. Während einer Vorkammermessung klingt das Signal der NO_2^* -Emission relativ schnell ab, weswegen in der Hauptreaktionskammer während der internen Hintergrundmessung (Vorkammermessung) nur noch die Emission der Alkene gemessen wird.

Um die Fluoreszenz-Lebensdauer von NO_2^* zu maximieren und Quenching-Effekte zu minimieren, läuft die Reaktion von NO mit O_3 in einer temperaturstabilisierten und bei niedrigem Druck ($\sim 9,7$ mbar) betriebenen Hauptreaktionskammer ab (vgl. [Ree+16]), deren Innenseite mit chemisch inaktivem Gold überzogen ist. Dieses Vakuum und alle Flüsse des Instruments werden durch eine Vakuumpumpe, die hinter der Hauptreaktionskammer installiert ist, erzeugt. Zudem erzeugt die Vakuumpumpe mit Hilfe eines Permeationslufttrockners (*PermaPure*) einen trockenen Ambientgasfluss, der Kondensationen im Gehäuse des PMTs verhindert. Um ferner die experimentelle Selektivität für NO_2 zu optimieren und damit Photonen, die nicht von der Fluoreszenz von NO_2 stammen, zu unterdrücken, ist ein *Rotfilter* zwischen Reaktionskammer und PMT installiert. Hinter

der Hauptreaktionskammer befindet sich ein PMT, der aus den Photonen der spontanen Abregung des NO_2^* ein elektrisches Signal erzeugt. Er wird während Inbetriebnahme auf Temperaturen von etwa $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die mechanische und damit thermische Kopplung des PMTs an die Hauptreaktionskammer ermöglicht es zudem, die regulierte Temperatur der Hauptreaktionskammer auch bei höheren Umgebungstemperaturen konstant auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ zu halten. Schließlich wird die Detektoreinheit während der Datenaufnahme in regelmäßigen Zeitabständen auf ein vorgegebenes NO -Mischungsverhältnis kalibriert.

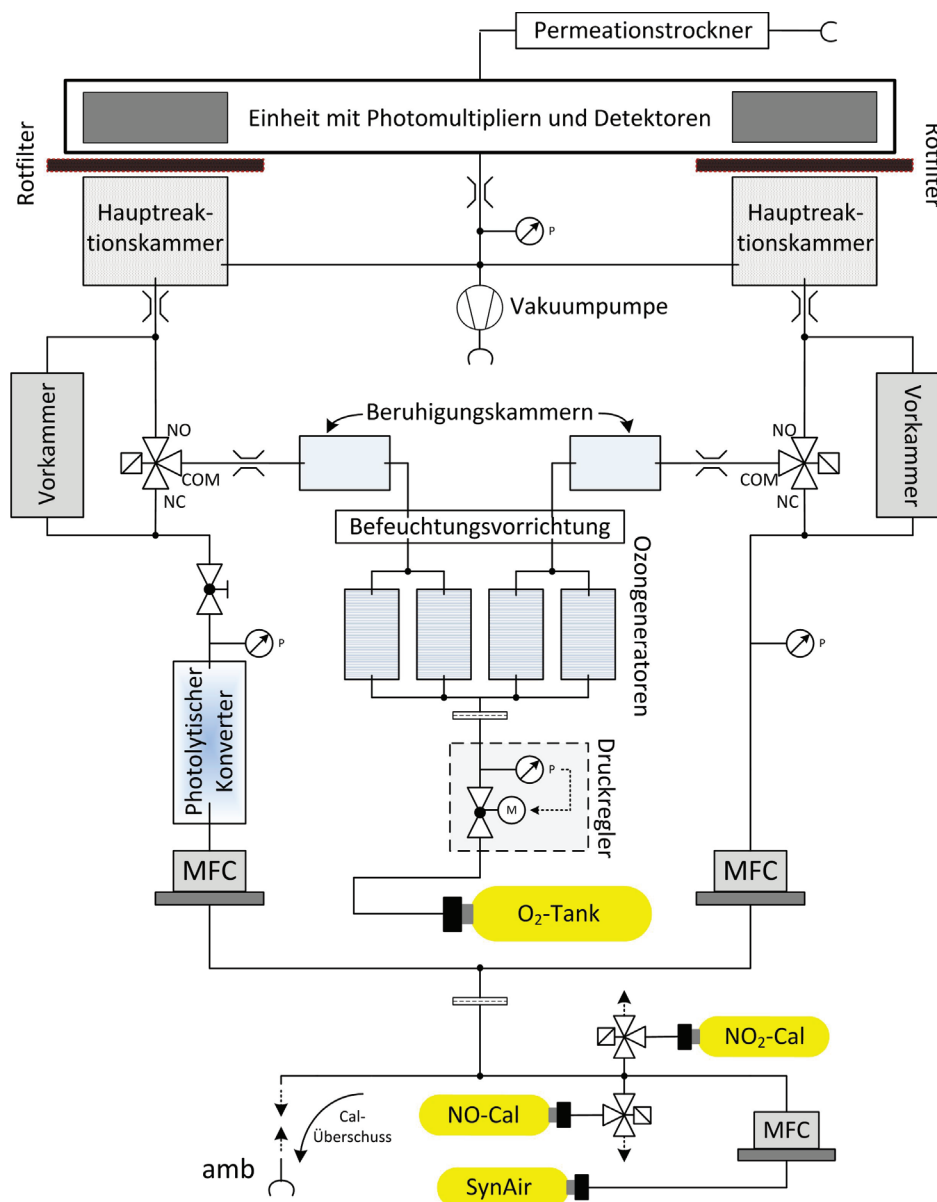


Abbildung 2.4 Schematischer Aufbau der Photolyse-Chemilumineszenz-Instruments zur Messung von NO und NO_2 . Durch geregelten Fluss kann mit Hilfe des von Hand einstellbaren Druckventils der Druck, die Aufenthaltszeit und damit die Konversionseffizienz in der Photolysezelle geregelt werden.

2.4 Funktionsweise und Messzyklus

Um die Funktionsweise und den Messzyklus des Instruments zu beschreiben, ist es wichtig, insbesondere die ablaufenden chemischen Prozesse und die Funktionsweise des PMT zu verstehen. Hierbei stellt man fest, dass das von einem PMT tatsächlich gemessene Signal aus drei Komponenten besteht: neben des Signals der direkten NO-Oxidation S_{NO} , detektiert der PMT in der Regel zusätzlich ein Dunkelsignal S_0 und im Allgemeinen ein Signal chemischer Interferenzen S_{CI} , das durch parallel ablaufende Reaktionen wie zum Beispiel die Reaktion von Alkenen mit O₃ hervorgerufen werden kann. Das vollständige Signal einer *Hauptkammermessung* S_a ergibt sich damit zu:

$$S_a = S_0 + S_{\text{CI}} + S_{\text{NO}}.$$

Das Interferenzsignal S_{CI} kann bestimmt werden, indem man NO und O₃ in einer Vorreaktionskammer mischt, sodass sich bei ihrer Reaktion erzeugtes, angeregtes NO₂^{*} in der genommenen Luftprobe vor Erreichen der Hauptkammer de facto wieder im Grundzustandsniveau befindet, da man erwartet, dass sich das Signal der chemischen Interferenzen nur sehr langsam während einer Messung ändert. Während einer *Vorkammermessung*, in der das zu messende Gas mit dem O₃-Fluss in der Vorreaktionskammer gemischt wird, misst der Detektor daher nur das Dunkelsignal S_0 und ein chemisches Interferenzsignal S_{CI} :

$$S_n \approx S_0 + S_{\text{CI}}.$$

Sowohl während Haupt- als auch während Vorkammermessungen fließt die genommene Luftprobe zuerst durch die Vorkammer und dann schließlich in die Reaktionskammer, wobei das beschriebene Drei-Wege-Magnetventil Ozon entweder in die Vorkammer oder direkt in die Reaktionskammer hinzugibt. Ein alternierender Messzyklus aus Vorkammermessung (Hinzugabe von O₃ in der Vorkammer) und Hauptkammermessung (Hinzugabe von O₃ in der Hauptreaktionskammer) erlaubt schließlich durch die Subtraktion der beiden Signale die Korrektur des gemessenen Signals zu einem isolierten NO-Signal S_{NO} :

$$S = S_a - S_n \approx S_{\text{NO}}. \quad (2.7)$$

Der alternierende Messzyklus aus Haupt- und Vorkammermessung wird in dieser Arbeit als *interner Messzyklus* beschrieben. Er wird insbesondere in Kapitel 4 für die Korrektur der Vorkammermessung (Gleichung (2.7)) aufgegriffen.

3 KAPITEL

Charakterisierung des photolytischen Konverters

„If I have seen further than others, it is by standing upon the shoulders of giants.“

(Isaac Newton)

Im folgenden Kapitel werden die Laborvorbereitungen beschrieben. Den Einstieg in die Charakterisierung des photolytischen Konverters liefert die Untersuchung seines Emissionsprofils in Abschnitt 3.1 und eine damit durchgeführte Analyse über den UV/VIS-induzierten und thermisch-induzierten Fehler des Messinstruments in Abschnitt 3.2. In Abschnitt 3.3 wird mit Hilfe der 2006 durchgeführten HOOVER-Kampagne eine Sensitivitätsstudie erstellt, um experimentelle Messgenauigkeiten und potentielle Fehlerquellen des P-CL-Instruments während HOOVER zu ermitteln. Während Abschnitt 3.4 den Messuntergrund und Interferenzen verschiedener NO_y -Spezies auf den Messuntergrund untersucht, beschäftigt sich Abschnitt 3.5 mit der experimentellen Bestimmung der Konversionseffizienz des verwendeten photolytischen Konverters. Abschnitt 3.6 beschreibt nicht zuletzt eine Erweiterung des NO-Kalibrationsverfahrens, das die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Kanäle an ihre Driften anpasst.

3.1 Emissionsprofil des photolytischen Konverters

Zu Beginn wird das Emissionsprofil des verwendeten NO_2 -Konverters untersucht. Hierzu wird ebenfalls das Emissionsprofil eines kleinen, separaten Konverters vermessen, der im Gegensatz zu dem hier untersuchten NO_2 -Konverter, der vorzugsweise auf Flugkampagnen und der hier beschriebenen Schiffkampagne zum Einsatz kommt, ausschließlich während Bodenmessungen verwendet wurde. Die Datenblätter beider Konverter sind im Anhang 4 beigefügt. Die Emissionsprofile beider Konverter wurden vermessen, indem die Glasfaser eines Spektrographen in die Luftzufuhrleitung jedes Konverters gelegt und sein Emissionsprofil in 0,04 nm-Schritten aufgenommen wurde. Beide aufgenommenen Profile, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind, weisen eine starke Asymmetrie zu höheren Wellenlängen auf. Da in der direkten Umgebung der Hochpunkte der Emissionsprofile der untersuchten Konverter in guter Näherung symmetrisch sind, wurde dort Gaußfits der Form (3.1) gelegt¹:

¹siehe eingezeichnete Fits in Abbildung 3.1

$$g_{y_0,c,\mu,w}(x) = y_0 + c \cdot e^{-\left(\frac{x-\mu}{w}\right)^2}. \quad (3.1)$$

Es wurden Linienmitten von 393,87 nm und 398,34 nm für den kleinen respektive den in dieser Arbeit untersuchten BLC ermittelt. Für die Bestimmung der Breite des Profils wurden die Spektren in einem zweiten Schritt erneut an Gleichung (3.1) gefittet, wobei nun die Linienmitte nicht mehr parametrisiert wurde. Dieses zweifache Fitten wurde verwendet, damit die Linienmitte durch die starke Asymmetrie zu höheren Wellenlängen nicht ebenfalls nach oben verschoben wurde. Abbildung 3.1 zeigt die aufgenommenen Spektren inklusive des Gauß-Fits zur Bestimmung der Linienmitte. Eine Übersicht der ermittelten Linienmitten μ und spektralen Halbwertsbreiten FWHM² ist in Tabelle 3.1 gegeben.³

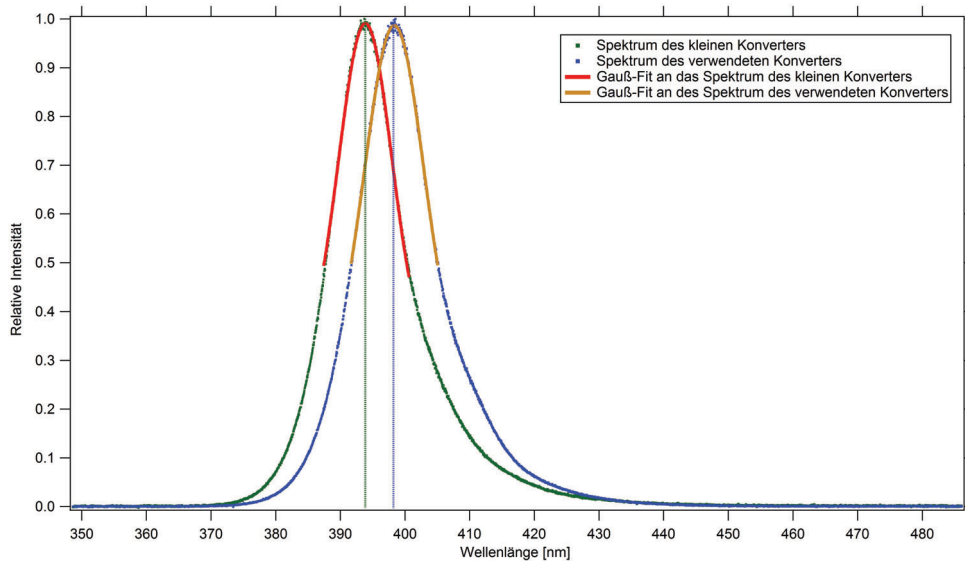


Abbildung 3.1 Abstrahlcharakteristik der untersuchten photolytischen Konverter. Sowohl die volle Halbwertsbreite des kleinen als auch der im P-CL-Instrument verbauten Konverter wurden mit jeweils etwa 15 nm berechnet, wobei der kleine Konverter bei einer Linienmitte von 393.87 nm und der Zwei-Kanal-Konverter bei einer Linienmitte von 398.34 nm emittiert.

Strahlungsquelle	μ [nm]	FWHM [nm]	V [cm ³]	t in s
Zwei-Kanal-Konverter	$398,340 \pm 0,004$	$15,114 \pm 0,041$	$2 \cdot 70 \text{ cm}^3$	8,4
Kleiner Konverter	$393,870 \pm 0,006$	$14,393 \pm 0,048$	17 cm^3	1,02

Tabelle 3.1 Charakteristika der untersuchten NO₂-Konverter. Die Durchlaufzeit t wurde anhand des angegebenen Zellvolumens V , bei anliegendem Außendruck $p = 1 \text{ atm}$ und einem Fluss $F = 1 \text{ slm}$ (standard liter per minute) berechnet. Betreibt man nur eine Konvertereinheit des Zwei-Kanal-Konverters, so halbiert sich die Aufenthaltszeit t im Konvertersystem (Gasflussgleichung (3.4) in Abschnitt 3.3 gegeben).

²volle Halbwertsbreite $\text{FWHM} = \sigma \cdot 2\sqrt{2 \ln(2)}$

³Das Emissionsprofil des Konverters wird fortan aufgrund der mathematischen Einfachheit mit Hilfe des errechneten Gauß-Fits beschrieben.

Beide Emissionsprofile zeigen einen signifikanten Überlapp mit den Wirkungsquerschnitt und der Quantenausbeute von NO_2 , während die unerwünschte Photolyse von HONO, BrONO_2 , NO_3 und ClONO_2 durch die Lage der Emissionsspitzen reduziert wird. Das Zwei-Kanal-System besitzt aufgrund des größeren Zellvolumens und der höheren Durchlaufzeit t eine deutliche höhere NO_2 -Konversion. Abbildung 3.2 zeigt das Emissionsprofil des Zwei-Kanal-Konverters im Spektrum der NO_y -Wirkungsquerschnitte von 300 bis 500 nm.

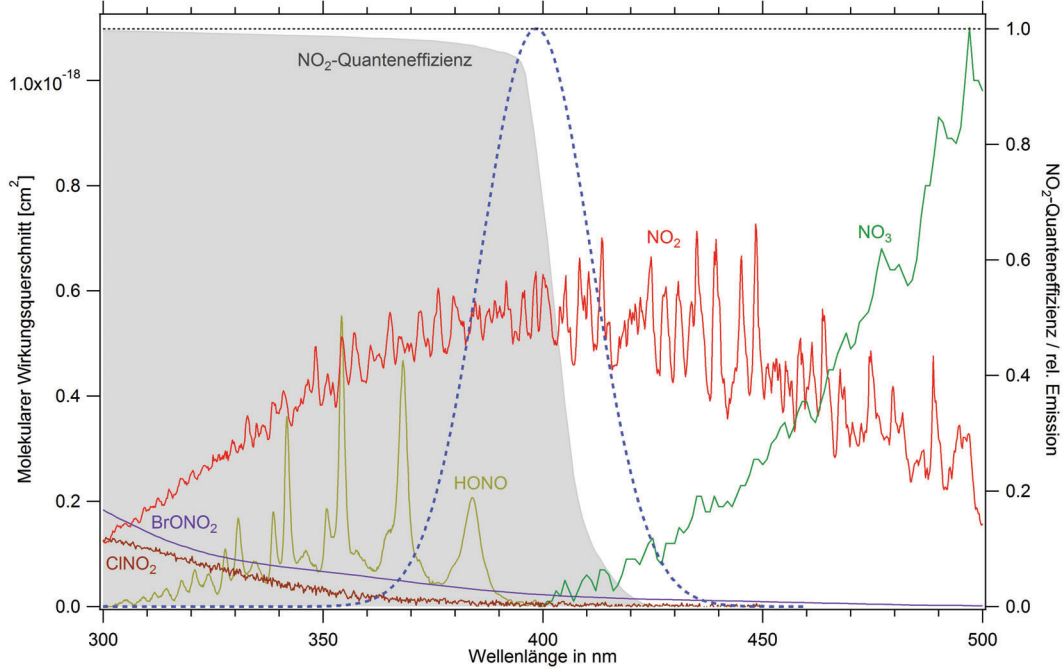


Abbildung 3.2 Emissionsprofil des verwendeten photolytischen Konverters (blau gestrichelt) im Spektrum der NO_y -Wirkungsquerschnitte. Deutlich zu erkennen ist der signifikante, spektrale Überlapp des NO_2 -Wirkungsquerschnitts und der NO_2 -Quantenausbeute mit dem Maximum des Emissionsprofils des Zwei-Kanal-Konverters.

3.2 Experimentelle Fehlersignale

Im Folgenden werden wir die experimentellen Fehlersignale quantifizieren, die zu einer zusätzlichen Unsicherheit in den Messdaten führen. Dabei handelt es sich um den sog. *UV/VIS-induzierten Fehler* und den sog. *thermisch-induzierten Fehler*.

3.2.1 UV/VIS-induzierter Fehler

Ein UV/VIS-induzierter Fehler entsteht durch den spektralen Überlapp der Emission des NO_2 -Konverters mit dem spektralen Wirkungsquerschnitt von NO_y -Spezies, die durch die UV-Bestrahlung ein NO-Artefakt freisetzen, das zu einer Erhöhung des gemessenen NO führt. Gleichung (R 3.8) beschreibt exemplarisch die entstehende Interferenz anhand der Photolyse von HONO:



Obwohl die hier verwendete Strahlung eine hohe NO₂-Selektivität besitzt, können bei hohen Außenkonzentrationen der jeweiligen Spezies bereits geringe Interferenzen zu einem signifikanten Messfehler führen. So können HONO und NO₃ nachts und in den frühen Morgenstunden [RWF00], BrONO₂ in stratosphärischen Lagen nicht-vernachlässigbare NO-Artefaktquellen darstellen [Höp+09]. Das relative Interferenzniveau einer NO_y-Spezies lässt sich durch das Produkt ihres Wirkungsquerschnitts und des LED-Emissionsprofils integriert über den betrachteten Wellenlängenbereich abschätzen, indem die jeweilige NO_{y_i}-Quanteneffizienz mit $\phi = 1$ konservativ nach oben abgeschätzt wird [PLR10]:

$$j_i(\lambda, T) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} F(\lambda) \sigma_i(\lambda, T) d\lambda. \quad (3.2)$$

Die Berechnung der einzelnen Photolysraten via Gleichung (3.2) erfolgte numerisch in 0,2 nm-Schritten anhand der dokumentierten NO_y-Wirkungsquerschnitte [Kel+13]. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die hiermit abgeschätzten Interferenzniveaus j_i relevanter NO_y-Spezies.

	NO ₂	HONO	BrONO ₂	NO ₃	ClNO ₂
relatives Interferenzniveau	100 %	7,67 %	7,19 %	5,62 %	1,46 %

Tabelle 3.2 Relative UV/VIS-Interferenzniveaus der betrachteten NO_y-Spezies, die durch den spektralen Überlapp des Emissionsprofils und ihrer Wirkungsquerschnitten NO-Artefakte erzeugen.

Übertragt man nun diesen Fehler auf eine direkte Response des NO₂-Signals, so sind etwa 13 ppt_v HONO, 14 ppt_v BrONO₂, 18 ppt_v NO₃ oder 69 ppt_v ClNO₂ erforderlich, um eine UV/VIS-induzierte Signalerhöhung von 1 ppt_v im NO₂ zu erzeugen.

3.2.2 Thermisch-induzierter Fehler

Es ist in Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben worden, dass durch die thermische Anregung von RNO₂



NO₂ freigesetzt wird. Dieses thermisch erzeugte NO₂ wird, sofern die Dekomposition seines RNO₂-Muttermoleküls vor Verlassen der Photolysezelle stattgefunden hat, durch die UV-Strahlung zu NO photolysiert und damit als NO₂-Artefakt detektiert. Die Erhöhung des NO₂-Niveaus durch die Dekomposition thermisch labiler Moleküle lässt sich statisch durch einen exponentiellen Zusammenhang beschreiben. Die temperaturabhängige Lebensdauer $\tau_i(T)$, die dem inversen Ratenkoeffizienten $k_i(T)$ entspricht, definiert man als die Zeitspanne, nach der noch das $\frac{1}{e}$ -fache der ursprünglichen Hintergrundkonzentration [RNO_{2_i}] vorhanden sind. Für die zeitliche Entwicklung der Hintergrundkonzentration [RNO_{2_i}](t) gilt:

$$[\text{RNO}_{2_i}](t) = [\text{RNO}_{2_i}] \cdot e^{-k_i t}.$$

Das aus dem thermischen Zerfall resultierende [NO₂] lässt sich damit durch:

$$[\text{NO}_2] = [\text{RNO}_{2i}] - [\text{RNO}_{2i}](t) = [\text{RNO}_{2i}] \cdot (1 - e^{-k_i t})$$

ausdrücken, wobei t die Zeit ist, in der das betrachtete RNO_{2i} der erhöhten Temperatur ausgesetzt wird. In Abbildung 3.3 wurden die Lebensdauern einiger atmosphärisch und experimentell relevanter RNO_2 -Spezies in Abhängigkeit der anliegenden Temperatur bei einem Außendruck von $p = 1$ bar und $p = 0,1$ bar (gestrichelte Darstellung) anhand der in [Atk+04] dokumentierten Ratenkoeffizienten errechnet und dargestellt.

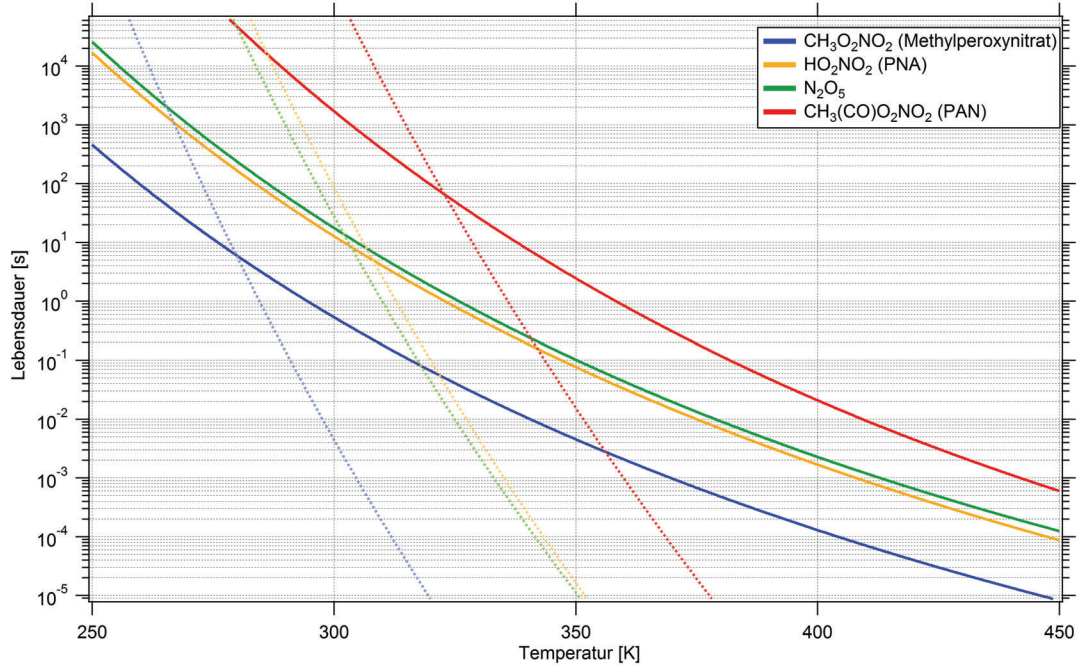


Abbildung 3.3 Einfach logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Lebensdauer von Methylperoxynitrat, PNA, N_2O_5 und PAN bei $p = 1$ und $p = 0,1$ bar (gestrichelte Darstellung). Deutlich zu erkennen ist das hohe thermische Dekompositionspotential von Methylperoxynitrat und PNA, deren Lebensdauern bei Raumtemperatur und $p = 1$ bar unterhalb 1 s respektive bei etwa 10 s liegen. N_2O_5 zeigt ebenfalls ein erhöhtes Potential der thermischen Dekomposition. Durch Absenken des Drucks auf $p = 0,1$ bar wird das Gefälle der Lebensdauern in Abhängigkeit der anliegenden Temperatur höher.

Abbildung 3.3 verdeutlicht den in der Theorie beschriebenen Zusammenhang, dass bei steigenden Temperaturen die Lebensdauer τ sinkt. Sie zeigt, dass PAN, trotz jüngster Erwartungen (vgl. [Ree+16]) die höchste thermische Stabilität der vier dargestellten RNO_2 besitzt. HO_2NO_2 (PNA), N_2O_5 (Distickstoffpentoxid) und vor allem $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ (MPN) zerfallen in deutlich kürzeren Zeitabständen. Während PNA und N_2O_5 bei Raumtemperatur statistisch nach etwas mehr als 10 s zerfallen, zerfällt MPN bei Raumtemperatur im Mittel bereits nach weniger als 1 s. Diese Moleküle können in höheren, troposphärischen Lagen eine höhere Konzentration aufweisen [Ree+16], womit vor allem für flugzeuggetragene Messungen das Interesse an verkürzten Photolysedauern t begründet werden kann. Abbildung 3.4 stellt hierzu das relative Konversionsniveau der betrachteten RNO_2 in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit bei $T = 300$ K dar, Eckdaten des Diagramms sind

Tabelle 3.3 zu entnehmen. Eine vollständige Tabelle mit den Daten des Diagramms ist im Anhang 3 beigelegt.

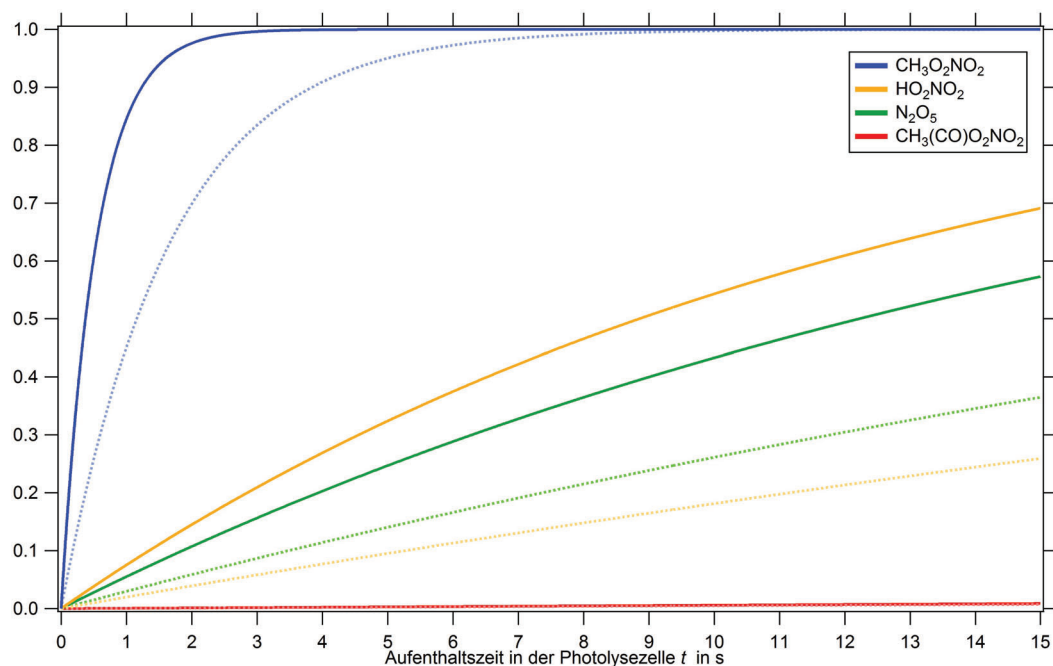


Abbildung 3.4 Graphische Darstellung des relativen Konversionsniveaus durch thermischen Zerfall bei $T = 300$ K und $p = 1$ bar und $p = 0,1$ bar (gestrichelte Darstellung).

Zeit in s	MPN	PAN	N_2O_5	PNA
1	0,845 (0,451)	0,001 (0,000)	0,055 (0,03)	0,075 (0,02)
2	0,976 (0,699)	0,001 (0,001)	0,107 (0,059)	0,145 (0,039)
5	1 (0,95)	0,003 (0,002)	0,247 (0,141)	0,324 (0,095)
10	1 (0,998)	0,006 (0,005)	0,433 (0,261)	0,543 (0,181)

Tabelle 3.3 Relatives Niveau thermisch zu NO_2 zerfallener RNO_2 -Spezies bei $p = 1$ bar und $p = 0,1$ bar in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit bei $T = 300$ K. Werte auf drei Nachkommestellen gerundet. Werte in Klammern für $p = 0,1$ bar.

Abbildung 3.4 und Tabelle 3.3 verdeutlichen die in Abbildung 3.3 illustrierten Dekompositionspotentiale. Zum einen wird anhand der Tabelle verdeutlicht, dass die thermische Dekomposition von PAN bei Raumtemperatur praktisch vernachlässigbar ist. Zum anderen wird nach 2 s Aufenthaltszeit bei $T = 300$ K und $p = 1$ bar etwa 98 % des vorhandenen MPN zu NO_2 konvertiert. Ab 5 s wird praktisch 100 % des vorhandenen MPN zu NO_2 konvertiert, weswegen man in warmen Regionen nur sehr geringe Mischungsverhältnisse dieser Moleküle anfindet, sofern sie photochemisch nicht produziert werden. In kalten Regionen jedoch können diese Moleküle eine nicht-vernachlässigbare Interferenz in NO_2 -Messungen mittels Photolyse-Chemilumineszenz-Methode darstellen.

3.3 HOOVER I: Sensitivitätsanalyse

Als ein weiterer wichtiger Bestandteil der Analyse und Vorbereitung des Messinstruments dient die Untersuchung der HOOVER-Flugzeugkampagne. HOOVER (**HO_x over Europe**) war eine zweiteilige, flugzeuggetragene Messkampagne über Mittel- und Nordeuropa, bei der auf einem von der Gesellschaft für Flugzieldarstellung betriebenen Learjet 35-A neben einer Reihe atmosphärischer Parameter und verschiedener Spezies unter anderem NO_x mittels des hier beschriebenen P-CL-Verfahrens detektiert wurde. HOOVER setzte sich dabei aus HOOVER I (Oktober 2006) und HOOVER II (Juli 2007) zusammen, wobei HOOVER I aus vier Messflügen, HOOVER II als Fortsetzung der ersten Kampagne aus neun weiteren Flügen bestand. An dieser Stelle werden wir die ersten drei Flüge der HOOVER I-Kampagne (H01 bis H03) untersuchen und die vorhandenen NO_x-Rohdaten prozessieren. Ziel ist es u.a. mit Hilfe von Vergleichen zwischen verschiedenen Messungen und Abschätzungen eine Sensitivitätsanalyse zu erstellen, um instrumentelle Fehler und Limitierungen, aber auch atmosphärische Einflüsse auf das Messsystem aufzuzeigen. Abbildung 3.5 zeigt die geographischen Flugoerorientierungen der HOOVER I-Flüge über Europa.

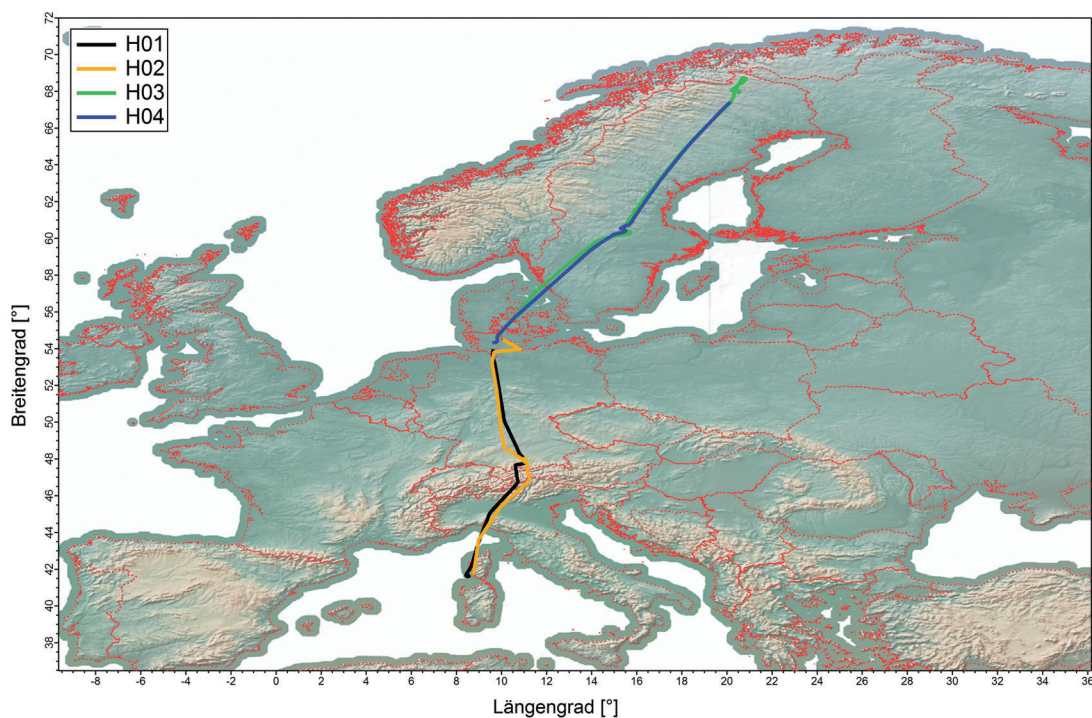


Abbildung 3.5 Geographische HOOVER-I-Flugorientierungen. H01 und H02 sind Hin- und Rückflug von Hohn (Schleswig-Holstein) nach Ajaccio (Korsika, Frankreich), H03 und H04 Hin- und Rückflug von Hohn nach Kiruna (Nordschweden).

3.3.1 NO₂ während HOOVER I

Die einzelnen Datensätze setzen sich dabei aus den sog. *Housekeeping-Daten*, einer Reihe von Messungen von Umgebungseigenschaften wie Außendruck, Kabinendruck,

Kabinentemperatur oder auch beispielsweise Flughöhe, sowie den O_3 -Daten und den Daten der beiden CLD-Kanäle (NO - und NO_c -Daten) zusammen. An erster Stelle werden zunächst die beiden Kanäle des CLDs während H01, H02 und H03 ausgewertet, von denen bereits ein konstanter Untergrund subtrahiert wurde, der im Vorfeld der Flüge am Boden durch Nullluftmessungen mit synthetischer Luft ermittelt wurde. Während der NO_c -Kanal für H01 und H02 mit einer Untergrundsubtraktion von 260 ppt_v versehen wurde, wurden 8,5 ppt_v vom NO -Kanal abgezogen. Für H03 wurde das Signal des NO_c -Kanals mit einer konstanten Untergrundkorrektur von 185 ppt_v, und das Signal des NO -Kanals mit einer konstanten Untergrundkorrektur von 5 ppt_v versehen. Nun kann mit Hilfe des in Gleichung (3.3) beschriebenen Zusammenhangs das NO_2 berechnet werden, indem man vom Signal des NO_c -Kanals das des NO -Kanals subtrahiert. Man erhält zunächst das photolytierte NO_2 , das durch Division durch K_e das vorhandene NO_2 ergibt:

$$NO_2 = \frac{(NO_c - NO)}{K_e}. \quad (3.3)$$

Während HOOVER wurde die Photolysezelle nicht druckreguliert, was effektiv eine außendruckabhängige Durchlaufzeit t durch die Photolysezelle und eine außendruckabhängige Konversionseffizienz K_e zur Folge hat. Der Zusammenhang zwischen Durchlaufzeit t , Gasmengenfluss F , Durchlaufvolumen V und anliegendem Druck p ergibt sich zu:

$$t = p \cdot \frac{V}{F}.^4 \quad (3.4)$$

Da für die HOOVER I-Datenanalyse noch keine experimentelle Grundlage zur Bestimmung der Konversionseffizienz vorlag, wurde für die Bestimmung der Druckabhängigkeit von K_e eine im beigefügten Datenblatt des verwendeten NO_2 -Konverters vorhandene Graphik verwendet, in der die Druckabhängigkeit von K_e mittels vier eingezeichneter Punkte dargestellt ist (siehe Datenblatt in Anhang 4.1). In Tabelle 3.4 finden sich die abgelesenen Werte des Diagramms wieder.

p [Torr]	p [Pa]	$K_e(p)$ [%]
53	7066,1	31 ± 1.5
100	13332,2	50 ± 1.5
200	26664,4	67 ± 1.5
398	53062,2	82 ± 1.5

Tabelle 3.4 Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz (aus Graphik des Datenblatts). Der Unsicherheit im Ablesen der Konversionseffizienz wird jeweils mit ± 1.5 % angenommen, die Druckwerte sind im Datenblatt angegeben und werden ohne Fehler aufgenommen. Die Werte sind für eine NO_2 -Konvertereinheit des Zwei-Kanal-Konverters bei $F = 1$ slm angegeben.

Die ermittelten Datenpunkte werden dabei mittels des Ausdrucks

$$f(x) = c_0 + c_1 \left(1 - e^{-(x-c_2) \cdot \frac{1}{c_3}} \right) \quad (3.5)$$

gefitet, wobei c_2 als Konstante gewählt wurde. Abbildung 3.6 zeigt den Fit an die Datenpunkte inklusive der errechneten Fitparameter für eine Konvertereinheit des Zwei-Kanal-Systems bei $F = 1$ slm. Werden nun zwei Konvertereinheiten parallel betrieben,

⁴Einheit der Gasflussmengenheit F standard liter per minute: $1 \text{ slm} \approx 16,89 \frac{\text{hPa} \cdot \text{l}}{\text{s}}$

so wie es im Zwei-Kanal-Konverter während HOOVER der Fall war, führt dies effektiv zu einer Verdoppelung des Konvertervolumens V oder des anliegenden Innendrucks p und nach Gleichung (3.4) zu einer Verdoppelung der Durchlaufzeit t .

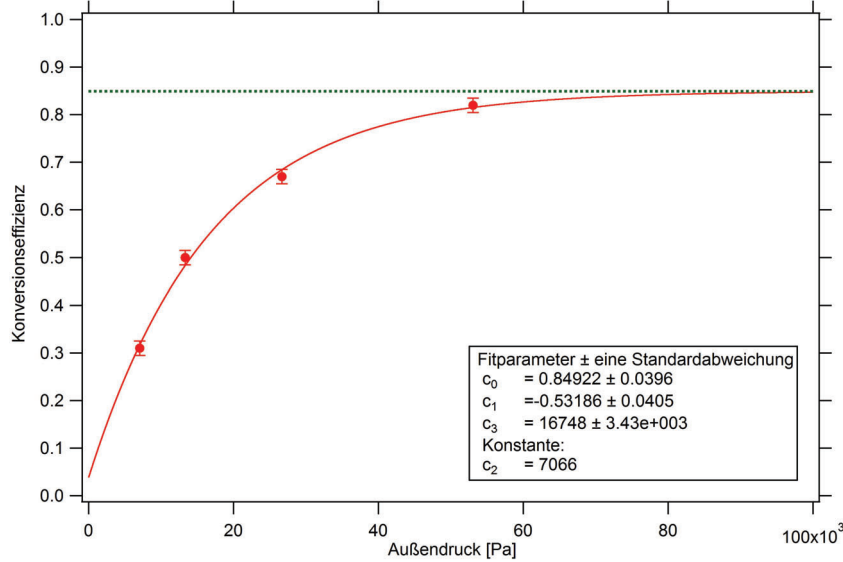


Abbildung 3.6 Fit der Konversionseffizienz für eine Konvertereinheit. $c_0 \approx 85\%$ (punktuierte Gerade) illustriert die obere Schranke für K_e bei steigenden Drücken p und damit Aufenthaltszeiten t . Für HOOVER I herrschte in der Photolysezelle Außendruck. Es wird sich zeigen, dass die hier mit Hilfe des Datenblatts ermittelte Konversionseffizienz (roter Fit) in sehr guter Übereinstimmung mit der im Experiment bestimmten Konversionseffizienz steht (siehe Abschnitt 3.5.1).

Gleichung (3.3) zur Ermittlung von NO_2 verändert sich damit für die Rohdaten von HOOVER final zu Gleichung (3.6), wobei K_e die zugrunde liegende Fitfunktion der Konversionseffizienz für eine Konvertereinheit ist:

$$\text{NO}_2 = \frac{(\text{NO}_c - \text{NO})}{K_e(2p)}. \quad (3.6)$$

Abbildung 3.7 zeigt die Zeitreihen von NO , NO_c und den mittels Gleichung (3.6) prozessiertem NO_2 während H01, die um das gemessene O_3 , die Flughöhe und den zeitlichen Verlauf des Messmodus (sog. *Mode*) ergänzt wurden. Die Moden der einzelnen Messungen lauten 0 für Außenluftmessung (sog. *Ambientmessung*), 1 für NO -Kalibration, 2 für NO_2 -Kalibration und 3 für Nullluftmessung.

Man erkennt für diesen Flug, dass NO_2 in höheren Fluglagen sehr geringe Mischungsverhältnisse von unter 300 ppt_v aufweist, während das NO -Vorkommen in diesen Regionen sogar auf unter 100 ppt_v begrenzt ist. Nach Abstieg und Eintritt in die atmosphärische Grenzschicht in der Mitte des Flugs zeigt sich erwartungsgemäß ein Anstieg in den detektierten Mischungsverhältnissen der beiden Moleküle. Während das gemessene NO_2 -Signal hier mehr 1 ppb_v aufweist, wurden in der Spitze bis zu etwa 300 ppt_v NO detektiert.

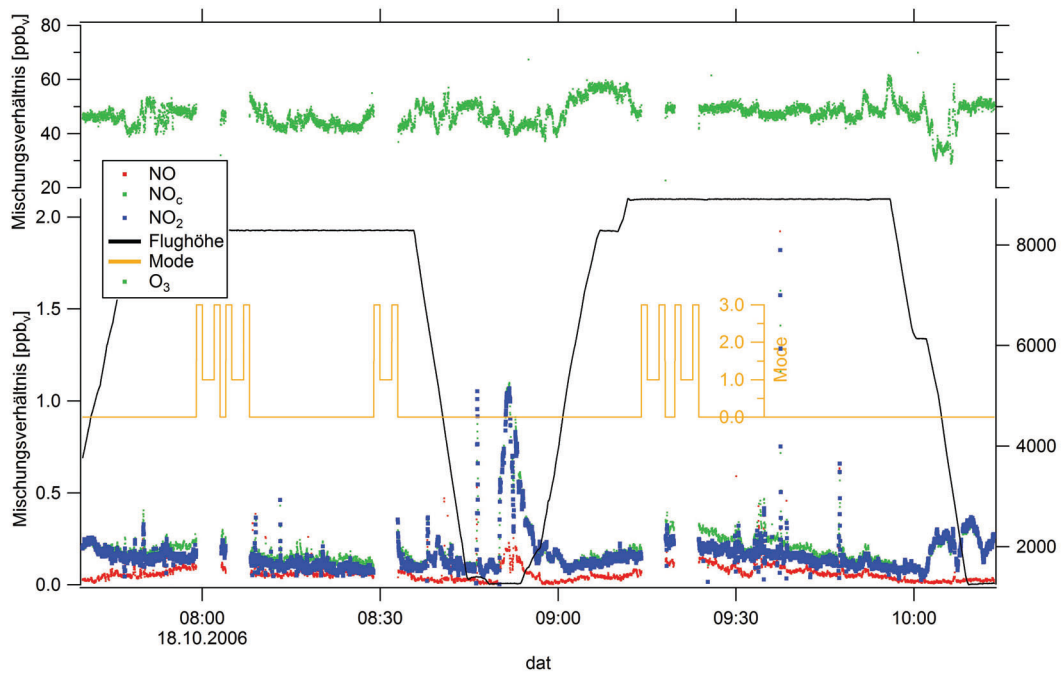


Abbildung 3.7 NO, NO_c, NO₂, Flughöhe und Mode während H01. Phasen niedriger Flughöhen weisen tendenziell höhere NO- und NO₂-Mischungsverhältnisse als Phasen höherer Lagen auf. Lücken in den Messdaten sind durch fehlende Messzeit aufgrund von Kalibrationen zu erklären (siehe Mode).

Abbildung 3.8 und 3.9 zeigen die zeitlichen Verläufe der obigen Datensätze für H02 und H03, bei denen die NO- und NO₂-Mischungsverhältnisse einen zu Abbildung 3.7 vergleichbaren Verlauf zeigen. Für H02 zeigt sich in der zweiten Flughälfte ab einer gewissen Altitude ein erneuter Anstieg im gemessenen NO₂ mit den höchsten, gemessenen Werten dieses Flugs. Für H03 ergeben sich beim Abstieg in die planetarische Grenzsschicht unterhalb 2 km die höchsten, gemessenen NO₂-Mischungsverhältnisse der drei Flüge. Man erkennt in der zweiten Hälfte dieses Flugs einen Anstieg im Rauschen der NO- und NO₂-Daten, was sich für den vierten Flug der Kampagne, H04, fortgesetzt hat und weswegen dieser von der Analyse ausgeschlossen wurde. Nicht zuletzt zeigt H03 als einziger der drei Flüge beim Absinken in die planetarische Grenzsschicht ein Absinken der O₃-Konzentrationen. Es ist zu erwarten, dass deswegen hier die NO₂-Produktionsrate der Reaktion von NO mit O₃ stark unterdrückt sein wird, was in Abschnitt 3.3.4 aufgegriffen wird. Zunächst möchten wir im nächsten Abschnitt NO₂-Mischungsverhältnisse mittels photostationärer Zustände abschätzen.

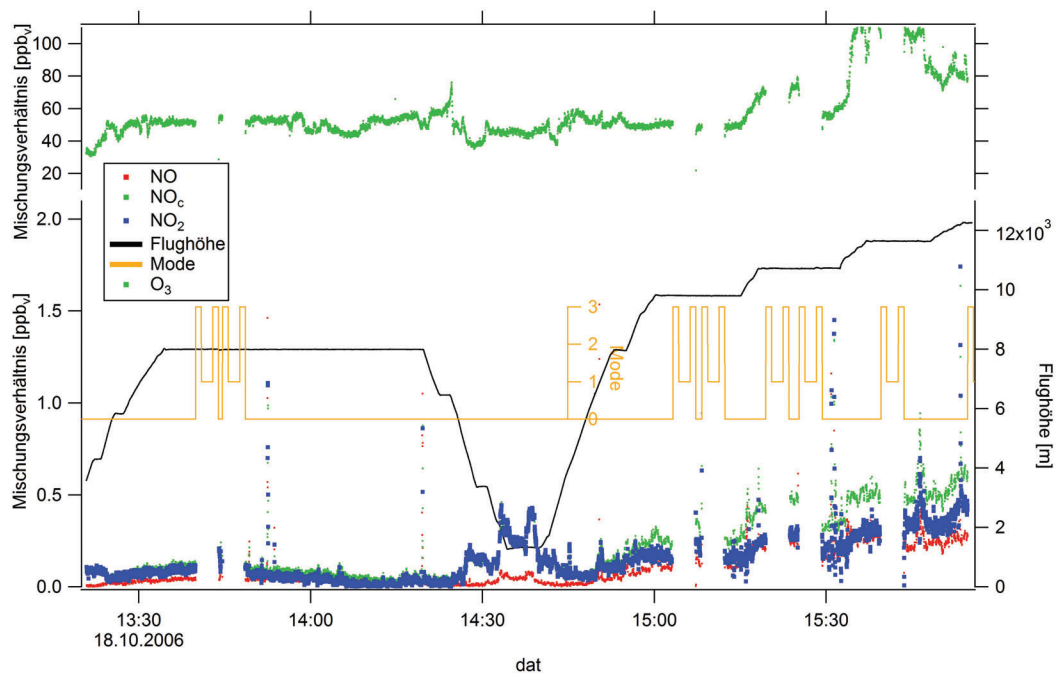


Abbildung 3.8 NO, NO_c, NO₂, Flughöhe und Mode während H02. H02 zeigt während der zweiten Flughälfte einen Anstieg im gemessenen NO und NO₂.

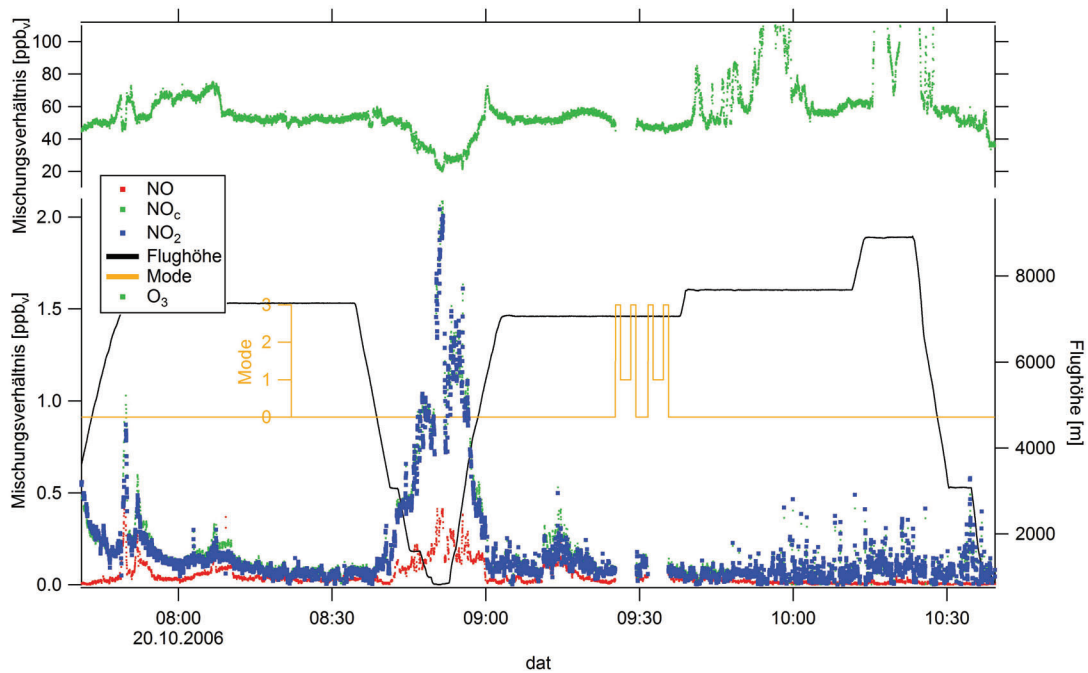


Abbildung 3.9 NO, NO_c, NO₂, Flughöhe und Mode während H03. Als einziger der drei Flüge zeigt dieser ein Absinken der O₃-Mischungsverhältnisse beim Eintritt in die atmosphärische Grenzschicht.

3.3.2 Abschätzung des photostationären NO_2 nach Leighton

Um eine Aussage über systematische Messabweichungen zu treffen, wird NO_2 mit Hilfe der Leighton-Gleichung abgeschätzt und mit der Messung verglichen. Gleichung (3.7) zeigt den Ansatz der NO_2 -Abschätzung mittels Leighton-Gleichung (2.2):

$$[\text{NO}_2] = \frac{k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{NO}][\text{O}_3]}{J_{\text{NO}_2}}. \quad (3.7)$$

In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, dass NO_2 neben der Reaktion mit O_3 im Allgemeinen auch durch die Reaktion mit der Gruppe der Peroxyradikale (RO_2) zu NO_2 oxidiert wird. Nimmt man an, dass die Oxidation von NO zu NO_2 durch die Reaktion mit HO_2 den dominierenden Anteil und somit $\approx 50\%$ der Summe aller Oxidationen durch Peroxyradikale repräsentiert, so lässt sich in einer Näherung die Summe der Oxidationen durch alle RO_2 durch Verdoppeln des Ratenkoeffizienten $k_{\text{NO}+\text{HO}_2}$ abschätzen. Nimmt man $L(\text{NO}_2) = J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]$ an, so ergibt sich unter $P = L$ das NO_2 :

$$[\text{NO}_2] \approx \frac{k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{NO}][\text{O}_3] + 2k_{\text{NO}+\text{HO}_2}[\text{NO}][\text{HO}_2]}{J_{\text{NO}_2}}. \quad (3.8)$$

Um den direkten Einfluss der Oxidation durch Peroxyradikale auf NO_2 aufzuzeigen, zeigen Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.12 die Zeitreihen des gemessenen NO_2 , des mittels Gleichung (3.7) und (3.8) abgeschätzten NO_2 und der Flughöhe während H01, H02 und H03.

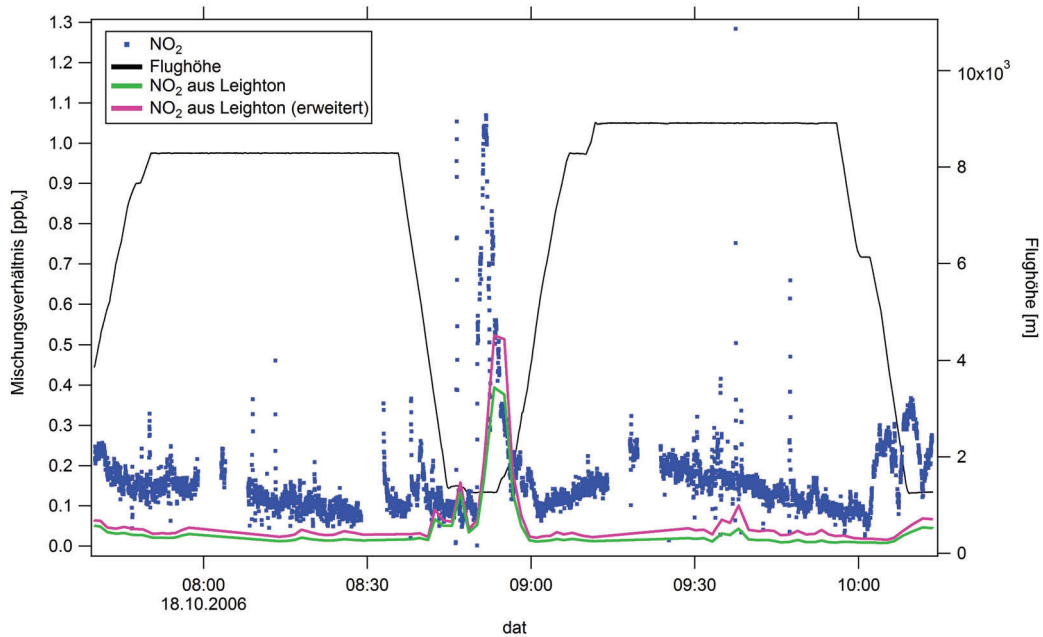


Abbildung 3.10 Zeitreihe des gemessenen NO_2 und mittels Leighton-Gleichung abgeschätzten NO_2 während H01. Zwecks Orientierung wurde die Flughöhe in schwarz abgebildet.

Ich möchte hier auch allgemein betonen, dass alle Parameter zur Herleitung von NO_2 mittels Gleichung (3.7) und (3.8) in-situ gemessen wurden. HO_2 -Daten finden sich hier-

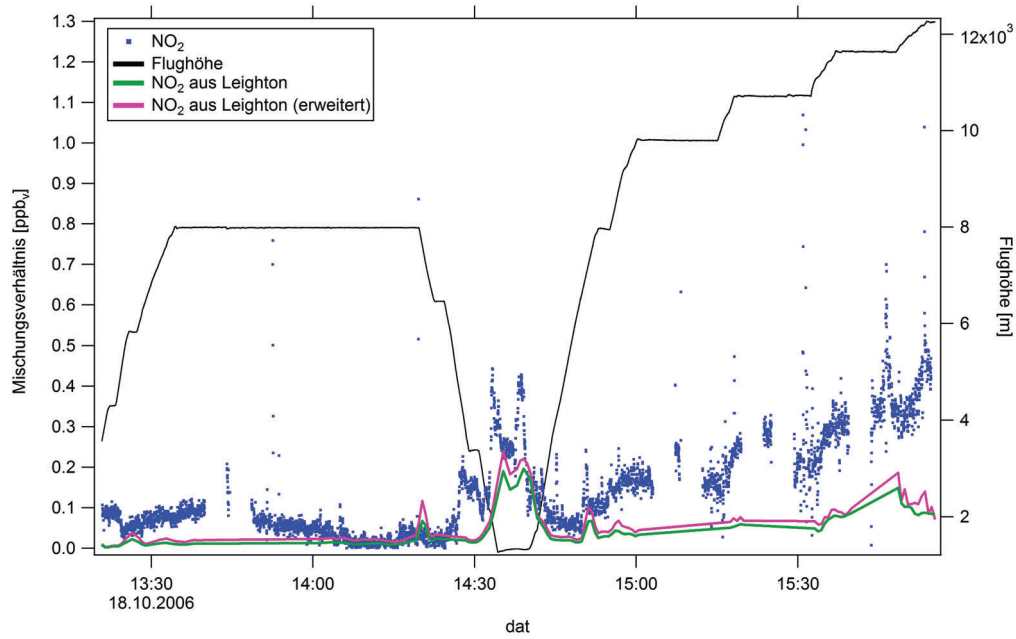


Abbildung 3.11 Zeitreihe des gemessenen NO_2 und mittels Leighton-Gleichung abgeschätzten NO_2 während H02. Zwecks Orientierung wurde die Flughöhe in schwarz abgebildet.

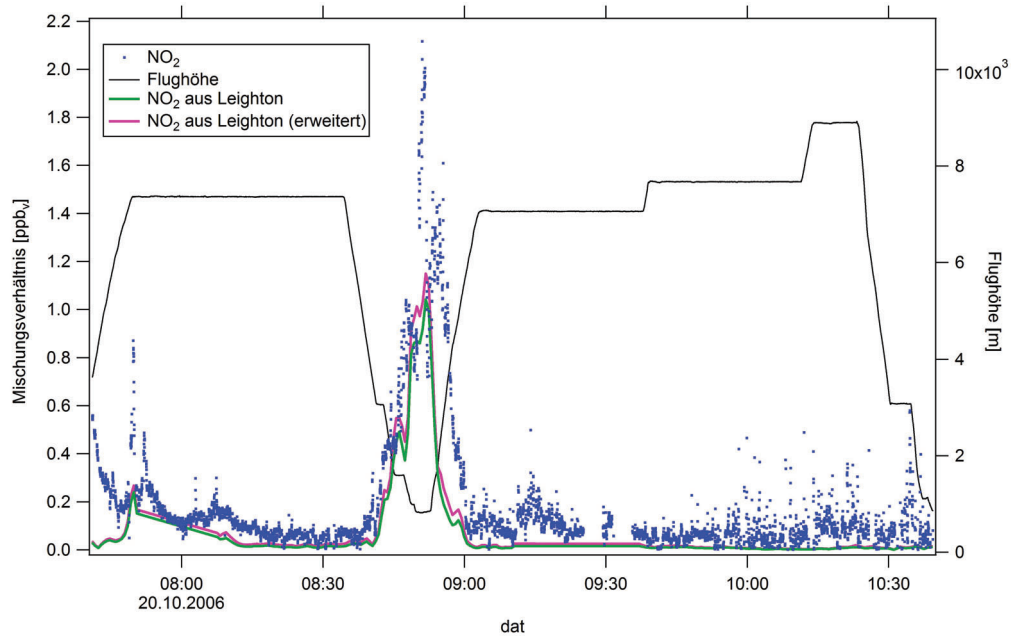


Abbildung 3.12 Zeitreihe des gemessenen NO_2 und mittels Leighton-Gleichung abgeschätzten NO_2 während H03. Zwecks Orientierung wurde die Flughöhe in schwarz abgebildet.

zu beispielsweise in *Regelin et al.* [Reg+13], das im nächsten Abschnitt abgeschätzte CH_3O_2 in *Bozem et al.* [Boz+17] wieder. Da HO_2 -Daten nur mit einer sehr geringen, nicht-äquidistanten Zeitaufösung vorlagen, kann es zudem aufgrund der linearen Interpolationen zwischen zwei benachbarten Punkten der Abschätzung mittels Leighton

zu einzelnen Diskrepanzen kommen. Für H01 zeigt daher ein Vergleich aus Messung und Abschätzung eine systematische Unterschätzung des gemessenen NO_2 durch das abgeschätzte NO_2 , das in hohen Fluglagen verschwindend gering ist, während gemessene NO_2 -Mischungsverhältnisse in diesen Flughöhen zwischen 100 und 200 ppt_v liegen. Obwohl die Abschätzung einen Anstieg des NO_2 beim Eintritt in die atmosphärische Grenzschicht vorhersagt, bleiben die höchsten NO_2 -Mischungsverhältnisse von über 1 ppb_v unerklärt. Hier wird vermutet, dass in Gleichung (3.8) unberücksichtigte Oxidationsmittel wie beispielsweise höhere RO_x und Edelgasoxide in die NO_2 -Produktion hineinspielen. Für die zweite Phase hoher Fluglagen während H01 ergibt sich wiederum ein ähnliches Bild wie bei der ersten. Während die Abschätzung verschwindend geringe NO_2 -Mischungsverhältnisse voraussagt, liegt das gemessene NO_2 durchgehend über 100 ppt_v mit über 200 ppt_v in der Spitze. Für H02 und H03 erkennt man allgemein ein ähnliches Bild. Die Abweichung zwischen Abschätzung und Messung ist für H02 und vor allem für H03 weniger ausgeprägt. Dennoch scheitert die Abschätzung in allen drei Flügen dabei, die hohen NO_2 -Mischungsverhältnisse in der atmosphärischen Grenzschicht her- vorzusagen. Hierzu wollen im nachfolgenden Abschnitt die Interferenz des im Messsystem thermisch zu NO_2 zerfallenen HO_2NO_2 und $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ quantifizieren.

3.3.3 Signal der thermischen Dekomposition von PNA und MPN

In dieser Studie werden wir als erste Ursachenuntersuchung der Unterschätzung der Messung durch die Abschätzung des NO_2 das experimentelle Fehlersignal der thermischen Dekomposition von HO_2NO_2 (PNA) und $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ (MPN) bestimmen. Es wurde in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, dass diese beiden Moleküle ein hohes, thermisches Dekompositionspotential besitzen und bei Raumtemperatur bereits nach Sekunden zerfallen, weswegen man durch ihre Berücksichtigung ein gutes Maß für die Erhöhung des gemessenen NO_2 durch den thermischen Zerfall von RNO_2 erhält.

NO_2 -Reservoirspezies können von Regionen hoher NO_x -Emissionen in kalte, atmosphärische Regionen wie hohe, troposphärische Lagen und die Antarktis transportiert werden, wo sie erhöhte Lebensdauern besitzen [Ree+16]. Es wird vermutet, dass während der HOOVER-Flüge diese beiden NO_2 -Reservoirspezies in der warmen Photolysezelle des Instruments zerfallen sind und ein positives Artefakt erzeugt haben, das vom obigen PSS-Ansatz unberücksichtigt bleibt und u.a. für die Abweichung der Abschätzung von der Messung in Frage kommt. Da PNA und MPN während der Flüge nicht direkt gemessen wurden, wird an dieser Stelle auf eine Abschätzung mittels photostationären Gleichgewichts zurückgegriffen. Die Produktion von PNA lässt sich durch die Reaktion von HO_2 mit NO_2 beschreiben:



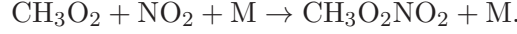
Der Verlust von PNA ist gegeben durch Stöße (- R 3.9), seine Photolyse J_{PNA} und die Reaktion mit OH und berechnet sich in der Summe zu:

$$L(\text{PNA}) = (k_{\text{M}+\text{HO}_2\text{NO}_2} + J_{\text{PNA}} + k_{\text{OH}+\text{PNA}}[\text{OH}]) \cdot [\text{PNA}].$$

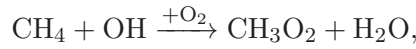
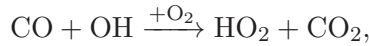
Im photostationären Gleichgewicht aus Produktion und Verlust ergibt sich das PNA:

$$[\text{PNA}] = \frac{k_{\text{M}+\text{HO}_2\text{NO}_2}[\text{HO}_2][\text{NO}_2]}{k_{\text{M}} + J_{\text{PNA}} + k_{\text{OH}+\text{PNA}}[\text{OH}]}.$$

MPN wird ähnlich dem PNA durch die Reaktion von CH_3O_2 mit NO_2 erzeugt:



Da CH_3O_2 während der Flüge nicht gemessen wurde, wird auch hier auf eine Abschätzung zurückgegriffen. Man betrachtet zunächst die atmosphärische Produktion von HO_2 und CH_3O_2 durch die ratenlimitierenden Reaktionen:



wobei die Reaktionen zu HO_2 und CH_3O_2 über eine weitere, sehr schnelle, nicht ratenlimitierende Reaktion mit O_2 vonstatten gehen. Der Quotient der Produktionsraten von $P(\text{CH}_3\text{O}_2)$ und $P(\text{HO}_2)$ ergibt sich zu:

$$\frac{P(\text{CH}_3\text{O}_2)}{P(\text{HO}_2)} \approx \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4][\text{OH}]}{k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}][\text{OH}]} = \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4]}{k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}]}.$$

Vernachlässigt man die chemischen Verluste der beiden Moleküle durch beispielsweise HO_2 und O_3 so gilt für die Verluste der beiden Moleküle in erster Näherung:

$$\begin{aligned} L(\text{CH}_3\text{O}_2) &= [\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}}, \\ L(\text{HO}_2) &= [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{\text{HO}_2+\text{NO}}. \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht $P = L$ der beiden Moleküle gilt:

$$\frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4]}{k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}]} \approx \frac{[\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}}}{[\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{\text{HO}_2+\text{NO}}}$$

woraus sich nach Kürzen von $[\text{NO}]$ und $\frac{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}}}{k_{\text{HO}_2+\text{NO}}}$ das $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ final ergibt:

$$[\text{CH}_3\text{O}_2] \approx \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4]}{k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}]} \cdot [\text{HO}_2].^5$$

Während die Produktion von MPN ausschließlich durch die Reaktion von CH_3O_2 mit NO_2 abläuft, wird der Verlust durch Stöße und Photolyse bestimmt. Die Photolysefrequenz von MPN J_{MPN} liegt im Gegensatz zur Photolysefrequenz von PNA J_{PNA} nicht vor. Man stellt jedoch fest, dass PNA und MPN für Wellenlängen $\lambda > 300$ nm identische Wirkungsquerschnitte aufweisen [Atk+04]. Unter der gerechtfertigten Annahme identischer Quanteneffizienzen für PNA und MPN gilt dann: $J_{\text{MPN}} = J_{\text{PNA}}$. Im Gleichgewicht aus $P = L$ für ergibt sich damit letztlich die ermittelte MPN-Konzentration zu:

⁵Durch das Kürzen der Reaktionskonstanten $\frac{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}}}{k_{\text{HO}_2+\text{NO}}}$ in obiger Gleichung unterschätzt man das $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ bei 310 K um etwa 12 % und bei 240 K um etwa 3 %.

$$[\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2] = \frac{[\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{NO}_2] \cdot k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}_2}}{k_{\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2+\text{M}} + J_{\text{MPN}}}$$

Nachfolgende Abbildung zeigt eine Erweiterung des Vergleichs aus Messung und Abschätzung um das mittels photostationärer Zustände abgeschätzte PNA und MPN während H01. Da man sich an dieser Stelle weniger für die eigentliche Abschätzung des atmosphärischen Vorkommens der RNO_2 -Spezies als mehr für ihr tatsächliches Fehlersignal interessiert, zeigt Abbildung 3.13 neben den Mischungsverhältnissen dieser beiden Moleküle ihre Summe des thermisch zu NO_2 zerfallenen Anteils. Für diese Berechnungen wurde das NO_2 aus Gleichung (3.8) verwendet. Als Aufenthaltszeit im Instrument wurde nur die (außendruckabhängige) Aufenthaltsdauer t im Photokonverter mittels Gleichung (3.4) berechnet und etwaige Aufenthaltszeiten in der Einlassleitung vernachlässigt. Als Innentemperatur des Photokonverters wurde die Kabinentemperatur des Flugzeugs angenommen.

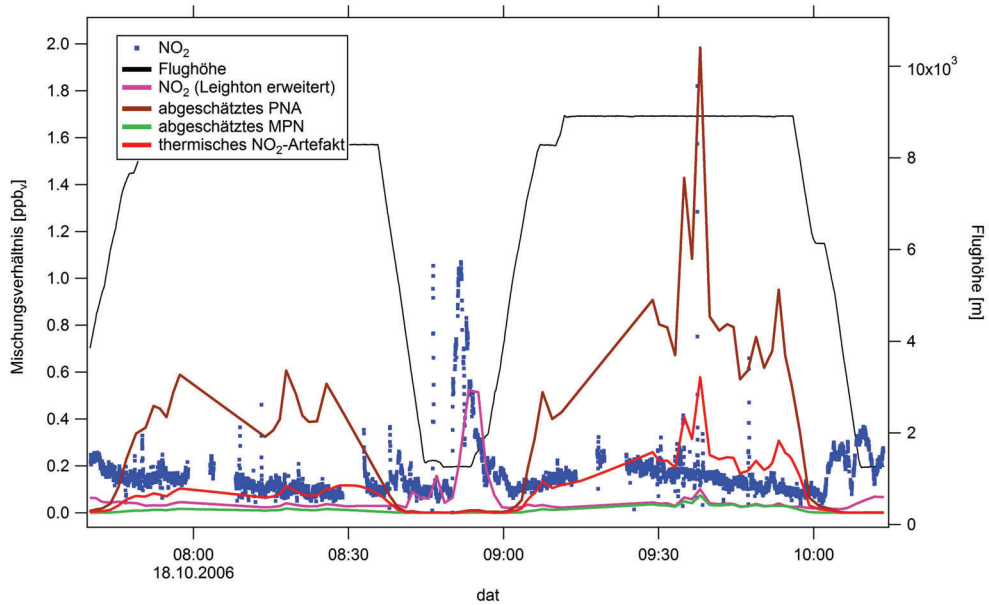


Abbildung 3.13 Gemessenes und mittels Leighton-Gleichung abgeschätztes NO_2 , die Flughöhe, das abgeschätzte PNA und MPN und die Summe des thermisch zu NO_2 zerfallenen PNA und MPN während H01.

Abbildung 3.13 zeigt zunächst, dass das mit obigem Ansatz ermittelte MPN marginal ist, weswegen auch sein thermisch zerfallener Beitrag zum gemessenen NO_2 verschwindend gering wird. Im Gegensatz hierzu liegen PNA-Mischungsverhältnisse in hohen Fluglagen deutlich über denen des NO_2 . Wie der Summe der thermisch zu NO_2 zerfallenen NO_2 -Spezies zu entnehmen ist, hat ein nicht vernachlässigbarer Anteil dieser Moleküle zu einer fälschlichen Erhöhung des gemessenen NO_2 geführt. Abbildungen 3.14 und 3.15 zeigen diese Verläufe für H02 und H03. Für H02 ergeben sich für die zweite Flughälfte sehr hohe, unrealistische PNA- und MPN-Mischungsverhältnisse, was auf das Fehlen weiterer Senken im photostationären Ansatz dieser beiden Moleküle zurückzuführen ist. Für H03 zeigen sich im Allgemeinen sehr niedrige Mischungsverhältnisse dieser beiden Spezies, weswegen das thermische NO_2 -Artefakt für diesen Flug am geringsten ist.

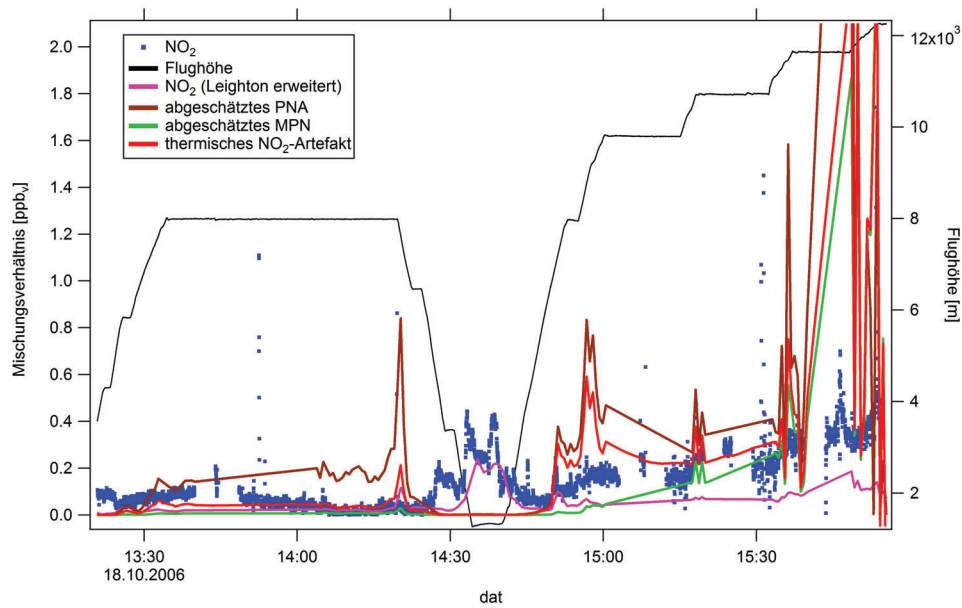


Abbildung 3.14 Gemessenes und mittels Leighton-Gleichung abgeschätztes NO_2 , die Flughöhe, das abgeschätzte PNA und MPN und die Summe des thermisch zu NO_2 zerfallenen PNA und MPN während H02.

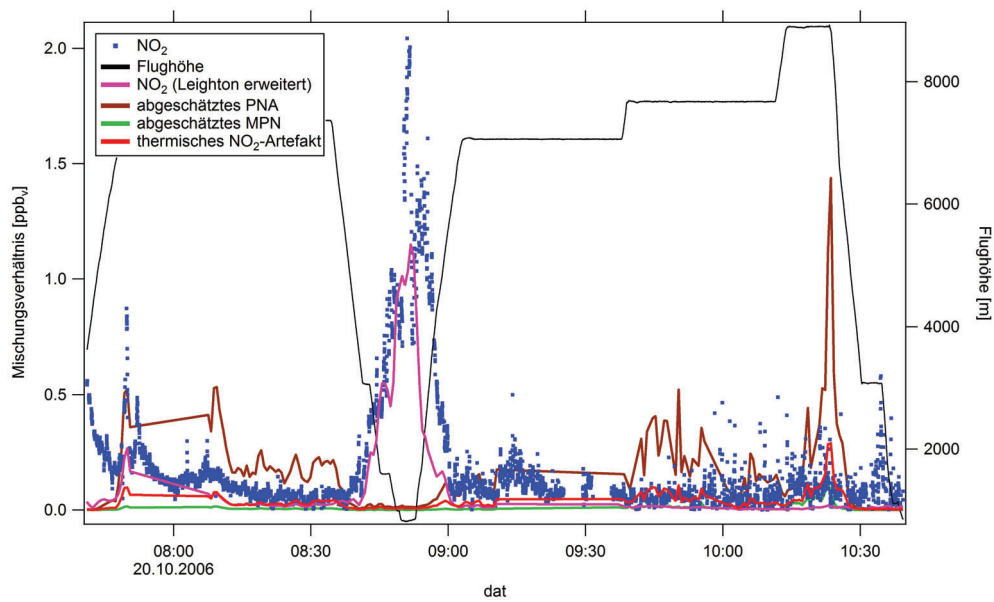


Abbildung 3.15 Gemessenes und mittels Leighton-Gleichung abgeschätztes NO_2 , die Flughöhe, das abgeschätzte PNA und MPN und die Summe des thermisch zu NO_2 zerfallenen PNA und MPN während H03.

In einem letzten Schritt der Analyse wollen wir einen Vergleich zwischen Messung von Vorhersage ziehen, indem wir höhenabhängig die Summe der NO_2 -Abschätzung mittels Leighton und des thermischen NO_2 -Artefakts mit der NO_2 -Messung vergleichen.

3.3.4 Vergleich zwischen Vorhersage und Messung

In einer letzten Analyse wollen wir untersuchen, inwiefern wir das gemessene NO_2 mit der Summe des mittels Leighton-Gleichung abgeschätzten NO_2 und des zu NO_2 thermisch zerfallenen PNA und MPN vorhersagen können. Unter der Voraussetzung, dass die hier verwendeten Abschätzungen alle relevanten, physikalischen Prozesse der Atmosphäre wiedergeben, erwartet man, dass die Summe aus der NO_2 -Abschätzung mittels Leighton und des thermischen NO_2 -Artefakts das gemessene NO_2 wiedergibt und somit die Differenz der beiden Größen gegen 0 läuft:

$$\text{NO}_2^{\text{Messung}} - \text{NO}_2^{\text{Vorhersage}} = \text{NO}_2^{\text{Messung}} - (\text{NO}_2^{\text{Leighton}} + \text{NO}_2^{\text{therm}}) \rightarrow 0.$$

Jede Abweichung lässt dieses Terms von 0 lässt in erster Linie einen Rückschluss auf nicht berücksichtigte atmosphärische Prozesse oder einen erhöhten Messuntergrund zu.

Hier wollen wir vertikale Konzentrationsprofile einzelner Spezies erstellen, indem wir die aufgenommenen Konzentrationen mittels simultan gemessener Flughöhen aufwärts in 500 m-Bins mitteln, wobei sich Unsicherheiten der einzelnen Werte aus ihren Standardabweichungen ergeben. Abbildung 3.16 zeigt die aufgenommenen Mischungsverhältnisse des gemessenen NO , NO_2 , des abgeschätzten NO_2 , PNA und MPN und die sich daraus ergebende Differenz aus NO_2 -Messung und Vorhersage für H01, H02 und H03.

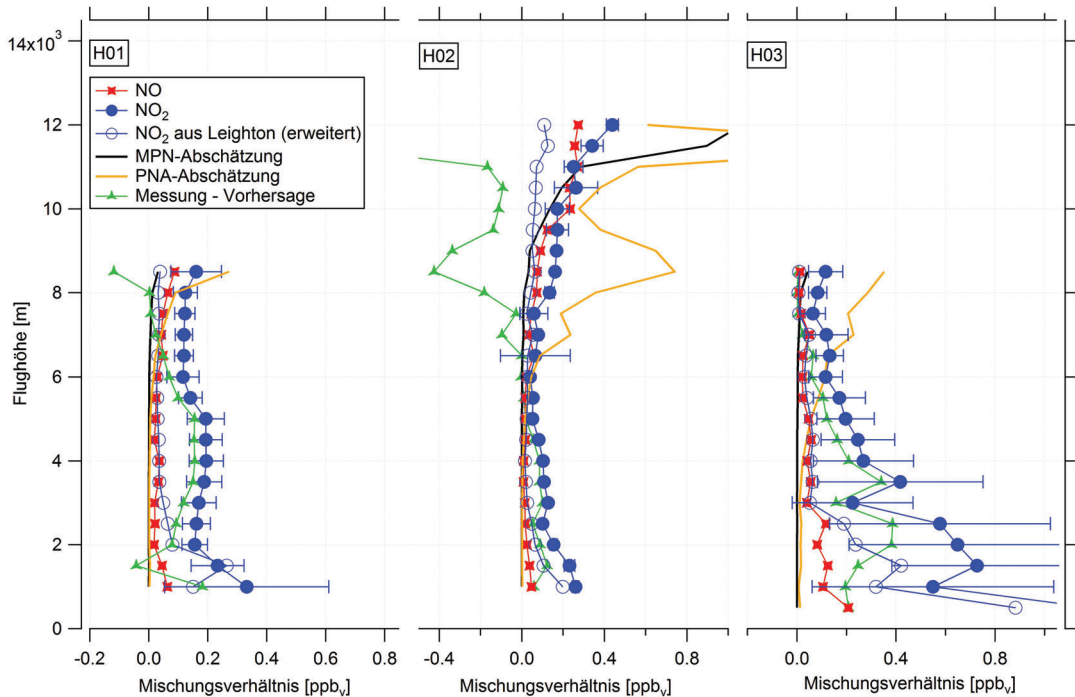


Abbildung 3.16 Höhenprofile der untersuchten Spezies während H01, H02 und H03. Fehlerbalken wurden übersichtshalber nur für NO_2 eingetragen.

Abbildung 3.16 zeigt zunächst, dass NO_2 -Mischungsverhältnisse für alle drei Flüge bis 8 km etwa mit der Höhe abnehmen, während gemessene NO -Mischungsverhältnisse

in guter Näherung konstant bleiben. Hiermit bestätigt sich qualitativ das Absinken des $\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}}$ -Verhältnisses für steigende Höhen, wobei es bei keinem Flug zu einer Invertierung dieses Verhältnisses kam. Für H02, der der einzige Flug blieb, der in höhere Fluglagen vordrang, zeigt sich ab etwa 8 km ein erneuter Anstieg im gemessenen NO und NO₂. Das mittels Leighton abgeschätzte NO₂ kann in einigen Fällen zwar das qualitative Verhalten der NO₂-Messung hervorsagen, es scheitert jedoch dabei, das gesamte gemessene NO₂ wiederzugeben.

Desweiteren illustriert das Diagramm für alle drei Flüge das zu erwartende Höhenprofil von PNA und MPN. Während die Mischungsverhältnisse dieser beiden Moleküle für alle drei Flüge unterhalb 4-6 km verschwindend gering sind, zeigen sie in allen drei Fällen einen Konzentrationsanstieg ab Höhen von etwa 6 km. Hierbei sei nochmal betont, dass für beide Moleküle Zerfallsprozesse vernachlässigt wurden, die in hohen atmosphärischen Lagen vorrangig werden. Dies äußert sich für H02 in sehr hohen Mischungsverhältnissen von PNA und MPN, die wiederum zu einem nicht-reproduzierbaren NO₂-Artefakt führen.

Das entscheidende Resultat, auf das wir blicken möchten, ist das Vertikalprofil der Differenz aus Messung und Vorhersage. Es ist signifikant, dass es der Vorhersage in allen drei Fällen gelingt, NO₂ für hohe Fluglagen hervorzusagen. Für alle drei Flüge zeigt sich ein Absinken dieser Differenz ab Höhen von 4 km, was ebenfalls mit einem Absinken der Unsicherheit im NO₂ koinzidiert. Für H02 überschätzt die Vorhersage in noch höheren Fluglagen die Messung, was ebenfalls zweifelsfrei durch das Fehlen weiterer Verlustprozesse von MPN und PNA in der UTLS begründet werden kann. Einzig bleibt die Frage der Herkunft einiger Abweichungen zwischen Messung und Vorhersage unterhalb 4 km. Bei H01 beispielsweise ergeben sich bis zu 200 ppt_v Abweichung zwischen den beiden Größen im Bereich von 3 - 5 km, für H03 bis zu 400 ppt_v NO₂, die in Bodennähe durch die Vorhersage unberücksichtigt bleiben. Der Ursprung der Abweichung zwischen Messung und Vorhersage lässt sich bei H03 genauer erklären, indem wir uns an die Gegebenheiten dieses Flugs erinnern. H03 war es der einzige Flug, bei dem die O₃-Mischungsverhältnisse beim Abstieg in die atmosphärische Grenzschicht ebenfalls abgesunken sind, während parallel bis zu 2 ppb_v NO₂ gemessen wurden. Es ist möglich, dass O₃ hier für H03 keinen dominanten Anteil der NO₂-Produktion repräsentiert hat und NO-Oxidationen durch höhere RO₂ und RO_x relevant werden, die im Ansatz des photostationären Gleichgewichts unberücksichtigt blieben.

Die Abweichungen der Vorhersage von der Messung für H01 kann auf die lineare Untergrundkorrektur zurückgeführt werden, die im Allgemeinen nicht repräsentativ für die komplette Dauer des Flugs ist. Es wurde im Eingang dieses Kapitels beschrieben, dass bei allen hier untersuchten Flügen lineare Untergründe vom NO_c- und NO-Signal subtrahiert wurden, die mit Hilfe von Nullluftmessungen im Vorfeld der Flüge am Boden bestimmt wurden. Abbildung 3.17 zeigt einen Ausschnitt aus H01, bei dem neben der Flughöhe und der Mode, die NO-, NO_c-, NO₂-Signale sowie das NO₂ nach Leighton aufgetragen sind. Mischungsverhältnisse während Kalibrationen, die durch die Angabe des erwarteten NO-Mischungsverhältnisses (schwarz) gekennzeichnet sind, sind auf der linken Achse aufgetragen, Ambientdaten der Messungen entsprechen dem Maßstab der rechten Achse. Während HOOVER wurden oft zwei Kalibrationen direkt hintereinander

initiiert, von denen für die Auswertung lediglich die erste genutzt wird.

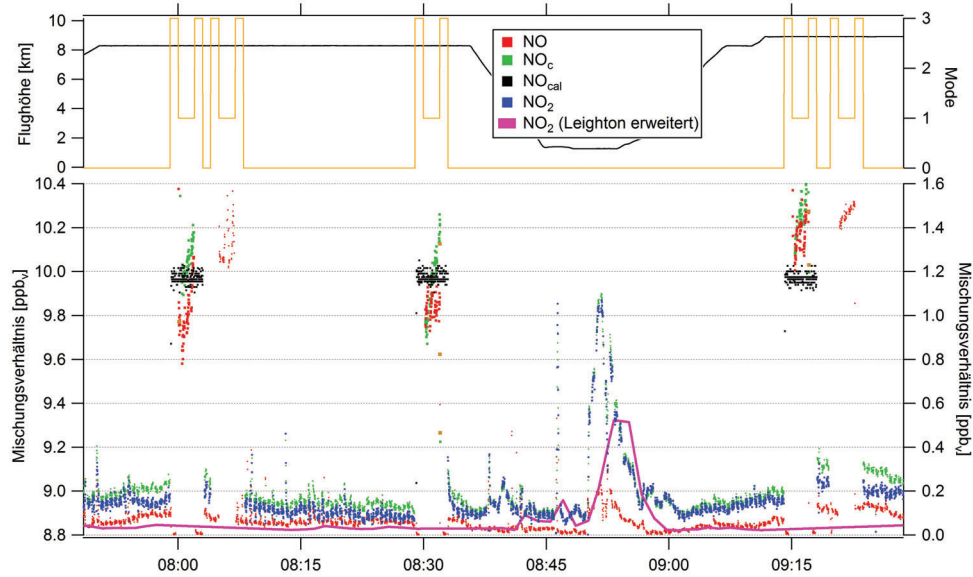


Abbildung 3.17 NO- und NO_c-Signal während Kalibrationen während H01. In schwarz dargestellt das mittels Flussraten errechnete, zu erwartende NO-Mischungsverhältnis.

Betrachtet man das NO_c- und NO-Signal während Kalibrationen, so erkennt man ein um bis zu 200 ppt_v erhöhtes NO_c-Signal gegenüber des NO-Signals. Eine Mittelung der Differenz des NO_c- und des NO-Signals während dieser drei Kalibrationen ergibt für die erste Kalibration $(227,52 \pm 74,32)$ ppt_v, $(169,09 \pm 95,27)$ ppt_v für die zweite Kalibration und $(86,97 \pm 37,47)$ ppt_v für die dritte Kalibrationsperiode. Betrachtet man hierzu die Differenz zwischen der NO₂-Abschätzung nach Leighton und der Messung, so zeigt sich eine Differenz, die genau in dieser Größenordnung liegt. Da es jedoch während HOOVER I und auch während HOOVER II keinen periodischen Messzyklus mit regelmäßigen Kalibrationen und Hintergrundmessungen gab und diese Untersuchung auf die durchgeführten Kalibrationen beschränkt ist, kann und möchte ich diese Untersuchung lediglich für eine qualitative Erklärung nutzen. Eine nachträgliche Korrektur der gemessenen NO₂-Daten mit Hilfe dieser wenigen Kalibrationen, in denen sich der erhöhte NO_c-Untergrund zeigt, führt zu nicht reproduzierbaren NO₂-Mischungsverhältnissen. Dennoch soll dieser Zusammenhang zeigen, dass der am Boden bestimmte, lineare Untergrund keine Langzeit-Repräsentanz besitzt. Der Untergrund des NO_c- und NO-Signals setzt sich daher aus einem konstanten und variierenden Anteil zusammen, der durch die Implementierung von regelmäßigen Nullluftmessungen während Ambientmessungen korrigiert werden kann. Hierzu möchte ich nun zu den Laborvorbereitungen kommen, bei denen ich zunächst die Charakterisierung des Untergrunds des NO- und NO_c-Kanals beschreibe.

3.4 Charakterisierung des Untergrunds anhand der Labordaten

Nach längerer, mehrmonatiger Einsatzpause wurde der Zwei-Kanal-Chemilumineszenz-Detektor samt des photolytischen NO_2 -Konverters am 24.03.2017 wieder in Betrieb genommen und für mehrere Tage eine Nullluftmessung gestartet, bei der lediglich eine Konvertereinheit des Zwei-Kanal-Konverters im Photolysekanal des CLD verwendet wurde, um die Entwicklung des Untergrunds bei kontinuierlicher Beaufschlagung mit Nullluft zu untersuchen. Abbildung 3.18 zeigt den zeitlichen Verlauf des NO_c -Signals während dieser mehrtägigen Nullluftmessung.

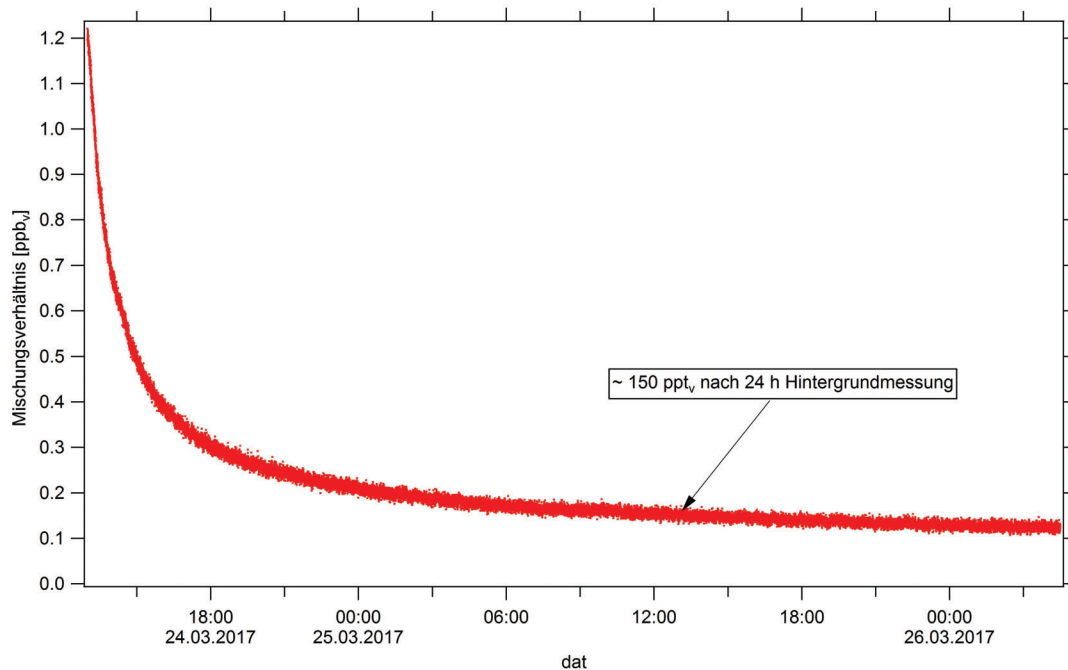


Abbildung 3.18 Signal des NO_c -Kanals während einer mehrtägigen Nullluftmessung mit hohen Messuntergrund, bei der für die NO_c -Messung eine Konvertereinheit verwendet wurde.

Nach der langen Einsatzpause zeigt sich ein anfänglicher Untergrund von über 1 ppb_v , der während der Nullluftmessung kontinuierlich abfällt und selbst nach einer Dauer von etwa 24 h immer noch bei etwa 150 ppt_v liegt. Erinnern wir uns an das Beispiel des Anforderungsprofils aus Abschnitt 2.1 zurück, so entspricht dies bei einem angenommenen NO_2 -Vorkommen von 30 ppt_v dem fünffachen des tatsächlichen Signals. Es sollte intuitiv klar sein, dass der Untergrund mit fortlaufender Dauer zwar weiter abfallen wird, er jedoch in praktischer Hinsicht stagnieren wird. Da während einer Messkampagne nur endlich viel Messzeit zur Verfügung steht, die im Hinblick auf die Dauer der Hintergrund- und Ambientmessungen möglichst effizient genutzt werden will, rechtfertigt bereits diese Tatsache die regelmäßigen Nullluftmessungen, die selbst bei schwankenden Außenbedingungen eine reproduzierbare Untergrundsubtraktion garantieren sollen. Abbildung 3.19 untersucht die Untergründe des NO - und NO_c -Kanals während einer weiteren Nullluftmessung mit niedrigerem Untergrund.

Abbildung 3.19 illustriert die Stagnation des NO_c -Untergrunds einer Konvertereinheit

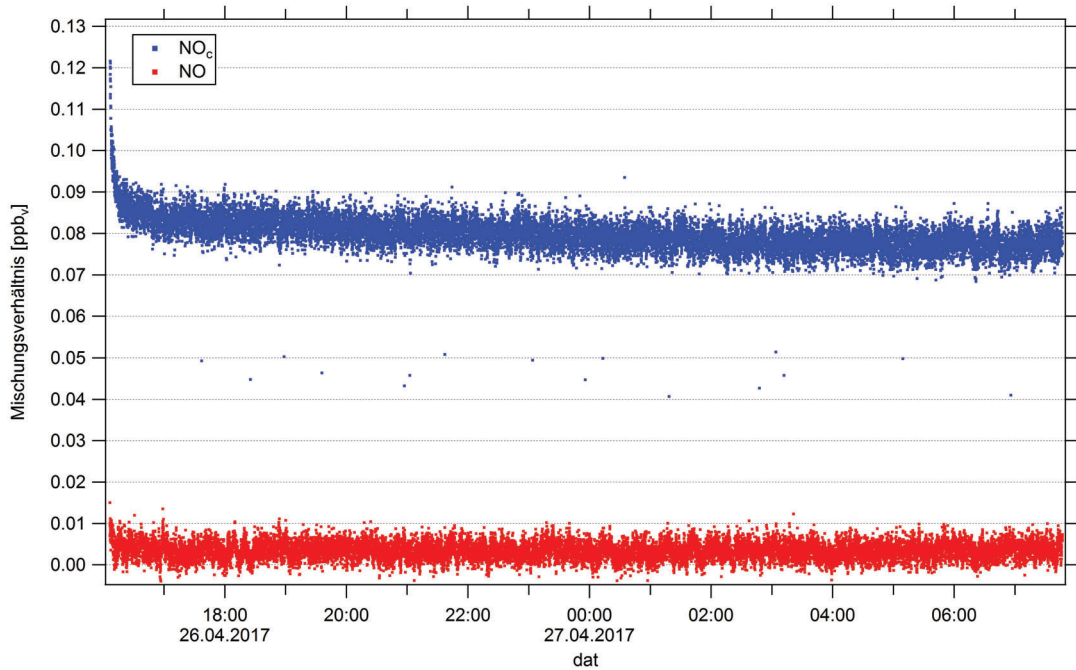


Abbildung 3.19 Signal des NO - und NO_c -Kanals während einer weiteren Nullluftmessung mit niedrigem Messuntergrund. Im Gegensatz zum Signal des NO_c -Kanals ist das Signal des NO -Kanals langzeitstabil.

für Werte knapp unterhalb 80 ppt_v, indem sich der Untergrund während den letzten acht Stunden dieser Messung nicht signifikant verändert hat. Der gemittelte NO_c -Untergrund zwischen 23:30 Uhr am 26.04.2017 und 00:30 Uhr am 27.04.2017 betrug $(78,97 \pm 2,92)$ ppt_v, wohingegen der Untergrund in der letzten Stunde dieser Messung zwischen 6:50 Uhr und 7:50 Uhr am 27.04.2017 $(77,48 \pm 2,78)$ ppt_v betrug. Diese beiden Werte sind sogar im Rahmen ihrer 1σ -Messunsicherheit statistisch nicht voneinander unterscheidbar. Es kann jedoch vorkommen, dass dieser Untergrund selbst im Ambientbetrieb in Regionen niedriger NO_x -Vorkommen unter dieses Niveau fällt, sodass die Subtraktion eines konstanten Untergrunds hierbei zu nicht-reproduzierbaren NO_2 -Mischungsverhältnissen führt. Für in-situ Feldkampagnen wird diese Problematik mit der Implementierung von regelmäßigen Nullluftmessungen gelöst, anhand derer die Untergrundkorrektur durchgeführt wird.

Im Gegensatz hierzu ist der Untergrund des NO -Kanals auf sehr niedrigem Niveau langzeitstabil und im Allgemeinen unabhängig von äußeren Bedingungen. Dies äußert sich mitunter in der Reproduzierbarkeit der Standardabweichung σ des NO -Kanals, die für die komplette Periode kleiner ausfällt als die Unsicherheit der hier betrachteten Perioden des NO_c -Signals. Eine Mittelung über die gesamte, in Abbildung 3.19 dargestellte Periode ergibt einen Untergrund für den NO -Kanal von $(3,44 \pm 2,06)$ ppt_v. Um die Herkunft des Untergrunds des NO_c -Kanals zu untersuchen, möchte ich im Folgenden Beobachtungen und Ergebnisse von Interferenztests beschreiben.

3.4.1 Variation des NO-Untergrunds

Es gilt als Paradigma, dass während des regulären Betriebs des NO_c -Kanals des CLD in der Umgebungsluft enthaltene NO_y -Spezies an der Photolysezellenwand adsorbieren und bei Betrieb in die Zelle reemittiert werden und einen NO- und NO_2 -Artefakt erzeugen. Um den genauen Ursprung dieses Artefakts zu untersuchen, wird zunächst der Untergrund bei ausgeschalteter Konverterstrahlung betrachtet, um die NO-Emission von den Wänden zu untersuchen.

Hierbei wurde Nullluft in die beiden Kanäle des CLD gegeben. Während dieser Messung wurde die Strahlung in der Photolysezelle ausgeschaltet, wobei der NO_c -Kanal auch hier mit lediglich einer Konvertereinheit betrieben wurde. Man erwartet, dass durch das Ausschalten der Strahlung der Untergrund des NO_c -Kanals zunächst instantan abfällt. Falls der Untergrund des NO_c -Kanals nach Ausschalten der UV/VIS-Strahlung signifikant höher ist als der Untergrund des NO-Kanals, so ist dies ein Beweis dafür, dass NO von den Wänden der Photolysezelle reemittiert wird und diesen Untergrund erzeugt. Fällt jedoch der Untergrund des NO_c -Kanals nach Ausschalten der Strahlung auf das Niveau des NO-Kanals ab, so folgt daraus direkt, dass der im Vorhinein beschriebene Messuntergrund überhaupt nicht von der NO-Emission von den Wänden rührt. Abbildung 3.20 zeigt hierzu die Signalverläufe der beiden Kanäle während dieser Messung. Da zudem eine Temperaturabhängigkeit in der NO-Emission vermutet wurde, wurde nach Ausschalten der Strahlung die Photozelle des NO_c -Kanals von außen auf etwa 66 °C erwärmt.

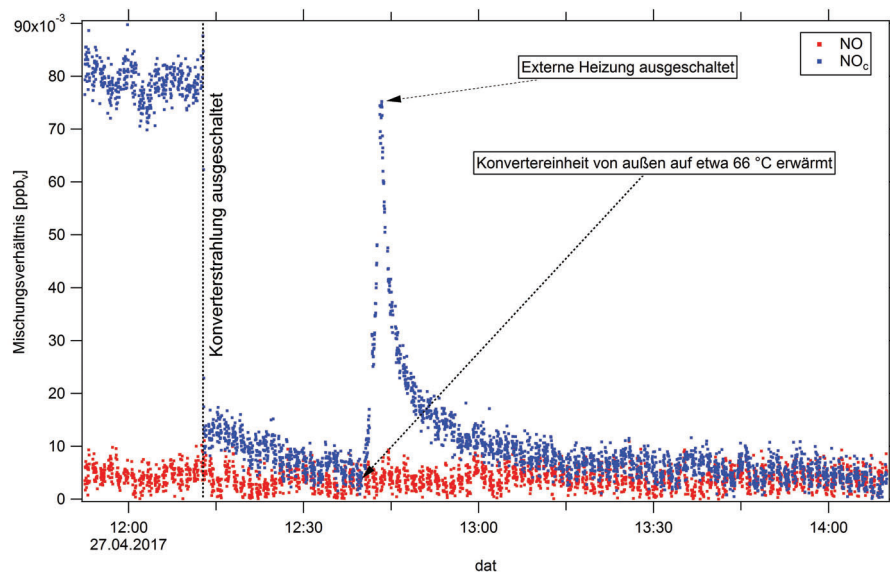


Abbildung 3.20 Variation des NO-Untergrunds bei ausgeschalteter Konverterstrahlung, Signal des NO_c -Kanals in blau, Signal des NO-Kanals zur Orientierung in rot dargestellt. Beobachtungen nachfolgend aufgelistet. Der Versuch wurde bei einem Photolysezellendruck von 174,2 hPa durchgeführt.

Der in Abbildung 3.20 dargestellte Versuch liefert drei wichtige Beobachtungen bezüglich des Beitrags des NO auf den gemessenen Untergrund. Da die Temperatur nicht digital miterfasst wurde, beschreibe ich im Folgenden nur qualitative Temperaturverläufe

des Temperaturfühlers an der Außenwand der Photolysezelle.

1. Nach Ausschalten der UV/VIS-Strahlung fällt der NO_c -Untergrund instantan auf ein Niveau von etwa 10-15 ppt_v ab, das sich danach innerhalb weniger Minuten dem Untergrund des reinen NO-Kanals annähert.
2. Durch das Erhitzen des Konverters auf 66 °C steigt der NO-Untergrund auf mehr als 70 ppt_v an.
3. Nach Ausschalten der externen Wärmequelle sinkt der NO_c -Untergrund erneut innerhalb weniger Minuten ab und nähert sich wieder allmählich dem Untergrund des reinen NO-Kanals, dem er am Ende dieser Messreihe sogar entspricht.

Es konnte sowohl nach Ausschalten der Konverterstrahlung als auch nach Ausschalten der externen Wärmequelle (Beobachtung 1 und 3) beobachtet werden, dass das Absinken der Außentemperatur der Zelle stark mit dem Absinken des Untergrunds koinzidierte, wobei die Temperatur des eingeschalteten Konverters etwa 33 °C betrug, respektive etwa 26 °C bei ausgeschalteter Strahlung, bei der die Untergründe des NO_c -Kanals und des NO-Kanals nicht mehr voneinander unterscheidbar waren. Unter der Annahme, dass die UV/VIS-Strahlung des Konverters keinen direkten Einfluss auf die NO-Emission von den Wänden hat, so steht vor allem die Folgerung der Beobachtung 1 im Vordergrund. Sie besagt, dass sich der Untergrund des NO_c -Signals im eingeschalteten Betrieb nur zu einem sehr geringen Anteil aus dem der NO-Emission von der Photolysezellenwand zusammensetzt und zum überwiegenden Anteil durch die UV/VIS-Strahlung des Konverters ausgelöst wird, die an der Wand adsorbierte NO_y -Spezies zu NO oder NO_2 photolysiert.

Es lässt sich hier dennoch nicht mit absoluter Sicherheit auflösen, ob sich diese NO_y -Spezies, die durch UV/VIS-Bestrahlung zu NO zerfallen, vorher in der Gas-Phase oder an den Wänden der Photozelle adsorbiert befanden. Beobachtung 2 zeigt jedoch mit hoher Signifikanz, dass das an den Wänden adsorbiertes NO nur dann zu einer Erhöhung des Messuntergrunds führen wird, falls die Photozelle starken, externen Wärmequellen ausgesetzt ist. Eine externe Kühlung kombiniert mit einer geregelten Temperierung des NO_2 -Konverters würde daher zu einer Reduktion des gemessenen Untergrunds beitragen.

3.4.2 Variation des NO_2 -Untergrunds

Als nächsten Schritt wollen wir NO_y -Spezies und ihre Interferenz auf den gemessenen Untergrund des NO_c -Kanals untersuchen. Hierzu möchte ich in Abbildung 3.21 zunächst eine Messung zeigen, bei der das NO-, NO_c - und ein vorläufiges NO_2 -Signal einer Nullluftmessung dargestellt sind, die durch eine Außenluftmessung (sog. *Ambientmessung*) unterbrochen wurde. Hierbei wurden zwei Konvertereinheiten im NO_2 -Kanal verwendet. Da die Konvertereinheiten bei Außendruck betrieben wurde, wurde das NO_2 mittels:

$$\text{NO}_2 = \frac{\text{NO}_c - \text{NO}}{0,85}$$

ermittelt, wobei $K_e = 0,85$ gesetzt wurde, was der Asymptote der Konversionseffizienz bei steigenden Drücken entspricht.⁶

⁶siehe Abschnitt 3.3.1.

3.4 Charakterisierung des Untergrunds anhand der Labordaten

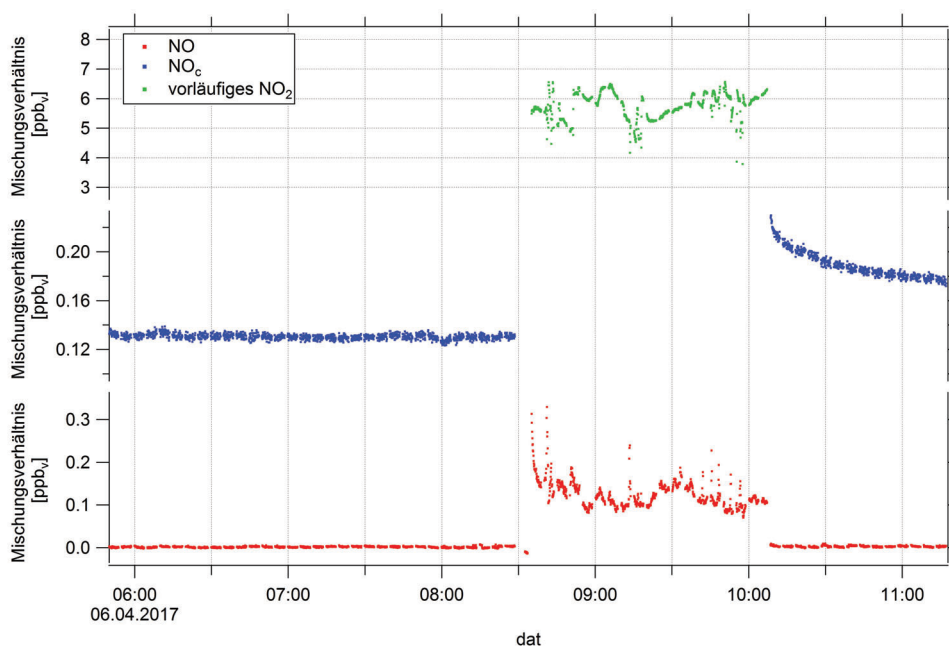


Abbildung 3.21 Nullluftmessung vom 05.04.2017 mit eingefügter Ambientmessung und zwei Konvertereinheiten im NO_c -Kanal. In rot dargestellt das NO -Signal, in blau das Signal des NO_c -Kanals, in grün ein vorläufiges NO_2 während der Ambientperiode. Für diese Messung wurden beide Konvertereinheiten im NO_c -Kanal betrieben.

Vor der Ambientperiode wurde zwischen 8:00 und 8:30 ein Untergrund des NO_c -Kanals von etwa $(129,58 \pm 2,20)$ ppt_v ermittelt. Um etwa 08:30 am 06.04.2017 wurde die Nullluftmessung dann für eine etwa 100-minütige Ambientmessung unterbrochen, nach der der Untergrund des NO_c -Kanals auf über 200 ppt_v angestiegen ist, während der Untergrund des NO -Kanals sich nicht signifikant verändert hat. Während er in der obigen Periode bei $(1,31 \pm 2,21)$ ppt_v lag, ergibt sich nach der Ambientperiode zu Beginn der zweiten Nullluftmessung zwischen 10:08 und 10:38 ein leichter Anstieg im Mittelwert des Untergrunds im NO -Kanal von $(2,81 \pm 2,03)$ ppt_v , der statistisch jedoch nicht signifikant ist.

Da Abbildung 3.20 gezeigt hat, dass NO nur einen geringen, im Allgemeinen temperaturabhängigen Anteil zum NO_c -Untergrund beiträgt, ist es naheliegend, den Anstieg des NO_c -Untergrund während der Ambientmessung u.a. durch in der Außenluft vorhandenes NO_2 zu erklären, das an den Photolysezellenwänden adsorbiert hat und nach der Ambientperiode einen NO_2 -Artefakt erzeugt, indem es photolysiert wird und NO freisetzt. Abbildung 3.22 zeigt dazu als qualitatives Ergebnis der Untersuchung der NO_2 -Interferenz eine Nullluftmessung des NO_c -Kanals, die durch eine NO_2 -Kalibration unterbrochen wurde, bei der man einen erhöhten NO_c -Untergrund nach der NO_2 -Kalibration erkennt.

Dieser Versuch zeigt, dass in der Außenluft vorhandenes NO_2 für einen Anstieg des NO_c -Untergrunds sorgen wird, sobald es an der Wand der Zelle adsorbiert. Abbildung 3.22 zeigt ebenfalls, dass es einen hohen Anteil an NO im NO_2 -Kalibrationsgas gibt, dessen Interferenz auf den hier untersuchten NO_c -Untergrund nicht dominant sein wird.

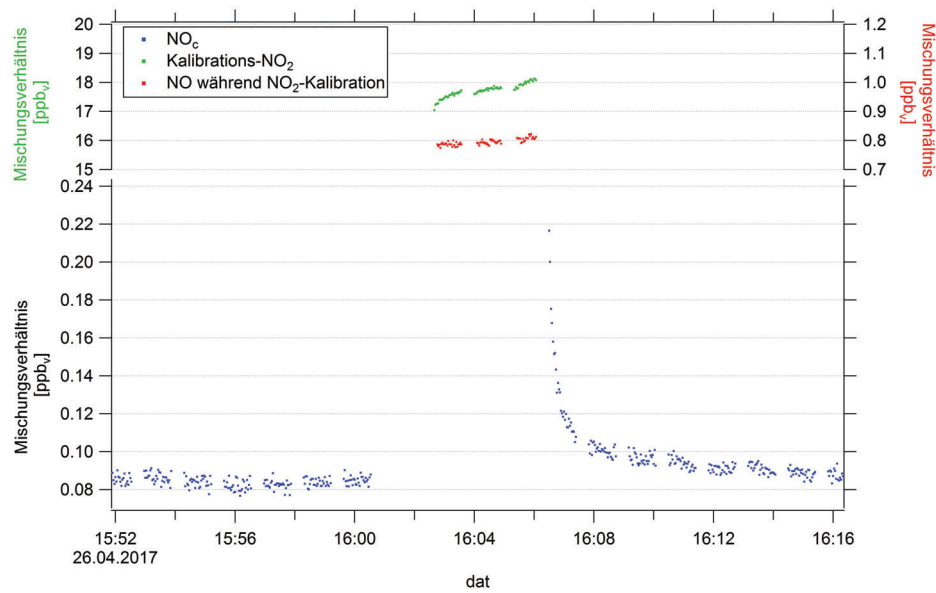


Abbildung 3.22 NO_2 -Interferenz des NO_c -Untergrunds. In blau wurde das Signal des NO_c -Kanals dargestellt, in grün das aus dem Signal des NO_c - und des NO -Kanals berechnete NO_2 . Auch hier wurde der NO_c -Kanal mit einer Konvertereinheit betrieben. Ebenfalls schön zu erkennen ist der NO -Anteil im NO_2 -Kalibrationsgas von etwa 800 ppt_v .

Diese Beobachtungen rechtfertigen die Forderung nach regelmäßigen Nullluftmessungen zur Quantifizierung und Korrektur des Untergrunds. Als Abschluss der Untersuchung der NO - und NO_2 -Interferenzen möchte ich in Abbildung 3.23 eine zusammenfassende Messreihe beschreiben, bei der ich das NO_c -Signal einer Nullluftmessung darstelle, die ich jeweils für eine NO - und für eine NO_2 -Kalibration unterbrochen habe. Hierbei habe ich während den ersten beiden Nullluftmessungen die UV/VIS-Strahlung der verwendeten Konvertereinheit ausgeschaltet, um die NO -Interferenz zu illustrieren. Zusätzlich wurde auch eine externe Heizung der Photozelle während der ersten Nullluftmessung ausgeschaltet, um den Temperatureffekt der NO -Emission zu beobachten.

Während der ersten Hintergrundmessung zeigt sich ein Untergrund des NO_c -Kanals von etwa 200 ppt_v , der nach Ausschalten der UV/VIS-Strahlung des Konverters instantan auf ein Niveau von etwa 30 ppt_v fällt. Da der Photokonverter während dieser Hintergrundmessung erwärmt wurde, zeigt sich ein Absinken des Untergrunds erst nach Ausschalten der externen Wärmequelle der Konvertereinheit. Danach wurde eine NO -Kalibration gestartet, nach der sich erwartungsgemäß keine Erhöhung des Untergrunds des NO_c -Kanals zeigt. Während dieser zweiten Hintergrundmessung wurde die UV/VIS-Strahlung des Konverters wieder ausgeschaltet. Hier zeigt sich das erwartete Absinken des Untergrunds nach Ausschalten der Strahlung, das mit der Temperatur der Konvertereinheit koinzidiert. Nach der NO_2 -Kalibration zeigt sich schließlich ein signifikanter Anstieg im NO_c -Untergrund, der während der dritten Hintergrundmessung erneut langsam abfällt.

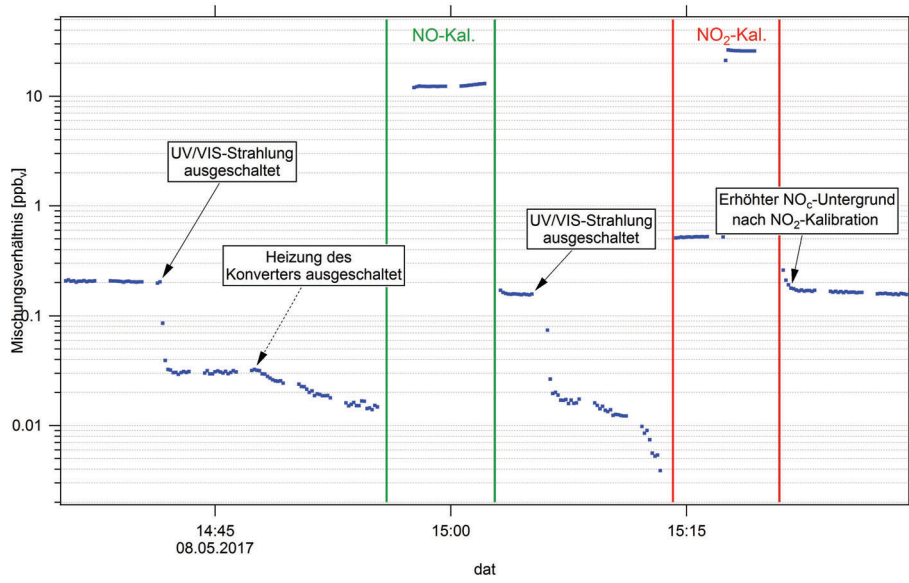
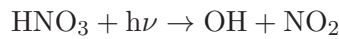


Abbildung 3.23 Überblick: NO- und NO₂-Interferenzen des NO_c-Untergrunds. Das Signal des NO_c-Kanals während Kalibrationen wurde zur Orientierung auf eine obere Achse abgebildet. Siehe Beschriftungen für nähere Erklärungen.

3.4.3 HNO₃-Interferenztests

Es wurde im Vorfeld der Charakterisierung des photolytischen Konverters vermutet, dass HNO₃ ebenfalls einen Anteil zur Variation des Messuntergrunds beiträgt, indem es während Phasen erhöhter Konzentrationen ebenfalls an den Wänden der Photozelle adsorbiert und zu NO₂ photolytisiert wird oder katalytisch zerfällt. Man stellt hierbei schnell fest, dass eine Photolyse des an der Wand adsorbierten HNO₃



lediglich für UV-Strahlung unterhalb 360 nm stattfindet (vgl. [Kel+13]) und damit im betrachteten UV/VIS-Spektralbereich stark unterdrückt ist. Desweiteren stellt man fest, dass HNO₃ zwar über Reaktionsgleichung (R 3.10) thermisch zu NO₂ zerfallen kann:



bei Raumtemperatur jedoch langlebig ist (vgl. [Wom+17]). *Womack et al.* beschreiben eine HNO₃-Messmethode, bei der sie es durch thermischen Zerfall und anschließende Photolyse von NO₂ detektieren. Sie erzeugen dabei Temperaturen von über 800 °C, um 100 % HNO₃ zu NO₂ zu konvertieren, während unter 300 °C praktisch kein thermischer HNO₃-Zerfall stattfindet [Wom+17].

Dennoch wurde vermutet, dass HNO₃ ein NO₂-Artefakt erzeugt, indem es katalytisch an der Oberfläche der Photozelle zerfällt. Zur Untersuchung dieser möglichen katalytischen Interferenz wurde ein Nullluftfluss durch eine HNO₃-Permeationsquelle geleitet, die HNO₃-Dampf in den Nullluftfluss emittiert. Diese Permeationsquelle besteht aus einer flüssigen Phase einer 65 %-prozentigen HNO₃-Lösung in Wasser. In dieser flüssigen HNO₃-Lösung

befindet sich der Teflonschlauch, durch den die Nullluft fließt. Als Permeation bezeichnet man den Vorgang, des Durchdringens (Permeieren) „puren“ HNO_3 -Dampfs durch den Teflonschlauch in den Nullluftfluss, was bei externer Erwärmung der HNO_3 -Quelle geschieht. Bei stabilen Temperatur- und Flussverhältnissen führt dies zu einer konstanten Permeationsrate und damit einem konstanten, zu erwartenden HNO_3 -Mischungsverhältnis. Der der Permeationsquelle ermittelte, zugrunde liegende HNO_3 -Permeationsfluss bei konstanten Bedingungen beträgt etwa $1,33 \cdot 10^{-4}$ sccm.⁷ Verdünnt man diesen Fluss in einem Nullluftfluss von 1,5 slm, so führt dies zu einem erwarteten Mischungsverhältnis von etwa:

$$\frac{1,33 \cdot 10^{-4} \text{ sccm}}{1,5 \text{ slm}} \approx 8,867 \cdot 10^{-8} = 88,67 \text{ ppb}_v$$

HNO_3 in Nullluft. Abbildung 3.24 zeigt den zeitlichen Verlauf des NO_c -Signals und seines Mittelwerts, bei der etwa 88,67 ppb_v HNO_3 in Nullluft in den NO_c -Kanal geleitet wurde, der mit einer Konvertereinheit betrieben wurde.

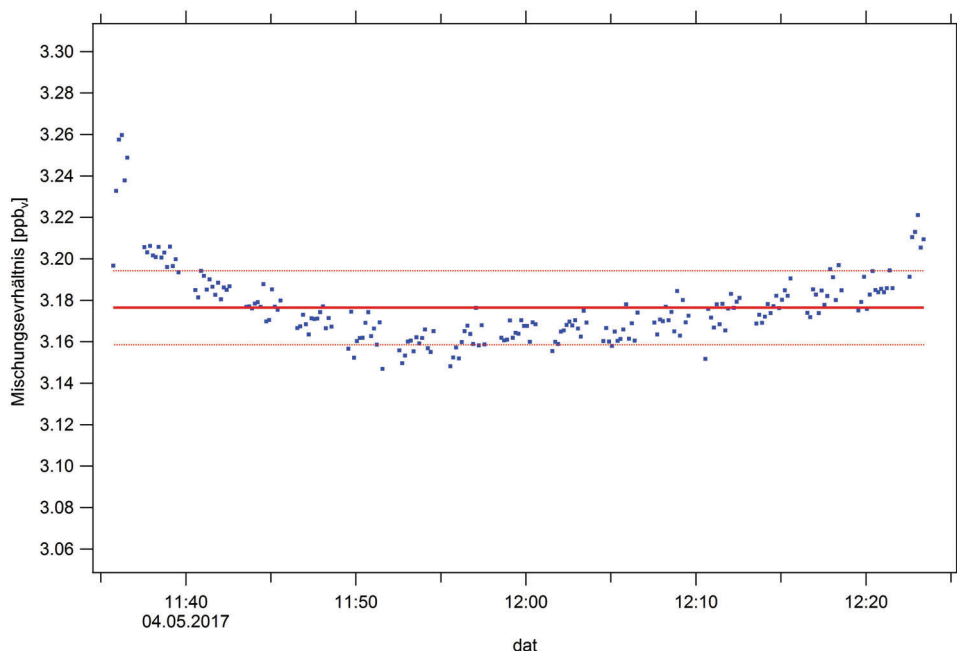


Abbildung 3.24 HNO_3 -Interferenztest: Signal des NO_c -Kanals, in rot gekennzeichnet Mittelwert und Standardabweichung σ (gestrichelte Darstellung).

Für die dargestellte Messung wurde eine mittlere HNO_3 -Interferenz von etwa $(3,18 \pm 0,02)$ ppb_v errechnet. Nimmt man an, die Permeationsquelle habe kein NO oder NO_2 emittiert und die gesamte, ermittelte Interferenz ist auf den katalytischen Zerfall von HNO_3 zurückzuführen, so lässt sich das relative Interferenzniveau mit Hilfe des Quotienten der mittleren Interferenz von etwa 3,18 ppb_v und des maximal zu erwartenden Mischungsverhältnisses von etwa 88,67 ppb_v errechnen. Da es sich hierbei um den NO_c -Kanal handelt, fließt ebenfalls die Konversionseffizienz des NO_c -Kanals bei Außendruck,

⁷Wert übernommen. sccm als Einheit der Flussrate, 10^{-3} sccm = 1 slm.

3.4 Charakterisierung des Untergrunds anhand der Labordaten

hier mit $K_e \approx c_0 \approx 0,85$ angenommen, invers in die Berechnung der HNO_3 -Interferenz ein. Sie beträgt somit etwa:

$$\frac{3,18 \text{ ppb}_v}{88,67 \text{ ppb}_v \cdot 0,85} \approx 4,22 \%$$

und das damit verbundene, maximale HNO_3 -Artefakt ist bei Außenkonzentrationen von bis zu 20 ppt_v geringer als 1 ppt_v . Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass neben HNO_3 ebenfalls NO oder NO_2 in den Teflonschlauch permeiert und für einen Teil dieser Interferenz verantwortlich ist, weswegen die hier dargestellte HNO_3 -Abschätzung eine obere Schranke für die HNO_3 -Interferenz darstellt. Diese Abschätzung soll zeigen, dass vor allem während AQABA in der marinen Grenzsschicht, in der verschwindende HNO_3 -Konzentrationen erwartet werden, eine HNO_3 -Interferenz stark unterdrückt sein wird.

Als zweite Frage bleibt die obligatorische Untersuchung des Untergrunds nach Beaufschlagung der Photozelle mit HNO_3 . Abbildung 3.25 zeigt dabei eine Nullluftmessung nach der etwa 45-minütigen Beaufschlagung mit HNO_3 .

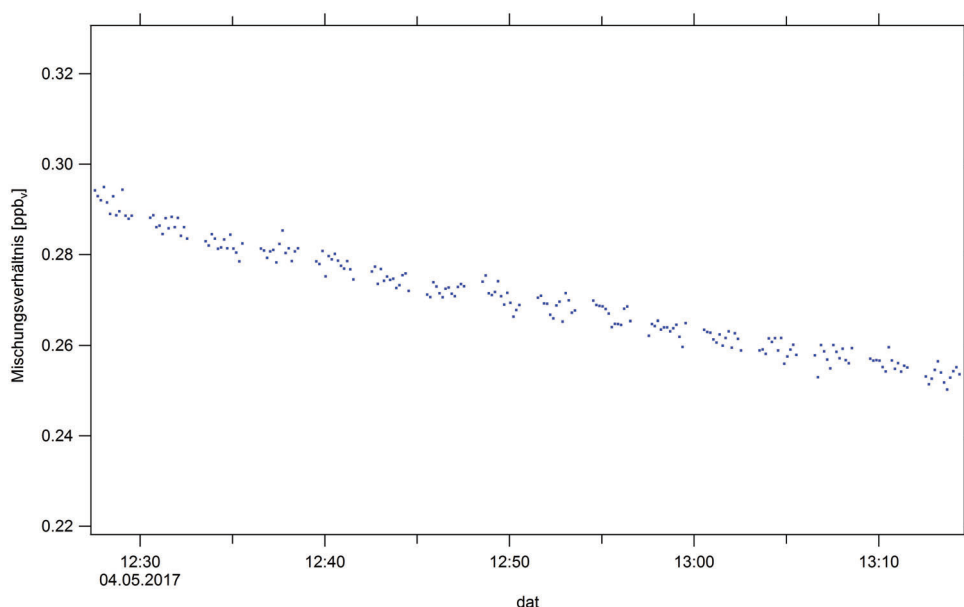


Abbildung 3.25 NO_c -Nullluftmessung nach HNO_3 -Beaufschlagung.

Abbildung 3.25 zeigt den NO_c -Untergrund nach der HNO_3 -Beaufschlagung, der auf einem anfänglichen Niveau von etwa 300 ppt_v liegt. Da es für diese Messung leider keine Information über den Untergrund unmittelbar vor der HNO_3 -Interferenz gibt, möchte ich sie lediglich für eine qualitative Beschreibung nutzen. Dieser Versuch soll daher mit Hilfe der Abbildung 3.24 beschriebenen Interferenz zeigen, dass in der Außenluft vorhandenes HNO_3 in der Photolysezelle katalytisch zu NO_2 zerfallen wird und daher neben einer direkten Interferenz einen ex post erhöhten NO_c -Untergrund mit sich führt, der auf das an den Wänden der Photolysezelle adsorbierte NO_2 zurückgeführt werden kann.

3.5 Bestimmung der NO₂-Konversionseffizienz bei $p = 95$ hPa

Als Fortsetzung der Charakterisierung des Instruments wurde die Konversionseffizienz einer Konvertereinheit bei einem Photolysezellendruck $p = 95$ hPa und einem Massenfluss $F = 1,5$ slm mit Hilfe eines kommerziell erwerbaren Gasphasentitrations-Moduls (GPT-Moduls) bestimmt. Hierzu findet sich schematisch das interne Flussdiagramm des verwendeten GPT-Moduls (*anysco* GmbH, Karlsruhe) in Abbildung 3.26 wieder.

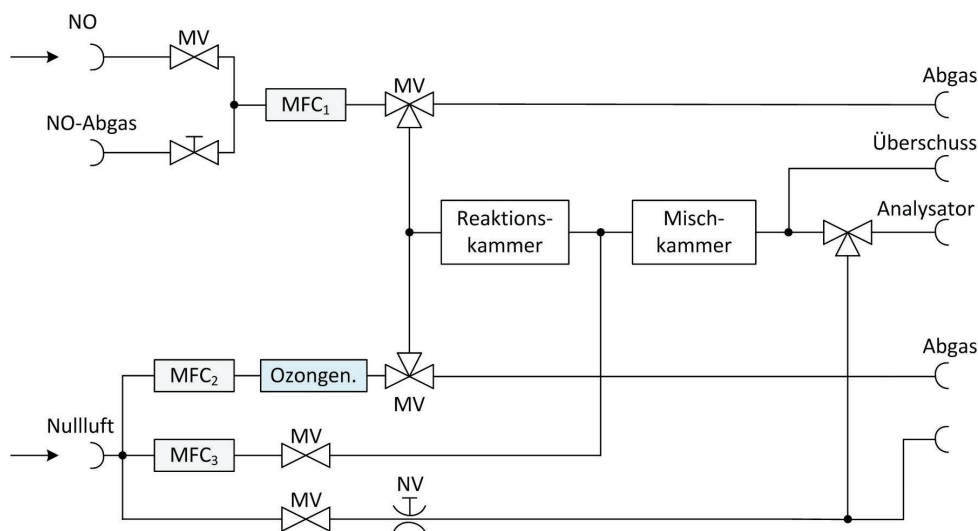
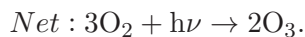
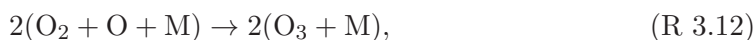


Abbildung 3.26 Schematisches Flussdiagramm des verwendeten GPT-Moduls. Den beiden Eingänge (NO und Nullluft) auf der linken Seite steht der Ausgang zum Instrument (Analysator) gegenüber. Weitere Ausgänge kennzeichnen Abgas- und Überschussleitung. Abbildung sinngemäß vom verwendeten GPT-Modul übernommen.

In die beiden Eingänge des Geräts wird NO-Kalibrationsgas und Nullluft gegeben, deren Flüsse über drei Massflowcontroller (MFC₁, MFC₂ und MFC₃) und übere mehrere Magnetventile (MV) geregelt werden. Der Fluss, der durch den MFC₂ fließt, kann in einem sog. Ozongenerator wahlweise mit UV-Licht bestrahlt werden, sodass O₂ zu atomarem Sauerstoff photodissoziiert, der mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagiert:



Wird dieser ozonhaltige Gasfluss nun mit dem NO-Kalibrationsgas gemischt, läuft die in Reaktion (R 2.3) beschriebene Oxidation von NO in der dafür vorgesehenen *Reaktionskammer* ab und erzeugt NO₂. Diesen Prozess bezeichnet man als *Titration* von NO. Dieses Gasgemisch kann in einer zweiten Mischkammer mit Nullluft verdünnt werden, bevor es in die beiden Kanäle des Instruments geleitet wird. Um chemische Interferenzen aufgrund eines möglichen Überflusses an O₃ zu vermeiden, wird der Strom der UV-Lampe so gewählt, dass während eingeschalteter UV-Strahlung ein möglichst geringer, aber von

null verschiedener Anteil an NO untitriert weitergeleitet wird. Abbildung 4 verdeutlicht die Signalentwicklung der beiden Kanäle bei Ein- und Ausschalten der UV-Lampe.

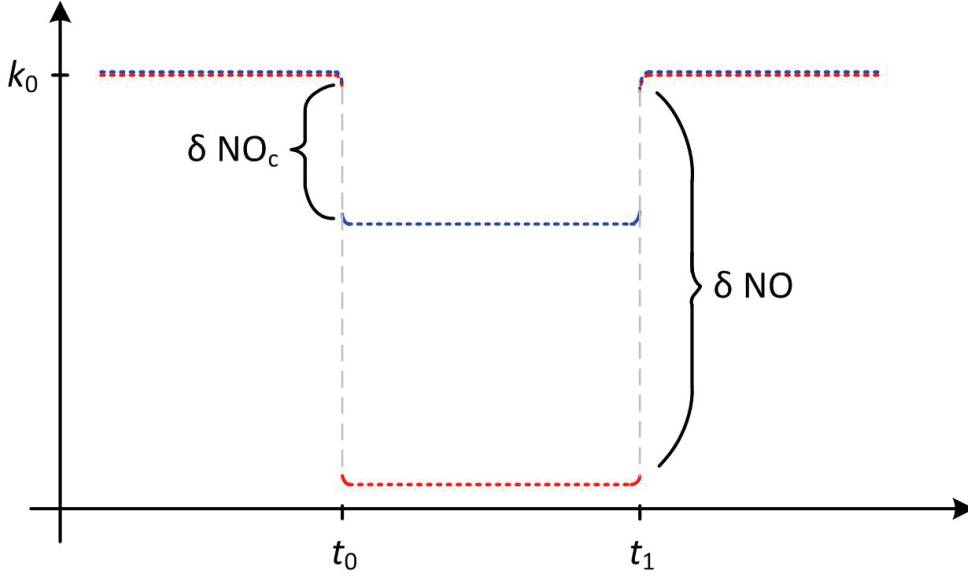


Abbildung 3.27 Erwarteter Signalverlauf während einer Gasphasentitration zur Bestimmung der NO_2 -Konversionseffizienz. Der blaue Graph zeigt das zu erwartende Signal des NO_c -Kanals, der rote das Signal des NO-Kanals. Der Sprung der Signale bei t_0 in beiden Kanälen ist durch das Einschalten der UV-Lampe begründet, der Anstieg bei t_1 durch Ausschalten der UV-Lampe. δNO und δNO_c beschreiben die Differenzen in der Signalthöhe. Die jeweilige Messdauern $t = t_1 - t_0$ betrugen im Experiment mehrere Minuten.

Verdeutlicht man sich die Signalentwicklungen anhand Abbildung 4, so wird ersichtlich, dass die Konversionseffizienz K_e als Quotient aus der Differenz ($\delta\text{NO} - \delta\text{NO}_c$) dividiert durch die Differenz des NO-Kanals δNO hervorgeht. Da beide Kanäle auf das gleiche Signal k_0 normiert werden, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$K_e = \frac{\delta\text{NO} - \delta\text{NO}_c}{\delta\text{NO}} = \frac{(k_0 - \text{NO}) - (k_0 - \text{NO}_c)}{k_0 - \text{NO}} = \frac{\text{NO}_c - \text{NO}}{k_0 - \text{NO}}. \quad (3.9)$$

$$\Delta K_e = \sqrt{\frac{\Delta\text{NO}_c^2}{(k_0 - \text{NO})^2} + \left(\frac{(\text{NO}_c - k_0) \cdot \Delta\text{NO}}{(k_0 - \text{NO})^2}\right)^2} \quad (3.10)$$

Gleichung (3.10) folgt nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung, wobei ΔNO und ΔNO_c die Unsicherheiten der jeweiligen Signale sind und k_0 zur Vereinfachung als Konstante angenommen wurde. Während AQABA wurde nur eine Konvertereinheit des Zwei-Kanal- NO_2 -Konverters bei einem Massenfluss $F = 1,5 \text{ slm}$ und einem Photolysezellendruck $p = 95 \text{ hPa}$ betrieben. Um K_e dieser Konfiguration zu ermitteln, wurden zunächst die GPT-Untergründe vom NO- und NO_c -Kanal bestimmt und dann vom jeweiligen Signal subtrahiert. Die Signalthöhen der Kanäle während ausgeschalteter UV-Strahlung der Ozongenerators wurden anschließend auf ein $k_0 = 10 \text{ ppb}_v$ normiert. Nach einer etwa dreiminütigen Einlaufphase wurde der Strom der UV-Lampe zunächst auf $0,8 \text{ mA}$, dann $0,9 \text{ mA}$, 1 mA und schließlich auf $1,1 \text{ mA}$ geregelt. Abbildung 3.28 zeigt den

hier beschrieben, zeitlichen Signalverlauf der beiden Kanäle während der Variation des UV-Lampenstroms. Zur Bestimmung der Parameter aus Gleichung (3.9) und (3.10) wurden die NO- und NO_c-Daten innerhalb der illustrierten, farbig gekennzeichneten Zeitfenster gemittelt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen dieser Mittelungen sowie die daraus errechneten Konversionseffizienzen sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

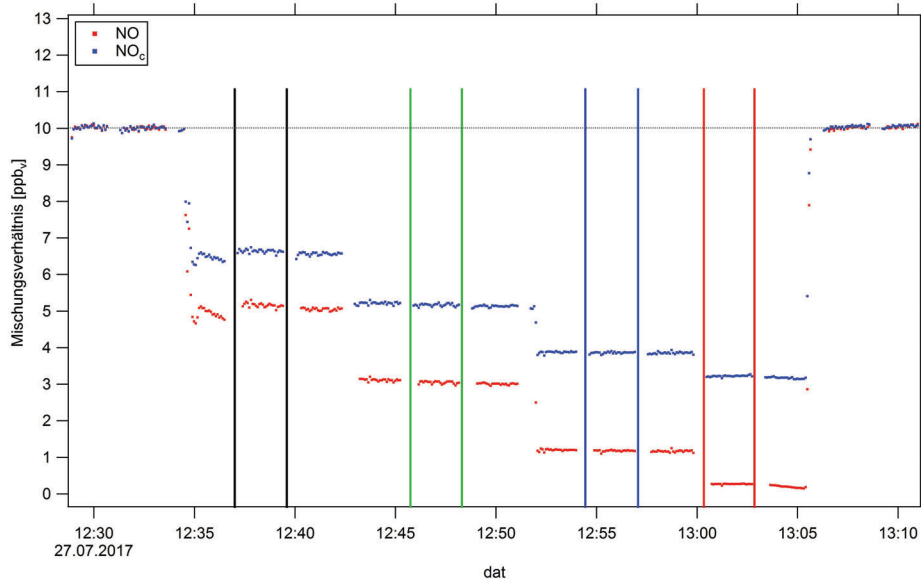


Abbildung 3.28 Signalverlauf des NO- und NO_c-Kanals während einer Gasphasentitration. Die schwarzen Balken illustrieren den Zeitraum der Mittelung der NO- und NO_c-Daten bei einem UV-Lampenstrom von 0,8 mA, die grünen Balken bei 0,9 mA, die blauen Balken die Zeitspanne bei einem UV-Lampenstrom von 1 mA und die roten Balken respektive den Zeitraum bei einem Lampenstrom von 1,1 mA.

UV-Lampenstromstärke [mA]	[NO] [ppb _v]	[NO _c] [ppb _v]	K_e [%]
0,8 (schwarze Balken)	$5,0517 \pm 0,0351$	$6,5625 \pm 0,0421$	$30,53 \pm 0,98$
0,9 (grüne Balken)	$3,0475 \pm 0,0349$	$5,1686 \pm 0,0356$	$30,51 \pm 0,62$
1 (blaue Balken)	$1,1789 \pm 0,0199$	$3,861 \pm 0,023$	$30,41 \pm 0,3$
1,1 (rote Balken)	$0,2696 \pm 0,0093$	$3,2225 \pm 0,0184$	$30,35 \pm 0,2$

Tabelle 3.5 Ermittlung von K_e bei 95 hPa. Die Signale wurden auf $k_0 = 10$ ppb_v normiert.

Die ermittelte Konversionseffizienz einer Konvertereinheit bei einem Fluss $F = 1,5$ slm und einem Photolysenzellendruck $p = 95$ hPa beträgt $K_e \approx (30,35 \pm 0,2) \%$. Es wurde die Ermittlung von K_e bei einer Lampenstromstärke von 1,1 mA zugrunde gelegt, da hierfür das NO-Signal während eingeschalteter UV-Strahlung das geringste Niveau aufweist. $K_e \approx 30,35 \%$ bedeutet ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis im NO₂-Nachweis bei geringen Aufenthaltszeiten in der Photozelle. Obwohl man eine Ozon-Interferenz bei der Bestimmung von K_e vermutet hat, sind alle vier Werte von K_e im Rahmen ihrer Unsicherheit statistisch nicht voneinander unterscheidbar. Es zeigt sich jedoch eine signifikante Reduktion der Unsicherheit mit steigenden UV-Lampenströmen, was die Auswahl der finalen Konversionseffizienz bei 1,1 mA zusätzlich rechtfertigt.

Im nachfolgenden Kapitel wollen wir die Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz experimentell bei $F = 1 \text{ slm}$ und $F = 1,5 \text{ slm}$ ermitteln und mit der in Abschnitt 3.3.1 verwendeten Konversionseffizienz vergleichen.

3.5.1 Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz

Da der Photolysezellendruck während AQABA auf einen festen Photolysezellendruck von 95 hPa geregelt wurde, war eine Untersuchung der Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz nicht primär notwendig. Im Rahmen der Laborvorbereitungen wurde jedoch die Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz bei $F = 1,5 \text{ slm}$ und $F = 1 \text{ slm}$ und Photolysezellendrücken zwischen 100 hPa und 1000 hPa untersucht, während für beide Untersuchungen zwei Konvertereinheiten für die NO_c -Messung verwendet wurden. Bei dieser Messung sind wir insbesondere daran interessiert, inwiefern die in Abschnitt 3.3.1 verwendete Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz, die mit Hilfe des Datenblatts des photolytischen Konverters bestimmt wurde, mit der experimentell bestimmten Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz übereinstimmt. Für eine reproduzierbare Ermittlung der Konversionseffizienz ist es zunächst notwendig, die GPT-Untergründe beider Kanäle zu subtrahieren, bevor sie auf das gleiche NO -Niveau k_0 skaliert werden. Abbildung 3.29 zeigt hierzu beispielhaft die GPT-Hintergrundmessung des NO - und NO_c -Kanals.

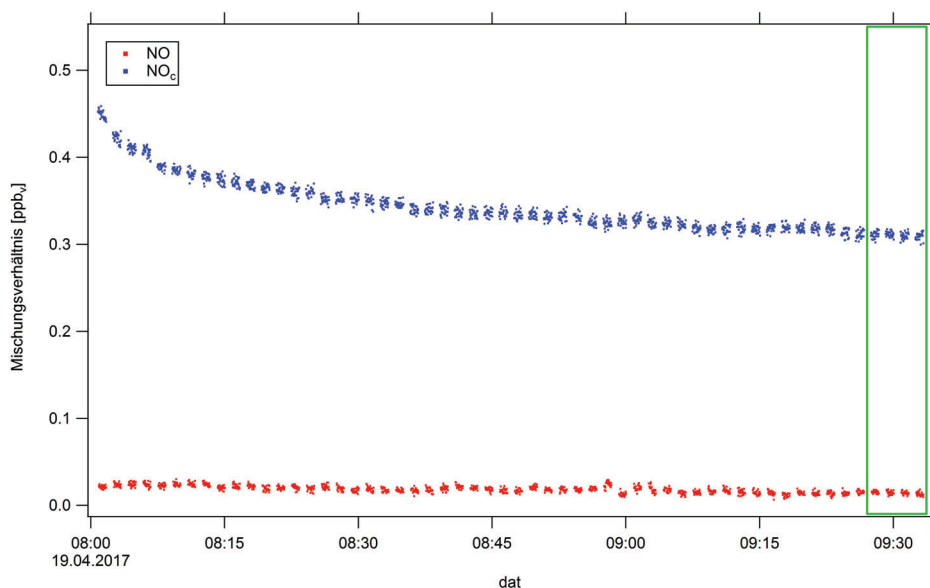


Abbildung 3.29 GPT-Untergrundvermessung. Grünes Rechteck illustriert die Zeitspanne, über der die Mittelung des Untergrunds durchgeführt wurde. Bei dieser Messung wurde Nullluft zunächst durch das GPT-Modul und dann in die beiden Kanäle des CLD geleitet.

Während der gekennzeichneten Zeitspanne wurde für den NO -Kanal ein Untergrund von $(0,0145 \pm 0,002) \text{ ppb}_v$ und ein Untergrund von $(0,3106 \pm 0,0039) \text{ ppb}_v$ für den NO_c -Kanal ermittelt. Diese wurden jeweils vom NO - und NO_c -Signal subtrahiert, bevor diese auf das gleiche k_0 normiert wurden. Nun wurde mittels des von Hand einstellbaren

Nadelventils der Photolysezellendruck geregelt und die NO- und NO_c-Signale einzelner Photolysezellendrücke über mehrere Minuten vermessen. Eine Mittelung über diese Zeiträume ergibt schließlich die Mittelwerte und Standardabweichungen der NO- und NO_c-Signale, mit denen über Gleichung (3.9) und (3.10) K_e und ΔK_e berechnet wird. Abbildung 3.30 zeigt die Korrelation der ermittelten Konversionseffizienzen und der Photolysezellendrücke für $F = 1,5$ slm und $F = 1$ slm inklusive Fits der Datenpunkte an Gleichung (3.5). Es wurde ebenfalls die mittels des Datenblatts ermittelte Konversionseffizienz für eine Konvertereinheit mit abgebildet, die nach $t = \frac{p \cdot V}{F}$ durch Verdoppelung des effektiven Zellvolumens V und der damit verbundenen Halbierung des Photolysezellendrucks p auf der x-Achse eine äquivalente Konversionseffizienz für zwei Konvertereinheiten ergibt. Die Datenpunkte und die beiden Fits der Messungen der Konversionseffizienzen bei $F = 1,5$ slm und $F = 1$ slm und der Konversionseffizienz für zwei Konvertereinheiten bei $F = 1$ slm, die mit Hilfe des Datenblatts abgeleitet wurde, sind Tabelle 3.6 zu entnehmen. Die zeitlichen Verläufe des Photolysezellendrucks und der untergrundkorrigierten NO- und NO_c-Signale für die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz sind im Anhang 4.3 angefügt.

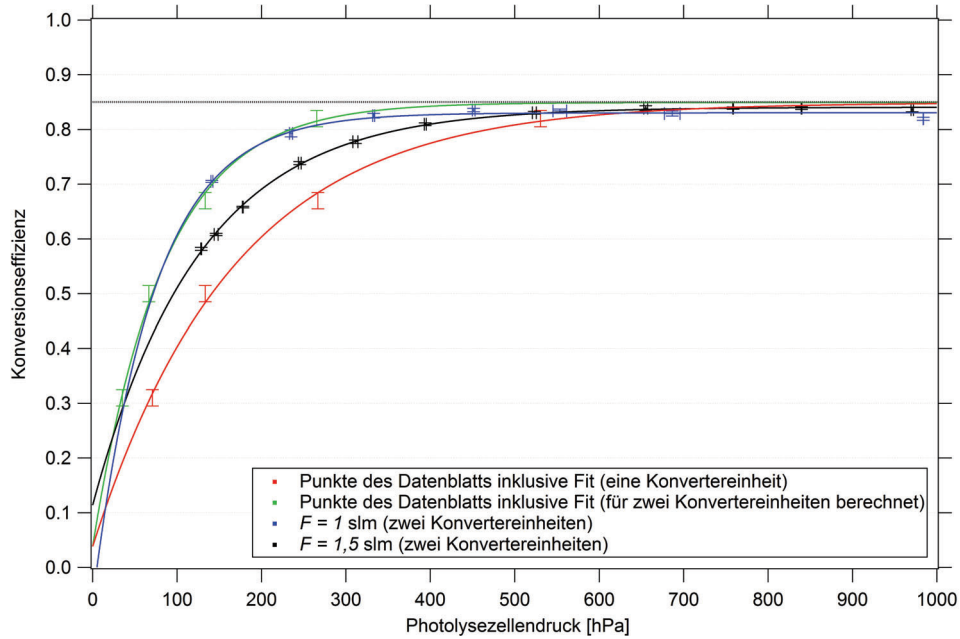


Abbildung 3.30 Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz. Man erkennt eine signifikante Übereinstimmung zwischen der Messung der Konversionseffizienz und der an das Datenblatt angelehnten Konversionseffizienz für $F = 1$ slm und zwei Konvertereinheiten (grüne und blaue Datenpunkte). Der dem Datenblatt zugrunde liegende Massenfluss F beträgt in beiden Fällen 1 slm. Obere Schranke für die Konversionseffizienzen von 85 % in gestrichelter Darstellung.

Man erkennt sowohl an den dargestellten Fit als auch an den berechneten Fitkonstanten eine signifikante Übereinstimmung der gemessenen Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz bei $F = 1$ slm und zwei verwendeten Konvertereinheiten und der in Abschnitt 3.3.1 verwendeten Konversionseffizienz bei $F = 1$ slm, die hier für den Betrieb mit zwei Konvertereinheiten abgeleitet wurde. Desweiteren erkennt man beispielsweise an den einzelnen Konstanten c_0 , dass die maximal erreichbare Konversion in allen drei Fällen, sowie

	c_0	c_1	c_2	c_3
Messung $F = 1,5$ slm (2 KE)	$0,8406 \pm 0,0016$	$-0,7269 \pm 0,0226$	0	$126,69 \pm 3,54$
Messung $F = 1$ slm (2 KE)	$0,8304 \pm 0,0037$	$-0,8912 \pm 0,307$	0	$72,19 \pm 12,6$
Datenblatt $F = 1$ slm (2 KE)	$0,8492 \pm 0,0396$	$-0,811 \pm 0,061$	0	$83,75 \pm 17,2$

Tabelle 3.6 Fitergebnisse: Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz für $F = 1,5$ slm und $F = 1$ slm. Es wurde hier bei allen drei Fits $c_2 = 0$ gesetzt. Abkürzung KE für Konvertereinheiten.

auch bei der im Datenblatt angegebenen Druckabhängigkeit, zwischen 83 % und 85 % liegt, weswegen die Abschätzung der maximalen Konversionseffizienz bei Außendruck mit $c_0 = 0,85$ gerechtfertigt ist. Zudem liegen aufgrund des niedrigeren Flusses und der damit verbunden höheren Aufenthaltszeit t in der Photozelle die Konversionseffizienzen für $F = 1$ slm stets über denen für $F = 1,5$ slm: $K_e^{1,5 \text{ slm}} < K_e^{1 \text{ slm}}$. Neben der Fitkonstante interessieren wir uns für die Vorbereitung kommender Flugkampagnen vor allem für die Konversionseffizienz bei etwa 100 hPa, die bei dem Betrieb von zwei Konvertereinheiten bei $F = 1,5$ slm bei etwa 50 % liegt, bei $F = 1$ slm sogar bei etwa 60 %. Selbst die Konversionseffizienz einer Konvertereinheit bei $F = 1$ slm liegt bei 100 hPa noch über 40 %.

Alternativ zur Bestimmung der Konversionseffizienz mit Hilfe der GPT bestand die Möglichkeit der Druckkalibrierung mittels direkter NO₂-Kalibration, bei der NO₂-Kalibrationsgas durch Verdünnung auf ein zu erwartendes Niveau geregelt und mit dem gemessenen NO_c-Signal verglichen wird. Es hat sich allerdings während Messungen gezeigt, dass das NO₂-Kalibrationsgas mit der Zeit *altert* und dabei ein gewisser Bruchteil des NO₂-Kalibrationsgases in der Gasflasche zu NO zerfällt (siehe Abbildung 3.22) und in einem i.A. nicht quantifizierbaren NO-Untergrund resultiert.

3.6 NO-Kalibrationsverfahren

Abschließend möchte ich den automatisierten Messzyklus und das NO-Kalibrationsverfahren einführen. Mit der Beschreibung einer möglichen Erweiterung der Kalibrationsmethode durch eine lineare Anpassung der Empfindlichkeiten der Kanäle an ihre Driften möchte ich die Minimierung der Unsicherheit des NO-Kalibrationsverfahrens illustrieren.

Während einer NO-Kalibration fließt mit Nullluft verdünntes NO-Kalibrationsgas in die beiden Kanäle des CLD, die auf ein mit Hilfe von Verdünnungsraten berechnetes NO-Niveau normiert werden. Es hat sich gezeigt, dass die beiden Kanäle in der Regel auf langen Zeitskalen unabhängig voneinander *driften* können und sich somit ihre Empfindlichkeiten aufgrund von Wechselwirkungen mit Umgebungseigenschaften verändern können. Dies erfordert regelmäßige Kalibrationen, um die Reproduzierbarkeit des NO-Nachweises zu gewährleisten. Somit war neben des Interesses an regelmäßigen Quantifizierungen des Untergrunds die Reproduzierbarkeit des NO-Nachweises ein primärer Grund der Implementierung eines automatisierten Messzykluses für AQABA, der periodisch zwischen Ambientmessung, NO-Kalibration, NO₂-Kalibration und Nullluftmessung schaltet. Reihenfolge und Periodendauern sind nachfolgend in Tabelle 3.7 dargestellt.

Reihenfolge	Messmodus	Dauer [s]	Modenwert
1.	Ambientmessung	21600	0
2.	1. Nullluftmessung	120	3
3.	NO-Kalibration	120	1
4.	2. Nullluftmessung	120	3
5.	NO ₂ -Kalibration	120	2
6.	3. Nullluftmessung	120	3

Tabelle 3.7 Automatisierter Messzyklus für AQABA. NO₂-Kalibrationen wurde ebenfalls eingefügt, um zusätzlich die photolytische NO₂-Konversion anhand eines NO₂-Kalibrationsgases zu untersuchen. Modenwert zur Vollständigkeit eingefügt. Die Gruppe der Schritte 2. bis 6. wird fortan an *Kalibrationsphase* bezeichnet. Es wurden Nullluftmessungen innerhalb der Kalibrationsphase implementiert, um eine Untergrundkorrektur für die NO- und NO₂-Kalibrationen zu gewährleisten.

Um die beschriebenen Driften korrigieren zu können, wurde eine Korrektur entwickelt, die die Messdaten zwischen zwei benachbarten Kalibrationsperioden durch lineare Interpolation an die Drift des jeweiligen Kanals anpasst. Um diese Methode und die damit verbundene Korrektur zu untersuchen, betrachten wir zunächst Abbildung 3.31, die die Drift der beiden Kanäle des CLD in zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationsperioden darstellt.

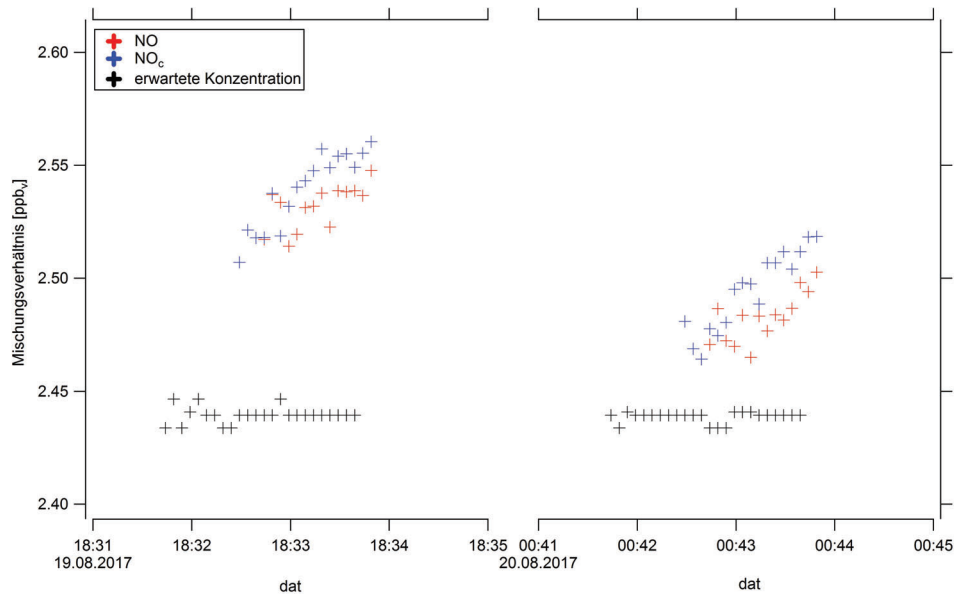


Abbildung 3.31 Signal des NO- und NO_c-Kanals in zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationen inklusive der errechneten Mittelwerte der Kanäle. In schwarz wurde ebenfalls das anhand der jeweiligen Flussraten zu erwartende Mischungsverhältnis der NO-Kalibration abgebildet.

Man erkennt für die zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationen sowohl im NO- als auch im NO_c-Kanal eine Drift, während in schwarz das zu erwartende Mischungsverhältnis

abgebildet wurde. Mittelt man das NO- und NO_c-Signal μ_{NO} und μ_{NO_c} und die NO-Kalibrationskonzentration μ_{cal} während der NO-Kalibrationen, so erhält man durch Division des erwarteten Signals der Kalibration durch das gemessene den Korrekturfaktor β_j dieser Kalibrationsperiode:

$$\beta_{\text{NO}} = \frac{\mu_{\text{cal}}}{\mu_{\text{NO}}},$$

respektive den Korrekturfaktor $\beta_{\text{NO}} = \frac{\mu_{\text{cal}}}{\mu_{\text{NO}_c}}$ des NO_c-Kanals, wobei beide Korrekturfaktoren multiplikativ in die ermittelten Mischungsverhältnisse eingehen. Durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Korrekturfaktoren β_j und β_{j+1} ergibt sich folgender Korrekturterm $k(i)$ für ein Intervall mit n Ambientdatenpunkten an der i -ten Ambientdatenstelle:

$$k(i) = \beta_j \cdot \left(\frac{1}{n+1} \right) \cdot (n+1-i) + \beta_{j+1} \cdot \left(\frac{1}{n+1} \right) \cdot (i).$$

Ihm liegt die Annahme zugrunde, dass bereits der erste Ambientdatenpunkt nach der NO-Kalibration driftkorrigiert werden muss. Man kann sich dieses Modell anhand einer kurzen Rechnung einfach verdeutlichen: Sei vereinfacht $n = 10$, $\beta_j = 1$, $\beta_{j+1} = 2$ und betrachten wir $i = 4$. So existieren 10 Ambientdatenpunkte zwischen zwei Kalibrationen mit den Korrekturfaktoren $\beta_j = 1$ und $\beta_{j+1} = 2$ und es ergibt sich für den vierten Datenpunkt ($i = 4$) eine anteilige Gewichtung von etwa 63,64 % zugunsten β_j und respektive 36,36 % zugunsten β_{j+1} und eine Korrektur von:

$$\begin{aligned} k(4) &= 1 \cdot \left(\frac{1}{10+1} \right) \cdot (10+1-4) + 2 \cdot \left(\frac{1}{10+1} \right) \cdot 4 \\ &\approx 1 \cdot 0,6364 + 2 \cdot 0,3636 = 1,3636 \end{aligned}$$

für diesen Punkt. Nimmt man an, dass das System zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationen ausschließlich linear driftet, so verschwindet die einhergehende Unsicherheit in der NO-Kalibration in Kombination mit der hier beschriebenen Erweiterung.

4 KAPITEL

Schiffmessungen während AQABA

„In the history of science, we often find that the study of some natural phenomenon has been the starting point in the development of a new branch of knowledge.“

(Chandrasekhara V. Raman)

Im letzten Kapitel meiner Arbeit möchte ich in-situ Daten untersuchen, die das in dieser Arbeit beschriebene P-CL-Instrument während der Kampagne *AQABA* im Sommer 2017 auf dem Forschungsschiff *Kommandor Iona* aufgenommen hat. Kapitel 4.1 verschafft uns dabei einen Überblick über die Gegebenheiten der Kampagne, die während AQABA durchgeführten Experimente und die Route des Schiffs. In Abschnitt 4.2 führe ich anhand eines Datenausschnitts die Prozessierung von NO_2 -Daten vor und stelle damit die Messtauglichkeit des Instruments unter Beweis. Als Schlusspunkt dieser Arbeit untersuche ich in Abschnitt 4.3 die Entwicklung des NO - und NO_c -Messuntergrunds während der Kampagne.

4.1 AQABA

Die marine Grenzschicht (MBL¹) umfasst einen Großteil der Erdoberfläche. Sie weist optimale Verhältnisse vor, um photochemische Prozesse in schwach belasteten, atmosphärischen Regionen mit sehr geringem NO_x -Vorkommen zu untersuchen [Bey+11]. Auf dem Forschungsschiff Kommandor Iona wurden während der Forschungskampagne AQABA (**A**ir **Q**uality and **C**limate in the **A**rabian **B**asin) im Sommer 2017 erstmalig Messungen der Luftqualität im MBL der Arabischen Halbinsel durchgeführt. Die MBL der Arabischen Halbinsel ist daher von besonderem Interesse, da ihre atmosphärischen Gegebenheiten einmalig sind. Die Arabische Halbinsel ist eine sehr trockene und gleichzeitig warme Erdregion, die unter atmosphärischen Einflüssen des Wüstenstaubs, der Petrochemie des Persischen Golfs und starker Sonneneinstrahlung steht.

Neben den Messungen von NO , NO_2 , O_3 , CO , HCHO (Formaldehyd) und H_2O_2 (Wasserstoffperoxyd), die von der Arbeitsgruppe Fischer entwickelt und geführt wurden, wurden weitere einflussreiche Moleküle wie OH oder HO_2 , verschiedene NO_y -Spezies, Aerosole und Luftpartikel und eine Reihe meteorologischer Parameter wie Sonneneinstrahlung, Luftfeuchte und Windrichtung in einem breiten Spektrum unterschiedlicher,

¹Abkürzung aus dem engl. für **m**arine **b**oundary **l**ayer. Bezeichnung für die Luftschicht zwischen der Oberfläche des Ozeans und etwa 100 m Altitude.

klimatischer Faktoren untersucht, die das in dieser Arbeit charakterisierte und weiterentwickelte P-CL-Instrument auf den Prüfstand gestellt haben. Nach Start der Route in Toulon und offiziellem Beginn der Kampagne in Malta am 28.06.2017, zog sich die Route des Schiffs über den Suez-Kanal, das Rote Meer, den Golf von Aden, den Indischen Ozean südlich der Arabischen Halbinsel bis zum Arabischen Golf, an dessen nördlichem Ende Kuwait Stadt am 31.07.2017 erreicht wurde. Dort legte das Schiff am 03. August wieder ab, um auf identischer Strecke Ende August 2017 Malta zu erreichen. Von Malta aus wurde Sizilien statt an der Westküste an der Ostküste umfahren, um Emissionen des nördlich von Sizilien gelegenen Vulkans Stromboli zu untersuchen. Dieses Ereignis markierte das offizielle Ende von AQABA, bevor die Kommandor Iona schließlich Toulon am 03. September erreichte.

AQABA lieferte daher einen breiten Blick auf atmosphärische Phänomene. Neben der Quantifizierung der Luftzusammensetzung sauberer, mariner Luftschichten konnte ebenfalls der Einfluss verschiedener anthropogener und atmosphärischer Faktoren untersucht werden. Während beispielsweise im Persischen Golf der Einfluss Wüstenstaubs und petrochemischer Industrie untersucht wurde, konnten im Indischen Ozean gealterte, unbelastete Luftmassen mit niedrigen NO_x -Vorkommen detektiert werden, die ihren Weg vom südlichen Teil des Indischen Ozeans bis zur Südküste der Arabischen Halbinsel fanden, womit die Reproduzierbarkeit der Daten am Detektionslimit festgestellt werden kann. Abbildung 4.1 zeigt den geographischen Verlauf der Schiffsroute anhand der Rückfahrt von Kuwait Stadt nach Toulon.

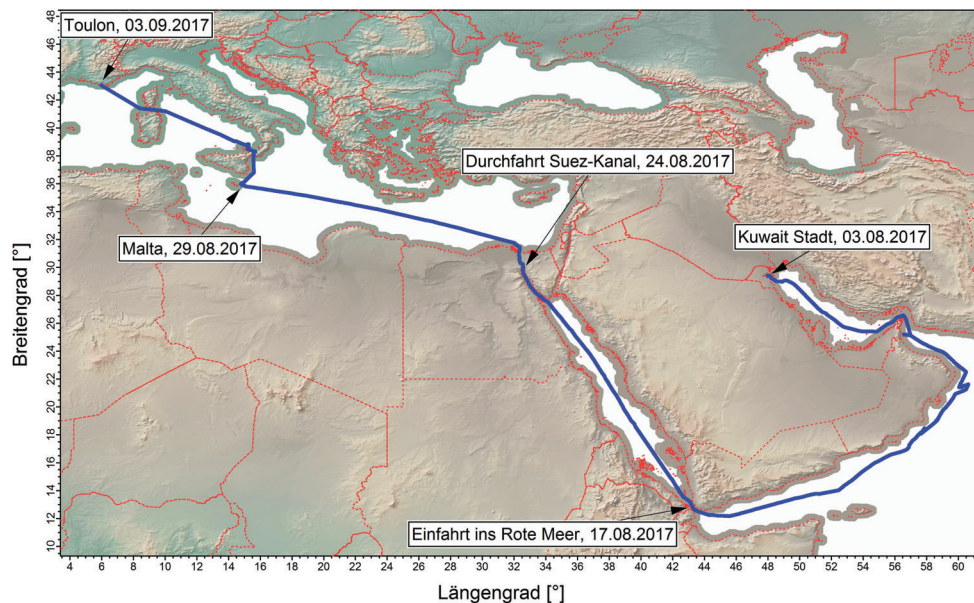


Abbildung 4.1 Überblick AQABA: Schiffsroute von Kuwait Stadt nach Toulon. Nachdem das Schiff am 03.08.2017 am frühen Vormittag wieder in See stach, erreichte die Kommandor Iona Toulon an der Südküste Frankreichs am Morgen des 03.09.2017.

4.2 NO₂-Datenprozessierung

In diesem Abschnitt beschreibe ich beispielhaft die Prozessierung von in-situ NO- und NO₂-Daten anhand eines Datensatzes, der während AQABA aufgenommen wurde. Dabei werde ich neben der Untergrundkorrektur des NO- und NO_c-Signals die Kalibration der beiden Kanäle durchführen. Hierfür werden wir zunächst einen Blick auf den internen Messzyklus aus Vor- und Hauptkammermessungen werfen.

Der interne Messzyklus dauerte während AQABA durchgängig 175 s, die verteilt wurden auf fünf Vorkammermessungen und 30 Hauptkammermessungen, wobei jede Messung einem Datenpunkt entspricht und aus einer Mittelung des PMT-Signals über 5 s besteht. Für die Subtraktion des Vorkammersignals vom Hauptkammersignal wurde zwischen zwei Vorkammermessungen interpoliert, indem als Fixpunkt der Interpolation stets die letzte Vorkammermessung verwendet wurde. Abbildung 4.2 zeigt hierzu die betrachtete Zeitreihen des NO- und NO_c-Signals. Während von den NO_c-Daten ein konstanter Untergrund von 75 ppt_v abgezogen wurde, wurden 10 ppt_v von den NO-Daten subtrahiert, wobei beide Untergründe durch Nullluftmessungen zu Beginn der Kampagne abgeschätzt wurden. Zur Orientierung wurde ebenfalls ein vorläufiges NO₂-Mischungsverhältnis aufgetragen, das über:

$$\text{NO}_2 = \frac{\text{NO}_c - \text{NO}}{0,3035}$$

errechnet wurde, wobei die ermittelte Konversionseffizienz bei $p = 95$ hPa verwendet wurde. In Abbildung 4.2 wurde zusätzlich der zeitliche Verlauf des Photolysezellendrucks aufgetragen, der unter Vernachlässigung vereinzelter Sprünge konstant 95 hPa beträgt.

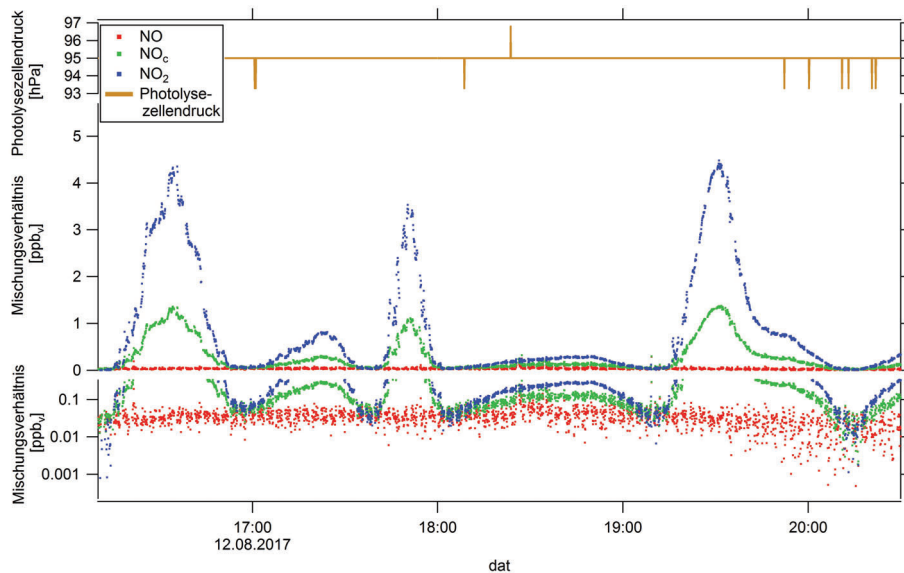


Abbildung 4.2 NO-, NO_c- und NO₂-Datensatz während AQABA. Die niedrigen Werte für NO, NO_c und NO₂ wurden auf einer zusätzlichen Achse logarithmisch aufgetragen, um das Verhalten nahe bei null zu untersuchen. Dieser Datensatz wurde im Indischen Ozean aufgenommen.

Abbildung 4.2 illustriert durch die regelmäßigen Lücken in den NO-, NO_c- und NO₂-Daten den internen Messzyklus aus Vor- und Hauptkammermessung. Die in Abschnitt 2.4 und hier beschriebene Korrektur des Hauptkammersignals durch die Subtraktion eines zwischen zwei Vorkammermessungen interpolierten Wertes wird nur dann einwandfrei funktionieren, falls die die Hauptkammermessung umgebenden Vorkammermessungen während des gleichen Messmodus wie die zu korrigierende Hauptkammermessung stattgefunden haben. Während Ambientmessungen eine Dauer von 21600 s besitzen und damit mit einer Vorkammermessung beginnen und enden, bestehen die regelmäßigen Nullluftmessungen, NO- und NO₂-Kalibrationen aus jeweils 120 s Messdauer und sind somit für eine zweite Vorkammermessung zu kurz.

Um den Untergrund der Messdaten zu korrigieren, möchte ich die diesen Datensatz flankierenden Nullluftmessungen untersuchen. Die Korrektur des Vorkammersignals musste hier derart umgeschrieben werden, dass während diesen Perioden die letzte Vorkammermessung von den Hauptkammersignalen abgezogen wurde, ohne dabei zwischen zwei Vorkammermessungen zu interpolieren. Durch Division dieses Wertes durch die Empfindlichkeit des jeweiligen Kanals² erhält man ein gemessenes NO- beziehungsweise NO_c-Mischungsverhältnis, von dem ein vorläufiger, konstanter Untergrund von 10 ppt_v für den NO- respektive 75 ppt_v für den NO_c-Kanal subtrahiert wurde. Abbildung 4.3 zeigt die hiermit ermittelten Mischungsverhältnisse während Nullluftmessungen in schwachem rot und blau. Hierzu habe ich ebenfalls final untergrundkorrigierte Daten während dieser Nullluftmessungen in stärkerem rot und blau aufgetragen, deren Bestimmung ich nachfolgend beschreibe.

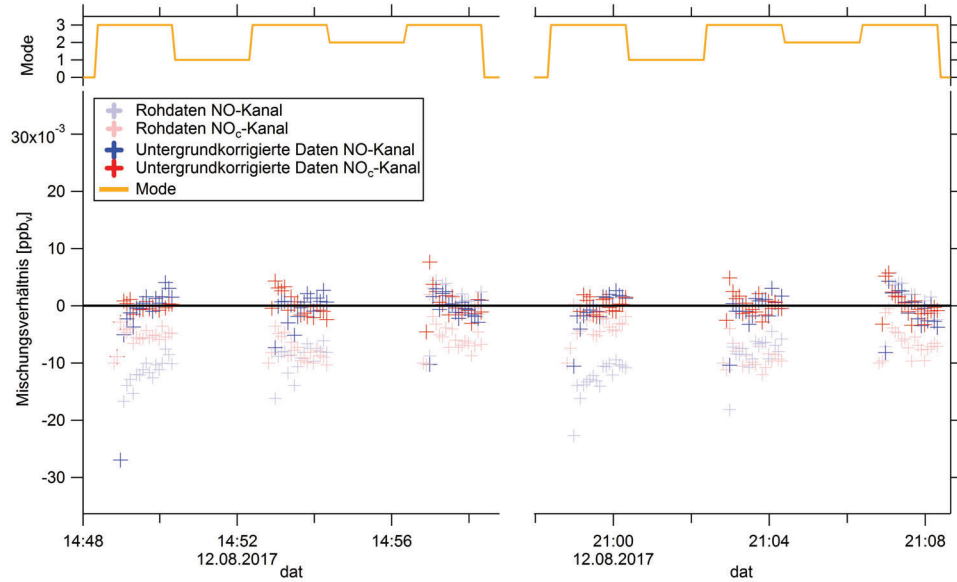


Abbildung 4.3 Vergleich von sukzessiven Nullluftmessungen während AQABA, die durch verschiedene x-Achsen unterscheidbar sind. Die Rohdaten sind in schwachem rot und blau dargestellt. In stärkerem blau und rot die final untergrundkorrigierten Daten, deren Ermittlung ich nachfolgenden beschreibe.

²hier genannt *Counts per ppb_v*, Einheit ppb_v^{-1}

Die finale Untergrundkorrektur wurde durch Mittelung der vorläufigen Untergründe während der Nullluftmessungen und Subtraktion dieses Wertes vom vorläufigen Signal ermittelt. Durch lineare Interpolation zwischen zwei gemittelten Untergründen kann schließlich eine zeitliche Untergrund-Korrekturfunktion errechnet werden, die man von den Rohdaten des jeweiligen Kanals subtrahiert. Diese Interpolation kann sowohl zur Untergrundkorrektur der NO- und NO₂-Kalibrationen, als auch zur Untergrundkorrektur der Ambientdaten verwendet werden. Durch diese Untergrund-Korrektur wird eine Abschätzung und vorläufige Subtraktion eines Untergrunds, wie er für AQABA mit 10 und 75 ppt_v für den NO- respektive den NO_c-Kanal geschah, außer für Zwecke der *Online-Datenanalyse* überflüssig.

Hiermit möchte ich nun die in Abschnitt 3.6 beschriebene Kalibration der Signale und ihre Anpassung an Driften der Empfindlichkeit vorführen und ebenfalls zeigen, dass eine Renormierung dieser Empfindlichkeiten während längeren Messungen und Kampagnen ebenfalls außer zu Zwecken der Online-Datenanalyse nicht notwendig ist. Betrachten wir zunächst in Abbildung 4.4 die final untergrundkorrigierten Rohdaten des NO- und NO_c-Kanals, so kann durch zeitliche Mittelung der Signale μ_{NO} und der erwarteten Konzentration μ_{cal} während der NO-Kalibration der Korrekturfaktor β des jeweiligen Kanals erstellt werden: $\beta_{\text{NO}} = \frac{\mu_{\text{cal}}}{\mu_{\text{NO}}}$, der multiplikativ mit den untergrundkorrigierten Daten verrechnet wird und die Daten auf die richtige Signalthöhe normiert. Abbildung 4.4 illustriert die Anpassung der Empfindlichkeiten anhand der NO-Kalibrationen, wobei in schwachem rot und blau die noch nicht normierten und in starkem rot und blau die final normierten Daten abgebildet sind.

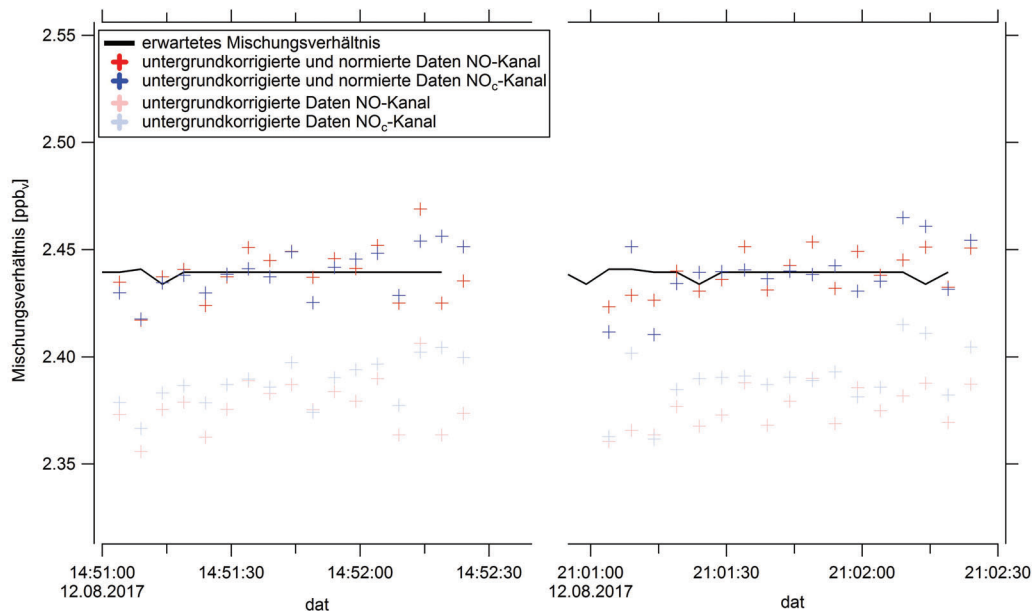


Abbildung 4.4 Anpassung der Empfindlichkeiten durch NO-Kalibrationen während AQA-BA. Die untergrundkorrigierten Daten (schwaches rot und schwaches blau) wurden dabei auf die richtige Signalthöhe normiert (rot und blau). In schwarz aufgetragen das zu erwartende NO-Mischungsverhältnis, mit dem μ_{cal} errechnet wird.

Nachfolgend werden in Tabelle 4.1 und 4.2 die ermittelten Mischungsverhältnisse und die damit errechneten Korrekturfaktoren β aufgelistet.

	erwartetes Mischungsverhältnis [ppb _v]	Mittelung NO-Kanal [ppb _v]	β_{NO}
1. Kalibration	2,43919 ± 0,00148	2,37742 ± 0,01228	1,026
2. Kalibration	2,43892 ± 0,00206	2,37579 ± 0,00959	1,0266

Tabelle 4.1 Berechnung der Korrekturfaktoren β_{NO} des NO-Kanals. Da primär keine Unsicherheiten untersucht werden, bleiben die Korrekturfaktoren β_{NO} ohne Angabe von Unsicherheiten.

	erwartetes Mischungsverhältnis [ppb _v]	Mittelung NO _c -Kanal [ppb _v]	β_{NO_c}
1. Kalibration	2,43919 ± 0,00148	2,38781 ± 0,01058	1,0215
2. Kalibration	2,43892 ± 0,00206	2,38953 ± 0,01404	1,0207

Tabelle 4.2 Berechnung der Korrekturfaktoren β_{NO_c} des NO_c-Kanals. Da primär keine Unsicherheiten untersucht werden, bleiben die Korrekturfaktoren β_{NO_c} ohne Angabe von Unsicherheiten.

Betrachtet man die Korrekturfaktoren der jeweiligen Kanäle, so erkennt man für beide Perioden und beide Kanäle leichte Unterschätzungen des zu erwartenden Kalibrationsmischungsverhältnisses von etwa 2 bis 3 %. Betrachtet man jedoch die Konstanz der beiden Korrekturfaktoren β_{NO} und β_{NO_c} über den Zeitraum der Ambientperiode, so folgt daraus unter Vernachlässigung nicht aufgelöster Driften innerhalb der Ambientperiode, dass die Ambientdaten nur einer sehr geringen Drift in der Empfindlichkeit ausgesetzt sind, die jedoch durch lineare Interpolation zwischen den beiden Korrekturfaktoren nachträglich korrigiert werden kann. Eine Korrelation dieser Korrekturfaktoren mit äußeren Eigenschaften kann zudem direkten Aufschluss über die Gründe der Driften in der Empfindlichkeit liefern.

4.3 Entwicklung des NO- und NO_c-Untergrunds während AQABA

Final möchte ich die Entwicklung der Messuntergründe während AQABA untersuchen. Da die zweite und dritte Nullluftmessung während einer Kalibrationsphase nach einer NO-respektive einer NO₂-Kalibration folgten, und daher nur die erste Nullluftmessung eine direkte Information über die Entwicklung des Untergrunds nach Ambientphasen liefert, habe ich mit Hilfe des simultan gemessenen Messmodes die Untergründe des NO- und NO_c-Kanals während der ersten Nullluftmessung der Kalibrationsphase zeitlich gemittelt. Die Unsicherheiten der Mittelungen ergeben sich aus ihren Standardabweichungen. Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen die zeitlichen Verläufe der gemittelten Untergründe des NO- und NO_c-Kanals während der Hinfahrt nach Kuwait (*erstes AQABA-Leg*) und der Rückfahrt von Kuwait nach Toulon (*zweites AQABA-Leg*). Es wurden die zunächst subtrahierten Untergründe von 10 ppt_v und 75 ppt_v für den NO- respektive den NO_c-Kanal wieder auf

4.3 Entwicklung des NO- und NO_c-Untergrunds während AQABA

die hier dargestellten Daten addiert, um ein absolutes Maß für die zeitliche Entwicklung der Untergründe der Kanäle zu erhalten. Zudem ist es wichtig zu erwähnen, dass die in Abschnitt 4.2 beschriebene Kalibrationskorrektur auf diese Daten noch nicht angewendet wurde.

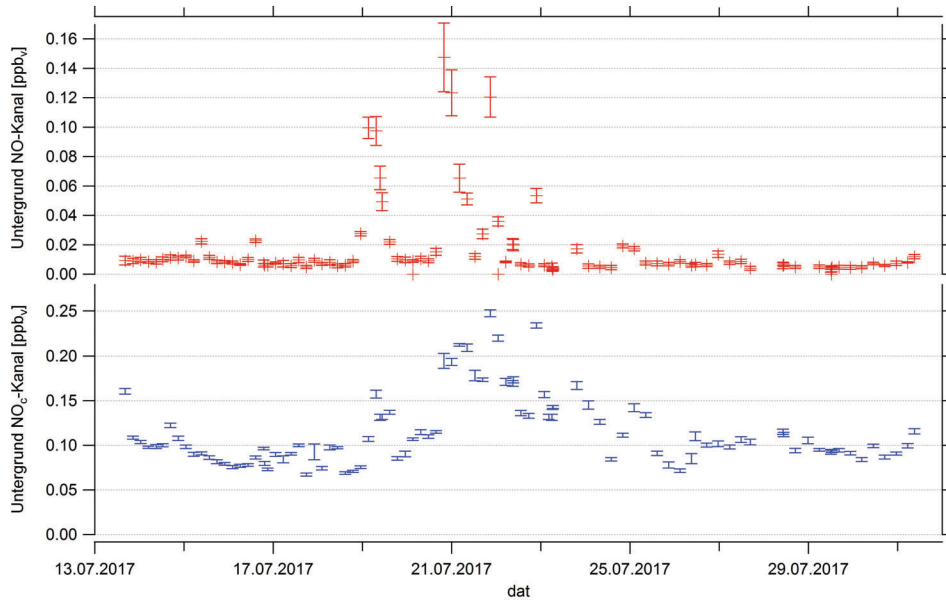


Abbildung 4.5 Zeitliche Entwicklung des Untergrunds des NO- und NO_c-Kanals während der ersten AQABA-Legs. Da zu Beginn der Kampagne vermehrt Instrumententests durchgeführt wurden, werden Daten des ersten Legs erst ab dem 13.07.2017 betrachtet.

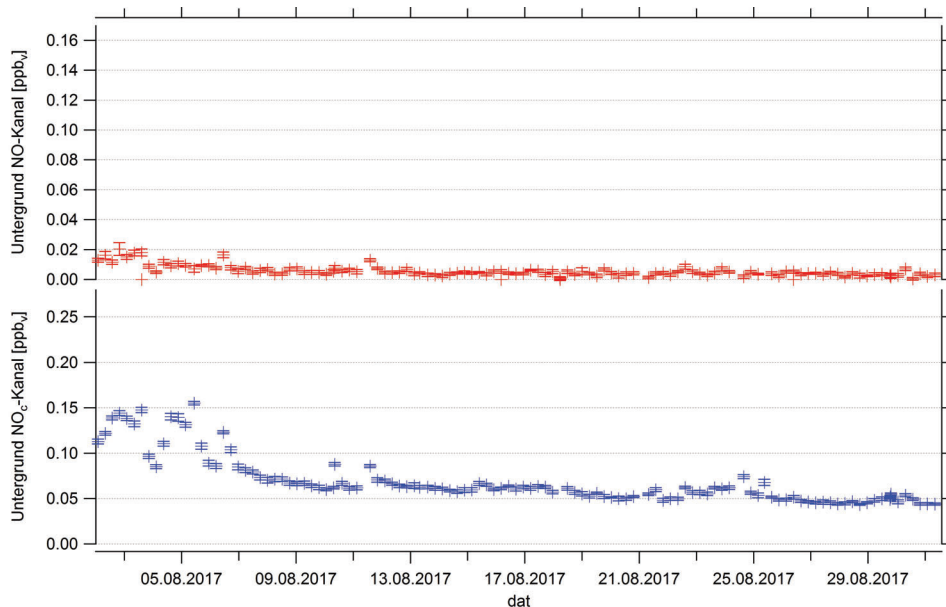


Abbildung 4.6 Zeitliche Entwicklung des Untergrunds des NO- und NO_c-Kanals während der zweiten AQABA-Legs.

Für das erste Leg erkennt man in beiden Signalen einen zeitweise sehr hohen Untergrund, der auf die Bauweise des Schiffs und die Ausrichtung des Winds zurückgeführt werden kann. Der Schiffsschornstein der Kommandor Iona ist nämlich an ihrem hinteren Ende platziert und die zu messende Luft wurde über einen Kamin als Sammeleinlass der Instrumente gezogen, der auf dem Vorderdeck des Schiffs installiert war. Vor allem aufgrund von geographischen und jahreszeitlichen Gegebenheiten zeigte die Windrichtung während des ersten Legs häufig in Fahrtrichtung, was dazu führte, dass die im Verbrennungsmotor des Schiffs erzeugten Abgase mit hohen NO_x -Konzentrationen über das Schiff hinweg in diesen Sammeleinlass transportiert wurden und insbesondere für NO_x - und NO_y -Messungen für einen zeitweise stark erhöhten Messuntergrund sorgten. Hierbei sind die höchsten NO_c -Untergründe des ersten Legs mit bis 250 ppt_v, die während der Laborvorbereitungen beispielsweise nur nach längerer Beaufschlagung mit HNO_3 und nach längeren NO_2 -Kalibrationen detektiert wurden, mit hoher Wahrscheinlichkeit auf dieses Phänomen zurückzuführen. Ungeachtet dessen erreichte der NO_c -Kanal zwischenzeitlich am 17.07. und in der Nacht vom 25.07 auf den 26.07 einen minimalen Untergrund von etwa 70 ppt_v in beiden Fällen.

Im Gegensatz hierzu zeigte der Untergrund des NO-Kanals, dessen Langzeitstabilität und Unabhängigkeit von äußeren Bedingungen vorausgesagt wurde, einen anfänglich stabilen Untergrund von etwa 10 ppt_v mit einigen signifikanten Ausreißern, die mit erhöhten Unsicherheiten korrelieren. Eine mögliche und realistische Erklärung für diese unerwartet hohen NO-Untergründe kann das vom Verbrennungsmotor des Schiffs emittierte NO sein, das im Leitungssystem des Instruments adsorbierte und dann während Nullluftmessungen wieder reemittiert wurde. Eine zweite mögliche Erklärung für die zeitweise erhöhten Untergründe des NO-Kanals könnten vom Schiff ebenfalls emittierte, aromatische Verbindungen wie Benzol sein, die ähnlich den Alkenen, die eine chemische Interferenz der chemilumineszenten Detektion von NO darstellen können, eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen besitzen. Es ist daher möglich, dass solche Verbindungen während Nullluftmessungen im Sammeleinlass der Instrumente oder im eigenen Leitungssystem des Instruments diesen Untergrund erzeugt haben. Dennoch lassen die hohen Unsicherheiten dieser erhöhten Untergründe darauf schließen, dass das Absinken des NO-Untergrunds auf deutlich kürzeren Zeitskalen erfolgt als das Absinken des NO_c -Untergrunds.

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass die in beiden Kanälen gemessenen Mischungsverhältnisse während dieser Phasen Werte bis zu maximal 300 ppb_v erreicht haben, bei denen das Instrument eine mess- und detektionstechnische Obergrenze erreicht hat. Höchstwahrscheinlich lagen während dieser Phasen noch höhere NO-Mischungsverhältnisse in der Außenluft vor, die jedoch nicht mehr erfasst werden konnten. Es ist zu erwarten, dass hier aufgrund einer endlichen Signalbreite der Photondetektion aufeinanderfolgende Signale von zwei eintreffenden Photonen vom Detektor nicht mehr unterschieden werden konnten und zu dieser Schranke in der Detektion geführt haben. Diese Tatsache soll allgemein verdeutlichen, dass ein solches Verhalten unter normalen Außenkonzentrationen von NO und NO_2 so nicht zu erwarten ist, weswegen solch hohe NO-Untergründe unter normalen Umständen nicht zu erwarten sind.

4.3 Entwicklung des NO- und NO_c-Untergrunds während AQABA

Blickt man auf das zweite Leg, so zeigt sich ein völlig verändertes Bild, das vor allem auf die Windrichtung zurückzuführen ist, die während des zweiten Legs häufig in entgegengesetzte Fahrriichtung zeigte. Während noch im Arabischen Golf, der am 05.08.2017 verlassen wurde, sowohl im NO- als auch im NO_c-Kanal erhöhte Untergründe zu erkennen sind, zeigt sich danach ein systematisches Absinken des Untergrunds des NO_c-Kanals. Mittelt man die NO_c-Untergründe, die nach Durchfahrt durch den Suez-Kanal detektiert wurden³, so erhält man einen mittleren NO_c-Untergrund von $(47,47 \pm 3,41)$ ppt_v für das Ende der Kampagne. Einige signifikant erhöhte NO_c-Untergründe, wie beispielsweise die Untergründe am 24.08 und 25.08 sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Passage des Suez-Kanals und stark belastete Luftmassen in einem hoch-frequentierten Schiffskanal zurückzuführen. Im Gegensatz hierzu rangiert der NO-Untergrund während des zweiten Legs im Allgemeinen auf und unterhalb eines Niveaus von 5 ppt_v. Eine repräsentative Mittelung der NO-Untergründe während der letzten sechs Hintergrundmessungen⁴ ergibt einen NO-Untergrund von $(3,23 \pm 2,5)$ ppt_v, der damit sehr gut vereinbar mit dem während der Laborvorbereitungen bestimmten Wert ist.

³Mittelung der NO_c-Untergründe vom 26.08.2017 bis Ende der Kampagne

⁴Mittelung der NO-Untergründe vom 30.08.2017 bis Ende der Kampagne

5 KAPITEL

Zusammenfassung und Diskussion

„A scientific truth does not triumph by convincing its opponents and making them see the light, but rather because its opponents eventually die and a new generation grows up that is familiar with it.“

(Max Planck)

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen photolytischen Konverter in seinen Eigenschaften zu charakterisieren und ihn in ein bestehendes Zwei-Kanal Chemilumineszenz-Instrument zur simultanen Messung von NO und NO₂ zu implementieren. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es in erster Linie drei Faktoren gibt, die die Reproduzierbarkeit seiner Messdaten limitieren. Zum einen besitzt der NO_c-Kanal einen im Allgemeinen nicht konstanten Untergrund, der empfindlich von äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck und von der Adsorption von NO_y-Spezies an den Wänden der Photolysezelle abhängt. Zum anderen sorgen der UV/VIS- und thermisch-induzierte Fehler, die direkt abhängig von der Konzentrationen der interferierenden Spezies in der Außenluft sind, für eine weitere Erhöhung des Messuntergrunds. Nicht zuletzt können durch Driften in der Nachweisempfindlichkeit der NO-Detektion zusätzliche Messunsicherheiten im Bereich einiger Prozent auftreten.

Zunächst habe ich das Emissionsprofil des verwendeten NO₂-Konverters vermessen und eine quantitative Analyse des UV/VIS-induzierten und thermischen-induzierten Fehlers erstellt. Aufgrund der niedrigen Interferenzniveaus und der niedrigen, zu erwartenden Mischungsverhältnisse der interferierenden NO_y-Spezies im MBL wurde auf eine Korrektur der in-situ Daten von AQABA verzichtet. Mit Hilfe der Untersuchung der flugzeuggetragenen Messkampagne HOOVER I aus dem Jahr 2006 konnte ich jedoch eine Sensitivitätsanalyse des NO₂-Konverters erstellen, bei der sich herausgestellt hat, dass das gemessene NO₂-Vorkommen nicht ausschließlich durch das mittels photostationärer Zustände abgeschätzte NO₂ erklärt werden kann. Vielmehr erreicht man durch die Hinzunahme des thermischen NO₂-Artefakts eine signifikant bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Vorhersage. Unter anderen wurde gezeigt, dass PAN als häufig verwendetes NO₂-Reservoirmolekül ein deutlich geringeres, thermisches Dekompositionspotential als beispielsweise N₂O₅, PNA und MPN besitzt. Weitere Abweichungen der Vorhersage von der Messung sind zum einen im photostationären Ansatz fehlende Oxidationsmittel. Zum anderen konnte ich qualitativ zeigen, dass die Subtraktion eines bedingt konstanten, am Boden im Vorfeld der Flüge mit Hilfe von Nullluftmessungen bestimmten Untergrunds keine Repräsentanz für die komplette Flugdauer besitzt.

Desweiteren habe ich den Ursprung des Untergrunds des NO- und NO_c-Kanals untersucht. Zwar hat AQABA gezeigt, dass der Untergrund des NO-Kanals kurzzeitig bei Beaufschlagung des Leitungssystems mit sehr hohem NO-Vorkommen erhöhte Untergründe erreichen kann, jedoch ist der NO-Untergrund im Allgemeinen auf einem Niveau von wenigen ppt_v langzeitstabil. Im Gegensatz hierzu ist der Untergrund des NO_c-Kanals abhängig vom vorangehenden Messmodus und der damit verbundenen Beaufschlagung der Photolysezellenwände. Der Untergrund des NO_c-Kanals setzt sich dabei aus an den Wänden der Zelle adsorbierte NO_y-Spezies zusammen, die durch die UV/VIS-Strahlung photolysiert und in die Zelle reemittiert werden. Die Beaufschlagung der Zelle mit NO₂ und HNO₃ wird daher für einen ex-post erhöhten Untergrund des NO_c-Kanals sorgen, während die direkte Interferenz von HNO₃ auf unter 4,22 % beschränkt ist. Desweiteren kann es zu einer temperaturabhängigen NO-Emission von den Wänden der Photolysezelle kommen, falls die Photolysezelle extern erwärmt wird. In diesem Zuge konnte kein endgültiger Setpoint des NO_c-Untergrunds bestimmt werden, da dieser bei kontinuierlicher Beaufschlagung mit Nullluft nicht stagniert. Ich konnte jedoch feststellen, dass der NO_c-Untergrund einer Konvertereinheit, die bei Außendruck betrieben wird, unterhalb 80 ppt_v auf einem Niveau von mehreren Stunden stabil ist.

Durch die experimentelle Bestimmung der Konversionseffizienz einer bei 95 hPa betriebenen Konvertereinheit mit $K_e \approx 30, 35 \%$ konnte eine ausreichende NO₂-Konversion bei reduzierter Aufenthaltszeit im Konverter und einem reduzierten thermischen NO₂-Artefakt erzielt werden. Zudem konnte durch die Nutzung lediglich einer Konvertereinheit der Untergrund des NO_c-Kanals effektiv halbiert werden. Final habe ich einen Ansatz hergeleitet, mit dem Driften in der Empfindlichkeit der Kanäle linear angepasst werden können, sodass die damit einhergehende Unsicherheit aufgrund der regelmäßigen Kalibrationen minimiert wird.

Abschließend habe ich im vierten Kapitel meiner Arbeit mit Hilfe von in-situ aufgenommenen Daten während AQABA gezeigt, dass das hier untersuchte P-CL-Instrument zur Messung von NO_x-Mischungsverhältnissen im unteren ppt_v-Bereich geeignet ist. Ich konnte die Bedeutung von Vorkammermessungen und die damit notwendige Anpassung ihre Dauern an den internen Messzyklus verdeutlichen. Anhand eines während AQABA aufgenommenen Datensatzes habe ich die in den Vorbereitungen beschriebene Untergrundkorrektur und Anpassung der Empfindlichkeit der Kanäle vorgeführt. Nicht zuletzt konnte ich mit der Untersuchung der Entwicklung des NO- und NO_c-Untergrunds während AQABA zeigen, dass der NO-Untergrund zwar stabil ist, jedoch wird hohes NO-Vorkommen in der Luft dazu führen, dass dieses NO im Leitungssystem adsorbiert wird und kurzzeitig erhöhte Untergründe erzeugt. Der NO_c-Untergrund war erwartungsgemäß deutlich stärker von äußeren Bedingungen abhängig und zeigte am Ende der Kampagne während Zeiten, in denen Luftmassen gemessen wurden, die nicht durch die eigenen Schiffsabgase beeinflusst wurden, einen mittleren Untergrund unterhalb 50 ppt_v.

5.1 Ausblick und Maßnahmen zur Flugzeuganwendung

Zusammenfassend konnten die beschriebenen, limitierenden Faktoren untersucht, minimiert und stabilisiert werden. Als zweiten herausragenden Punkt der Diskussion möchte ich nun die Anwendbarkeit des Instruments für die für 2018 geplante flugzeuggetragene Messkampagne CAFE (**C**hemistry of the atmosphere: **A**frica **F**ield **E**xperiment) diskutieren und notwendige Maßnahmen zur Implementierung beschreiben. Während CAFE wird auf dem von der Abteilung Flight Experiments (FX) des Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrums koordinierten Forschungsflugzeug HALO (**H**igh **A**ltitude and **L**ong **R**ange research aircraft) die Biomassenverbrennung und ihr Einfluss auf die Luftqualität über Afrika untersucht.

HOOVER I hat gezeigt, dass die Implementierung von regelmäßigen Kalibrationen und Untergrundquantifizierungen für in-situ Messungen während Flugzeug- oder Schiffmessungen unabdingbar ist, um eine reproduzierbare Korrektur der Daten zu garantieren. Lag die Periode zwischen zwei Kalibrationsphasen während AQABA noch bei etwa 6 h, wird die Dauer zwischen zwei Kalibrationsphasen während flugzeuggetragenen Messungen deutlich verkürzt werden müssen, um Driften und Untergründe auf kürzeren Zeitskalen korrigieren zu können. Um eine in der Regel aufwendige und mit Unsicherheiten behaftete NO₂-Datenprozessierung in Abhängigkeit des Photolysezellendrucks, wie sie für Nachbearbeitung von HOOVER durchgeführt wurde, zu vermeiden, wurde während AQABA die Anwendbarkeit einer Konvertereinheit bei konstantem Druck von 95 hPa und einer ausreichenden NO₂-Konversionseffizienz von etwa 30 % unter Beweis gestellt wurde. Für zukünftige Messungen sollten desweiteren auch die Dauern der Nullluftmessungen und der Kalibrationen so angepasst werden, dass sie mit einer Vorkammermessung beginnen und enden, damit eine lineare Interpolation zur Korrektur der Vorkammerwerte implementiert werden kann. Dies könnte bei momentaner Konfiguration bereits durch die Erhöhung der einzelnen Periodendauern der Kalibrationsphasen von 120 s auf 210 s erreicht werden. Zudem besteht die Möglichkeit den Vorkammerwert, mit dem interpoliert wird, anhand einer Mittelung aus den letzten zwei oder drei Vorkammermessungen zu bestimmen, um eine höhere Statistik und Reproduzierbarkeit der Korrektur zu erzielen.

Nichtdestotrotz soll vordergründig für zukünftige Messungen der Untergrund des NO_c-Kanals weiter stabilisiert und reduziert werden. Hier gibt es die Möglichkeit der Teflonisierung der Oberfläche der Photolysezellenwände durch eine dünne Schicht aus wenigen Millimetern PFA¹, womit sie für die Adsorption von NO_y-Spezies passiviert wird und damit einen zentralen Beitrag zur Reduktion des Untergrunds für zukünftige Messungen liefert. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, einen Kolben aus DURAN® Glas in die Konvertereinheit einzusetzen, das durch sein inertes Verhalten wenig Wechselwirkung zwischen durchströmendem Medium und Glasoberfläche verspricht. Auch wird sich zeigen, inwiefern ein Temperieren oder geregeltes Kühlen der Photolysezelle anwendbar ist, um eine Reduktion des Untergrunds zu bewirken.

¹Perfluoralkoxy-Polymer

Anhang

1 Umrechnung: Mischungsverhältnis - Teilchenkonzentration

In diesem Abschnitt möchte ich die Umrechnung von Teilchenkonzentrationen zu der in der Atmosphärenforschung häufig verwendeten Einheit der *Mischungsverhältnisse* beschreiben. Die Einheit der Teilchenkonzentration setzt sich aus der Teilchenanzahl N pro betrachtetem Volumen V zusammen: $[\text{Teilchenkonzentration}] = \frac{\text{Teilchenanzahl } N}{\text{Volumen } V}$. Betrachtet man beispielsweise ein Gas bei einem Druck $p = 101300 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ und einer Temperatur $T = 287 \text{ K}$, so ergibt sich nach *idealem Gasgesetz* eine Teilchenkonzentration von:

$$pV = Nk_B T$$

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{101300 \text{ hPa}}{k_B \cdot 287 \text{ K}} \frac{1}{\text{m}^3} \approx 2,55 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}. \quad (1)$$

Da die Umrechnung von Teilchenkonzentrationen zu Mischungsverhältnissen (hier für diskrete Werte ($p = 1 \text{ atm}$ und $T = 287 \text{ K}$) durchgeführt) aufgrund von Gleichung (1) sowohl druck- als auch temperaturabhängig ist, ergibt sich allgemein für den Zusammenhang zwischen dem Mischungsverhältnis einer Komponente $[x]_{\text{MV}}$ und ihrer Teilchenkonzentration $[x]$:

$$[x]_{\text{MV}} = \frac{k_B T}{p} \cdot [x]$$

2 NO_y-Wirkungsquerschnitte und -Quanteneffizienzen: Verweise

Es folgen Verweise für die von [Kel+13] zitierten Wirkungsquerschnitte und Quanteneffizienzen, die bei einer Temperatur von 298 K vermessen wurden.

Molekül	Verweis\Zitierung	Intervall	Schrittweite
NO ₂	Schneider et al. (1987)	200-710 nm	0,2 nm
HONO	Bongartz et al. (1987)	300-400 nm	0,1 nm
NO ₃	Graham and Johnston (1978)	400-704 nm	1 nm
BrONO ₂	Burkholder et al. (1995)	200-500 nm	1 nm
ClNO ₂	Furlan et al. (2000)	190-450 nm	0,2 nm
NO ₂ -Quanteneffizienz	Gardner et al. (1987)	285-424 nm	variierend

Tabelle 1 NO_y-Wirkungsquerschnitte und -Quanteneffizienzen: Verweise.

3 Relatives Konversionsniveau durch thermischen Zerfall

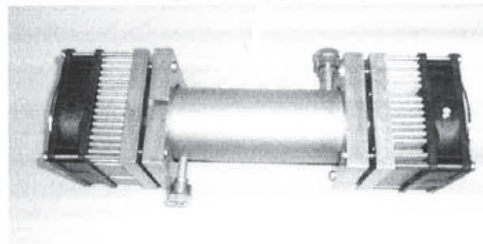
Zeit [s]	Methylperoxynitrat	PAN
1	0,84535 (0,45113)	0,000585912 (0,000478525)
2	0,976083 (0,698742)	0,00117148 (0,000956821)
3	0,996301 (0,834648)	0,00175671 (0,00143489)
4	0,999428 (0,909243)	0,00234159 (0,00191273)
5	0,999912 (0,950186)	0,00292613 (0,00239034)
6	0,999986 (0,972659)	0,00351033 (0,00286772)
7	0,999998 (0,984993)	0,00409418 (0,00334487)
8	1 (0,991763)	0,0046777 (0,0038218)
9	1 (0,995479)	0,00526087 (0,00429849)
10	1 (0,997519)	0,0058437 (0,00477496)
11	1 (0,998638)	0,00642619 (0,0052512)
12	1 (0,999252)	0,00700833 (0,00572721)
13	1 (0,99959)	0,00759014 (0,006203)
14	1 (0,999775)	0,0081716 (0,00667855)
15	1 (0,999876)	0,00875273 (0,00715388)
Zeit [s]	N ₂ O ₅	PNA
1	0,0551781 (0,0298404)	0,0753564 (0,0198219)
2	0,107312 (0,0587904)	0,145034 (0,0392508)
3	0,156569 (0,0868765)	0,209461 (0,0582947)
4	0,203107 (0,114124)	0,269034 (0,076961)
5	0,247079 (0,140559)	0,324117 (0,0952574)
6	0,288623 (0,166205)	0,375049 (0,113191)
7	0,327876 (0,191086)	0,422143 (0,130769)
8	0,364962 (0,215225)	0,465688 (0,147999)
9	0,400003 (0,238643)	0,505952 (0,164887)
10	0,433109 (0,261362)	0,543182 (0,181441)
11	0,464389 (0,283403)	0,577606 (0,197666)
12	0,493943 (0,304787)	0,609436 (0,21357)
13	0,521867 (0,325532)	0,638867 (0,229158)
14	0,548249 (0,345659)	0,666081 (0,244438)
15	0,573176 (0,365184)	0,691244 (0,259415)

Tabelle 2 Relatives Niveau thermisch zu NO₂ zerfallener RNO₂-Spezies bei $p = 1$ bar und $p = 0,1$ bar (Werte in Klammern) in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit bei $T = 300$ K.

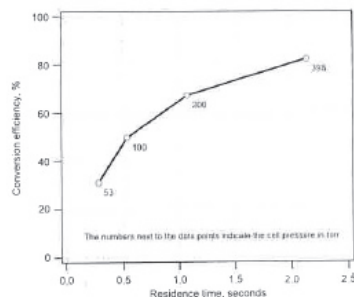
4 Photolytische NO₂-Konverter und Konversionseffizienz

4.1 Datenblatt des verwendeten Zwei-Kanal-Konverters

Airborne Solid-state Photolytic NO₂ Converter



- Designed for airborne applications
- High efficiency (>50% NO₂ conversion for 1 second residence time)
- Highly specific for NO₂
- Negligible radiant heating of the sample gas
- Volume 70 cc
- Non-reactive wetted surfaces
- Long light-source life (estimated >5,000 hours)
- Power consumption: 120 W, 115V/60Hz or 230V/50Hz
- Converter weight: 3.5 kg
- Converter size: 9 cm (w) x 28 cm (l) x 9 cm (h)
- Power supply size: 15 cm (w) x 28 cm (l) x 9 cm (h)
- Patent pending



Droplet Measurement Technologies, Inc.

Mail: Box 20293, Boulder, Colorado 80308

Email: info@dropletmeasurement.com

Phone: 303-440-5576 Fax: 303-440-1965

Web: www.dropletmeasurement.com

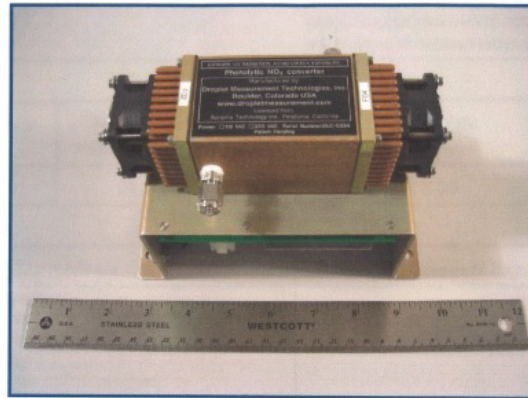
Under license from :

STI
Sonoma Technology, Inc.

Abbildung 1 Datenblatt des verwendeten photolytischen Konverters. Die hier angegebenen Eigenschaften gelten für eine Konvertereinheit des Zwei-Kanal-Konverters.

4.2 Datenblatt des separaten photolytischen Konverters

Solid-state Photolytic NO₂ Converter



- High efficiency (~50% NO₂ conversion/second)
- Highly specific for NO₂
- Negligible radiant heating of the sample gas
- Low volume (17 mL – 1 second at 1 slpm flow)
- Non-reactive wetted surfaces
- Long light-source life (estimated >5,000 hours)
- Power consumption: 30 W, 115V/60Hz or 230V/50Hz
- Converter weight: <1 kg
- Converter size: 10 cm (w) x 20 cm (l) x 13 cm (h)
- Direct physical replacement for a molybdenum converter
- Configurations will be available for aircraft-based sampling
- Patent pending



Droplet Measurement Technologies, Inc.

Mail: Box 20293, Boulder, Colorado 80308 Email: info@dropletmeasurement.com
Phone: 303-440-5576 Fax: 303-440-1965 Web: www.dropletmeasurement.com

Under license from :

STI
Sonoma Technology, Inc.

Abbildung 2 Datenblatt des separaten photolytischen Konverters. Dieser Konverter besitzt mit 17 ml eine deutlich kleinere Photolyszelle als der während AQABA verwendete Konverter.

4.3 Abbildungen zur Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz

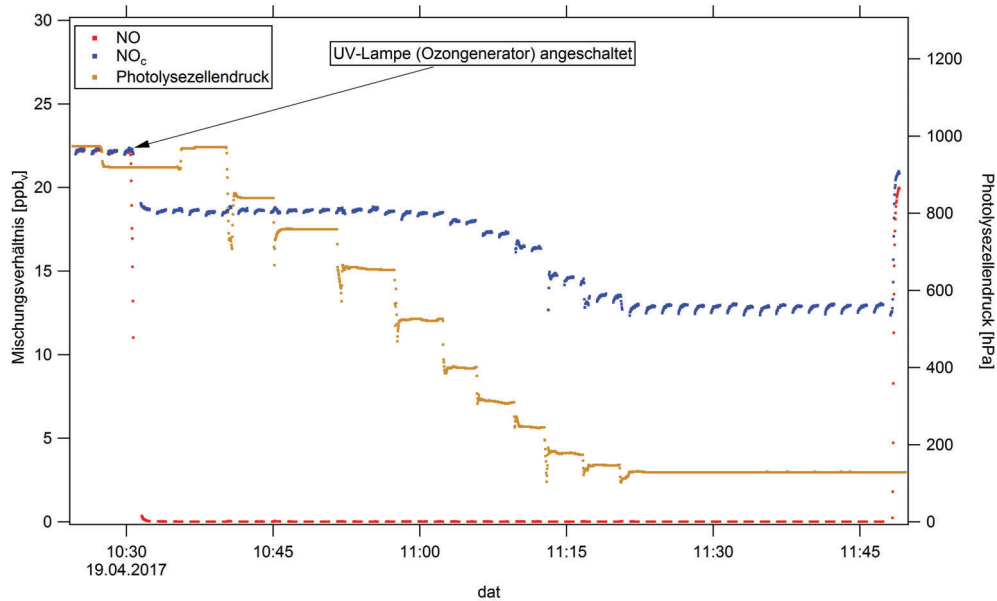


Abbildung 3 Bestimmung der Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz bei $F = 1,5$ slm. Zur Mittelung einzelner Konversionseffizienzen wurde ein ausreichend stabiler Zeitraum des NO_c -Signals während eines eingestellten Photolysezellendrucks gewählt.

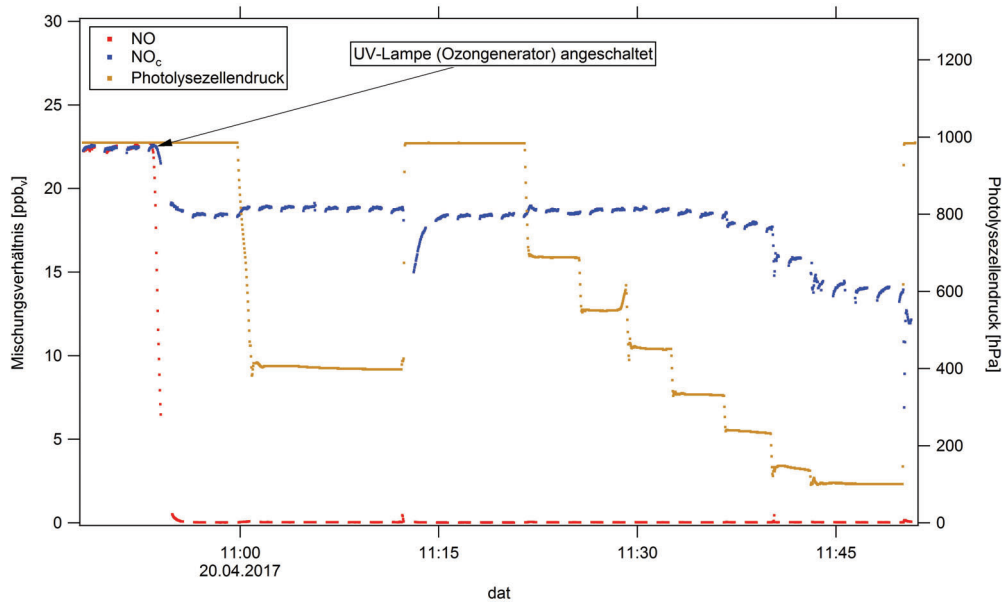


Abbildung 4 Bestimmung der Druckabhängigkeit der Konversionseffizienz bei $F = 1$ slm. Analog zur obigen Abbildung wurde zur Mittelung einzelner Konversionseffizienzen ein ausreichend stabiler Zeitraum des NO_c -Signals während eines eingestellten Photolysezellendrucks gewählt.

Literaturverzeichnis

- [Atk+04] R. Atkinson et al., „Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 4 (2004), S. 1461–1738. DOI: 10.5194/acp-4-1461-2004.
- [Bey+11] Z. H. Beygi et al., „Oxidation photochemistry in the Southern Atlantic boundary layer: unexpected deviations of photochemical steady state“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 11, Nr. 16 (Aug. 2011), S. 8497–8513. DOI: 10.5194/acp-11-8497-2011. URL: <https://doi.org/10.5194/acp-11-8497-2011>.
- [Boz+17] H. Bozem et al., „Chemical processes related to net ozone tendencies in the free troposphere“. In: *Atmos. Chem. Phys.* Bd. 17 (2017), S. 10565–10582. DOI: 10.5194/acp-17-10565-2017.
- [Boz10] H. Bozem. „Photochemie der Troposphäre in niedrigen und mittleren Breiten: Die Rolle von Konvektion“. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mai 2010.
- [Bri+91] I. Bridier et al., „Kinetic and theoretical studies of the reactions $CH_3C(O)O_2 + NO_x + M \rightarrow CH_3C(O)O_2NO_2 + M$ between 248 and 393 K and between 30 and 760 torr“. In: *The Journal of Physical Chemistry* Bd. 95, Nr. 9 (Mai 1991), S. 3594–3600. DOI: 10.1021/j100162a031. URL: <https://doi.org/10.1021/j100162a031>.
- [Bro+04] S. S. Brown et al., „Nighttime removal of NO_x in the summer marine boundary layer“. In: *Geophysical Research Letters* Bd. 31, Nr. 7 (Apr. 2004), n/a–n/a. DOI: 10.1029/2004gl019412. URL: <https://doi.org/10.1029/2004gl019412>.
- [Cru02] P. J. Crutzen. „Geology of mankind“. In: *Nature* Bd. 415, Nr. 6867 (Jan. 2002), S. 23–23. DOI: 10.1038/415023a. URL: <https://doi.org/10.1038/415023a>.
- [Day+02] D. A. Day et al., „A thermal dissociation laser-induced fluorescence instrument for in situ detection of NO_2 , peroxy nitrates, alkyl nitrates, and HNO_3 “. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* Bd. 107, Nr. D6 (März 2002), ACH 4–1–ACH 4–14. DOI: 10.1029/2001jd000779.
- [DVE85] J. W. Drummond, A. Volz und D. H. Ehhalt. „An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements“. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* Bd. 2, Nr. 3 (Feb. 1985), S. 287–306. DOI: 10.1007/bf00051078. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00051078>.

- [Hea06] D. Heard, Hrsg. *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*. Wiley-Blackwell, 2006. ISBN: 978-1-4051-2357-0.
- [Hol+12] M. J. Hollaway et al., „Intercontinental trans-boundary contributions to ozone-induced crop yield losses in the Northern Hemisphere“. In: *Biogeosciences* Bd. 9, Nr. 1 (Jan. 2012), S. 271–292. DOI: 10.5194/bg-9-271-2012.
- [Höp+09] M. Höpfner et al., „Stratospheric BrONO₂ observed by MIPAS“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 9, Nr. 5 (März 2009), S. 1735–1746. DOI: 10.5194/acp-9-1735-2009.
- [Kel+13] H. Keller-Rudek et al., „The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest“. In: *Earth System Science Data* Bd. 5 (2013), S. 365–373. DOI: 10.5194/essd-5-365-2013.
- [Kle94] T. E. Kleindienst. „Recent developments in the chemistry and biology of peroxyacetyl nitrate“. In: *Research on Chemical Intermediates* Bd. 20, Nr. 3-5 (Jan. 1994), S. 335–384. DOI: 10.1163/156856794x00379.
- [Lee+09] J. D. Lee et al., „Year-round measurements of nitrogen oxides and ozone in the tropical North Atlantic marine boundary layer“. In: *Journal of Geophysical Research* Bd. 114, Nr. D21 (Nov. 2009). DOI: 10.1029/2009jd011878.
- [Lei12] P. A. Leighton. *Photochemistry of Air Pollution*. Academic Press, 2012, 300 pp. ISBN: 978-0124333345.
- [Lel+04] J. Lelieveld et al., „On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 4, Nr. 9/10 (Nov. 2004), S. 2337–2344. DOI: 10.5194/acp-4-2337-2004.
- [Li+12] X. Li et al., „Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 12, Nr. 3 (Feb. 2012), S. 1497–1513. DOI: 10.5194/acp-12-1497-2012.
- [McC+02] W. A. McClenny et al., „Preparing to Measure the Effects of the NO_x SIP Call— Methods for Ambient Air Monitoring of NO, NO₂, NO_y, and Individual NO_z Species“. In: *Journal of the Air & Waste Management Association* Bd. 52, Nr. 5 (Mai 2002), S. 542–562. DOI: 10.1080/10473289.2002.10470801.
- [Nak+03] K. Nakamura et al., „Measurement of NO₂ by the photolysis conversion technique during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) campaign“. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* Bd. 108, Nr. D24 (Dez. 2003), n/a–n/a. DOI: 10.1029/2003jd003712.
- [Nau+15] B. A. Nault et al., „Measurements of CH₃O₂NO₂ in the upper troposphere“. In: *Atmospheric Measurement Techniques* Bd. 8, Nr. 2 (Feb. 2015), S. 987–997. DOI: 10.5194/amt-8-987-2015.

- [PLR10] I. B. Pollack, B. M. Lerner und T. B. Ryerson. „Evaluation of ultraviolet light-emitting diodes for detection of atmospheric NO₂ by photolysis - chemiluminescence“. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* Bd. 65, Nr. 2-3 (Apr. 2010), S. 111–125. DOI: 10.1007/s10874-011-9184-3.
- [Ree+16] C. Reed et al., „Interferences in photolytic NO₂ measurements: explanation for an apparent missing oxidant?“ In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 16, Nr. 7 (Apr. 2016), S. 4707–4724. DOI: 10.5194/acp-16-4707-2016.
- [Reg+13] E. Regelin et al., „HO_x measurements in the summertime upper troposphere over Europe: a comparison of observations to a box model and a 3-D model“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 13 (2013), S. 10703–10720. DOI: 10.5194/acp-13-10703-2013.
- [RWF00] T. B. Ryerson, E. J. Williams und F. C. Fehsenfeld. „An efficient photolysis system for fast-response NO₂ measurements“. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* Bd. 105, Nr. D21 (Nov. 2000), S. 26447–26461. DOI: 10.1029/2000jd900389.
- [SP06] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience, 2006. ISBN: 978-0-471-72018-8.
- [Thi+16] J. Thieser et al., „A two-channel thermal dissociation cavity ring-down spectrometer for the detection of ambient NO₂, RO₂NO₂ and RONO₂“. In: *Atmospheric Measurement Techniques* Bd. 9, Nr. 2 (Feb. 2016), S. 553–576. DOI: 10.5194/amt-9-553-2016.
- [Tuz+13] B. Tuzson et al., „Selective measurements of NO, NO₂ and NO_y in the free troposphere using quantum cascade laser spectroscopy“. In: *Atmospheric Measurement Techniques* Bd. 6, Nr. 4 (Apr. 2013), S. 927–936. DOI: 10.5194/amt-6-927-2013.
- [Ver+15] P. R. Veres et al., „Peroxynitric acid HO₂NO₂ measurements during the UBWOS 2013 and 2014 studies using iodide ion chemical ionization mass spectrometry“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* Bd. 15, Nr. 14 (Juli 2015), S. 8101–8114. DOI: 10.5194/acp-15-8101-2015.
- [Vil+12] G. Villena et al., „Interferences of commercial NO₂ instruments in the urban atmosphere and in a smog chamber“. In: *Atmospheric Measurement Techniques* Bd. 5, Nr. 1 (Jan. 2012), S. 149–159. DOI: 10.5194/amt-5-149-2012.
- [Wil04] J. Williams. „Organic Trace Gases in the Atmosphere: An Overview“. In: *Environmental Chemistry* Bd. 1, Nr. 3 (2004), S. 125. DOI: 10.1071/en04057.
- [Wom+17] C. C. Womack et al., „Evaluation of the accuracy of thermal dissociation CRDS and LIF techniques for atmospheric measurement of reactive nitrogen species“. In: *Atmospheric Measurement Techniques* Bd. 10 (2017), S. 1911–1926. DOI: 10.5194/amt-10-1911-2017.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, wobei ich alle wörtlichen und sinngemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Mainz, den 27.09.2017

Ivan Tadić
AG Fischer
Chemie der Atmosphäre
Max-Planck-Institut für Chemie
Hahn-Meitner-Weg 1
D-55128 Mainz
mail to: i.tadic@mpic.de