

**Experimentelle Untersuchung
der Photolysefrequenz von Formaldehyd
unter troposphärischen Bedingungen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Stephan Mölders
aus Höxter

2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. D. Poppe
Prof. Dr. R. Strey

Tag der mündlichen Prüfung:

04.02.2003

1	Einleitung	5
2	Formaldehyd-Photolyse in der Atmosphäre	7
2.1	Allgemeine Bedeutung	7
2.2	Photodissoziation von Formaldehyd	9
2.2.1	Energiezustände des Formaldehyds	9
2.2.2	Spektrale Quantenausbeuten der Photodissoziation	12
2.2.3	Spektrale aktinische Strahlungsflussdichte	14
2.2.4	Spektraler Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd	16
2.2.5	Photolysefrequenz	17
2.3	Photolysefrequenz – Messverfahren	19
3	Beschreibung der verwendeten Strahlungsmessgeräte	21
3.1	Chemisches Aktinometer	21
3.1.1	Aufbau des chemischen Aktinometers	23
3.1.2	Kalibration	34
3.1.2.1	Bestimmung von Formaldehyd	34
3.1.2.2	Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid	39
3.1.2.3	Bestimmung der Bestahlungsdauer	46
3.1.3	Photolysefrequenzbestimmung	48
3.1.4	Fehler der chemischen Aktinometrie	49
3.2	Spektralradiometer	59
3.2.1	Aufbau und Kalibration	59
3.2.2	Photolysefrequenzbestimmung und Fehler	61
4	Strahlungsmessungen	63
4.1	Ort der Messungen	63
4.2	Charakterisierung der Messkampagne	64
4.3	Photolysefrequenztagesgänge der chemischen Aktinometrie (CA)	66
4.4	Photolysefrequenztagesgänge der Spektralradiometrie (SR)	71
4.5	Vergleich der Ergebnisse von CA und SR	73
5	Diskussion	77
5.1	Unsicherheiten von σ_{HCHO}	77
5.2	Unsicherheiten von ϕ_{HCHO}	77
5.3	Unsicherheiten der Messtechniken	80
5.4	Vergleich mit Literaturdaten	83
5.5	Bedeutung für die Luftchemie	85
5.6	Verbesserungsmöglichkeiten des chemischen Aktinometers	87
6	Zusammenfassung	89
Anhang	91
A	Literaturverzeichnis	91
B	Quantenausbeutebestimmungen	95
C	Reaktionen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Photolysefrequenzen	97
D	Modell der Strahlungsverteilung im Reaktor	101
E	Fehlerermittlung von J (CA)	113
F	Charakterisierung der Kalibrationsgase	117
G	Bestimmung des Austauschvolumens des Reaktors	123
H	Abschätzung von Oberflächenreaktionen im Reaktor	127
I	Orientierung des Reaktors	129
J	Glossar	131

1 Einleitung

Der Abbau von Spurengasen in der Atmosphäre ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung, da der Mensch die Atmosphäre zunehmend belastet. Der größte Anteil der in die Troposphäre eingetragenen Spurengase fällt in die Gruppe der Kohlenwasserstoffe, die aus biogenen und anthropogenen Quellen in die Luft entlassen werden. Der Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre, eingeleitet durch Reaktion mit Hydroxylradikalen OH oder Ozon O₃, führt nicht direkt zum Endprodukt Kohlendioxid und Wasserdampf, sondern verläuft über eine Vielzahl von Zwischenstufen und Fragmenten. So vielfältig die Reaktionsmöglichkeiten von organischen Molekülen auch sind, nahezu alle Kohlenwasserstoffe bilden während ihrer Oxidation Formaldehyd HCHO, ein reaktives und toxisches Gas, das auf diesem Weg in großen Mengen in die Troposphäre gelangt. Formaldehyd ist damit die wichtigste Carbonylverbindung in der Chemie der Atmosphäre.

Die *Photolyse von Formaldehyd* ist dafür verantwortlich, dass das Mischungsverhältnis von Formaldehyd in der Atmosphäre trotz eines großen Eintrags gering ist. Bei diesem für das Leben auf der Erde so wichtigen Photolyseprozess, der die Hauptsenke von Formaldehyd in der Atmosphäre darstellt, entstehen Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H₂, sowie Hydroperoxiradikale HO₂ in Folgereaktionen mit Sauerstoff. Die Photolyse von Formaldehyd stellt die Hauptquelle der obengenannten Reaktionsprodukte in der Troposphäre dar, wobei die Hydroperoxiradikale zu Hydroxylradikalen weiter reagieren, die für den Abbau von Kohlenmonoxid, aber auch, wie anfangs genannt, wesentlich für den Abbau der Kohlenwasserstoffe verantwortlich sind. Die Photolyse von Formaldehyd greift ganz wesentlich in mehrfacher Weise in die Chemie der Troposphäre und damit in deren Selbstreinigungsmechanismus ein. Zum Verständnis der chemischen Prozesse in der Atmosphäre ist daher die genaue Kenntnis der Geschwindigkeiten der Formaldehydphotolyse unerlässlich.

Die *Quantifizierung von Photolyseprozessen* erfolgt über die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten des Zerfalls der betreffenden photolabilen Substanzen. Dieser für jeden Photolyseprozess spezifische Parameter wird Photolysefrequenz genannt. Die direkte Messung der Photolysefrequenz einer Substanz in der lichtdurchfluteten Atmosphäre durch die quantitative Beobachtung des Zerfalls dieser Substanz bezeichnet man als chemische Aktinometrie. Eine weitere universell einsetzbare Methode zur Ermittlung von Photolysefrequenzen ist deren Berechnung aus der spektralen aktinischen Strahlungsflussdichte in der Atmosphäre und den Absorptionsquerschnitten und Quantenausbeuten der betreffenden Moleküle. Die aktinische Strahlungsflussdichte lässt sich entweder mit einem Spektraleradiometer quantitativ und spektral aufgelöst in-situ messen, oder mit Hilfe von Strahlungstransfermodellen der Atmosphäre berechnen. Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten der Substanzen können unter kontrollierten Bedingungen im Labor gemessen werden.

Das *Ziel dieser Arbeit* war, ein chemisches Aktinometer für die Messung von Photolysefrequenzen des Formaldehyds zu entwickeln, es zu charakterisieren, und es über einen Zeitraum von wenigstens drei Monaten zusammen mit einem Spektraleradiometer einzusetzen. Da bisher noch keine Langzeitmessungen der Photolysefrequenzen des Formaldehyds mit einem chemischen Aktinometer veröffentlicht worden sind, ist die Genauigkeit der in jüngster Zeit aus Spektraleradiometermessungen bestimmten Photolysefrequenzen allein abhängig von den Literaturwerten von Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeuten des Formaldehyds. Die Unsicherheiten der direkten Beobachtung des Molekülzerfalls unter atmosphärischen Bedingungen und der Berechnung der Photolysefrequenzen aus der aktinischen Strahlungsflussdichte und den Moleküldaten sind voneinander unabhängig. Es sollten die Genauigkeiten beider Messmethoden bestimmt, und ein Vergleich

der beiden Methoden durchgeführt werden. Zuletzt sollte ein Datensatz von Photolysefrequenzen von Formaldehyd mit bekannter Genauigkeit zur Verfügung stehen.

Die *Gliederung dieser Arbeit* ist folgende: Im anschließenden zweiten Kapitel wird die Bedeutung der Photolyse von Formaldehyd für die Chemie der Atmosphäre näher erläutert und die chemischen Reaktionen der Photolyse im Einzelnen, sowie die Messverfahren für Photolysefrequenzen beschrieben. Im dritten Kapitel werden die Apparaturen vorgestellt und spezifiziert, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und betrieben wurden. Kapitel vier stellt die Ergebnisse einer knapp viermonatigen Messkampagne vor, in der die chemische Aktinometrie und die Spektralradiometrie gleichzeitig zur Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd herangezogen wurden. Der Diskussionsteil, Kapitel fünf, erläutert den Einfluss der Unsicherheiten der beiden Messmethoden auf die Ergebnisse des Methodenvergleichs und beschreibt die Bedeutung der gefundenen Ergebnisse für die Luftchemie. Eine abschließende Zusammenfassung der durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse in Kapitel sechs bildet den Schluss dieser Arbeit.

In den Achsbeschriftungen der Abbildungen dieser Arbeit werden die Einheiten durch einen Bruchstrich getrennt angegeben, daher werden in den Einheiten selbst keine Bruchstriche verwendet (z.B. kJ mol^{-1}). Der Eindeutigkeit halber werden die Einheiten auch im Text ohne Bruchstrich angegeben (z.B. $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ statt J / K mol). Darüber hinaus sind alle in dieser Arbeit vorkommenden Variablen, Abkürzungen und Symbole im Glossar aufgeführt.

2 Formaldehyd-Photolyse in der Atmosphäre

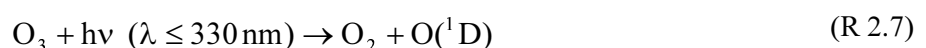
In diesem Kapitel wird die Photolysereaktion von Formaldehyd mit einigen anderen wichtigen Photolyseprozessen der Atmosphäre verglichen und ein Überblick über die atmosphärischen Quellen und Senken von Formaldehyd gegeben, um den Stellenwert der Formaldehyd-Photolyse in der atmosphärischen Chemie zu verdeutlichen. Anschließend werden einzelne Aspekte der Formaldehyd-Photolyse wie Reaktionswege, Quantenausbeuten und Absorptionsquerschnitte erläutert. Am Schluss werden die Methoden der Bestimmung von Photolysefrequenzen, die allgemeine Verwendung erlangt haben, aufgeführt und beschrieben.

2.1 Allgemeine Bedeutung

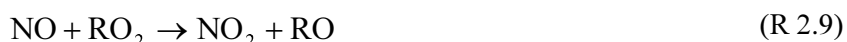
Die *Photolyse von Formaldehyd HCHO* ist ein allgegenwärtiger Vorgang, da Formaldehyd durch Oxidation organischer Spurenstoffe (z.B. Methan) überall in der Troposphäre präsent ist (Zhou et al., 1996, Grosjean et al., 1996). Dem Molekül stehen zwei Möglichkeiten des photolytischen Zerfalls zur Verfügung. Im sogenannten molekularen Reaktionskanal werden die Moleküle Wasserstoff H_2 und Kohlenmonoxid CO gebildet (R 2.1), im sogenannten radikalischen Kanal werden ein Wasserstoffradikal H und ein Formylradikal HCO gebildet (R 2.2). Die radikalischen Produkte sind äußerst reaktiv und setzen sich rasch mit molekularem Sauerstoff O_2 zu Hydroperoxiradikalen HO_2 und Kohlenmonoxid um (R 2.3-2.4). Diese Reaktionen bilden gleichzeitig eine Hauptquelle für Kohlenmonoxid in der Troposphäre (Isaksen und Hov, 1987). Mit der troposphärischen Ozonphotolyse (R 2.7) bilden die Reaktionen R 2.3 und R 2.4 die Hauptquelle für Hydroperoxiradikale. Der Kreislauf zwischen Hydroperoxiradikalen und Hydroxylradikalen bestimmt die Selbstreinigungskraft der Troposphäre entscheidend mit (Ehhalt, 1999, Seinfeld und Pandis, 1998, Poppe et al., 1995).



Die *Ozonschicht der Stratosphäre* ist das Resultat der photolytischen Spaltung von Sauerstoffmolekülen O_2 mit kurzwelliger UV-Strahlung (R 2.5) (Chapman, 1930, Crutzen, 1970). Das photolytisch gebildete Ozon (O_3 , R 2.6) absorbiert auch die weniger kurzwellige UV Strahlung und wird dabei wiederum photolysiert (R 2.7). Die Ozonschicht der Stratosphäre begrenzt durch diese Photolyseprozesse die UV – Strahlung in der darunter liegenden Troposphäre auf Photonen mit Wellenlängen größer als etwa 300 nm. Die spektrale Verteilung des Lichts in der Troposphäre weicht im UV-Bereich erheblich von dem von der Sonne abgegebenen Strahlungsspektrum ab.



Auch die Bildung von *Ozon in der Troposphäre* ist auf Photolysereaktionen zurückzuführen. Die erhöhte Bildung von troposphärischem Ozon in Smogwetterlagen ist das Resultat eines komplexen Reaktionskreislaufs mit Stickoxiden und Peroxiden, die sich durch austauschbare Inversionswetterlagen in bodennahen Luftschichten ansammeln können (Logan, 1985). Die zentralen Reaktionen in diesem Prozess sind die Oxidation von Stickstoffmonoxid NO mit Hydroperoxiradikalen und verschiedenen organischen Peroxiradikalen (R 2.9), die hier vereinfacht mit RO₂ bezeichnet werden, und die anschließende Photolyse des Oxidationsprodukts Stickstoffdioxid NO₂ (R 2.10). Bei der Photolyse von Stickstoffdioxid entsteht wiederum Stickstoffmonoxid, so dass die Reaktionen R 2.9 – 2.10 wiederholt ablaufen können. Die Anreicherung von Ozon in der belasteten Luft wird also im Wesentlichen durch die Photolyse des Stickstoffdioxids (NO₂) angetrieben, welches durch Peroxiradikale ständig aus Stickstoffmonoxid rückgebildet wird.



Das *Mischungsverhältnis von Formaldehyd* in der Troposphäre bewegt sich zwischen 0.1 ppb in maritimer Reinluft (Zhou et al., 1996) und mehreren ppb über Ballungsgebieten (Grosjean et al., 1996). Verglichen mit anderen Spurengasen ist das Mischungsverhältnis von Formaldehyd in der Troposphäre relativ gering (Tabelle 2.1, mittlere Spalte). Vergleicht man jedoch die Quellstärken dieser Spurengase, dann erkennt man, dass Formaldehyd in relativ großer Menge in die Atmosphäre entlassen wird. Etwa 50 % der Kohlenstoffatome aller aus biogenen und anthropo-

Tabelle 2.1: Typische Hintergrund-Mischungsverhältnisse einiger Spurengase in kontinentaler Luft und deren Quellstärken.

Spurengas	Mischungsverhältnis ^a / ppb	Quellstärke ^{a,b} / Tg Jahr ⁻¹
Kohlendioxid CO ₂	360000	26000
Methan CH ₄	1700	535
Nichtmethankohlenwasserstoffe	5	1300 ^d
Distickstoffoxid N ₂ O	311	16
Kohlenmonoxid CO	120	2400
Ozon O ₃	30	6000
Stickoxide NO _x	10	53
Schwefeldioxid SO ₂	0.2 ^c	80 ^c
Isopren C ₃ H ₈	0.5 ^d	503 ^d
Formaldehyd HCHO	0.5	1000 ^e
Schwefelwasserstoff H ₂ S	0.01 ^c	2 ^c

^a IPCC 1995, sofern nicht anders bezeichnet

^b Tg = Teragramm = 10¹² g

^c Berresheim et al., 1995

^d Guenther et al., 1995

^e Abschätzung aus dem Abbau von Methan (etwa 80 % werden zu Formaldehyd oxidiert) und den Nichtmethankohlenwasserstoffen (etwa 50 % der C-Atome werden zu Formaldehyd oxidiert).

genen Quellen stammenden organischen Spurenstoffen werden durch Oxidation in der Atmosphäre zu Formaldehyd umgesetzt. Dass das Mischungsverhältnis dennoch so niedrig ist, liegt an der hohen Effizienz der *Abbaumechanismen für Formaldehyd*. Im globalen Mittel werden etwa 50 % des troposphärischen Formaldehyds durch Photolyse aus der Atmosphäre entfernt. Die Reaktion mit dem Hydroxylradikal eliminiert weitere 30 % des Formaldehyds, die übrigen 20 % werden durch nasse und trockene Deposition am Boden abgelagert (Krinke, 1999). Wäre der Abbaumechanismus von Formaldehyd so langsam wie der von Methan, der hauptsächlich auf der Reaktion mit Hydroxylradikalen beruht, wäre die Luft mit über 3 ppm Formaldehyd belastet, sechs mal so hoch wie der gegenwärtig zulässige MAK-Wert von Formaldehyd (TRGS 900, 2002).

Die Spurengasverteilung und -ausbreitung in der Atmosphäre hängt stark davon ab, mit welcher Geschwindigkeit die Formaldehydphotolyse abläuft. Bei Dunkelheit oxidieren die organischen Spurengase langsamer als in der beleuchteten Atmosphäre, wodurch der Transport dieser Spurengase auch von der Beleuchtungssituation der Atmosphäre abhängt. Damit übt die Photolyse von Formaldehyd global gesehen einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung unserer Atmosphäre aus und beeinflusst damit das Leben auf unserem Planeten ganz entscheidend. Die zur Beurteilung des Klimawandels und dem Einfluss des Menschen auf unsere Umwelt benötigten Modelle der Atmosphärenchemie sind auf eine möglichst wirklichkeitsnahe Nachbildung der Transportprozesse in der Atmosphäre angewiesen und kommen daher nicht ohne quantitative Berücksichtigung der Photolyse von Formaldehyd aus.

2.2 Photodissoziation von Formaldehyd

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, photodissoziiert Formaldehyd auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen (R 2.1 und R 2.2). Beide Reaktionen laufen in der Troposphäre mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ab, obwohl die Reaktionsprodukte in einem Fall energiearme, stabile Moleküle sind, im anderen Fall hingegen energiereiche, reaktive Radikale. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts ist es nötig, sich näher mit den Energiezuständen des angeregten Formaldehyds, mit den Quantenausbeuten der Photodissoziation und dem Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd zu befassen.

2.2.1 Energiezustände des Formaldehyds

In Abbildung 2.1 ist die Energie der elektronischen Zustände relativ zum Minimum des Grundzustands S_0 in Abhängigkeit vom C-H Abstand der aufbrechenden Bindung aufgetragen (nach Moore und Weisshaar, 1983 und Terentis et al., 1998). Die Potentialkurven des Grundzustands S_0 , und der ersten elektronisch angeregten Zustände S_1 und T_1 sind durch durchgezogene Linien gekennzeichnet. Die Energielücke zwischen S_0 und S_1 beträgt $337.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, die zwischen S_0 und T_1 beträgt lediglich $302.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Eine *elektronische Anregung* erfolgt hauptsächlich in den Singulettzustand S_1 (Moule und Walsh, 1975). Der direkte Übergang eines Singulett Zustands in einen Triplett Zustand durch Absorption ist in der Gasphase die Ausnahme, da ein Elektron seinen Spin bei seiner Anregung nach den Auswahlregeln für die Absorption eines Photons beibehält. Die elektronische Anregung von Formaldehyd erfordert daher eine Energie von mindestens 337 kJ mol^{-1} , was einer Wellenlänge von etwa 355 nm entspricht. Im Kapitel 2.1 wurde erläutert, dass der größte Teil der Photonen mit einer Wellenlänge kürzer als etwa 300 nm (das entspricht einer Photonenenergie von etwa 400 kJ mol^{-1}) durch die stratosphärische Ozonschicht daran gehindert wird, zur Troposphäre durchzudringen (vgl. Abbildung 2.4). Die Formaldehydmoleküle in der Troposphäre werden daher größtenteils in den in Abbildung 2.1 gestrichelt dargestellten Energiebereich des S_1 -Zustands angeregt.

Die *Energieabgabe elektronisch angeregter Moleküle* kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Ein Molekül kann aus einem angeregten Zustand zerfallen (Dissoziation), es kann in einen anderen gebundenen Zustand übergehen, unter Strahlungsemission (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) oder ohne Strahlungsemission (intersystem crossing), oder es kann seine Energie strahlungslos an seine umgebenden Moleküle abgeben (Stoßrelaxation). Die von troposphärischem Formaldehyd aufgenommene Energie reicht nicht aus, das Molekül direkt aus dem S_1 -Zustand heraus zu spalten, was

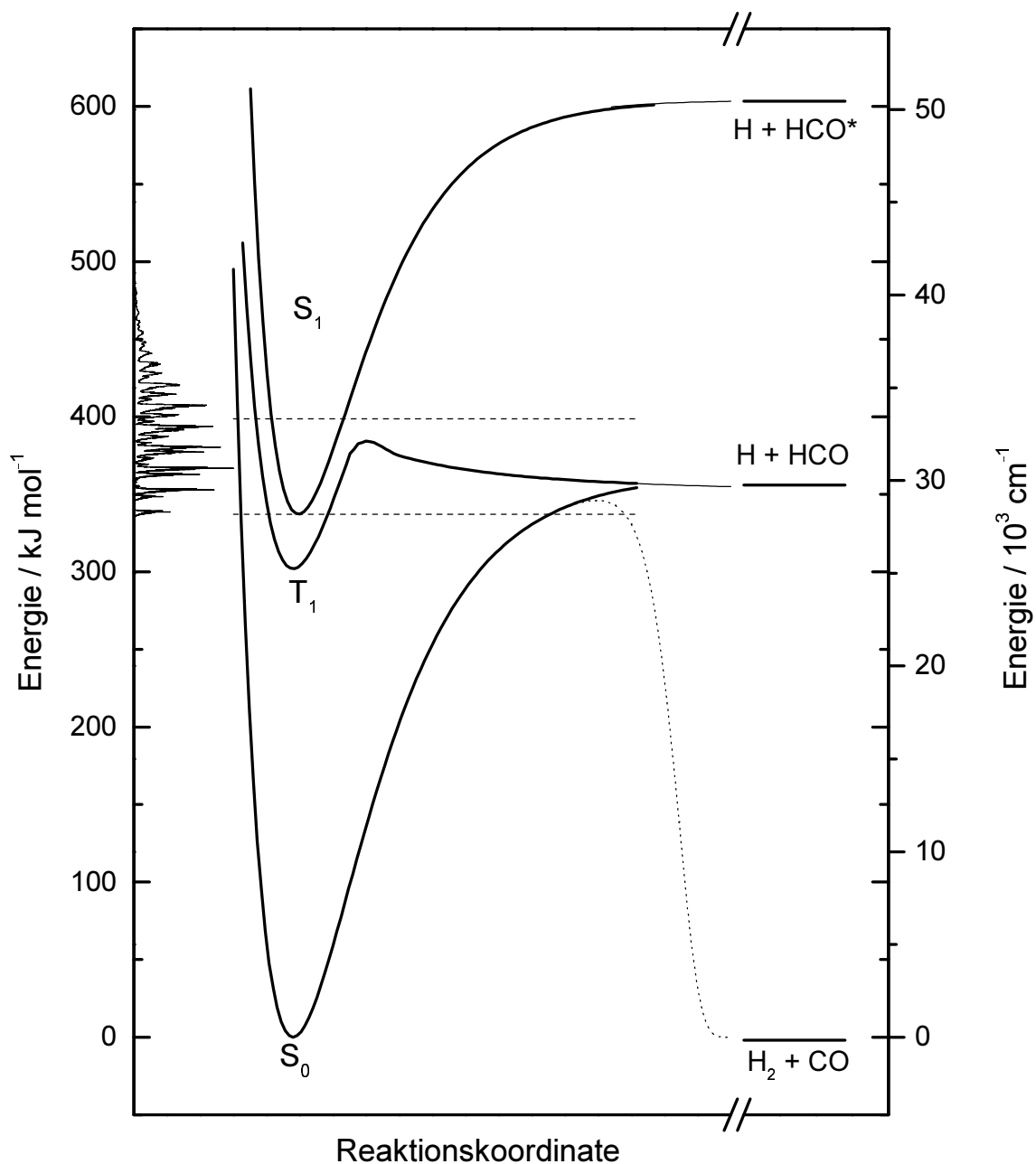


Abb. 2.1: Potentialkurvendiagramm von Formaldehyd. S_0 bezeichnet den elektronischen Grundzustand von Formaldehyd, T_1 und S_1 sind die nächst höheren elektronisch angeregten Zustände. Die waagerechten gestrichelten Linien zeigen an, in welchen Energiebereich Formaldehyd bei Absorption von UV – Strahlung in der Troposphäre vorwiegend angeregt wird. Der korrespondierende Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd ist am linken Rand dargestellt. Die Nullpunktenergien der möglichen Photolyseprodukte, relativ zu S_0 , sind auf der rechten Seite des Diagramms eingetragen.

ein angeregtes Formylradikal HCO^* und ein Wasserstoffradikal H ergeben würde (siehe Abbildung 2.1). Vor der Dissoziation muss Formaldehyd daher zunächst in einen anderen elektronischen Zustand übergehen. Der Übergang in den energetisch näherliegenden Triplettzustand T_1 erfordert eine Spinumkehr, was durch Stöße mit umgebenden Molekülen möglich ist. Der Übergang in den T_1 -Zustand ist daher in seiner Geschwindigkeit durch die Stoßfrequenz limitiert und druck- und temperaturabhängig. Der Übergang in einen hoch schwingungsangeregten S_0 -Zustand auf gleichem Energieniveau konkurriert mit dem Übergang in einen niedrig schwingungsangeregten S_0 -Zustand unter Strahlungsabgabe, der Fluoreszenz. In der Arbeit von Moore und Weisshaar, 1983, werden die bis dahin veröffentlichten mechanistischen Studien des Zerfalls von Formaldehyd eingehend diskutiert:

Die *Dissoziation elektronisch angeregter Moleküle* erfolgt mit höherer Wahrscheinlichkeit als die Energieabgabe durch Fluoreszenz, da der strahlungslose Übergang deutlich schneller erfolgt als der Übergang in einen niedrigen S_0 -Zustand unter Fluoreszenz. Die Energiebarriere von $351.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, die aus S_0 heraus zu den molekularen Produkten Wasserstoff und Kohlenmonoxid überwunden werden muss, liegt 11.2 kJ mol^{-1} unter dem Energieniveau der radikalischen Produkte, aber 14.3 kJ mol^{-1} über der Nullpunktsenergie des S_1 -Zustands (siehe Tabelle 2.2). Trotzdem können auch Moleküle mit einer Anregungsenergie zwischen $337.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $351.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ in Wasserstoff und Kohlenmonoxid dissoziieren, da das leichte Wasserstoffatom die Energiebarriere nach Angaben von Moore und Weisshaar durchtunneln kann. Liegt die Anregungsenergie über $362.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, entscheiden die betroffenen Zerfallswahrscheinlichkeiten, welcher Anteil der angeregten Moleküle in Wasserstoff- und Formylradikale und welcher in Wasserstoff und Kohlenmonoxid zerfällt. Das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten kann aus der Messung der Quantenausbeuten in Abhängigkeit der Wellenlänge abgeleitet werden. Als Quantenausbeute bezeichnet man in diesem Zusammenhang den Anteil der absorbierten Photonen, die eine Spaltung eines Moleküls bewirkt. Man kann für jeden Reaktionskanal eine eigene Quantenausbeute ermitteln. Sie hier mit ϕ_m (molekularer Reaktionskanal) und ϕ_r (radikalischer Reaktionskanal) abgekürzt und sind einheitenlos.

Tabelle 2.2: Energiezustände des Moleküls Formaldehyd.

Zustand	Energieunterschied zum Grundzustand S_0		Grenzwellenlänge in nm
	in kJ mol^{-1} ^a	in cm^{-1}	
$\text{H}_2 + \text{CO}$ Bildungsenthalpie	-1.97	-	-
S_0 Nullpunktsenergie	0	0	0
T_1 Nullpunktsenergie	302.0	25244	396.1
S_1 Nullpunktsenergie	337.2	28187	354.8
Barriere zu $\text{H}_2 + \text{CO}$ aus S_0	351.5	29382	340.3
$\text{H} + \text{HCO}$ Bildungsenthalpie	362.7	30318	329.8
Barriere zu $\text{H} + \text{HCO}$ aus T_1	ca. 380	ca. 31800	ca. 315
$\text{H} + \text{HCO}^*$ Bildungsenthalpie	ca. 600	ca. 50200	ca. 200

^a aus Terentis et al., 1998, Bildungsenthalpien bei 298 K

2.2.2 Spektrale Quantenausbeuten der Photodissoziation

Verschiedene Gruppen haben sich mit der Messung der spektralen Quantenausbeuten befasst. Die für troposphärische Bedingungen relevanten Daten der Gruppen Horowitz und Calvert, 1978, Clark et al., 1978, Tang et al., 1979, Moortgat et al., 1983 und Smith et al., 2002 sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Teilweise wurden sehr unterschiedliche Ansätze der Bestimmung verfolgt und die Ergebnisse sind untereinander nicht über den gesamten Wellenlängenbereich konsistent. Im Anhang B werden die experimentellen Methoden der einzelnen Gruppen miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Gruppen außer die von Smith et al. wurden von DeMore et al., 1997, einer nachträglichen Beurteilung unterzogen. Die Messungen von Moortgat et al. werden darin als die verlässlichsten für atmosphärische Bedingungen beschrieben. Aufgrund dieser Bewertung wurden an die Messdaten von Moortgat et al. Funktionen angepasst, die die empfohlene Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeuten wiedergeben. Sie sind mit durchgezogenen Linien in der Abbildung 2.2 dargestellt. Viele Modelle der atmosphärischen Chemie basieren auf diesen von DeMore et al. empfohlenen Quantenausbeuten.

Nach Moortgat et al. beträgt die *Quantenausbeute des molekularen Kanals* unterhalb von 310 nm etwa 30 % und steigt zu höheren Wellenlängen hin an (siehe Abbildung 2.2). Das Maximum liegt zwischen 325 nm und 340 nm und beträgt 60 % bis 80 %. Zu längeren Wellenlängen hin zeichnet sich ein temperaturabhängiger Abfall ab, wobei dieses Verhalten lediglich durch die Werte bei 355 nm belegt ist. Bei 355 nm beträgt die Quantenausbeute des molekularen Kanals demnach bei 220 K etwas über 10 %, und bei 300 K etwa 25 %. Diese experimentellen Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch mit den von Moore und Weisshaar beschriebenen theoretischen Überlegungen, die eine Dissoziation auch bei Wellenlängen jenseits der 340 nm durch den Tunneleffekt für wahrscheinlich halten. Die Temperaturabhängigkeit im langwelligen Bereich beruht möglicherweise auf dem Anteil der rotations- und vibrationsangeregten Formaldehydmoleküle, der mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Die *Quantenausbeute des radikalischen Kanals* beträgt unterhalb 315 nm ca. 70 % und sinkt bis 340 nm auf 0 ab. Auch diese Beobachtung steht nicht im Widerspruch zur Theorie, die für den radikalischen Kanal eine energetische Grenze von ca. 363 kJ mol^{-1} findet, was der Photonenenergie bei 330 nm entspricht. Das Absinken von ϕ_r von 70 % bei 315 nm auf 30 % bei 330 nm ist darauf zurückzuführen, dass der molekulare Zerfall bereits in diesem Wellenlängenbereich an Bedeutung gewinnt. Die Summe aus ϕ_r und ϕ_m liegt bis 340 nm bei 100 % und fällt zum langwelligen Bereich hin wie ϕ_m ab.

Der *Vergleich der Quantenausbeutemessungen aller Gruppen* zeigt Unterschiede an einzelnen Wellenlängenpositionen von über 40 %. Die von DeMore et al. empfohlenen Quantenausbeuten des radikalischen und des molekularen Kanals in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergeben daher lediglich eine Abschätzung des Verzweungsverhältnisses. Die Gesamtquantenausbeute von Formaldehyd dagegen ist mit geringerer Unsicherheit behaftet, sie wurde im Bereich von 280 nm bis 335 nm von allen Gruppen zu eins bestimmt. Das Absinken der Gesamtquantenausbeute bei größeren Wellenlängen nach der Empfehlung von DeMore et al. reduziert den Wert der Gesamtphotolyse um weniger als 30 % gegenüber einer fiktiven Gesamtquantenausbeute von eins bis zu einer Wellenlänge von 360 nm. Eine Lageunsicherheit der abfallenden Flanke der Gesamtquantenausbeute trägt daher weniger zur Unsicherheit der Gesamtphotolyse bei, als die Unsicherheit des Absorptionsquerschnitts von Formaldehyd, die sich zu 100 % auf die Photolyse auswirkt. Die Lage der energetischen Grenze der radikalischen Photodissoziation aus allen Quantenausbeutebestimmungen stimmt gut mit denen von Molekularstrahlexperimenten (Moore und Weisshaar, 1983)

überein, so dass die Lageunsicherheit der abfallenden Flanke der radikalischen Quantenausbeute als gering einzuschätzen ist.

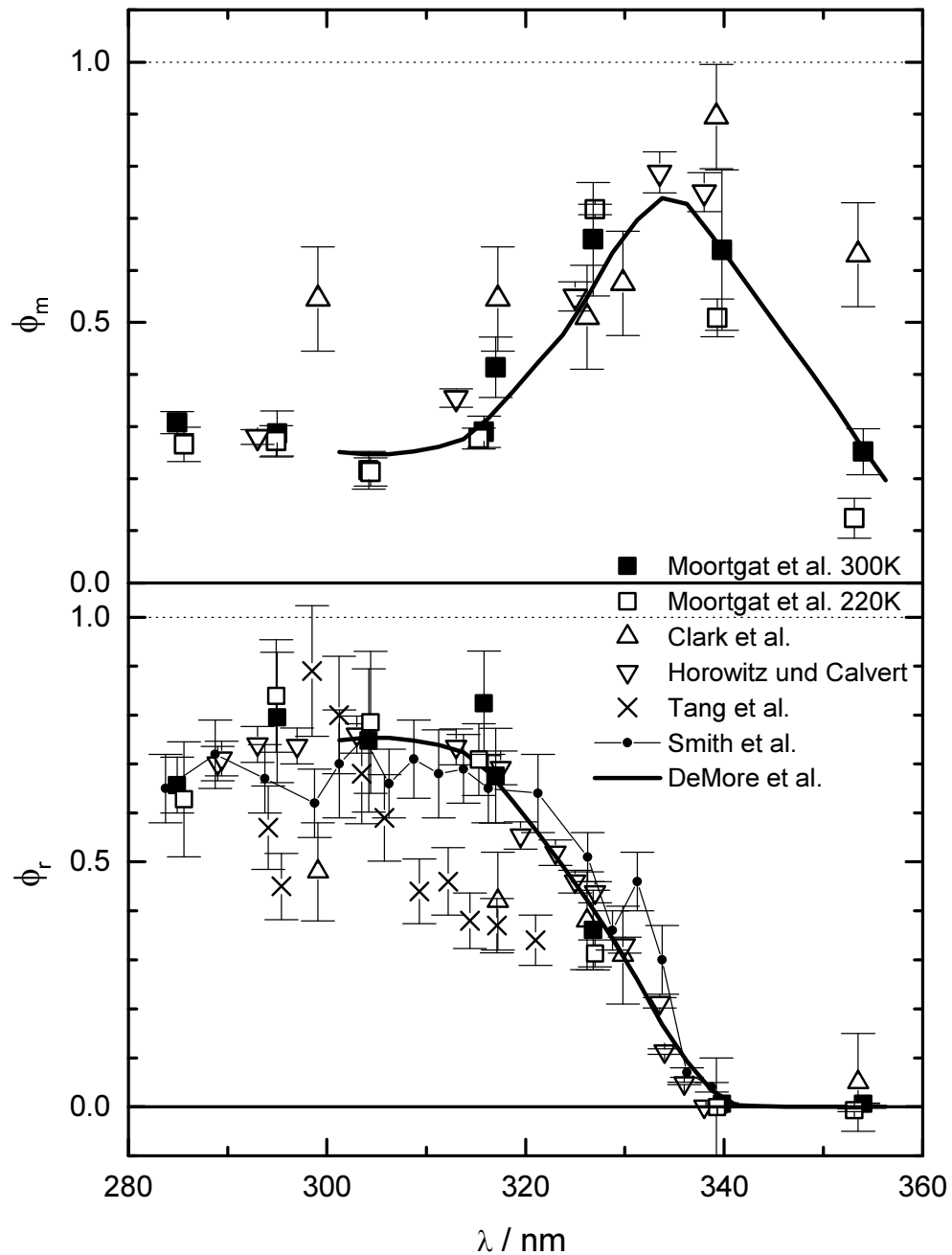


Abb. 2.2: Quantenausbeuten der Photolyse von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . Die Daten stammen aus Messungen von Horowitz und Calvert, 1978, Clark et al., 1978, Tang et al., 1979, Moortgat et al., 1983 und Smith et al., 2002. Die durchgezogenen Linien sind Empfehlungen von DeMore et al., 1997.

Oben: Quantenausbeute des molekularen Kanals ϕ_m .

Unten: Quantenausbeute des radikalischen Kanals ϕ_r .

2.2.3 Spektrale aktinische Strahlungsflussdichte

Die aktinische Strahlungsflussdichte im Wellenlängenbereich unterhalb von 330 nm hängt in der Troposphäre besonders stark von den lokalen Bedingungen in der Atmosphäre und dem Sonnenstand ab. Der folgende Exkurs über die aktinische Strahlungsflussdichte in der Atmosphäre trägt daher zum Verständnis bei, wie die Verteilung der Dissoziation auf die beiden Kanäle von den Umgebungsbedingungen in der Atmosphäre abhängt.

Definition aktinische Strahlungsflussdichte

Die Wirkung der Strahlung in der Atmosphäre ist unabhängig von der Richtung, aus der sie kommt, da Gasmoleküle ungerichtet in der Luft vorliegen. Daher muss die aus allen Raumrichtungen integrierte, sogenannte aktinische Strahlungsflussdichte für die Quantifizierung von Photolyseprozessen in der Atmosphäre herangezogen werden. Die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte $F_\lambda(\lambda)$ ist definiert als das Integral über die spektrale Strahldichte $L_\lambda(\Omega)$, die aus allen Raumrichtungen auf einen Punkt in der Atmosphäre wirkt (Gleichung 2.1, Madronich, 1987). Die spektrale Strahldichte beschreibt das lokale Strahlungsfeld, das sich aus der direkten Sonnenstrahlung und der diffus gestreuten Strahlung des Himmels zusammensetzt.

$$F_\lambda(\lambda) = \int L_\lambda(\Omega) d\Omega \quad (2.1)$$

Die *optische Dichte der Stratosphäre* im Wellenlängenbereich um 330 nm hängt von dem Einfallswinkel der Strahlung und der höhenabhängigen Ozonkonzentration $c_{O_3}(z)$ ab. Die über die Höhe integrierte Ozonkonzentration wird als Ozonsäulendichte T_{O_3} bezeichnet (Gleichung 2.2). Sie wird in Dobson Einheiten angegeben (DU).

$$T_{O_3} = \int_0^{100\text{km}} c_{O_3}(z) dz \quad (2.2)$$

Der Absorptionsquerschnitt von Ozon nimmt bei Wellenlängen größer als 290 nm etwa exponentiell ab (siehe Abbildung 2.3, Malicet et al., 1995). Die Absorption durch stratosphärisches Ozon bewirkt daher in Bodennähe im UV-B - Bereich eine starke Abnahme der aktinischen Strahlungsflussdichte zu kurzen Wellenlängen.

Zenitwinkel

Der Lichtweg durch die Atmosphäre ist um so länger, je tiefer die Sonne steht, oder anders ausgedrückt, je größer der Winkel χ zwischen Sonne und dem Zenit wird. Am längsten Tag des Jahres ist die Sonne in Deutschland zu ihrem Höchststand weniger als 30° vom Zenit entfernt, während sie am kürzesten Tag des Jahres nicht näher als 70° an den Zenit herankommt.

Je größer die Anzahl der Ozonmoleküle ist, die ein Lichtstrahl auf dem Weg in die Troposphäre passiert, desto stärker wird der Anteil des kurzwelligen Lichts absorbiert. Die optische Dichte der Atmosphäre im UV-B nimmt sowohl mit dem Sonnenzenitwinkel als auch mit der Ozonsäulendichte zu. Die aktinische Strahlungsflussdichte im UV-B ändert sich dadurch im Verlaufe eines Tages um mehrere Größenordnungen. In der Regel unterscheiden sich die aktinischen Strahlungsflussdichten unterschiedlicher Tage auch bei gleicher Tageszeit im UV-B, da der Wert der Ozonsäulendichte in gemäßigten Breiten zwischen 250 DU und 500 DU variiert. Die Strahlungsspektren für zwei verschiedene Sonnenzenitwinkel bei gleicher Ozonsäulendichte in Abhängigkeit von der Wellenlänge sind in Abbildung 2.4 zu sehen. Die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte $F_\lambda(\lambda)$

nimmt bei Wellenlängen unter 315 nm deutlich rascher mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel ab, als in dem Wellenlängenbereich darüber. Man kann daher erwarten, dass der Anteil des radikalischen Kanals an der Gesamtphotolyse des Formaldehyds während der Mittagszeit höher liegt als in den Morgen- und Abendstunden. Außerdem wird die Photolyse generell in den Wintermonaten, bedingt durch den tiefen Sonnenstand, wesentlich langsamer ablaufen als in den Sommermonaten.

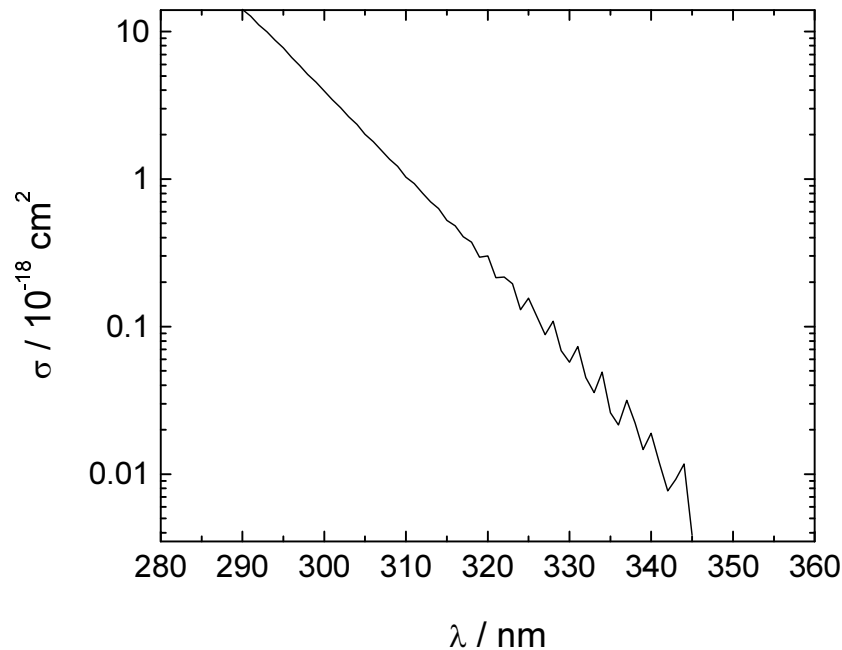


Abb. 2.3: Ausschnitt aus dem spektralen Absorptionsquerschnitt σ von Ozon in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (Malicet et al., 1995).

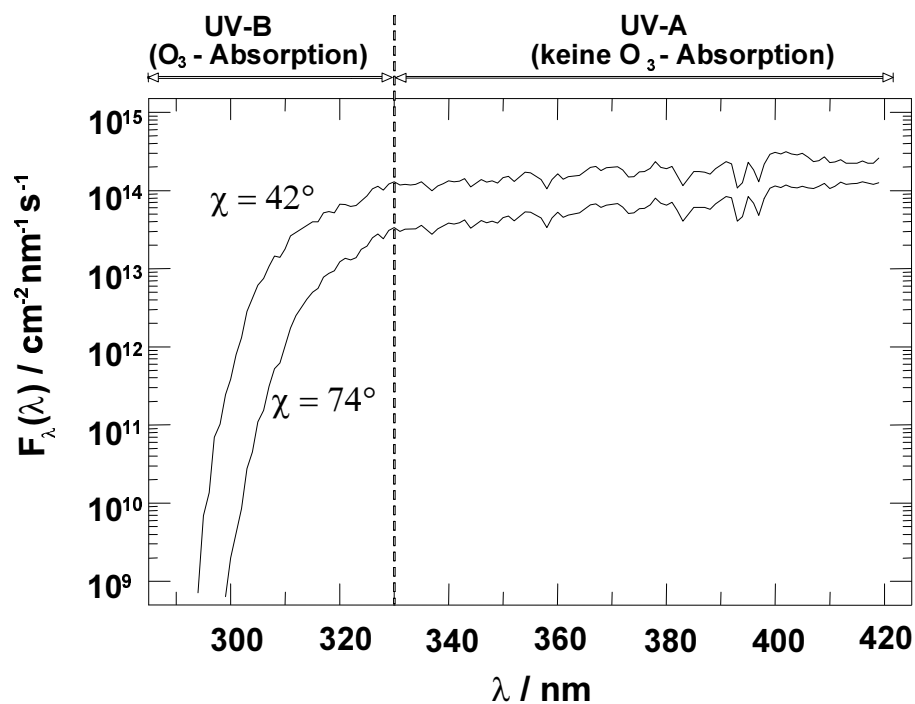


Abb. 2.4: Ausschnitt des Spektrums der aktinischen Strahlung $F_\lambda(\lambda)$ (Kraus, 1993) bei niedrigem Sonnenstand (Sonnenzenitwinkel $\chi = 74^\circ$) und bei hohem Sonnenstand (Sonnenzenitwinkel $\chi = 42^\circ$) bei gleicher Ozonsäulendichte.

2.2.4 Spektraler Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd

Um die Photodissoziation quantitativ beschreiben zu können, benötigt man neben der spektralen aktinischen Strahlungsflussdichte in der Atmosphäre und der spektralen Quantenausbeute der Dissoziation auch den spektralen Absorptionsquerschnitt.

Das Absorptionsspektrum von Formaldehyd im UV - Bereich zeigt eine starke *Bandenstruktur*. Da das Formaldehydmolekül relativ leicht ist, sind die Abstände der Energieniveaus untereinander relativ groß. Durch Kopplung der Rotations- und Schwingungszustände untereinander ergibt sich jedoch eine Feinstrukturierung der Absorptionslinien im Bereich von wenigen zehntel Wellenzahlen. Diese Feinstrukturierung lässt sich messtechnisch erfassen und kann so einzelnen Zuständen zugeordnet werden. Das Absorptionsspektrum von Formaldehyd wurde schon oft vermessen (siehe z.B. Meller und Moortgat, 2000, Cantrell et al. 1990, Rogers, 1990). Schon für Acetaldehyd, dem nächst höheren Homologen des Formaldehyds, liegen die einzelnen Energieniveaus so dicht beieinander, dass sich dessen gemessene Absorptionsbanden zu einem Kontinuum überlagern (Martinez et al., 1992). Formaldehyd zeigt auch Absorptionsbanden im Vakuum - UV (Martin et al., 2001) und bei Wellenlängen über 360 nm (Meller und Moortgat, 2000). Diese haben für die Photolyse von Formaldehyd in der Troposphäre jedoch keine Bedeutung und werden daher im weiteren Verlauf nicht weiter diskutiert. Abbildung 2.5 a zeigt das Absorptionsspektrum von Formaldehyd zwischen 280 nm und 360 nm, aufgenommen von Meller und Moortgat, 2000. Dargestellt sind die ermittelten Absorptionsquerschnitte σ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , wobei eine spektrale Auflösung von 0.02 nm erreicht wurde. Der energetische Abstand des elektronischen Grundzustands S_0 zum angeregten Zustand S_1 beträgt $337.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, was einer Wellenlänge von 354.8 nm

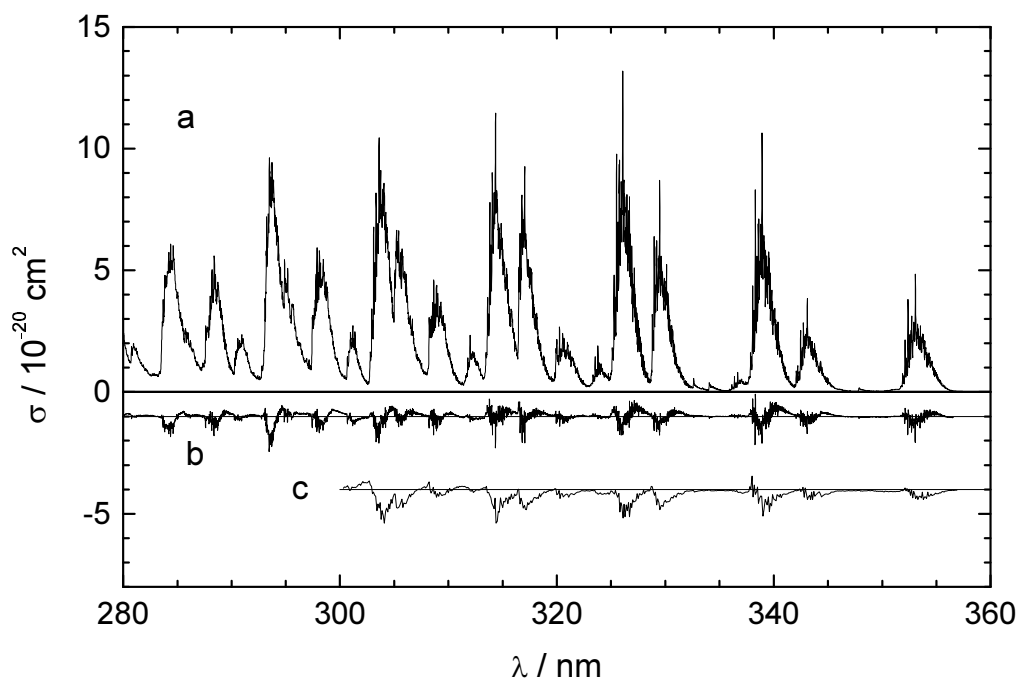


Abb. 2.5: **a)** Absorptionsquerschnitt σ von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , aufgenommen bei 298 K und einer Auflösung von 0.02 nm (Meller und Moortgat, 2000). **b)** Temperaturabhängigkeit von σ . Dargestellt ist die Differenz $\sigma_{313\text{K}} - \sigma_{273\text{K}}$, berechnet mit Temperaturkoeffizienten von Meller und Moortgat. **c)** Differenz $\sigma_{\text{Cantrell}} - \sigma_{\text{Meller}}$ der Messungen von Cantrell et al., 1990, und Meller und Moortgat (Auflösung: 0.1 nm). Die Nulllinien von b) und c) sind der Übersichtlichkeit halber um eine bzw. vier Einheiten ins Negative verschoben worden.

entspricht. An dieser Stelle ist daher auch die erste Absorptionsbande zu finden. Die weiteren Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen kennzeichnen die energetische Lage der verschiedenen Schwingungszustände im S_1 -Zustand, in die das Molekül ebenfalls angeregt werden kann. Die Verbreiterung der einzelnen Absorptionslinien ist das Resultat aus der Kopplung der Rotations- und Schwingungszustände von S_0 und S_1 .

Zur *Messung des Absorptionsquerschnitts* wird eine Absorptionsküvette mit Licht durchstrahlt. Als Lichtquelle kann eine Wolfram-Halogenlampe für Wellenlängen oberhalb von 300 nm verwendet werden, unterhalb von 300 nm ist eine Deuteriumlampe effektiver. Das aus der Küvette austretende Licht wird auf den Eintrittsspalt eines Monochromators fokussiert, die Intensität des Lichts wird wellenlängenaufgelöst bestimmt. Dazu finden Photodioden, Photomultiplier oder Diodenarrays Verwendung. Die Wellenlängenauflösung hängt unter Anderem ab von der Breite des Eintrittspalts und der Gitterkonstante des dispergierenden Elements. Füllt man Formaldehyd in die Küvette, erniedrigt sich die Lichtintensität wellenlängenabhängig. Die relative Änderung der Intensitäten auf jeder Wellenlängenposition relativ zu den Intensitäten bei Abwesenheit von Formaldehyd ergibt mit der bekannten Formaldehydkonzentration in der Küvette nach dem Lambert-Beer Gesetz den wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd. Formaldehyd muss in relativ hohen Konzentrationen (bis etwa 700 Pa) eingesetzt werden, um die Werte neben den Absorptionsmaxima mit genügend hoher Genauigkeit zu bestimmen. Die Formaldehydkonzentrationen in der Küvette sind dabei um ein Vielfaches höher als in der Atmosphäre. Bedingt durch die hohe Konzentration tritt in den Absorptionsmaxima der Effekt der Sättigung ein, in denen die Küvette bereits optisch dicht ist. Um die Absorptionsminima und -maxima zu bestimmen, müssen daher Messungen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt werden. Meller und Moortgat bestimmten den Absorptionsquerschnitt bei Formaldehyddrücken bis hinunter zu 70 Pa, wodurch die optische Dichte in den Absorptionsmaxima 0.1 nicht überschritt. Cantrell et al. bestimmten den Absorptionsquerschnitt bei Drücken von ca. 100 Pa und mit einer Auflösung von 0.01 nm, wodurch die optische Dichte in den Maxima weit über 0.1 gelegen haben muss. Bei dem direkten Vergleich der Messungen von Cantrell et al. und Meller und Moortgat (beide Datensätze auf eine Auflösung von 0.1 nm gemittelt) zeigt sich, dass Cantrells Werte in den Absorptionsmaxima um 10 - 15 % unter denen von Meller und Moortgat liegen (Abbildung 2.5 c). Nach Angaben von Meller und Moortgat wurde der Nichtlinearität des Absorptionsverhaltens in den Maxima von Cantrell et al. nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt. Die Tatsache, dass Cantrell keine Fehlerabschätzung für seine Messungen angibt, macht diese Einschätzung glaubhaft. Die Unsicherheit der Absorptionsquerschnitte von Meller und Moortgat liegt bei ± 5 %.

Meller und Moortgat fanden eine *Temperaturabhängigkeit* des Absorptionsquerschnitts mit einer Unsicherheit von ± 8 %. Abbildung 2.5 b zeigt die Differenz $\sigma_{313\text{K}} - \sigma_{273\text{K}}$ der Absorptionsquerschnitte bei 313 K und bei 273 K. Die Absorptionsbanden verschieben sich mit zunehmender Temperatur zum langwelligen Bereich hin und werden breiter. Dieser Effekt begründet sich in der Verteilung des S_1 Zustands bei höherer Temperatur auf höhere Rotations- und Schwingungszustände des Moleküls. Auf den mittleren Absorptionsquerschnitt nimmt die Temperatur nur marginal Einfluss.

2.2.5 Photolysefrequenz

Das Produkt der drei Größen spektraler Absorptionsquerschnitt σ , spektrale Quantenausbeute ϕ und spektraler aktinischer Strahlungsflussdichte F , aufgetragen gegen die Wellenlänge λ , wird oft als *Photoaktionsspektrum* $dJ/d\lambda$ bezeichnet (siehe Gleichung 2.3). Es zeigt, welche Wellenlängenbereiche für die Photodissoziation des betreffenden Moleküls bei den betreffenden Umgebungsbedingungen besonders wichtig sind.

$$\frac{dJ}{d\lambda} = \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot F_{\lambda}(\lambda) \quad (2.3)$$

In Abbildung 2.6 sind Photoaktionsspektren der beiden Reaktionskanäle der Photolyse von Formaldehyd für einen Sonnenzenitwinkel von $\chi = 30^\circ$ (hoher Sonnenstand) und $\chi = 75^\circ$ (Sonne nahe am Horizont) dargestellt. Das Photoaktionsspektrum bei hohem Sonnenstand (durchgezogene Linie) liegt in beiden Kanälen deutlich über dem bei niedrigem Sonnenstand (gestrichelte Linie). Der Grund dafür ist, dass die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte bei dem hohem Sonnenstand deutlich höher liegt als bei dem niedrigen Sonnenstand (vgl. Abbildung 2.4).

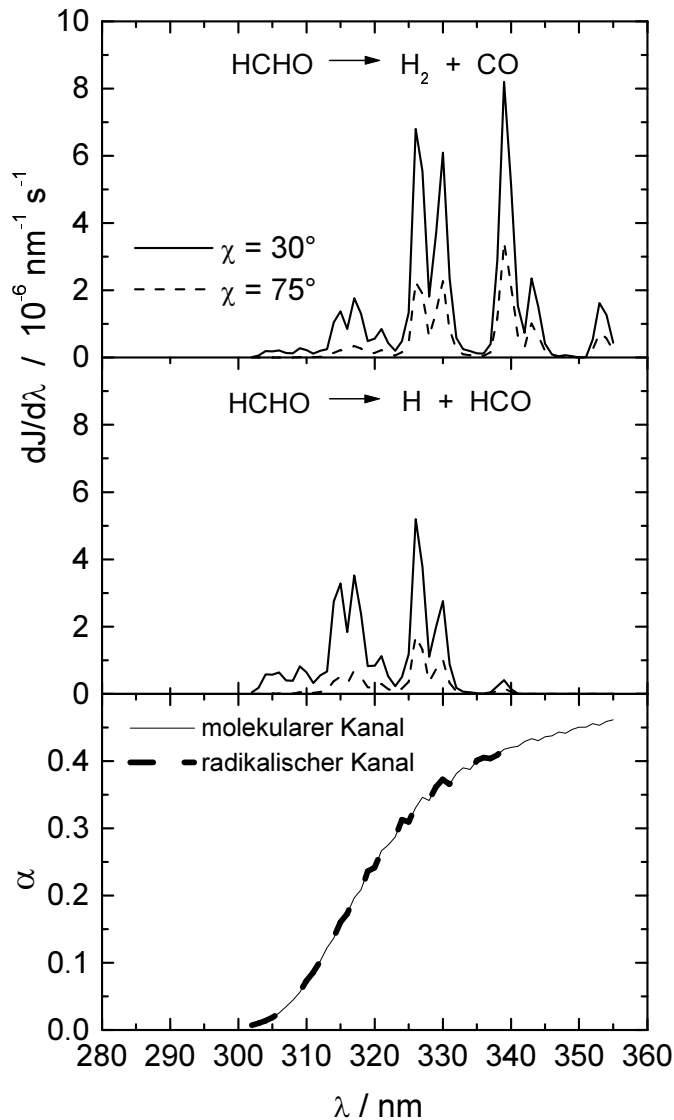


Abb. 2.6: Photoaktionsspektren der Photolyse von Formaldehyd bei Sonnenzenitwinkeln χ von 30° und 75° mit einer Auflösung von 1 nm (Messung vom 19.06.1999).

Oben: molekularer Kanal.

Mitte: radikalischer Kanal.

Unten: Quotient α aus den Photoaktionsspektren bei $\chi = 75^\circ$ und $\chi = 30^\circ$. Die Unebenheit der Kurven spiegeln die natürliche Variabilität der spektralen Verteilung der aktinischen Strahlungsflussdichte bei verschiedenen Tageszeiten wider.

Der Einfluss des Sonnenstandes auf die Photoaktionsspektren gewinnt zu kurzen Wellenlängen an Bedeutung, was in der unteren Grafik der Abbildung 2.6 zu erkennen ist. Der Quotient aus dem Photoaktionsspektrum bei $\chi = 75^\circ$ und dem Photoaktionsspektrum bei $\chi = 30^\circ$ entspricht in etwa dem Quotienten α der spektralen aktinischen Strahlungsflussdichten (siehe Gleichung 2.4), da σ und ϕ aus Gleichung 2.3 nur geringfügig von den Umgebungsbedingungen Druck und Temperatur abhängen.

$$\alpha = \frac{F_\lambda(\lambda)_{\chi=75^\circ}}{F_\lambda(\lambda)_{\chi=30^\circ}} \quad (2.4)$$

Bei dem niedrigen Sonnenstand und einer Wellenlänge von 350 nm beträgt die aktinische Strahlungsflussdichte 45 % des bei hohem Sonnenstand ermittelten Wertes. Bei einer Wellenlänge von 305 nm werden beim niedrigen Sonnenstand weniger als 2 % des Wertes bei hohem Sonnenstand erreicht. Der molekulare Kanal wird durch Strahlung oberhalb einer Wellenlänge von 330 nm maßgeblich mitbestimmt (obere Grafik in Abbildung 2.6), der radikalische Kanal jedoch nur durch Strahlung unterhalb einer Wellenlänge von 330 nm (mittlere Grafik in Abbildung 2.6). Der radikalische Kanal der Formaldehyd-Photolyse wird daher mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel und zunehmender Ozonsäulendichte rascher abnehmen als der molekulare Kanal.

Definition Photolysefrequenz

Nachdem die physikalischen und chemischen Parameter beschrieben worden sind, die die Photolyse von Formaldehyd bestimmen, kann die Beschreibung des strahlungsinduzierten Zerfalls von Formaldehyd in der Troposphäre quantitativ erfolgen. Die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte in der Atmosphäre sorgt für eine bestimmte Zerfallswahrscheinlichkeit von Formaldehyd pro Zeiteinheit, die unabhängig von dessen Konzentration in der Luft ist. Diese Wahrscheinlichkeit entspricht der Fläche unter dem jeweiligen Photoaktionsspektrum. Das Integral des Photoaktionsspektrums wird als Photolysefrequenz J bezeichnet (Gleichung 2.5).

$$J = \int \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot F_\lambda(\lambda) \, d\lambda \quad (2.5)$$

Wenn man für ϕ die Quantenausbeute ϕ_r des radikalischen Kanals in die Gleichung einsetzt, bekommt man die Photolysefrequenz J_r des radikalischen Zerfalls. Setzt man ϕ_m in Gleichung 2.5 ein, bekommt man die Photolysefrequenz J_m , die den molekularen Zerfall charakterisiert.

2.3 Photolysefrequenz – Messverfahren

Die physikalischen und chemischen Hintergründe des photolytischen Zerfalls von Formaldehyd wurden eingehend im vorherigen Kapitel beleuchtet. Die Methoden zur Bestimmung von Photolysefrequenzen einer Substanz im Allgemeinen sind Gegenstand dieses Abschnitts. Grundsätzlich kann man zwei unterschiedliche Ansätze der Bestimmung von Photolysefrequenzen einer photolabilen Substanz verfolgen:

- *Verfolgung des photochemischen Zerfalls.*

Diese Methode setzt voraus, dass man eine bestimmte Menge der photolabilen Substanz dem Sonnenlicht aussetzen und die Zerfallsreaktion messtechnisch verfolgen kann. Ihr Vorteil besteht darin, dass der Absorptionsquerschnitt des Moleküls und die Quantenausbeute der Photolysereaktion nicht bestimmt werden müssen. Die Beobachtung der Abnahme der photolabilen Substanz über die Zeit stellt sich oft als unpraktikabel heraus, da der Photolyseprozess in vielen Fällen recht langsam verläuft und die geringe Abnahme der

Substanzkonzentration nicht verfolgt werden kann. Günstiger ist die Beobachtung der Konzentrationsänderung der Reaktionsprodukte, die im Idealfall von Null vor der Bestrahlung, auf einen messbaren Wert nach Ende der Bestrahlung ansteigt. Diese Methode wird **chemische Aktinometrie** genannt. Sie wurde bereits vielfach zur Bestimmung von Photolysefrequenzen von Stickstoffdioxid und Ozon in Feldmesskampagnen eingesetzt (siehe z.B. Dickerson et al., 1982, Lantz et al., 1996, Shetter et al., 1999). Der Nachteil dieser Methode ist, dass das substanzspezifische Konzept eines chemischen Aktinometers in der Regel nur die Bestimmung der Photolysefrequenz einer einzigen Substanz zulässt.

- *Berechnung der Photolysefrequenz aus aktinischer Strahlungsflussdichte sowie Absorptionsquerschnitt des Moleküls und Quantenausbeute der Photolysereaktion.*

Diese Methode hat den Vorteil, dass die Bestimmung der aktinischen Strahlungsflussdichte die Berechnung verschiedenster Photolyseprozesse erlaubt, sofern Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten dieser Photolyseprozesse bekannt sind. Diese Methode ermöglicht weiterhin, die Beschreibung der zum Zeitpunkt der Strahlungsmessung abgelaufenen photochemischen Prozesse mit aktuellen Forschungsergebnissen über Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten ständig zu verbessern. Je nach Art der Bestimmung der aktinischen Strahlungsflussdichte unterscheidet man zwischen der **Spektralradiometrie**, der **Filterradiometrie** und der **Modellrechnung des Strahlungstransfers**.

Bei der *Spektralradiometrie* wird die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte mit einem Spektralradiometer gemessen. Photolysefrequenzen werden daraus nach Gleichung 2.5 berechnet. Wie die chemische Aktinometrie ergibt diese Methode absolute Werte für Photolysefrequenzen.

Die *Filterradiometrie* verändert die spektrale Empfindlichkeit einer Photodiode mit geeigneten optischen Filtern derart, dass sich das Diodensignal annähernd proportional zum Produkt aus Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute einer bestimmten Substanz und damit im Idealfall proportional zur Photolysefrequenz verhält (Junkermann et al., 1989, Volz-Thomas et al., 1996). Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Handhabung des Filterradiometers, die es zum verbreitetsten Instrument für die Messung einiger Photolysefrequenzen werden ließ (Kraus et al., 1998). Nachteilig ist, dass es regelmäßig mit einem absoluten Bestimmungsverfahren kalibriert werden muss, und dass nicht für alle Substanzen geeignete Filter / Diodenkombinationen hergestellt werden können.

Mit *Modellrechnungen des Strahlungstransfers* durch die Atmosphäre lassen sich aus dem extraterrestrischen Strahlungsspektrum der Sonne und definierten Umgebungsbedingungen aktinische Strahlungsflussdichten in der Atmosphäre berechnen (Madronich, 1987). Modellberechnungen haben den Vorteil, dass man für jede beliebige Höhe in der Atmosphäre Werte für die Photolysefrequenzen jeder beliebigen Substanz bekommen kann, da man mit diesen Modellen die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte in jeder gewünschten Atmosphärenschicht berechnen kann. Um jedoch den Strahlungstransfer durch eine Atmosphäre realistisch zu berechnen, müssen die Vertikalprofile zahlreicher Kenngrößen dieser Atmosphäre bekannt sein. Die Messung dieser Kenngrößen wie Druck, Temperatur, Albedo, Aerosolkonzentration, Wasserdampfgehalt und Ozonkonzentration ist sehr aufwendig. Vergleiche zwischen Modellrechnungen und Feldmesskampagnen, bei denen die genannten Kenngrößen gemessen wurden, zeigten eine gute Übereinstimmung von Messungen und Modellrechnungen, sofern keine Wolken den Strahlungstransfer in der Atmosphäre beeinflussten. Bei bewölktem Himmel findet man aber in der Regel große Abweichungen zwischen Modellergebnis und Messung vor. Die inhomogenen, chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wolken lassen sich nur sehr ungenau experimentell bestimmen und modellieren.

3 Beschreibung der verwendeten Strahlungsmessgeräte

Der Aufbau und die Funktionsweise des chemischen Aktinometers und des Spektralradiometers sind Gegenstand dieses Abschnitts. Es werden die Bedingungen im Aktinometer beschrieben, die einen optimalen Kompromiss zwischen zeitlicher Auflösung, dynamischem Bereich und Ähnlichkeit zu atmosphärischen Bedingungen gewährleisten. Anschließend werden die Kalibrationen der Komponenten des Aktinometers und die Bestimmung der Photolysefrequenzen aus den Messdaten und deren Unsicherheiten erläutert. Die Beschreibung des verwendeten Spektralradiometers und dessen Kalibration folgen in Kapitel 3.2. Am Ende dieses Kapitels wird gezeigt, wie aus den Messdaten des Spektralradiometers Photolysefrequenzen berechnet werden.

3.1 Chemisches Aktinometer

Bereits 1986 haben Müller und Schurath über ein von ihnen entwickeltes chemisches Aktinometer zur Messung von Formaldehyd-Photolysefrequenzen berichtet, das jedoch nur an wenigen Tagen bei wolkenfreiem Himmel zum Einsatz kam. Ein formaldehydhaltiger Strom synthetischer Luft wurde in einem Quarzrohr der solaren Strahlung ausgesetzt, die Photolyseprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid (R 2.1 bis R 2.4) wurden nach kryogener Entfernung des überschüssigen Formaldehyds mit einem Gaschromatographen getrennt und mit einem Quecksilberoxid-Reduktionsdetektor nachgewiesen. Diese von Seiler und Junge, 1970, entwickelte Nachweismethode für Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde von Moortgat et al., 1978, erstmalig zur Messung der Quantenausbeuten der Formaldehydphotolyse eingesetzt. Das von Müller und Schurath eingesetzte Konzept wurde für den Aufbau des in dieser Arbeit vorgestellten chemischen Aktinometers dahingehend modifiziert, dass ein automatisierter Betrieb über vier Monate möglich war.

Zusammensetzung des Reaktorgases

Um die in der Atmosphäre ablaufenden Reaktionen auch im Reaktor des chemischen Aktinometers in gleicher Weise zu ermöglichen, ist es nicht ausreichend, reines Formaldehyd in einem Reaktor der Strahlung auszusetzen. Die Zusammensetzung des formaldehydhaltigen Gases im Reaktor muss der Zusammensetzung der Luft (etwa 80 % N₂, 20 % O₂, 1 ppb HCHO) ähnlich sein. Von besonderer Bedeutung ist die Reaktion des Formylradikals mit dem Sauerstoff der Luft (R 2.4), die den Nachweis des radikalischen Kanals durch die Bildung von Kohlenmonoxid erst ermöglicht. Weiterhin sollten Temperatur und Druck im Reaktor den Werten der umgebenden Atmosphäre entsprechen, damit die Folgereaktionen des angeregten Formaldehyds mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen wie in der Atmosphäre.

Optische Eigenschaften des Reaktors

Die Strahlungsflussdichte im Reaktor muss mit der Strahlungsflussdichte in der umgebenden Atmosphäre vergleichbar sein. Nach einer Studie von Zafonte et al., 1977, ist die Strahlungsflussdichte innerhalb eines Glasrohres genau so hoch wie außerhalb des Rohres, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: Zum einen darf keine Abschwächung des Lichts durch das Medium im Glasrohr oder durch das Glas selbst auftreten, zum anderen muss das Glasrohr unendlich lang sein. Unter diesen Bedingungen gleicht die im Inneren des Rohres mehrfach reflektierte Strahlung unabhängig von der Einstrahlrichtung den Verlust durch die nach außen reflektierte Strahlung aus. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.1 ein Schnitt durch ein Glasrohr mit dem Beispiel eines Strahlengangs dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die primären und sekundären Reflexionen des Hauptstrahls abgebildet. Der auf das Glasrohr auftreffende Strahl wird durch die Reflexionen 1 und 2 abgeschwächt, bevor er in den Gasraum des Glasrohres eintritt. Die in den Gasraum abge-

lenkten Strahlen 3, 4, 5 usw. setzen sich bis ins Unendliche mit abnehmender Intensität fort. Aus den Photoaktionspektren (Abbildung 2.6) ist erkennbar, dass Formaldehyd von Photonen mit einer Wellenlänge zwischen 300 nm und 360 nm photolysiert wird. Ein Reaktor aus Quarzglas ist in diesem Wellenlängenbereich transparent und darüber hinaus als Wandmaterial geeignet, da es sich inert gegenüber den verwendeten Gasen verhält.

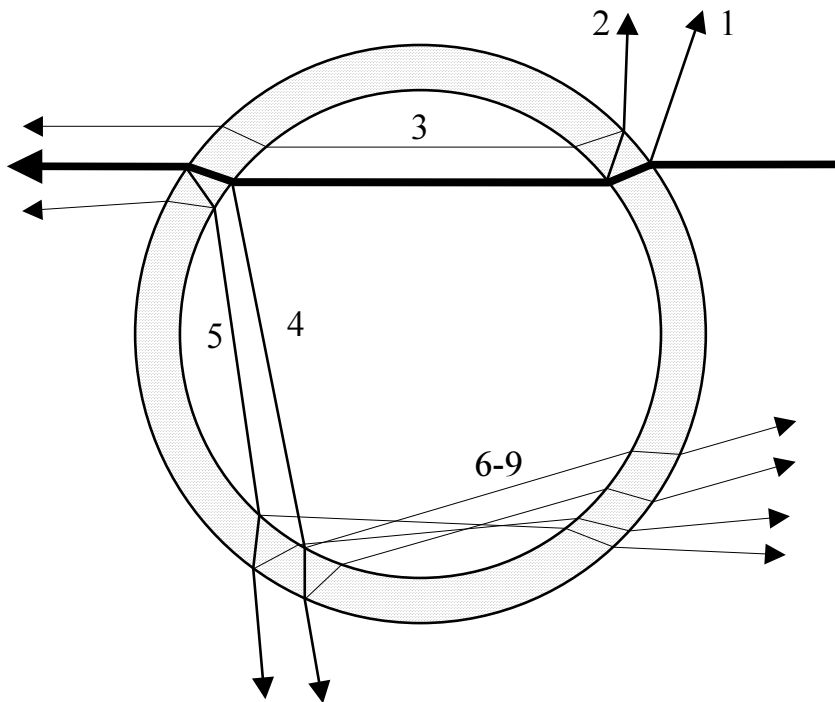


Abb. 3.1: Strahlengang durch ein dünnwandiges Glasrohr. Dargestellt sind die primären (mittelstarke Linien) und sekundären (dünne Linien) Reflexionen eines einfallenden Strahls (breite Linie). Die Reflexionen im Inneren des Rohres setzen sich mit abnehmender Intensität bis ins Unendliche fort.

Realer Reaktor

Aus praktischen Gründen müssen Abstriche in der Ähnlichkeit der Bedingungen im Reaktor zu denen in der Atmosphäre in Kauf genommen werden. Ein Reaktor kann natürlich nicht unendlich lang sein. Es würde auch gar nichts nützen, da die Atmosphäre nur einen dünnen Film um unseren Planeten bildet, aus dem ein unendlich langer Reaktor wie eine Stricknadel aus einem Knäuel herausragen würde. Da die Photolyse eines Stoffes untersucht werden soll, muss weiterhin ein gewisser Teil der Strahlung im Reaktor absorbiert werden. Die Nichtidealität des Reaktors und der Strahlungsverlust durch Absorption wurden mit Hilfe von Modelluntersuchungen quantifiziert (siehe Kapitel 3.1.4 und Anhang D). In dem in dieser Arbeit verwendeten chemischen Aktinometer bedingt der Reaktor eine Unterschätzung der aktinischen Strahlungsflussdichte von etwa 2.5 % bei homogenem Strahlungseinfall. Diese Unterschätzung spiegelt die Begrenzung der internen Reflexionen durch die endliche Länge des Quarzrohres wider. Der Strahlungsverlust durch Absorption von Strahlung durch die Photolyse des Formaldehyds im Reaktor ist unter den gegebenen Mischungsverhältnissen (< 200 ppm) unbedeutend.

Zeitliche Auflösung

Bei lockerer Bewölkung können große Änderungen in der aktinischen Strahlungsflussdichte innerhalb von Sekunden erfolgen. Daher wurde eine möglichst hohe zeitliche Auflösung angestrebt. Zur

Erfassung der Photolysefrequenzen bis in die Dämmerung hinein benötigt man einen dynamischen Bereich von etwa zwei Größenordnungen. Die Photolyseprodukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff (R 2.1 bis R 2.4) lassen sich mit dem beschriebenen Reduktionsgasanalysator mit Nachweisgrenzen von 2.3 ppb Kohlenmonoxid und 7.0 ppb Wasserstoff unter Standardbedingungen bei einer Datenerfassungsfrequenz von zwölf Messungen pro Stunde bestimmen. Die maximal möglichen Photolysefrequenzen in Bodennähe betragen nach früheren Abschätzungen (Röth, 1986) in mittleren Breiten etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (radikalischer Kanal) und $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (molekularer Kanal). Bei einer Bestrahlungsdauer von fünf Minuten werden damit maximal zwei Prozent des Formaldehyds photolysiert. Die Nachweisgrenze von Wasserstoff erfordert dann ein anfängliches Mischungsverhältnis von 100 – 200 ppm Formaldehyd. Mit der im folgenden Kapitel beschriebenen Permeationsquelle lässt sich ein Mischungsverhältnis von 200 ppm Formaldehyd in synthetischer Luft mit einem Volumenstrom von etwa $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ erreichen und nach Angabe der Hersteller über Monate aufrecht erhalten. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass es sich dabei zwar nur um wenige Monate handelt, aber doch deutlich länger, als die Alternative, formaldehydhaltige Luft aus Druckflaschen zu verwenden. Bei einem Druck von 100 bar in einer 10 l Flasche ergäbe sich eine Nutzungsdauer von rund 12 Tagen.

Folgechemie im Reaktor

Aufgrund der großen Abweichung des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd im Reaktor gegenüber dem mittleren Mischungsverhältnis in der Troposphäre von 0.5 ppb wurde eine Modellierung der chemischen Vorgänge im Reaktor durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.4 und Anhang C). Die Modelluntersuchung ergab, dass auch bei 200 ppm Formaldehyd in synthetischer Luft keine physikalischen oder chemischen Prozesse an den Reaktorwänden ablaufen können, die die Messung des chemischen Aktinometers beeinflussen. In der Gasphase wird die Primärproduktion der Photolyseprodukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff jedoch geringfügig durch Folgereaktionen des Hydroperoxiradikals HO_2 verringert. Bei maximaler Sonneneinstrahlung ist daher ein Verlust von etwa 2.5 % Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu erwarten.

3.1.1 Aufbau des chemischen Aktinometers

Der Aufbau des in dieser Arbeit entwickelten chemischen Aktinometers ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Synthetische Luft wird in der Permeationsquelle mit etwa 160 ppm Formaldehyd angereichert und anschließend in einen Hauptgasstrom und einen Nebengasstrom aufgeteilt. Der Nebengasstrom gelangt in den Gaswäscher 1, wo das in der Gasphase enthaltene Formaldehyd quantitativ wieder ausgewaschen wird. Die regelmäßige nasschemische Analyse des Waschwassers dient der Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd im Hauptgasstrom. Der Hauptgasstrom gelangt in den Strömungsrohrreaktor, wo das Gasgemisch etwa fünf Minuten der solaren Strahlung ausgesetzt ist. Dort findet die Photolyse von Formaldehyd unter annähernd atmosphärischen Bedingungen statt. Das so entstandene Gasgemisch ("Reaktorgas") aus synthetischer Luft, Formaldehyd und den Photolyseprodukten strömt ventilgesteuert weiter durch den Gaswäscher 2 zum Reduktionsgasanalysator, in dem die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestimmt werden. Der zweite Gaswäscher entfernt das nicht photolysierte Formaldehyd aus dem Reaktorgas, bevor es in den Gasanalysator gelangt. Formaldehyd kann an Metalloberflächen zu Kohlenmonoxid reagieren, was den Nachweis des durch die Photolyse gebildeten Kohlenmonoxids verfälschen würde. Zur Vermeidung von Oberflächenreaktionen wurden zusätzlich zum Gaswäscher alle Gasleitungen und Ventile des Aktinometers aus inerten Materialien (PFA[®], PTFE[®], Quarzglas) gefertigt. Nach der Analyse gelangt das Reaktorgas über einen Flussregler zu einer Pumpe, die den konstanten Gasfluss des Hauptgasstroms aufrecht erhält. Die Kalibration des Gasanalysators mit Gasen bekannter Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff er-

folgt computergesteuert in regelmäßigen Abständen während des Aktinometerbetriebs (siehe Kapitel 3.1.2). Die Aufenthaltsdauer des Hauptgasstroms im Strömungsrohrreaktor wird über den Volumenfluss und das Volumen des Strömungsrohrreaktors bestimmt. Der Volumenfluss ergibt sich aus den Messwerten des Flussreglers (Massedurchflussregler) und des Drucks und der Temperatur im Reaktor. Nähere Informationen zu den einzelnen Baugruppen sind in den folgenden Absätzen zu finden.

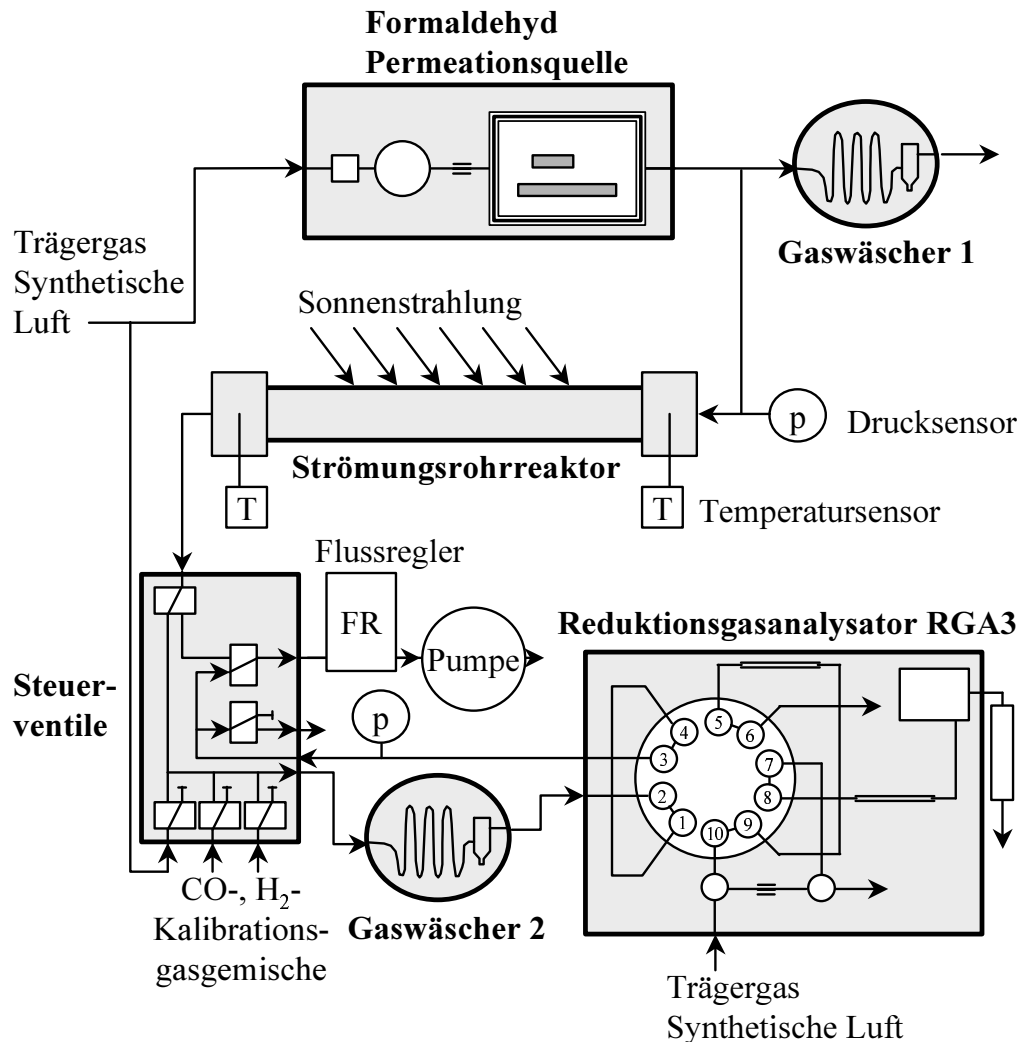


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des chemischen Aktinometers.

Formaldehydpermeationsquelle

Als Quelle für Formaldehyd dient ein Permeationsofen Dynacalibrator 340 von VICI Metronics. Das Gerät wurde vom Hersteller so konzipiert, dass Mischungsverhältnisse im ppb - Bereich mit Gasströmen von mehreren Litern pro Stunde generiert werden können. Um das hier geforderte Mischungsverhältnis von 160 ppm bei einem Gasstrom von nur einigen zehn $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ erreichen zu können, wurde die interne Verdünnungsstufe des Gerätes entfernt und eine Kapillare mit einem geringeren Durchlass eingesetzt. Weiterhin wurden die üblicherweise eingesetzten Aktivkohlefilter zur Reinigung des Luftstroms überbrückt. Die verwendeten Aktivkohlepatronen fügten dem Gasstrom Kohlenmonoxid in beträchtlichen Mischungsverhältnissen zu (bis zu 300 ppb), was den Nachweis von Kohlenmonoxid aus der Photolysereaktion empfindlich gestört hätte. Der so modifizierte Aufbau des Permeationsofens ist in Abbildung 3.3 schematisch wiedergegeben. Synthetische

Luft von Messer Griesheim wird mit einer Hopkalit[®] Kartusche von eventuell vorhandenen Verunreinigungen wie Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff gereinigt, im Partikelfilter von Partikeln größer als 2 µm befreit und gegen Atmosphärendruck mit einem Fluss von etwa 50 cm³ min⁻¹ durch den Permeationsofen geleitet. Hopkalit[®] ist eine vom Hersteller nicht genau spezifizierte Mischung aus Mangan-IV-oxid (MnO₂), Kupfer-II-oxid (CuO), Cobalt-III-oxid (Co₂O₃) und Silber-I-oxid (Ag₂O), welche sehr viele Kohlenwasserstoffe, aber auch Kohlenmonoxid und Wasserstoff quantitativ zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert. Der Gasfluss wird mit einer Kombination eines Differenzdruckreglers und einer Kapillare konstant gehalten. Die synthetische Luft wird dem Differenzdruckregler unter einem Vordruck von 1.2 bar zugeführt. Der Ofen wird mit zwei Permeationsröhrchen beladen und auf 100.0 °C thermostatisiert. Die synthetische Luft wurde vor Gebrauch auf den Gehalt an Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Wasserstoff untersucht. Die Druckflaschen enthielten keine nachweisbare Menge an Wasserstoff und Formaldehyd und je nach Flasche 20 – 100 ppb Kohlenmonoxid. Der Gehalt an Kohlenmonoxid im Gasstrom hinter dem Hopkalitfilter lag unterhalb der Nachweisgrenze des Reduktionsgasanalysators. Die von VICI Metronics mit Paraformaldehyd gefüllten Permeationsröhrchen aus Teflon[®] besaßen nach Herstellerangaben eine Permeationsrate von ca. 460 ng cm⁻¹ min⁻¹ bei 100 °C. Nach einer Betriebsdauer von einigen Tagen bei dieser Temperatur sank die Permeationsrate der Permeationsröhrchen von über 1000 ng cm⁻¹ min⁻¹ in die Nähe des angegebenen Wertes. Wie sich die Permeationsquellen im Dauerbetrieb verhielten und damit das Mischungsverhältnis von Formaldehyd während der viermonatigen Messkampagne beeinflussten, ist in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

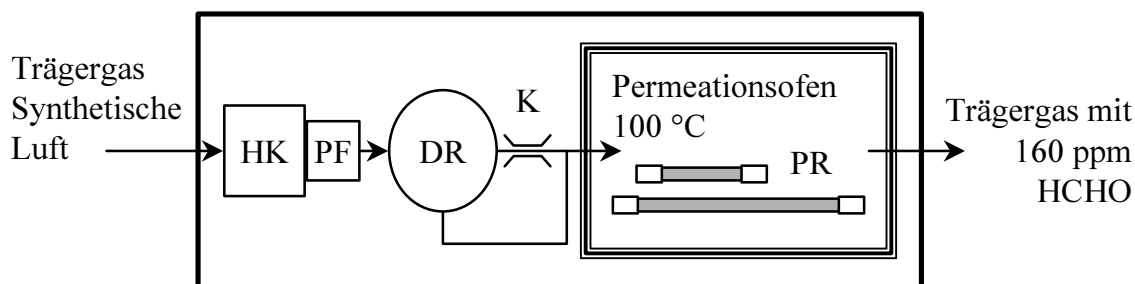


Abb. 3.3: Permeationsquelle zur Anreicherung synthetischer Luft mit Formaldehyd. HK: Hopkalitkartusche, PF: Partikelfilter, DR: Differenzdruckregler, K: Kapillare, PR: mit Paraformaldehyd gefüllte Permeationsröhrchen

Strömungsrohrreaktor

Der Strömungsrohrreaktor ist der Teil des Aktinometers, in dem das Gemisch aus synthetischer Luft und Formaldehyd der Sonnenstrahlung ausgesetzt wird. Da das für die chemische Aktinometrie relevante Absorptionsspektrum von Formaldehyd im UV-Bereich liegt (280 nm - 360 nm, siehe Abbildung 2.6), wird ein Rohr aus Quarzglas eingesetzt, das in diesem Wellenlängenbereich keine Absorption zeigt. Der Reaktor hat eine Länge von 1550 mm, einen Durchmesser von 12 mm und eine Wandstärke von 1.5 mm, das Volumen beträgt 100 cm³. Bei einem Gasstrom von 20 cm³ min⁻¹ resultiert daraus eine mittlere Aufenthaltsdauer von fünf Minuten. Der auf dem Dach des Labors aufgebaute Reaktor ist durch zwei knapp sechs Meter lange PFA-Schläuche mit dem Aktinometer verbunden, die mit PFA-T-Verbindern 6 mm / 12 mm / 12 mm von Gyrolok zusammen mit den Temperaturfühlern an den Reaktor angeflanscht sind. Die Schläuche mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einem Außendurchmesser von 6 mm wurden mit handelsüblichem schwarzem Schrumpfschlauch überzogen, damit das im Gasgemisch enthaltene Formaldehyd nicht

in den Versorgungsleitungen photolysiert. Der Gasfluss wird durch einen Massedurchflussregler konstant gehalten, der zur Vermeidung von Veränderungen der Gaszusammensetzung dem Gasanalysator nachgeschaltet ist. Der verwendete Massedurchflussregler von Brooks (Mod. 5850TR) regelt im Bereich von $5 - 95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (Luft unter Standardbedingungen) nachweislich mit einer Unsicherheit von weniger als einem Prozent des angezeigten Wertes. Am Eintritt des Strömungsrohres werden Druck und Temperatur des Probengases gemessen, am Austritt nur die Temperatur (siehe Abbildung 3.2). Der Druck im Reaktor bewegte sich während der viermonatigen Betriebsdauer zwischen 980 hPa und 1015 hPa, als Drucksensor dient ein MKS Baratron (Mod. 622A13MDD). Die Unsicherheit der Luftdruckwerte beträgt weniger als $\pm 0.2 \%$. Die Temperaturmessungen werden mit PT 100 Messfühlern durchgeführt. Die Unsicherheit der Temperaturmesswerte beträgt $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Temperaturen im Reaktor bewegten sich zwischen $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+36 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei der niedrige Wert Anfang März in den Morgenstunden und der hohe Wert Mitte Juni in den frühen Nachmittagsstunden erreicht wurde. Die tatsächliche Fließgeschwindigkeit im Strömungsrohr wird anhand des Gesetzes für ideale Gase aus dem Massenstromwert des Flussreglers berechnet. Das Gesichtsfeld des Strömungsrohres wird durch einen künstlichen Horizont auf die obere Hemisphäre begrenzt. Der künstliche Horizont besteht aus einer quaderförmigen geschwärzten Aluminiumstruktur von 35 cm Breite, 180 cm Länge und 18 cm Tiefe (siehe Abbildung 3.4). Zur Vermeidung streifender Reflexion unter dem Reaktor wurden im Abstand von 5 cm senkrecht stehende, geschwärzte Aluminiumbleche in den künstlichen Horizont eingebracht. Der Strömungsrohrreaktor wurde derart montiert, dass die obere Hälfte des Rohres über die Oberkante des künstlichen Horizonts hinausragt.

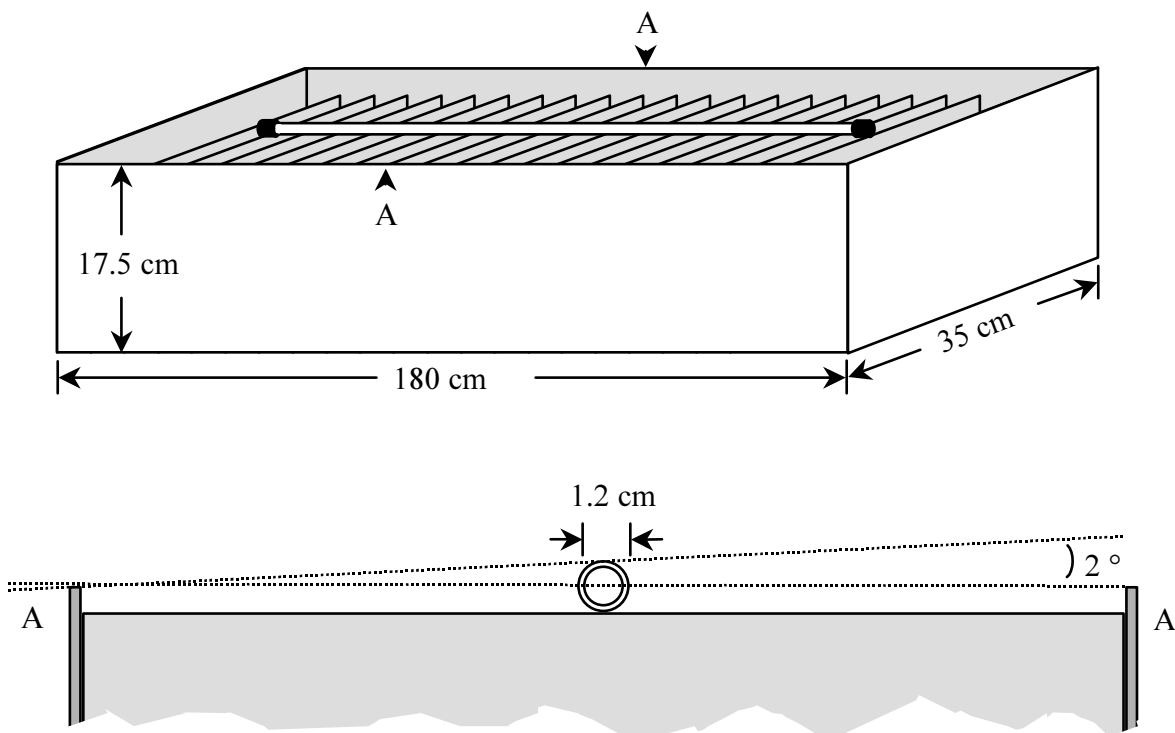


Abb. 3.4: Aufbau des künstlichen Horizonts des Reaktors. Oben: perspektivische Ansicht. Unten: Senkrechter Schnitt durch A-A. Alle Innenflächen wurden mit einem Mattlack von 3M schwarz lackiert. Der äußere Rahmen überragt die inneren senkrecht stehenden Bleche um 6 mm, die der Vermeidung streifender Reflexionen dienen. Der Strömungsrohrreaktor liegt auf den inneren Blechen auf.

Gaswäscher

Das chemische Aktinometer bedient sich zweier Gaswäscher gleicher Bauart. Sie dienen dazu, Formaldehyd nahezu quantitativ aus den Gasströmen des Aktinometers zu entfernen. Gelangt Formaldehyd in die Vorsäule des Gasanalysators, so reagiert es mit den Oberflächen der Edelstahlkapillaren unter Freisetzung von Kohlenmonoxid. Um diesen Prozess zu eliminieren, wird das nicht photolysierte Formaldehyd vor dem Eintritt des Reaktorgases in den Gasanalysator mit dem Gaswäscher 2 entfernt. Der Gaswäscher 1 in Abbildung 3.2 dient der Quantifizierung des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd in dem Gasgemisch, welches in den Reaktor hineinfließt. Die Gaswäscher bestehen aus einer Glaswendel mit einem Wasserabscheider und einer wassergekühlten Glasumhüllung (siehe Abbildung 3.5). Das zu waschende Gas wird mit einem geringen Fluss von ca. 0.4 ml min^{-1} entionisiertem Wasser in Kontakt gebracht, welches auf der Innenoberfläche der Wendel einen Wasserfilm bildet. Der Wasserkreislauf wird mit einer Peristaltikpumpe angetrieben, in der rotierende Walzen gegen dünne Silikonschläuche gedrückt werden. Die an den Anfang der Glaswendel gepumpte Flüssigkeit wird durch den Gasstrom an das Ende der Wendel getrieben, wo sie in einem Wasserabscheider vom Gasstrom getrennt wird. Je nach Löslichkeit der gasförmigen Komponenten des Gasstromes geht ein bestimmter Anteil dieser Komponenten in die flüssige Phase über. Im Falle des Formaldehyds gehen über 99 % in die flüssige Phase über, im Falle von Wasserstoff und Kohlenmonoxid weniger als 0.01 % (siehe Kapitel 3.1.2). Das Gas wird während des Waschprozesses mit Wasserdampf gesättigt, was zu einer Volumenstromvergrößerung von etwa 0.9 % führt.

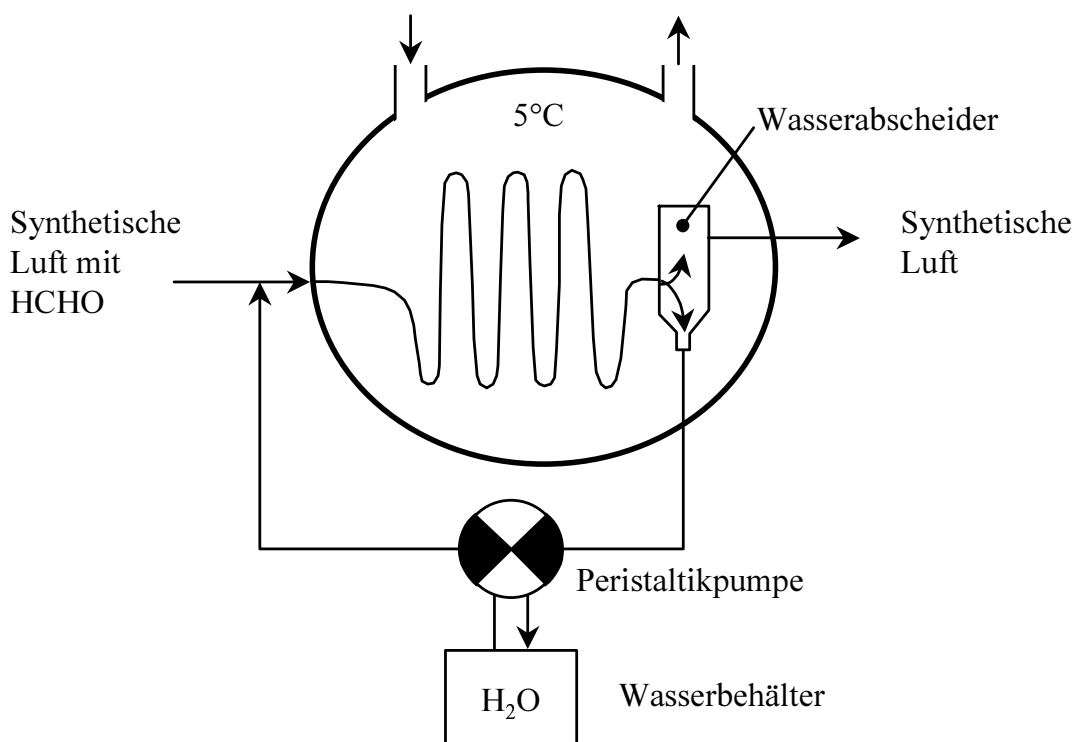


Abb. 3.5: Aufbau der Gaswäscher zur Entfernung von Formaldehyd aus Gasgemischen. Der zu waschende Luftstrom wird in einer auf $5 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Glaswendel mit Wasser in Kontakt gebracht. Das Wasser wird anschließend in einem Wasserabscheider vom Luftstrom getrennt und zum Behälter zurückgeführt.

Reduktionsgasanalysator

Zur Quantifizierung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid dient der Reduktionsgasanalysator RGA3 der Firma Trace Analytical Inc. Der Gaslaufplan ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Als Trägergas wird synthetische Luft verwendet, die auch die Hauptkomponente des zu analysierenden Reaktorgases ist. Das Trägergas wird mit Hilfe eines vom Hersteller nicht näher spezifizierten Oxidationskatalysators (OK) und einer Silicagelpatrone (MS) von Spuren oxidierbarer Gase wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid befreit und in zwei Gasströme aufgeteilt, die an den Ventilpositionen 10 und 7 des Zehnwegeventils anliegen. In der in Abbildung 3.6 gezeigten Stellung des Zehnwegeventils wird die Probenschleife mit der Gasprobe gespült, die Säulen S1 und S2 werden mit Trägergas gespült.

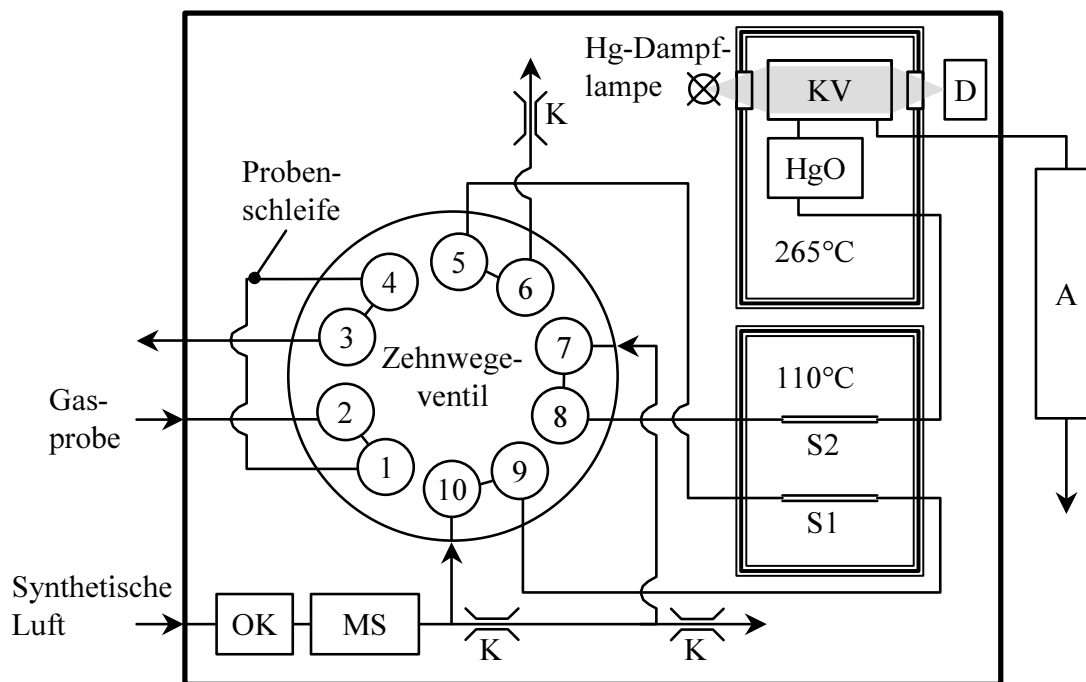


Abb. 3.6: Aufbau des Gasanalysators RGA3. Synthetische Luft dient als Trägergas, OK: Oxidationskatalysator, MS: Molsieb / Silicagel, K: Kapillare, S: gepackte Säulen, HgO: Quecksilberoxidbett, KV: Kuvette, D: Photodetektor, A: Hg-Absorptionspatrone

Zu Beginn der Messung wird der Inhalt der Probenschleife durch Umschalten des Zehnwegeventils über die Ventilanschlüsse 10-1-4-5 in Säule 1 geführt. Dort werden größere Moleküle wie Formaldehyd, Wasser und Kohlendioxid aus der Gasprobe zurückgehalten. Wasserstoff und Kohlenmonoxid dagegen durchlaufen Säule 1 in weniger als 30 Sekunden und gelangen in Säule 2. Die Flussrichtung in Säule 1 wird 36 Sekunden nach Injektion der Probe über die Ventilanschlüsse 10-9-5-6 umgedreht, so dass die von Säule 1 zurückgehaltenen Substanzen wieder ausgespült werden. Ein Messzyklus dauert fünf Minuten, Säule 1 wird daher 88 % der Betriebszeit mit Trägergas rückgespült. Säule 2 wird nur in einer Richtung durchströmt, egal in welcher Stellung sich das Zehnwegeventil befindet. Der Teil der Gasprobe, der über die Ventilanschlüsse 9-8 in Säule 2 gelangt, besteht lediglich aus synthetischer Luft, Wasserstoff und Kohlenmonoxid, der dort weiter aufgetrennt wird. Wasserstoff verlässt Säule 2 mit einer Retentionszeit von etwa 45 Sekunden, Kohlenmonoxid folgt mit einer Retentionszeit von etwa 130 Sekunden. Wasserstoff gelangt somit zuerst in die Detektionseinheit (oberer rechter Teil in Abbildung 3.6).

Die *Detektionseinheit* besteht aus einem Quecksilberoxidbett, in dem Quecksilberoxid HgO mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid zu freien Quecksilberatomen Hg reduziert wird (R 3.1 und R 3.2), und einer Einrichtung zur Absorptionsmessung.



Der bei der Reduktion von Quecksilberoxid entstehende Quecksilberdampf wird durch eine Küvette (KV) geleitet und mit Licht einer Quecksilberdampf Lampe bestrahlt. Durch Aufzeichnung des Signals des Photodetektors (D) in Abhängigkeit von der Zeit erhält man ein Chromatogramm mit einem Peak für Wasserstoff und einem für Kohlenmonoxid, deren Flächen sich proportional zu den Konzentrationen der beiden Spezies verhalten (siehe Abbildung 3.7).

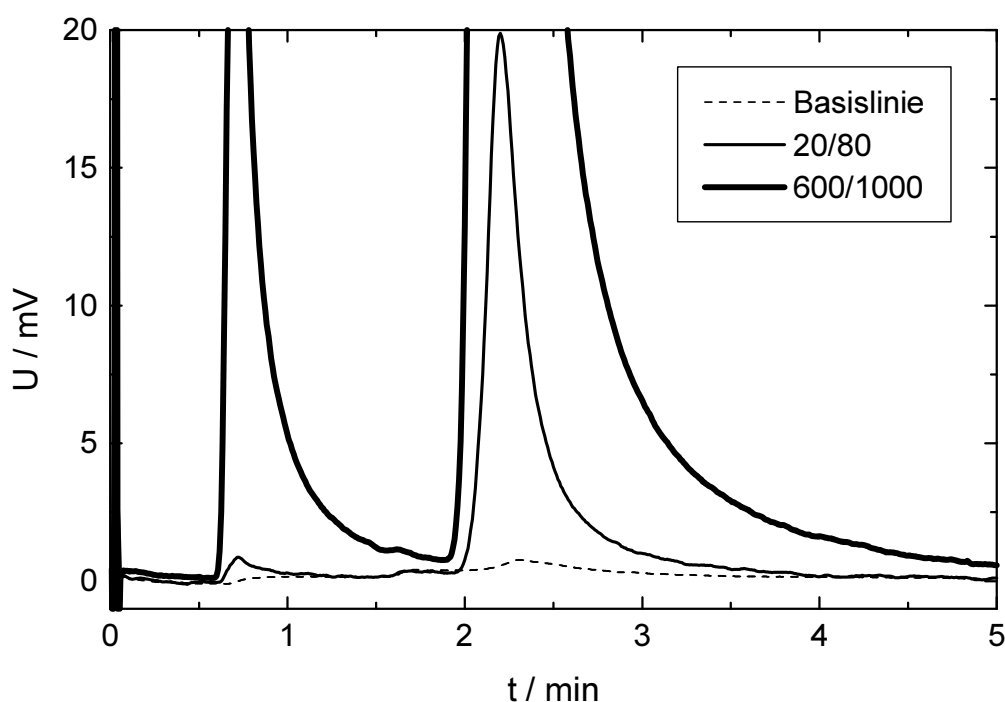


Abb. 3.7: Typische Chromatogramme des Gasanalysators RGA3. Dargestellt ist eine Messung ohne Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Basislinie), eine Messung mit 20 ppb Wasserstoff und 80 ppb Kohlenmonoxid (20/80) und eine Messung mit 600 ppb Wasserstoff und 1000 ppb Kohlenmonoxid (600/1000). Das Überschwingen des Signals bei $t = 0$ wird durch den Nullabgleich der Detektorspannung hervorgerufen.

Die Chromatographiesäulen S1 und S2 sind auf 110°C temperiert, das Quecksilberoxidbett und die Küvette auf 265°C . Die zeitliche Auflösung der Messungen beträgt fünf Minuten. Die Detektoreffizienz beträgt für Kohlenmonoxid etwa 90 %, für Wasserstoff jedoch nur etwa 10 %, da Wasserstoff bei dieser Temperatur wesentlich langsamer mit Quecksilberoxid reagiert als Kohlenmonoxid. Die Temperatur des Quecksilberoxidbetts kann jedoch nicht weiter erhöht werden, da Quecksilberoxid oberhalb von 270°C rasch in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Die Detektoreffizienz unterliegt einer Drift von bis zu 10 % pro Tag, so dass der Gasanalysator mehrmals am Tag mit Gasen bekannter Mischungsverhältnisse für Wasserstoff und Kohlenmonoxid kalibriert werden muss. Die bei der Charakterisierung des Gasanalysators ermittelten Nichtlinearitäten des Detektionssystems werden durch Korrekturfunktionen ausgeglichen (siehe Kapitel 3.1.2). Die Bildung von Wasserstoffperoxid bei der Formaldehyd-Photolyse (siehe Kapitel 3.1.4) beeinträchtigt den Nachweis von Wasserstoff und Kohlenmonoxid nicht, da es bei der Gaswäsche zusammen mit Formaldehyd

vor der Analyse aus dem Reaktorgas entfernt wird. Der Wasserdampf aus dem Gaswäscher wird in der Vorsäule des Gasanalysators zurückgehalten. Die Nachweisgrenzen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid lagen bei 7.0 ppb Wasserstoff und 2.3 ppb Kohlenmonoxid. Das Signal des Photodetektors erreicht einen Endwert von 1 V bei einem Kohlenmonoxid - Mischungsverhältnis von etwas über 3 ppm oder bei einem Wasserstoff - Mischungsverhältnis von etwa 15 ppm.

Steuerung des Aktinometers

Die Steuerung aller Funktionen des Aktinometers einschließlich der Kalibration des Gasanalysators, die Aufnahme aller Mess- und Kontrolldaten und die vorläufige Auswertung der Messwerte zu Photolysefrequenzen wird mit einem unter LabVIEW selbst entwickelten Programmpaket durchgeführt. Ein Computer mit einem 133 MHz Pentium® Prozessor und Windows Betriebssystem NT 4.0 wurde für diesen Zweck mit einer GPIB-Karte und einer A/D-Wandlerkarte ausgerüstet. Die Steuerung des Aktinometers erfolgte mit sechs Digitalausgängen der A/D-Wandlerkarte (siehe Tabelle 3.1). Die Steuerung der Proben- und Kalibrationsgasströme wurde mit sechs aus PTFE® gefertigten 3/2 Wege Magnetventilen der Firma EM Technik realisiert. Die Dichtflächen dieser Ventile waren mit Kalrez® ausgekleidet, einem hoch fluorierten Kunststoff mit ähnlich geringer Tendenz zu Oberflächenreaktionen wie PTFE®, aber besseren Dichteigenschaften. Angesteuert wurden die für 230 VAC ausgelegten Ventile über elektromechanische Relais, die über TTL-Pegel mit der A/D-Wandlerkarte geschaltet wurden.

Tabelle 3.1: Belegung der Digitalausgänge der A/D-Wandlerkarte.

Digitalausgang	Funktion	Wirkung auf	Abbildung
0	Nullabgleich des RGA Detektors	elektronischer Schalter	-
1	Bedienung des Injektors des RGA	Zehnwegeventil	3.6
2	Umleiten des Reaktorgases	Ventile 1, 2 und 3	3.8
3	Wasserstoffkalibration	Ventil 6	3.8
4	Kohlenmonoxidkalibration	Ventil 5	3.8
5	Basislinienbestimmung	Ventil 6	3.8

Die *Gasführung in den verschiedenen Betriebszuständen* des chemischen Aktinometers ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Im Messmodus wird das Reaktorgas durch den Gaswäscher und den Reduktionsgasanalysator geleitet und gelangt anschließend in den Flussregler und die Pumpe. Dabei sind alle Ventile stromlos geschaltet und stehen in ihren Ausgangsposition **O**. Im Kalibrationsmodus wird das Reaktorgas ohne Umweg über die Analyse direkt in den Flussregler und die Pumpe geleitet, um einen kontinuierlichen Gasstrom durch den Reaktor auch während der Kalibrationsphasen zu gewährleisten. Dazu werden die Ventile 1 und 2 auf Position **I** geschaltet. Ventil 3 wird ebenfalls auf Position **I** geschaltet, um den Kalibrationsgasen ein ungehindertes Abströmen zu ermöglichen. Die Messung des Kohlenmonoxidstandards erfolgt dann durch Schalten des Ventils 5 auf Position **I**. Analog dazu wird der Wasserstoffstandard durch Schalten des Ventils 6 in den Gasanalysator geleitet. Die Basislinienbestimmung des Gasanalysators mit synthetischer Luft erfolgt durch Schalten des Ventils 4. Die **O** – Ausgänge der Ventile 4 bis 6 sind gasdicht verschlossen, um den Verbrauch an Kalibrationsgasen niedrig zu halten.

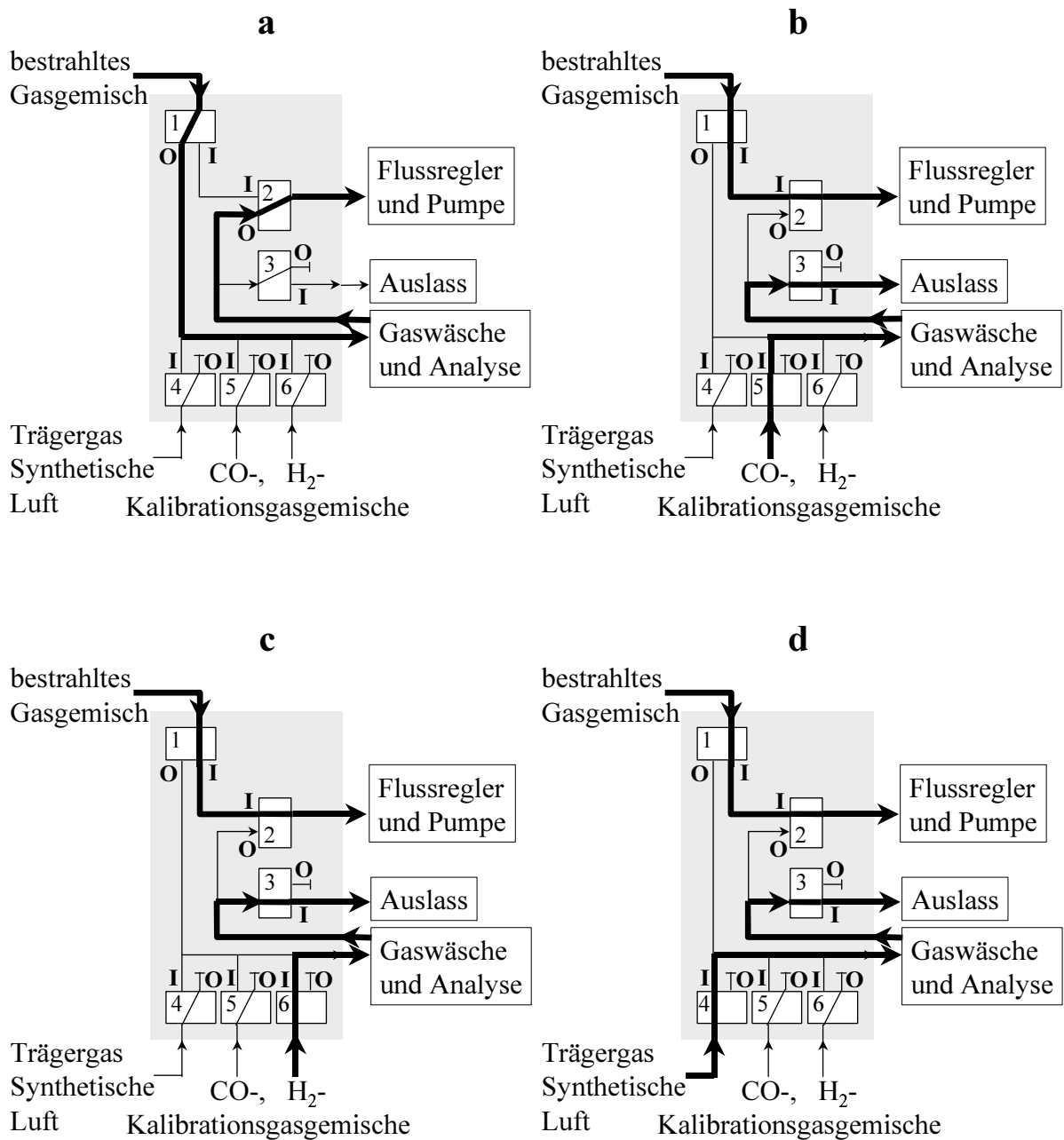


Abb. 3.8: Verschiedene Betriebszustände des chemischen Aktinometers (vgl. Abbildung 3.2). Fließende Gasströme sind durch dick gezeichnete Linien gekennzeichnet, ruhende Gasströme durch dünn gezeichnete Linien. **a:** Analyse des Reaktorgases. **b:** Kohlenmonoxid – Kalibration des Gasanalysators. **c:** Wasserstoff – Kalibration des Gasanalysators. **d:** Basislinienbestimmung des Gasanalysators.

Die *Regelung der Gasströme* erfolgte mit unterschiedlichen Methoden. Die Kalibrationsgasströme für Kohlenmonoxid, Wasserstoff und synthetische Luft werden mit Nadelventilen aus PVDF[®] begrenzt, das Trägergas des Gasanalysators wird wie der Gasstrom durch den Reaktor mit einem extern geregelten elektronischen Flussregler von Brooks (5850TR, 0 – 100 cm³ min⁻¹) konstant gehalten. Die Flussregler wurden regelmäßig kalibriert, wodurch eine Reproduzierbarkeit von $1.5 \cdot 10^{-2}$ V in dem Signalbereich von 0.5 V – 9.5 V erreicht wurde.

Datenaufnahme

Die Datenaufnahme erfolgt über ein Digitalmultimeter mit Multiplexer und den digitalen und analogen Eingängen einer A/D-Wandlerkarte. Das Multimeter Modell DMM 2000-SCAN von Keithley wird über die GPIB Karte des Computers angesteuert und ausgelesen. Alle zehn Kanäle des Multiplexers können innerhalb von sieben Sekunden erfasst und gespeichert werden. Das Multimeter wird gegenüber den Analogeingängen der A/D-Wandlerkarte bevorzugt, da dessen Messwerte eine Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ V besitzen. Die Messgenauigkeit der Analogeingänge beträgt $1 \cdot 10^{-3}$ V. Die Anforderungen an die Messung des Detektorsignals des Gasanalysators, das zwischen 0 V und 1 V liegt, macht die Benutzung des genaueren Multimeters notwendig. In Tabelle 3.2 sind alle Messgrößen aufgeführt, die während des Betriebes des chemischen Aktinometers ständig aufgezeichnet werden.

Tabelle 3.2: Datenaufnahme des chemischen Aktinometers.

Eingangsgerät	Kanal	Messgröße	in Komponente
Digitalmultimeter	1	Detektorsignal	RGA
	2	Trägergasstrom	
	3	Temperatur Probenschleife	
	4	Druck Probenschleife	
	5	Temperatur Gaseintritt	Reaktor
	6	Temperatur Gasaustritt	
	7	Temperatur Umluft	
	8	Gasfluss	
	9	Druck	
	10	Temperatur	Gaswäscher
Analogeingang A/D-Karte	0	Detektortemperatur	RGA
	1	Säulentemperatur	
	2	Ofentemperatur	Permeationsquelle
Digitaleingang A/D-Karte	0	Position des Injektors	RGA

Beschreibung des Steuerprogramms

Das Programm wurde während der Charakterisierungsphase der einzelnen Komponenten des chemischen Aktinometers in den Jahren 1997 und 1998 in LabVIEW geschrieben und bis zum Ende der Messungen im Juni 1999 weiterentwickelt. LabVIEW ist eine auf G basierende graphische Programmiersprache, die speziell für die Erstellung komplexer Mess- und Regelwerke von National Instruments entwickelt wurde. Vorteile dieser Programmiersprache sind die einfache Kontrolle von Hardwarekomponenten und der zuverlässige Fehlerbeseitigungsalgorithmus, der einen fehlerfreien Lauf der selbst erstellten Programme garantiert.

Das Steuerprogramm gliedert sich in 146 Unterroutrinen in 9 Ebenen bei einem Gesamtvolumen von etwa 29 MB auf. Es lässt sich in sechs Abschnitte unterteilen: 1) Initialisierungsphase,

2) Berechnung eines Schaltzeitplans für jeweils einen Tag, 3) Abarbeitung des Schaltzeitplans, 4) Datenaufnahme, 5) Datenauswertung und 6) Präsentation der Messdaten.

Zu 1): Die Initialisierungsphase wird beim Start des Programms einmal durchlaufen. Dort werden allen Variablen interaktiv Werte zugewiesen, die die Bedingungen des Aktinometerlaufs bestimmen. Danach werden alle Parameter für die vorläufige Analyse festgelegt und Namen und Dateiköpfe für alle Ergebnisdateien erstellt. Anschließend wird die Hardware konfiguriert und alle Ventile in eine definierte Anfangsposition geschaltet. Zuletzt werden alle relevanten Kalibrationsdateien eingelesen. Es werden die neuesten Kalibrationsdaten für die Wasserdampfkorrektur, für das Reaktorvolumen und den Flussreglern, sowie die aktuellste Mehrpunktkalibration und die letzten Einpunktkalibrationen des Gasanalysators eingelesen.

Zu 2): Mit Hilfe der in der Initialisierungsphase festgelegten Parameter wie Zeitauflösung der Photolysefrequenzmessungen, Auslesefrequenz der Chromatogramme, Kalibrationsintervall, Injektionszeitdauer und Aufnahmezeitpunkte der Basislinie des Gasanalysators wird ein Zeitplan erstellt, zu welchem Zeitpunkt welches Ventil in welche Position geschaltet werden muss. Dieser Zeitplan wird jeweils um Mitternacht für den folgenden Tag berechnet, sowie bei jedem Start des Programms.

Zu 3): Der unter 2. berechnete Zeitplan wird der Reihe nach bis Mitternacht abgearbeitet.

Zu 4): Anhand des Zeitplans wird die Abfrage der Messdaten koordiniert. Für jeden Messwert wird ein Zeitfenster definiert, in dem die jeweilige Messung durchgeführt werden kann.

Zu 5): Auch für die Analyse des zuletzt aufgenommenen Chromatogramms wird ein Zeitfenster anhand des Zeitplans berechnet. Die Peakflächen des zuletzt aufgenommenen Chromatogramms werden in einer Unteroutine bestimmt und mit den aktuellen Kalibrationswerten in Stoffmengenanteile für Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgerechnet. Mit Hilfe des zuletzt bestimmten Stoffmengenanteils von Formaldehyd im Reaktor, der aus einer Datei gelesen wird, werden Photolysefrequenzen berechnet. Diese Werte dienen der schnellen Orientierung und leichteren Erkennung möglicher Störungen des Aktinometerbetriebs. Während eines Kalibrationszyklus werden aus den vorgefundenen Mischungsverhältnissen für Kohlenmonoxid und Wasserstoff anstelle der Photolysefrequenzen neue Sensitivitätsfaktoren für den Detektor des Reduktionsgasanalysators bestimmt, die wiederum in den nächsten Messzyklen Verwendung finden.

Zu 6): Das Programm zeigt auf einem Monitor mehrere Grafiken mit der Tageszeit als Abszisse an. Bei jedem Start des Programms werden bereits aufgenommene Messungen des laufenden Tages aus den Ergebnisdateien eingelesen und dargestellt. Die Hauptgrafik zeigt Photolysefrequenzen des laufenden Tages an und aktualisiert sich automatisch nach jeder Auswertung eines Chromatogramms. Daneben finden sich noch Grafiken für Temperaturen, Gasflüsse, Drücke und für das Detektorsignal, die sich ebenfalls selbständig aktualisieren und der schnellen Erkennung von Störungen dienen. Darüber hinaus werden die aktuellen Stellungen der Ventile angezeigt.

Zeitlicher Ablauf des Aktinometerbetriebs

Das chemische Aktinometer wird mit einer zeitlichen Auflösung von fünf Minuten betrieben. In den ersten zehn Sekunden jedes 300 Sekunden dauernden Zyklus werden die Druck- Fluss- und Temperaturwerte der Aktinometerkomponenten ausgelesen. Bei der zehnten Sekunde wird die Detektorelektronik des Gasanalysators auf Null gesetzt. Gleichzeitig wird ab der zehnten Sekunde ein Chromatogramm bis zur 290-igsten Sekunde aufgezeichnet. Ab der elften Sekunde wird der 36 Sekunden dauernde Injektionsvorgang im Gasanalysator gestartet. Die Kalibration erfolgt in fünfständigem Abstand, fünfzehn Minuten lang für Kohlenmonoxid und weitere fünfzehn Minuten

für Wasserstoff. Dazu werden lediglich die Gasflüsse umgestellt, der zeitliche Ablauf der Datenaufnahme ändert sich dabei nicht. Der Zeitpunkt des ersten Kalibrationszyklus' eines Tages wird durch einen Zufallsgenerator bestimmt, damit keine systematischen Lücken bei der Bestimmung der Photolysefrequenzen auftreten. Die nachfolgenden Kalibrationen werden dann jeweils fünf Stunden später durchgeführt. Die Basislinie des Gasanalysators wird zwischen 23 Uhr und 1 Uhr aufgenommen, um die tagsüber durchgeführten Photolysefrequenzmessungen nicht zu stören. Spätestens nach drei Tagen wird die Waschlösung der Gaswäscher ausgetauscht und die Konzentration an Formaldehyd in der Waschlösung aus Gaswäscher 1 bestimmt. Zwei mal in drei Monaten werden die Permeationsröhrchen zur Wägung für ein bis zwei Stunden aus dem Ofen der Permeationsquelle entfernt. Einmal monatlich werden die Flussregler neu kalibriert. Der zeitliche Ablauf des Aktinometerbetriebs ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Zeitlicher Ablauf des Aktinometerbetriebs.

Aktion	Zeitpunkt / s
Auslesen der Drücke, Flüsse und Temperaturen	0 – 10
Nullabgleich des Detektors des Gasanalysators	10
Aufnahme eines Chromatogramms	10 – 290
Beginn des Injektionsvorgangs im Gasanalysator	11
Ende des Injektionsvorgangs im Gasanalysator	47
Kalibration des Gasanalysators	alle 5 Stunden
Bestimmung der Basislinie des Gasanalysators	23:00 Uhr – 01:00 Uhr
Austausch der Waschflüssigkeit der Gaswäscher	1 mal in drei Tagen
Wägung der Permeationsröhrchen	1 mal in 45 Tagen
Kalibration der Flussregler	1 mal im Monat

3.1.2 Kalibration

Die chemische Aktinometrie ist, wie in Kapitel zwei erläutert, eine absolute Methode zur Bestimmung von Photolysefrequenzen. Für die einzelnen Komponenten des chemischen Aktinometers jedoch können durchaus relative Messmethoden herangezogen werden. Der Reduktionsgasanalysator zum Beispiel bestimmt die durch die Gasprobe verursachte Abschwächung eines Lichtstrahls relativ zur Intensität des Lichtstrahls ohne Gasprobe. Die Empfindlichkeit dieses Detektionssystems wird durch kleinste Schwankungen der Geräteeigenschaften beeinflusst, wie zum Beispiel der Fließgeschwindigkeit des Trägergases, den Temperaturen von Säulen und Detektor, der Oberflächenbeschaffenheit des Quecksilberoxidbetts, der Lichtmenge in der Küvette oder der optischen Dichte des Quecksilberdampfes. Vergleichsmessungen mit Gasen bekannter Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind daher notwendig. In den folgenden Abschnitten werden die Kontrollexperimente und Kalibrationen der Bestimmungsmethoden für Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Wasserstoff, und der Dauer der Bestrahlung des formaldehydhaltigen Gases vorgestellt.

3.1.2.1 Bestimmung von Formaldehyd

Der Kehrwert des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd geht linear in die Bestimmung der Photolysefrequenzen ein (siehe Kapitel 3.1.3). Es ist daher wünschenswert, dieses Mischungsverhältnis möglichst genau zu kennen. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, wird synthetische Luft

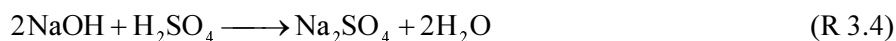
in einem Permeationsofen mit Formaldehyd angereichert. Da der Gasstrom durch den Permeationsofen konstant gehalten wird, lässt sich das Mischungsverhältnis aus dem Massenverlust der Permeationsquellen unter der Annahme bestimmen, dass dieser Massenverlust konstant ist und zu 100 % auf die Abgabe von monomerem Formaldehyd an den Luftstrom zurückgeführt werden kann (gravimetrische Bestimmung von Formaldehyd). Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Auswaschen des Formaldehyds aus dem Gasstrom und die anschließende titrimetrische Bestimmung des Formaldehydgehalts der Waschlösung herangezogen (titrimetrische Bestimmung von Formaldehyd).

Gravimetrische Bestimmung von Formaldehyd

Die Wägungen der Permeationsröhrchen wurden mit einer elektronischen Waage mit einer Genauigkeit von 0.5 mg durchgeführt. Zur Wägung wurden die Permeationsröhrchen aus dem Ofen der Permeationsquelle entfernt. Die Röhrchen wurden nach Temperatúrausgleich mit einem Stück Aluminiumfolie bekannten Gewichts eingewickelt, um die bei jeder Berührung auftretende statische Aufladung der Röhrchen vor der Kunststoffabdeckung der Waage abzuschirmen. Ohne diese Abschirmung war selbst nach zwei Stunden Ruhezeit kein eindeutiges Gewicht abzulesen. Die Röhrchen mussten bei der Wägung mit Hilfe eines Drahtgestells senkrecht auf die Waagschale gestellt werden. Liegend konnten sie nicht gewogen werden, da sie in dieser Position aus der Abdeckung der Waage herausgeragten. Wie bereits in der Beschreibung der Steuersoftware erwähnt (siehe Tabelle 3.3), wurde die Wägung alle 45 Tage wiederholt. Im Durchschnitt wurden von den Permeationsquellen etwa 15 mg Formaldehyd pro Tag ausgegast, so dass sich ein Gewichtsverlust von etwa 0.7 g über 45 Tage einstellte.

Titrimetrische Bestimmung von Formaldehyd

Der Gaswäscher 1 (siehe Abbildung 3.2) wurde mit einem Luftstrom von etwa $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durchströmt, wobei das Mischungsverhältnis von Formaldehyd in diesem Luftstrom 100 ppm bis 200 ppm betrug. Der Gaswäscher wurde daher über einen Zeitraum von maximal drei Tagen kontinuierlich mit 50 ml Waschwasser betrieben, um Formaldehyd bis zu einer gut messbaren Konzentration von ca. 10 mmol l^{-1} anzureichern. Der Gehalt an Formaldehyd im Waschwasser wurde mit der Natriumsulfitmethode bestimmt (nach Walker, 1975). Durch die quantitative Reaktion von Natriumsulfit mit Formaldehyd entsteht Natronlauge (R 3.3), die mit Schwefelsäure titriert wird (R 3.4). Es wurden jeweils 10 ml der Waschlösung mit Natriumsulfit im Überschuss versetzt. Die Konzentration von Formaldehyd in der jeweiligen Waschlösung konnte daher durch vier Titrationen bestimmt werden, der Rest der Waschlösung wurde bei der Reinigung der Pipetten verbraucht.



Nach dem Henry-Gesetz der Löslichkeit von Gasen in Wasser stellt sich nach Gleichung 3.1 ein Verteilungsgleichgewicht V ein.

$$V = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} \quad (3.1)$$

Formaldehyd reagiert in der wässrigen Phase zum größten Teil weiter zum Hydrat, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, und erniedrigt damit den Anteil des physikalisch gelösten Formaldehyds. Aus diesem Grund stellt sich ein effektives Verteilungsgleichgewicht V^* ein, das um ein Vielfaches größer ist, als das Verteilungsgleichgewicht des physikalisch gelösten Formaldehyds. Bei 5°C liegt V^* fast vollständig auf

der Seite der wässrigen Phase ($V^* > 99.9\%$), bei Wasserstoff und Kohlenmonoxid liegt das Verteilungsgleichgewicht fast vollständig auf der Seite der Gasphase ($V < 0.01\%$ bei $5\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Effizienz der Gaswäscher hängt allerdings auch von der Dauer ab, die der Gasstrom mit dem Waschwasser in Kontakt ist. Strömt das Gas zu schnell, kann sich das Verteilungsgleichgewicht nicht einstellen. Mit zwei in Reihe geschalteten Gaswäschern wurde überprüft, ob das Verteilungsgleichgewicht unter den beschriebenen Betriebsbedingungen erreicht wurde. In dem Waschwasser des zweiten Gaswäschers wurde kein Formaldehyd nachgewiesen, wobei die Nachweisgrenze bei 1% des Formaldehydwertes der ersten Waschlösung lag. Die Effizienz des ersten Gaswäschers betrug daher mindestens 99% .

Die Bestimmung des Formaldehydgehalts einer wässrigen Lösung mit der Natriumsulfitmethode ist als zuverlässig bekannt und wird deshalb zur Überprüfung von Standardlösungen von Formaldehyd eingesetzt (Walker, 1975, Krinke, 1999). Die Überprüfung des Titrationsgerätes wurde mit verschiedenen Maßlösungen von Natriumsulfit, Natronlauge, Schwefelsäure und Formaldehyd von verschiedenen Herstellern durchgeführt. Es ergab sich konsistent eine systematische Unterschätzung der vorgelegten Natronlauge- und Formaldehydlösungen von $5\text{ }\mu\text{mol}$ pro Titration, wenn Natriumsulfit in der Lösung anwesend war. Eine Abhängigkeit der Unterschätzung vom Natriumsulfitgehalt konnte nicht ausgemacht werden. Unter Abwesenheit von Natriumsulfit wurde diese Abweichung bei der Titration von Natronlauge jedoch nicht beobachtet. Formaldehyd konnte ohne Natriumsulfit als Reaktionspartner nicht bestimmt werden. Diese Abweichung von $5\text{ }\mu\text{mol}$ trat über den gesamten für diese Arbeit relevanten Stoffmengenbereich von $50\text{ }\mu\text{mol}$ bis $250\text{ }\mu\text{mol}$ auf und wurde daher bei der Konzentrationsbestimmung der Waschlösungen berücksichtigt. Die Titrationsen wurden mit einem Titrationsgerät der Firma *Metrohm* (716 DMD Titrino) durchgeführt. Weitere Untersuchungen müssen jedoch noch durchgeführt werden, um die Ursache der Abweichungen zu klären. Möglicherweise kann die Programmierung des Titriergerätes, die die Dosierung der Schwefelsäure und die Auslesegeschwindigkeit der pH-Elektrode steuert, und den Äquivalenzpunkt berechnet, für diese spezielle Aufgabe optimiert werden. Die systematischen Unsicherheiten des Titrationsverfahrens wurden unter Berücksichtigung der Unsicherheiten der Gefäßvolumina und der Konzentrationen der Maßlösungen auf $\pm 1.2\%$ abgeschätzt. Die statistische Unsicherheit der Konzentrationsbestimmungen liegt bei $\pm 2.8\%$ ($1\text{ }\sigma$).

Vergleich zwischen Gravimetrie und Titration

Um die Gravimetrie mit der Titrationsmethode vergleichen zu können, wurde das Aktinometer nach Abschluss der in Kapitel vier beschriebenen Messkampagne umgebaut. Die Permeationsquelle wurde unter den gleichen Bedingungen betrieben, die auch während des Aktinometerbetriebs herrschten. Das aus dem Ofen ausströmende Gas wurde allerdings ohne Umwege vollständig in den Gaswäscher 1 geleitet, so dass eine eventuell auftretende Schwankung in der Strömungsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf den Vergleich der beiden Methoden nehmen konnte. Die Wascheffizienz lag auch bei diesem erhöhten Gasfluss von etwa $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ bei über 99% . Im Verlaufe von sechs Wochen wurden alle verbliebenen Permeationsröhrchen aus den Aktinometermessungen einzeln mit der Titrationsmethode verglichen. Für alle Röhrchen ergab sich aus der Gravimetrie ein um 10% größerer Stoffmengenstrom als aus den titrimetrischen Bestimmungen. Da die Genauigkeit der Titrationsmethode auf unabhängigem Wege charakterisiert worden war, musste dieser Unterschied in dem gravimetrischen Verfahren begründet liegen. Die Permeationsquellen könnten neben Formaldehyd auch andere Substanzen an den Gasstrom abgegeben haben, so dass der Formaldehydausstoß geringer war, als aus dem Gewichtsverlust geschlossen werden konnte. Wenn das verwendete Paraformaldehyd einen Wassergehalt von 10% aufweisen würde, würde das den Befund erklären, da Wasser bei der Titrationsmethode unentdeckt bleibt. Eine ande-

re Möglichkeit wäre, dass ein Teil des Formaldehyds mit der 100 °C heißen Glasoberfläche des Ofens reagierte und damit der Gasphase verloren ging. Immerhin betrug die Verweildauer der Luft im Ofen etwa eine Minute. Möglicherweise addierten sich auch die genannten Fehler, was zu dieser großen Diskrepanz zwischen Gravimetrie und Titration führt. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um die Ungenauigkeit der Gravimetrie in diesem Fall aufzuklären. Die Ergebnisse der gravimetrischen Formaldehydbestimmungen während des Aktinometerbetriebs wurden auf Grund dieses Vergleichs um 10 % nach unten korrigiert und mit einer systematischen Unsicherheit von $\pm 5\%$ behaftet.

Mischungsverhältnisse von Formaldehyd während der Messkampagne

Die Lebensdauer der Permeationsröhrchen liegt nach Angaben von VICI Metronics im Dauerbetrieb bei etwa zwei Jahren. In der Praxis erschöpften sich die Permeationsröhrchen jedoch viel schneller und zeigten darüber hinaus Variationen in den Permeationsraten, obwohl die Temperatur im Ofen über den gesamten Zeitraum der Messungen einer Variation von weniger als einem Grad Celsius unterlag. Außerdem dehnte sich das Material im Innern der Röhrchen durch die Aufheizung aus, wodurch das Wandmaterial der Röhrchen an einigen Stellen ausgebeult wurde. Dadurch traten Lecks auf, die es erforderten, einige der Röhrchen vorzeitig auszutauschen. Neben dem unerwarteten Verhalten der Permeationsröhrchen hat sich die interne Gasregelung der Permeationsquelle mit Hilfe von Differenzdruckregler und Kapillare leider erst im nachhinein als wenig zuverlässig erwiesen. Da der Ofengasstrom während einer vierwöchigen Charakterisierungsphase vor Beginn der Aktinometermessungen als konstant erwies, wurde am Anfang der viermonatigen Messkampagne davon ausgegangen, dass diese Art der Regelung stabil bleibt. Um einen möglichst unterbrechungsarmen Betrieb zu realisieren, wurde daher auf eine weitere Kontrolle des Gasstroms verzichtet. Erst nach Ende der Messkampagne wurde der Gasstrom erneut gemessen, mit dem Ergebnis, dass er um 26 % niedriger lag als zu Beginn der Kampagne. Bei einem erneuten Einsatz des Ofens sollte daher ein elektronisch geregelter Massedurchflussregler zur Dosierung der synthetischen Luft verwendet werden. Glücklicherweise konnte der Ofengasstrom nachträglich aus den Messdaten des Aktinometers rekonstruiert werden. Der Gasstrom wurde hinter dem Permeationsofen wie beschrieben in einen Haupt- und einen Nebengasstrom aufgeteilt (siehe Abbildung 3.2). Der Hauptgasstrom wurde mit einem Massedurchflussregler konstant gehalten, der Nebengasstrom floss gegen den Atmosphärendruck ungehindert ab. Der gesamte Massenstrom von Formaldehyd aus dem Ofen wurde durch regelmäßige Wägungen der Permeationsröhrchen überwacht, der Massenstrom von Formaldehyd im Nebengasstrom wurde regelmäßig durch nasschemische Analysen der Waschlösung von Gaswäscher 1 bestimmt. Aus dem Verhältnis der beiden Massenströme wurde der Volumenfluss durch den Permeationsofen ermittelt. Die systematische Unsicherheit des so rekonstruierten Gasstromes beträgt $\pm 5.3\%$, die statistische Unsicherheit wurde zu $\pm 3\%$ (1σ) abgeschätzt.

Das Mischungsverhältnis von Formaldehyd im Gasstrom unterlag durch die genannten unerwünschten Instabilitäten der Permeationsröhrchen und der Gasstromregelung großen Schwankungen. In Abbildung 3.9 ist die Variation des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd im Gasstrom der Permeationsquelle während in Kapitel vier beschriebenen Messkampagne dargestellt. Während dieser Zeit wurden defekte oder leere Permeationsröhrchen ausgetauscht. Die Zeitpunkte der Wechsel sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet. Die gezeigten Mischungsverhältnisse stellen den jeweiligen Mittelwert zwischen zwei Titrationen dar. Das während der Charakterisierungsphase eingestellte Mischungsverhältnis von etwa 160 ppm begann bereits nach zehn Tagen kontinuierlich zu fallen und schwankte anschließend um 125 ppm. Nach dem Austausch eines fast leeren Permeationsröhrchens Mitte April pendelte sich das Mischungsverhältnis wieder auf etwa

160 ppm ein, bis ein Leck in einem der Permeationsröhrchen das Mischungsverhältnis ab Anfang Mai auf etwa 190 ppm ansteigen ließ. Nach dem Austausch dieses defekten Röhrchens Anfang Juni stellte sich wieder ein Mischungsverhältnis von etwa 160 ppm ein. Sämtliche oben aufgeführten Unsicherheiten der Bestimmung des Mischungsverhältnissen von Formaldehyd sind zur Übersicht in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

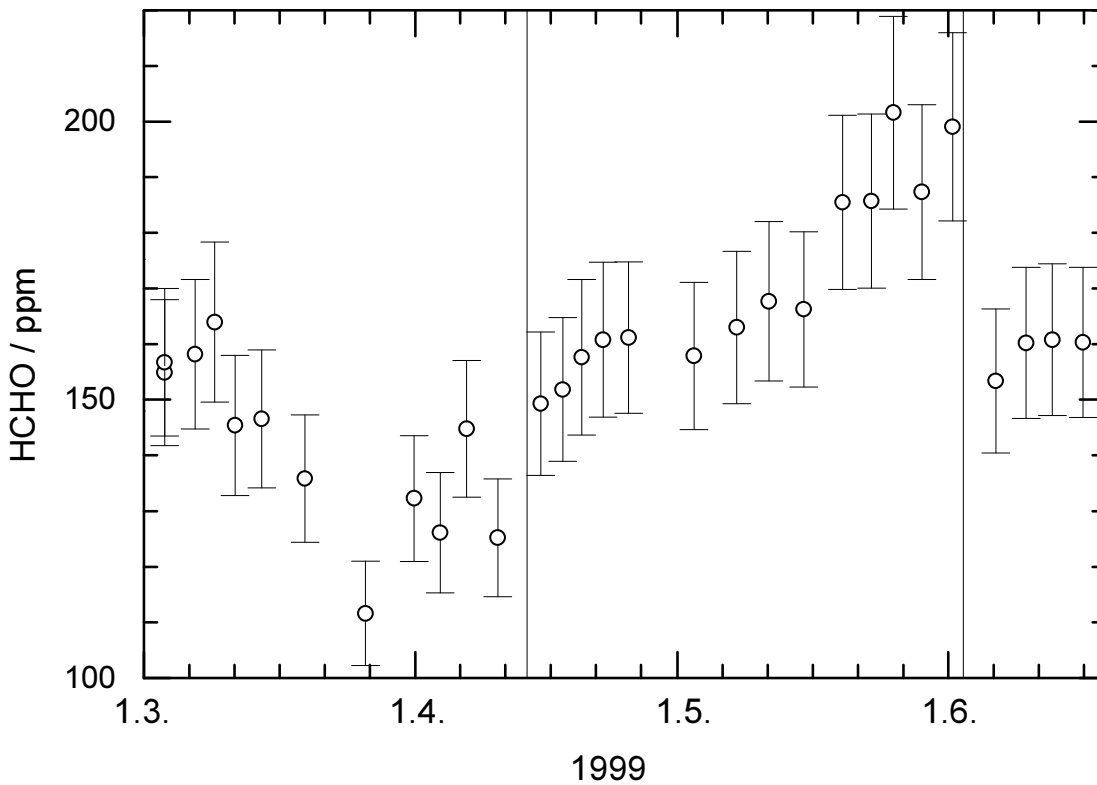


Abb. 3.9: Variation des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd über den gesamten Zeitraum der Messkampagne. Die Fehlerbalken ($\pm 7.4\%$) stellen die systematische Unsicherheit des Mischungsverhältnisses dar. Der statistische Fehler der Einzelwerte beträgt $\pm 4.1\%$ (1σ). Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, an denen Permeationsröhrchen ausgetauscht wurden.

Tabelle 3.4: Unsicherheiten der Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd.

Unsicherheit	systematisch	statistisch
Titration der Waschlösung	$\pm 1.2\%$	$\pm 2.8\%$
Wägung der Permeationsquellen	$\pm 5.0\%$	0
Gasstrom durch den Permeationsofen	$\pm 5.3\%$	$\pm 3.0\%$
relativer Gesamtfehler ^a	$\pm 7.4\%$	$\pm 4.1\%$

^a Fehlerfortpflanzung nach Gauss, 1σ

3.1.2.2 Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid

Wie eingangs erwähnt, dient ein Reduktionsgasanalysator zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der Quecksilberoxid-detektor des Reduktionsgasanalysators zeichnet sich durch eine hohe, jedoch nichtlineare Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid aus. Die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff ist deutlich geringer, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, und ebenfalls nichtlinear. Die Nichtlinearität des Detektors resultiert in einer leicht s-förmigen Empfindlichkeitskurve (siehe Abbildung 3.10, oben). Die bei niedrigen Mischungsver-

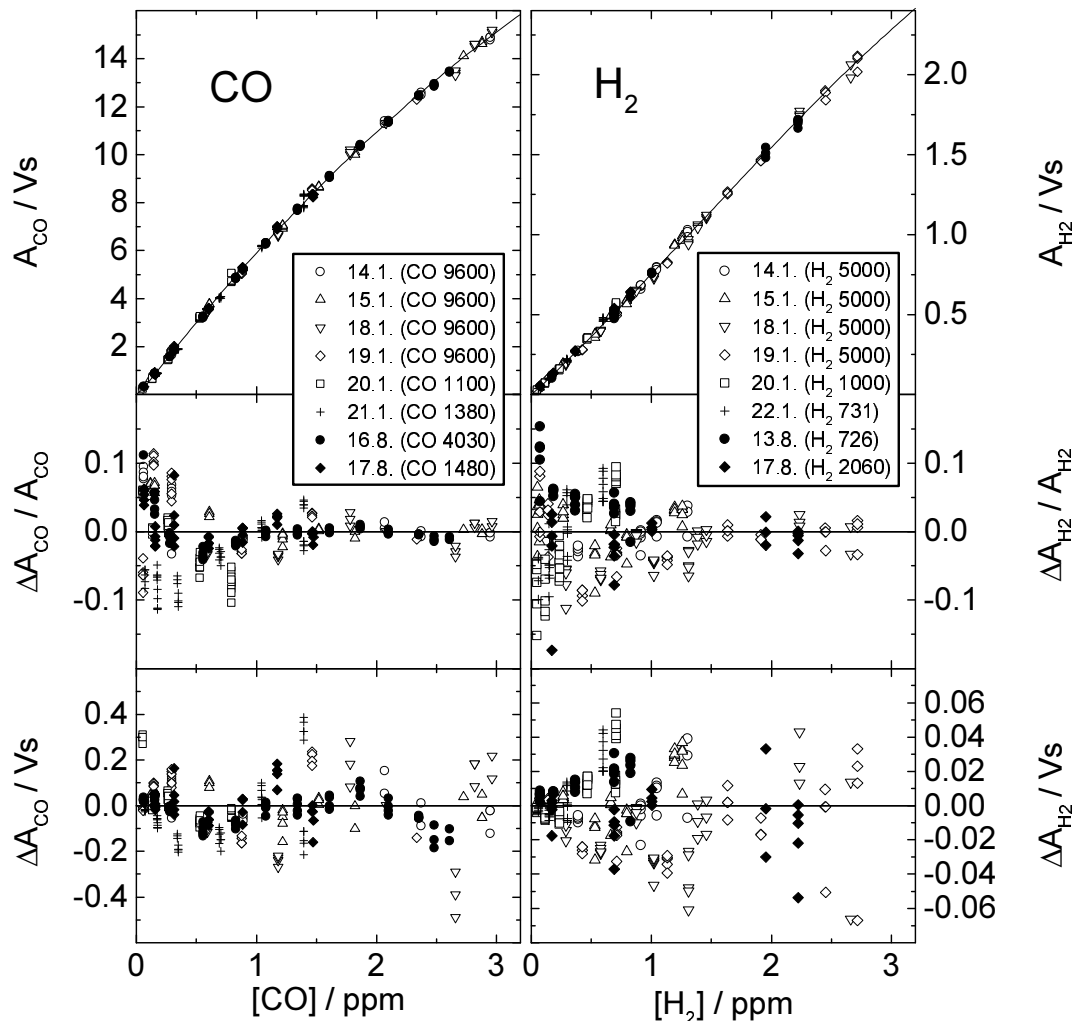


Abb. 3.10: Oben: Kalibrationskurven des Reduktionsgasanalysators für Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Aufgetragen sind die Peakflächen A_{CO} und A_{H_2} in Abhängigkeit von den vorgegebenen Mischungsverhältnissen. An jedem der aufgeführten Tage wurde mit dem in Klammern stehenden Kalibrationsgas eine Mehrpunktkalibration durchgeführt. Die Linien repräsentieren die an die Messwerte angepassten Kalibrationsfunktionen. Es zeigte sich, dass sich die Messwerte bei Mischungsverhältnissen unter 0.2 ppm am besten mit Exponentialtermen $e^{-ax} \cdot e^{-bx}$ beschreiben lassen.

$$\text{Kalibrationsfunktion für CO: } y = (6.3333x - 0.43146x^2) \cdot (1 - 0.35 \cdot (e^{-6x} - e^{-300x}))$$

$$\text{Kalibrationsfunktion für H}_2: y = (0.69716x + 0.07105x^2 - 0.0166x^3) \cdot (1 - 0.1 \cdot (e^{-6x} - e^{-300x}))$$

Mitte: Relative Residuen der Kalibrationskurven. Die Differenzen ΔA zwischen den Messwerten und der Kalibrationsfunktion wurden durch die jeweils gemessene Peakfläche A geteilt und gegen die Mischungsverhältnisse aufgetragen.

Unten: Absolute Residuen ΔA , aufgetragen gegen die Mischungsverhältnisse.

hältnissen flach ansteigende Kurve wird mit zunehmendem Mischungsverhältnis geringfügig steiler, und flacht bei noch größeren Mischungsverhältnissen wieder ab. Darüber hinaus unterlag die Empfindlichkeit des Detektors einer unvorhersehbaren Drift von bis zu 10 % pro Tag. Während der Charakterisierung des Gasanalysators hat sich gezeigt, dass sich die Drift als Skalierungsfaktor auf die Empfindlichkeitskurve auswirkt. Zur vollständigen Erfassung der Detektoreigenschaften wurde dessen Nichtlinearität mit einer Mehrpunktkalibration am Anfang der viermonatigen Messkampagne bestimmt und während der Messkampagne die tägliche Drift mit Einpunktkalibrationen erfasst. Zum Ende der Aktinometermessungen wurde die Nichtlinearität des Detektors mit einer weiteren Mehrpunktkalibration überprüft. Sie zeigte gegenüber der ersten Mehrpunktkalibration keine signifikanten Abweichungen (siehe Abbildung 3.10, oben). Während des Aktinometerbetriebs wurden im Abstand von fünf Stunden Einpunktkalibrationen für Kohlenmonoxid und für Wasserstoff zur Verfolgung der Detektordrift durchgeführt. Für die Einpunktkalibrationen wurden ausschließlich die Kalibrationsgase CO 1380 und H₂ 731 verwendet. Die Zahlen in den Namen der Kalibrationsgase geben das ursprünglich vom Hersteller zertifizierte Mischungsverhältnis in ppb an. Im weiteren Verlauf werden alle genannten Einflussgrößen ausführlich beschrieben. Am Schluss des Abschnitts werden alle Unsicherheiten tabellarisch aufgeführt, die bei der Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff aufgetreten sind.

Charakterisierung der Kalibrationsgase

Die Kalibrationen des Gasanalysators wurden mit Kalibrationsgasen der Firmen Messer Griesheim und Linde mit Mischungsverhältnissen von 0.75 ppm bis 10 ppm durchgeführt, deren Mischungsverhältnisse mit einer Unsicherheit von 2 % bis 5 % zertifiziert worden waren. Bereits der Vergleich zweier Kalibrationsgase ergab jedoch so große Abweichungen zwischen den angegebenen Mischungsverhältnissen, dass die Mischungsverhältnisse aller vom ICG-3 verwendeten Kalibrationsgase für Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Zusammenarbeit mit Messer Griesheim neu bestimmt wurden (siehe Anhang F). Die Kalibration des Gasanalysators wurde mit den in den Tabellen 3.5 und 3.6 aufgeführten Gasen durchgeführt. In deren linken Spalte stehen jeweils die Kalibrationsgase, wobei die Zahlen die ursprünglichen Angaben der Mischungsverhältnisse des Herstellers in ppb in synthetischer Luft angeben. Die folgende Spalte enthält den Hersteller, das Herstellungsdatum und die vom Hersteller spezifizierte Unsicherheit der Mischungsverhältnisse. Die nächste Spalte enthält den wahren Gehalt an Kohlenmonoxid oder Wasserstoff und dessen Unsicherheit. Die rechte Spalte zeigt die Abweichung der wahren Mischungsverhältnisse von den ursprünglichen Herstellerangaben. Mit Hilfe der neu bestimmten Mischungsverhältnisse der Kalibrationsgase wurden die Mehrpunktkalibrationen des Gasanalysators neu ausgewertet.

Tabelle 3.5: Gehalt der Kalibrationsgase für Kohlenmonoxid nach eigener Bestimmung (EB).

Kalibrationsgas ^a für CO	Hersteller ^b	Datum der Herstellung	Fehler	EB / ppb	Fehler	Abweichung vom Wert des Herstellers
CO 4030	MG	Aug 99	±1 %	4100	±2.1 %	+1.7 %
CO 1480	MG	Aug 99	±2 %	1650	±2.8 %	+11.4 %
CO 1380	MG	Jul 98	±2 %	1570	±2.2 %	+13.8 %
H ₂ /CO 5000/9600	Linde	Nov 97	±2 %	10030	±2.7 %	+4.5 %
H ₂ /CO 1000/1100	Linde	Nov 97	±5 %	1020	±3.1 %	-7.3 %

^{a,b} Siehe Tabelle 3.6

Tabelle 3.6: Gehalt der Kalibrationsgase für Wasserstoff nach eigener Bestimmung (EB).

Kalibrationsgas ^a für H ₂	Hersteller ^b	Datum der Herstellung	Fehler	EB / ppb	Fehler	Abweichung vom Wert des Herstellers
H ₂ 2060	MG	Aug 99	±2 %	2180	±2.9 %	+5.6 %
H ₂ 726	MG	Aug 99	±2 %	830	±4.2 %	+14.3 %
H ₂ 731	MG	Jul 98	±3 %	900	±3.5 %	+23.1 %
H ₂ /CO 5000/9600	Linde	Nov 97	±5 %	5360	±4.4 %	+7.2 %
H ₂ /CO 1000/1100	Linde	Nov 97	±5 %	1030	±4.5 %	+3.0 %

^a Die Zahlen in den Namen der Kalibrationsgase geben die ursprünglich zertifizierten Mischungsverhältnisse in ppb an.

^b MG: Messer Griesheim
Linde: Linde AG

Linearität der Detektorempfindlichkeit des Reduktionsgasanalysators

Der Detektor des Reduktionsgasanalysators basiert auf der optischen Absorption der bei der Nachweisreaktion gebildeten Quecksilberatome (siehe Kapitel 3.1.1). Die optische Absorption des Quecksilbers zeigt eine Linienstruktur, daher nimmt die optische Dichte des Quecksilberdampfes zu hohen Konzentrationen in den Absorptionsmaxima sehr viel schneller zu als an den Flanken der Absorptionslinien. Dieser Effekt resultiert in einer Abweichung des Absorptionsverhaltens vom Lambert-Beer Gesetz bei hohen Konzentrationen. Das Signal des Photodetektors wird nach der Verstärkung werksseitig mit einer manuell einstellbaren Regelelektronik verändert, um diese Nichtlinearität auszugleichen. Die Einstellung dieser Korrektorelektronik erfolgt allerdings nicht reproduzierbar mit einem analogen Drehwiderstand an der Frontplatte des Gasanalysators. Zur Minimierung der Unsicherheiten wurde die Empfindlichkeit des Gasanalysators über den gesamten Messbereich mit einer Mehrpunktkalibration bestimmt und der Drehwiderstand danach nicht mehr bewegt. Die Mehrpunktkalibration wurde, wie bereits angesprochen, für die Gase Kohlenmonoxid und Wasserstoff vor der Messkampagne im Januar 1999 durchgeführt und nach deren Abschluss im August 1999 wiederholt. Dazu wurden mit den oben erwähnten Kalibrationsgasen Mischungsverhältnisse von 50 ppb bis 3 ppm durch dynamische Verdünnung mit synthetischer Luft hergestellt und mit dem Reduktionsgasanalysator gemessen. Die daraus resultierenden Kalibrationskurven für Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind in den oberen beiden Grafiken der Abbildung 3.10 dargestellt. Da hier nur die Nichtlinearität der Empfindlichkeitskurve bestimmt werden sollte, wurde die Mehrpunktkalibration jedes Kalibrationsgases mit Hilfe der Einpunktkalibrationen so skaliert, dass alle Mehrpunktkalibrationen zur Deckung kamen. Die Kalibrationskurve für Kohlenmonoxid flacht oberhalb von 1 ppm sichtbar ab, die für Wasserstoff hingegen nicht. Da der Detektor eine wesentlich geringere Empfindlichkeit für Wasserstoff besitzt als für Kohlenmonoxid (siehe Kapitel 3.1.1), werden bei gleichen Mischungsverhältnissen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus der Reaktion mit Wasserstoff etwa 90 % weniger freie Quecksilberatome gebildet als aus der Reaktion mit Kohlenmonoxid. Die Nichtlinearität des Detektors bei dem Nachweis von Wasserstoff gleicht daher der des Kohlenmonoxidnachweises, jedoch bei zehnfach höheren Mischungsverhältnissen von Wasserstoff. Das Abflachen der Kalibrationskurve für Wasserstoff tritt erst bei Mischungsverhältnissen von über 10 ppm auf, die während des Betriebs des chemischen Aktinometers nicht erreicht wurden. Die geringere Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff wird vor allem bei dem Vergleich der oberen beiden Grafiken der Abbildung 3.10 sichtbar. Bei einem Mischungs-

verhältnis von beispielsweise 1 ppm erzeugt Kohlenmonoxid einen Peak mit einer Fläche von etwa 6 Vs, während 1 ppm Wasserstoff nur eine Peakfläche von etwa 0.7 Vs erzeugt.

Die Qualität der Kalibrationsfunktionen spiegelt sich in deren Residuen, den Differenzen zwischen den Messwerten und der Kalibrationsfunktion, wider. Das absolute Residuum der Kalibrationskurve für Wasserstoff ist über den gesamten Bereich von 50 ppb bis 3 ppm auf das Intervall von ± 0.06 Vs begrenzt (Abbildung 3.10, untere rechte Grafik). Es sind keine unsymmetrischen Abweichungen von der Nulllinie zu erkennen. Bei Mischungsverhältnissen unter 0.1 ppm beträgt das 1 σ -Intervall ± 0.0013 Vs, was eine absolute Unsicherheit von ± 2.4 ppb in diesem Bereich bedeutet. Zu größeren Mischungsverhältnissen hin wächst die absolute Unsicherheit an und stagniert bei Werten über 1.5 ppm bei ± 0.013 Vs, wo die absolute Unsicherheit ± 19.5 ppb beträgt. Das absolute Residuum der Kalibrationskurve für Kohlenmonoxid zeigt entsprechend der größeren Peakflächen eine größere Variationsbreite von insgesamt ± 0.4 Vs (Abbildung 3.10, untere linke Grafik). Auch hier sind keine einseitigen Abweichungen von der Nulllinie zu erkennen. Bei Mischungsverhältnissen unter 0.1 ppm beträgt 1 σ -Intervall ± 0.009 Vs, was eine absolute Unsicherheit von ± 1.8 ppb in diesem Bereich bedeutet. Zu größeren Mischungsverhältnissen hin wächst die absolute Unsicherheit an, und stagniert bei Werten über 1.5 ppm bei ± 0.07 Vs, wo die absolute Unsicherheit ± 13.8 ppb beträgt.

Die Variationsbreite der relativen Residuen nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Mischungsverhältnis ab (siehe Abbildung 3.10, Mitte). Im Falle der Kalibrationsfunktion für Wasserstoff liegt die Schwankungsbreite bei 50 ppb bei etwa ± 18 %. Sie verringert sich auf etwa ± 5 % bei Mischungsverhältnissen von 1.5 ppm und darüber (Abbildung 3.10, rechte mittlere Grafik). Das 1 σ -Intervall der Kalibrationsfunktion für Wasserstoff unterhalb von 0.4 ppm beträgt ± 3.0 %, das oberhalb von 1.5 ppm beträgt ± 0.8 %. Die Variationsbreite der Kalibrationsfunktion für Kohlenmonoxid beginnt bei 50 ppb bei insgesamt etwa ± 12 % um sich bis 1.5 ppm bei ± 5 % einzupendeln (Abbildung 3.10, linke mittlere Grafik). Dessen 1 σ -Intervall beträgt unterhalb von 0.4 ppm ± 3.4 %, das oberhalb 1.5 ppm beträgt ± 0.5 %.

Drift des Reduktionsgasanalysatorsignals

Wie bereits in den obigen Abschnitten erwähnt, wurde die Drift der Detektionsempfindlichkeit mit Einpunktkalibrationen verfolgt. Dazu wurde in fünfstündigem Abstand für jeweils zehn Minuten ein Kalibrationsgas für Kohlenmonoxid und eins für Wasserstoff in die Probenschleife des Gasanalysators geleitet. Für die Einpunktkalibrationen wurden ausschließlich die Kalibrationsgase CO 1380 und H₂ 731 verwendet.

Zur Beurteilung des Driftverhaltens wurde das Kalibrationsgas für Kohlenmonoxid über einen Zeitraum von siebzehn Tagen mit einer zeitlichen Auflösung von fünf Minuten mit dem Gasanalysator gemessen. In Abbildung 3.11 ist die relative Variation ξ der Peakfläche gegen die Zeit aufgetragen. Die Peakflächengröße zeigt eine tageszeitliche Variation von etwa ± 3 %, wobei im Einzelfall auch Unterschiede von bis zu 8 % während eines Tages beobachtet wurden. Daneben lässt sich eine Langzeitdrift erkennen, die auf das Tagesmittel der Peakfläche Einfluss nimmt. Diese Langzeitvariation beträgt etwa 5 % über den dargestellten Zeitraum. Die statistische Streuung der einzelnen Messungen beträgt ± 0.4 % (1 σ). Zur Ermittlung der statistischen Streuung der Messwerte für Wasserstoff wurde das Kalibrationsgas H₂ 731 über einen Tag lang gemessen. Es ergab sich ein Wert von ± 1.0 % (1 σ).

Obwohl die tageszeitliche Variation mit der Labortemperatur zu korrespondieren schien, konnte keine eindeutige Beziehung zwischen den beiden Größen gefunden werden. Während des Aktinometerbetriebs wurden, wie oben erwähnt, alle fünf Stunden Einpunktkalibrationen vorgenommen.

Daher wurde aus dem in Abbildung 3.11 abgebildeten Datensatz ein reduzierter Datensatz gebildet, in dem Peakflächen in fünfständigem Abstand aufgelistet waren. Aus dem reduzierten Datensatz wurde dann mit Hilfe der Labortemperatur ein neuer Datensatz mit einer zeitlichen Auflösung von fünf Minuten generiert. Ein zweiter Datensatz wurde durch lineare Interpolation des reduzierten Datensatzes ebenfalls auf eine zeitliche Auflösung von fünf Minuten gebracht. Der Vergleich mit dem Originaldatensatz aus Abbildung 3.11 ergab für jeden der neuen Datensätze eine mittlere Abweichungen der linear interpolierten Peakflächen von etwa $\pm 1\%$. An einzelnen Tagen wie z.B. dem 01.09.1999 ergab sich jedoch aus dem temperaturkorrelierten Datensatz eine größere Abweichung als aus dem linear interpolierten Datensatz. Aus diesem Grund wurde die Drift der Detektorempfindlichkeit des Gasanalysators mit linear interpolierten Einpunktkalibrationen korrigiert.

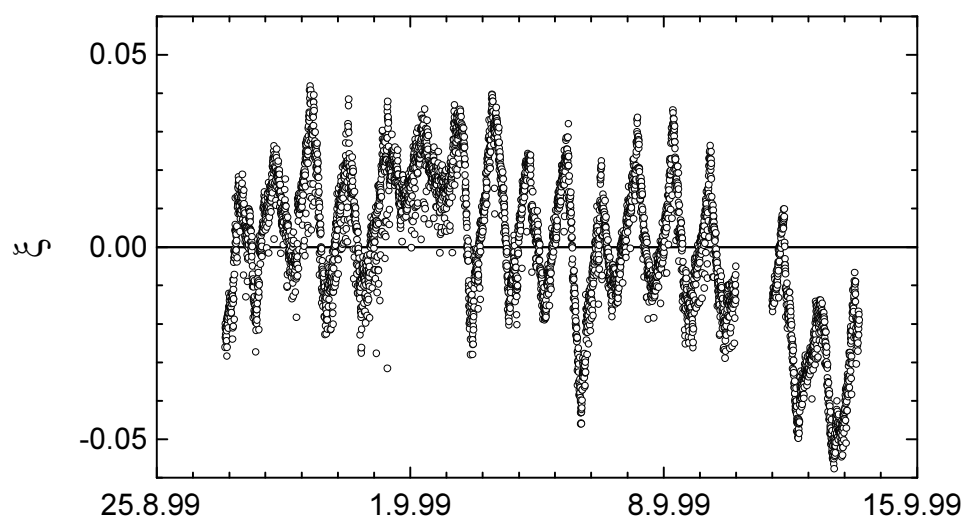


Abb. 3.11: Relative Variation ξ der Peakfläche für Kohlenmonoxid als Maß für die Drift der Detektorempfindlichkeit im Verlauf von siebzehn Tagen.

Nachweisgrenze des Reduktionsgasanalysators

Wie bereits erwähnt, wurden Nachweisgrenzen von 7.0 ppb Wasserstoff und 2.3 ppb Kohlenmonoxid bei einer Zeitauflösung von fünf Minuten erreicht. Der Gerätehersteller gibt Nachweisgrenzen von 10 ppb Wasserstoff und 1 ppb Kohlenmonoxid bei einer zeitlichen Auflösung von zehn Minuten an. Es wurde eine Optimierung der Gasströme und Temperaturen im Gasanalysator zugunsten einer maximalen Senkung der Nachweisgrenze für Wasserstoff durchgeführt, welches bei der Photolyse von Formaldehyd in geringerer Menge gebildet wird als Kohlenmonoxid. Die für den Betrieb des chemischen Aktinometers optimalen Einstellungen des Gasanalysators sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Optimalbedingungen für den Betrieb des Gasanalysators.

Einstellbare Größe	Optimum
Trägergasstrom 1	10 cm ³ min ⁻¹
Trägergasstrom 2	10 cm ³ min ⁻¹
Temperatur Detektorblock	265 °C
Temperatur Säulen	110 °C
Injektionszeit	36 s

Die *Trägergasströme*, die durch die beiden Chromatographiesäulen des Gasanalysators geführt werden (siehe Abbildung 3.6), sollten $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ betragen und nicht wesentlich voneinander abweichen. In der Tabelle 3.7 sind sie mit Trägergasstrom 1 und 2 gekennzeichnet. Trägergasstrom 1 gelangt durch Eingang 10 in das Zehnwegeventil, Trägergasstrom 2 durch Eingang 7. Bei ungleichen Gasströmen ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit im Detektor bei Betätigung des Zehnwegeventils. Eine solche Änderung bewirkt einen Ausschlag im Detektorsignal, da dieses von der Konzentration der Quecksilberatome in der Küvette abhängt. Auch ohne Reaktanden geht eine geringe Menge an Quecksilberatomen in die Gasphase über, so dass das Detektorsignal immer über 0 V liegt. Verringert sich beispielsweise der Trägergasstrom beim Schalten des Zehnwegeventils, so erhöht sich dadurch die Konzentration an Quecksilberatomen in der Küvette und erniedrigt damit das Detektorsignal. Unter diesen Bedingungen kann sich keine glatte Basislinie einstellen, was die Auswertung der Chromatogramme erschwert und damit die Nachweisgrenze des Gasanalysators erhöht. Erhöht man beide Trägergasströme, so werden die Proben schneller durch die Säulen gedrückt, wodurch die Retentionszeit der Peaks verkürzt wird. Dies verringert jedoch die Nachweisempfindlichkeit, da die Kontaktzeit zwischen dem Probegas und dem Quecksilberoxidbett kürzer wird und damit die Ausbeuten der Nachweisreaktionen R 3.1 und R 3.2 sinken. Gerade für den Nachweis von Wasserstoff wirkt sich eine Erhöhung des Trägergasstroms negativ aus, da selbst bei geringem Trägergasstrom nur 10 % der Wasserstoffmoleküle mit dem Quecksilberoxid reagieren. Eine Verringerung des Trägergasstromes unter jeweils $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ konnte andererseits ebenfalls nicht akzeptiert werden, da dies die Retentionszeit des Kohlenmonoxidpeaks zu sehr in die Höhe getrieben hätte. Die Erfassung der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einer zeitlichen Auflösung von fünf Minuten wäre dann nicht mehr möglich gewesen.

Die *Temperatur des Detektorblocks* wirkt sich auf drei verschiedene Arten auf die Nachweisempfindlichkeit aus. Eine Erhöhung der Temperatur erhöht auf der einen Seite die Ausbeuten der Nachweisreaktion, aber erniedrigt gleichzeitig die Gasdichte in der Absorptionsküvette, die in thermischem Kontakt mit dem Quecksilberoxidbett steht. Ohne eine Temperierung der Küvette würde sich das Quecksilber in der Küvette niederschlagen und diese damit unbrauchbar machen. Daneben erhöht sich mit steigender Temperatur die Zersetzungsrate des Quecksilberoxids, was nicht nur die Lebensdauer des Quecksilberoxidbetts herabsetzt, sondern durch den erhöhten Ausstoß von Quecksilber auch die Nachweisgrenze herabsetzt. Die Detektorempfindlichkeit erreicht bei einer Temperatur von $265 \text{ }^\circ\text{C}$ ihr Maximum.

Die *Temperatur der Chromatographiesäulen* beeinflusst deren Trennleistung und wirkt sich auf die Größe der Peakflächen aus. Je höher die Temperatur ist, desto kürzer wird die Retentionszeit des Kohlenmonoxidpeaks. Die Retentionszeit des Wasserstoffsignals ändert sich jedoch nur geringfügig, wodurch die Peaks mit steigender Temperatur näher zusammenrücken. Je näher die Peaks zusammenrücken, desto ungenauer lassen sich die Flächen der beiden Peaks bestimmen. Bei tiefer Temperatur wird Kohlenmonoxid zu lange an der Säule zurückgehalten, so dass die Aufnahme eines Chromatogramms länger als fünf Minuten in Anspruch nehmen würde. Mit steigender Temperatur wird die Fläche des Kohlenmonoxidpeaks größer, nicht jedoch die des Wasserstoffpeaks. Als bester Kompromiss hat sich hier eine Säulentemperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ erwiesen.

Zur *Bestimmung der Nachweisgrenzen* wurden die Messungen verwendet, die für die Mehrpunktkalibrationen durchgeführt worden sind. Zu diesem Zweck wurden die Chromatogramme herausgesucht, die bei Mischungsverhältnissen zwischen 50 ppb und 100 ppb aufgenommen worden waren. Jedes eingestellte Mischungsverhältnis wurde dreißig Minuten lang gemessen, daraus resultierten sechs Messungen pro Mischungsverhältnis. Für Kohlenmonoxid wurden fünf Messreihen zwischen 50 ppb und 100 ppb für die Mehrpunktkalibration aufgenommen. Die Streuung der Peakflächen wurde für jede dieser Messreihen bestimmt und deren Mittelwert bestimmt. Er betrug

0.00357 Vs, was einem Mischungsverhältnis von 0.77 ppb entspricht. Bei einem angestrebten Signal zu Rauschverhältnis von drei betrug die Nachweisgrenze für Kohlenmonoxid damit 2.3 ppb. Für Wasserstoff wurden sechs Messreihen zwischen 50 ppb und 100 ppb aufgenommen. Die Streuung der Peakflächen für jede Messreihe wurde gemittelt, Sie betrug 0.00157 Vs, was einem Mischungsverhältnis von 2.34 ppb entspricht. Bei einem angestrebten Signal zu Rauschverhältnis von drei betrug die Nachweisgrenze für Wasserstoff damit 7.0 ppb.

Berücksichtigung der Wasserdampfsättigung

Bei der Berechnung der tatsächlich im Reaktor des Aktinometers entstandenen Stoffmengen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde neben den oben diskutierten Mehrpunkt- und Einpunktkalibrationen des Gasanalysators außerdem berücksichtigt, dass das trockene Reaktorgas im Gaswäscher bei 5 °C mit Wasserdampf gesättigt wurde. Der bei dieser Temperatur vorherrschende Wasserdampfpartialdruck von 8.7 hPa sorgt für eine Verdünnung des Gasgemisches von 0.86 %. Die Mischungsverhältnisse für Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind daher bei der Auswertung um diesen Prozentsatz angehoben worden.

Unsicherheiten des Nachweises von Wasserstoff und Kohlenmonoxid

Tabelle 3.8: Unsicherheiten der Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Unsicherheit	systematisch		statistisch	
	H ₂	CO	H ₂	CO
Driftkorrektur	±3.5 %	±2.2 %	±1.0 %	±0.4 %
Mehrpunktkalibrationen, relativ 0 – 0.4 ppm	±3.0 %	±3.4 %	0	0
Mehrpunktkalibrationen, relativ 1.5 – 3 ppm	±0.8 %	±0.5 %	0	0
Mehrpunktkalibrationen, absolut 0 – 0.1 ppm	±2.4 ppb	±1.8 ppb	0	0
Mehrpunktkalibrationen, absolut 1.5 – 3 ppm	±19.5 ppb	±13.8 ppb	0	0
Reproduzierbarkeit	0	0	±1.0 %	±0.4 %
Nachweisgrenze	0	0	7.0 ppb	2.3 ppb
relativer Gesamtfehler ^a 0 – 0.4 ppm	±4.6 %	±4.0 %	±1.4 %	±0.6 %
relativer Gesamtfehler ^a 1.5 – 3 ppm	±3.6 %	±2.3 %	±1.4 %	±0.6 %
absoluter Fehler ^b 0 – 0.1 ppm	±2.4 ppb	±2 ppb	±7.0 ppb	±2.3 ppb
absoluter Fehler ^b 1.5 – 3 ppm	±19.5 ppb	±14 ppb	±7.0 ppb	±2.3 ppb

^a Fehlerfortpflanzung nach Gauss, 1 σ

^b 1 σ

Die Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenmonoxid unterlag sowohl systematischen als auch statistischen Unsicherheiten, wie Tabelle 3.8 zeigt. Der Einfluss der Mehrpunktkalibrationen ist systematischer Natur, da alle Messungen zu jeweils einer Kalibrationsfunktion für Kohlenmonoxid und einer für Wasserstoff zusammengeführt wurden. Die Unsicherheiten der Mehrpunktkalibrationen können jedoch nicht mit einem einzigen Wert angegeben werden, da sie von den Werten der Mischungsverhältnisse abhängig sind. Eine weitere systematische Fehlerquelle stellen die Kalibrationsgase da, die für die Driftkorrektur verwendet wurden. Die Ungenauigkeit, mit der die Mischungsverhältnisse ihrer Spurengase bestimmt worden sind, überträgt sich bei der Korrektur der Detektordrift systematisch auf die gemessenen Werte für Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Driftkorrektur erzeugt neben dem systematischen Fehler auch einen statistischen Fehler in den Messwerten, da jede Einpunktkalibration nur auf jeweils einem Messwert mit statistischer Streuung beruht. Über die Vielzahl der Einpunktkalibrationen macht sich dies durch eine statistische Streuung der Messwerte bemerkbar. Dieselbe statistische Streuung trifft auch auf die einzelnen Messwerte zu, so dass diese als Reproduzierbarkeit gekennzeichnete Unsicherheit die Gesamtunsicherheit der Messungen weiter vergrößert. Zuletzt gibt es noch eine absolute Nachweisgrenze, unterhalb derer das gemessene Signal in statistischem Rauschen untergeht. Alles zusammen ergibt die relativen und absoluten statistischen und systematischen Unsicherheiten, die in den letzten vier Zeilen der Tabelle 3.8 aufgelistet sind.

3.1.2.3 Bestimmung der Bestrahlungsdauer

Die Bestrahlungsdauer ist die Zeit, die die formaldehydhaltige synthetische Luft im Mittel im Strömungsrohrreaktor verbringt und solarer Strahlung ausgesetzt ist. Der Kehrwert der Bestrahlungsdauer geht linear in die Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd ein (siehe Kapitel 3.1.3) und muss daher möglichst genau bekannt sein. Die Aufenthaltsdauer im Strömungsrohrreaktor entspricht dem Quotienten aus dem Volumen des Strömungsrohrreaktors und dem Volumenstrom der Luft. Der mittlere Zeitpunkt der Bestrahlung ergibt sich aus dem Zeitpunkt der Gasinjektion in den Analysator abzüglich der halben Bestrahlungsdauer und der Aufenthaltsdauer des Gases in der Leitung, die den Reaktor mit dem Analysator verbindet.

Bei der *Bestimmung des Reaktorvolumens* wurde mit Strömungsexperimenten ausgeschlossen, dass austauscharmen Zonen im Strömungsrohr existieren. Austauscharme Zonen sind Gebiete, in denen die Luft in statischen, durch die Luftströmung gebildeten, Wirbeln gefangen gehalten wird. Hätte der Reaktor beispielsweise den Gaseinlass nicht am Anfang des Rohres, sondern seitlich und 5 cm vom Anfang des Rohres entfernt, würde die Luft auf den ersten 5 cm wesentlich langsamer ausgetauscht als im anderen Teil des Reaktors. Das Austauschvolumen wäre in diesem Fall kleiner als das Volumen des Reaktors. Die im Anhang G ausführlich beschriebenen Strömungsexperimente belegen, dass das Austauschvolumen des Reaktors dem wahren Volumen des Rohres entspricht. Das wahre Volumen des Reaktors wurde geometrisch und gravimetrisch bestimmt. Zunächst wurde das Gewicht des Reaktors einschließlich der Anschlüsse bestimmt. Dann wurde der Reaktor mit Wasser gefüllt und erneut gewogen. Aus den 100.14 g Wasser, die in den Reaktor gefüllt wurden, ergab sich mit der Dichte des Wassers von 0.9975 g cm^{-3} bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Reaktorvolumen von 100.39 cm^3 . Aus den zylindrischen Abmessungen des Quarzrohres und der Anschlüsse ergab sich ein rechnerisches Volumen von 101.7 cm^3 . Der Innendurchmesser des Rohres konnte auf 0.1 mm genau bestimmt werden, die Länge auf 1.0 mm. Daraus resultiert eine Unsicherheit der geometrischen Methode von etwa $\pm 5 \%$. Die Gravimetrie lieferte den genaueren Wert, da die Wägung mit einer Genauigkeit von $\pm 0.01 \text{ g}$ durchgeführt wurde und die Temperatur des Wassers vor und nach der Wägung auf $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ genau bestimmt wurde.

Die *Bestimmung des Leitungsvolumens* zwischen Reaktor und Gasanalysator wurde während der oben erwähnten Strömungsexperimente durchgeführt. Es ergab sich ein Leitungsvolumen von 91.2 cm^3 .

Der *Gasfluss durch den Reaktor* wurde über den gesamten Zeitraum der Aktinometermessungen konstant auf $23.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ unter Normalbedingungen geregelt. Mit den Druck- und Temperaturschwankungen im Reaktor bewegte sich die Strömungsgeschwindigkeit zwischen $22 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und $28 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Die mittlere Bestrahlungsdauer betrug mit dem Volumen des Reaktors von rund 100 cm^3 zwischen 210 s und 280 s. Der Flussregler wurde vor, während und nach dem Ende der Aktinometermessungen mit einem Blasenähler mit einer Unsicherheit von $\pm 1 \%$ kalibriert. Die Unsicherheit des Blasenählers wirkt sich systematisch auf die Massenflussbestimmung aus, da nur ein Blasenähler für die Kalibration der Flussregler benutzt wurde. Die Reproduzierbarkeit des Flussreglers betrug $\pm 1 \%$ über den gesamten Zeitraum der Messungen.

Aus Gründen der Gasdiffusion im Reaktor und in der Zuleitung ist das *Bestrahlungsintervall* von der Analyseseite her betrachtet durch unscharfe Intervallgrenzen gekennzeichnet. Die Unschärfe der Intervallgrenzen ergab sich während der Durchführung der bereits genannten Strömungsexperimente zu $\pm 30 \text{ s}$.

Alle in diesem Abschnitt diskutierten *Fehlerbeiträge zur Bestrahlungsdauerbestimmung*, die auf die Bestimmung der Bestrahlungsdauer einwirken, sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Die Unsicherheit, mit der das Volumen des Rohrreaktors bestimmt wurde, geht systematisch in die Bestimmung der Bestrahlungsdauer ein, da sie nur einmal zu Beginn der Aktinometermessungen durchgeführt wurde. Systematischer Natur sind auch die Unsicherheiten der Druck- und Temperaturmessungen, da die Sensoren während der Messungen nicht ausgetauscht wurden. Die Reproduzierbarkeit der Flussmessungen geht als statistische Unsicherheit in die Massenflussbestimmung mit ein, die Unsicherheit des Blasenählers geht systematisch ein, da nur ein Blasenähler für die Kalibration verwendet wurde. Aus all diesen Unsicherheiten ergeben sich ein relativer systematischer und relativer statistischer Gesamtfehler für die Bestimmung der Bestrahlungsdauer, die in der vorletzten Zeile der Tabelle 3.9 angegeben sind. Neben diesen Unsicherheiten sind auch die Zeitpunkte der Intervallgrenzen der Bestrahlungsdauer nicht scharf definiert. Sie unterliegen einer diffusionsbedingten Unschärfe von $\pm 30 \text{ s}$.

Tabelle 3.9: Unsicherheiten in der Bestimmung der Bestrahlungsdauer.

Unsicherheit	systematisch	statistisch
Volumen	$\pm 1.1 \%$	0
Druck	$\pm 0.1 \%$	0
Temperatur	$\pm 0.3 \%$	0
Massenfluss	$\pm 1.0 \%$	$\pm 1.0 \%$
relativer Gesamtfehler ^a	$\pm 1.5 \%$	$\pm 1.0 \%$
Intervallgrenzen	$\pm 30 \text{ s}$	

^a Fehlerfortpflanzung nach Gauss, 1σ

3.1.3 Photolysefrequenzbestimmung

Bei der Photolyse von Formaldehyd entstehen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wie in Kapitel 2.1 beschrieben. Beobachtet man die Änderung der Mischungsverhältnisse der Photolyseprodukte $\Delta[\text{H}_2]$ und $\Delta[\text{CO}]$ während der Bestrahlung, so erhält man nach den Gleichungen 3.2 – 3.4 die über den Zeitraum Δt gemittelten Photolysefrequenzen J bei Kenntnis des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd $[\text{HCHO}]$.

$$J_m = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \approx \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \quad (3.2)$$

$$J_t = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{d[\text{CO}]}{dt} \approx \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} \quad (3.3)$$

$$J_r = J_t - J_m \approx \left(\frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{1}{\Delta t} \right) \cdot (\Delta[\text{CO}] - \Delta[\text{H}_2]) \quad (3.4)$$

Das Mischungsverhältnis von Formaldehyd wurde bei der Auswertung als konstant angesehen, da die maximal möglichen Photolyseraten in Bodennähe nach früheren Abschätzungen (Röth, 1986) in mittleren Breiten etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (radikalischer Kanal) und $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (molekularer Kanal) betragen. Bei einer Bestrahlungsdauer von fünf Minuten werden damit maximal zwei Prozent des Formaldehyds photolysiert. Der dadurch verursachte Fehler in den Photolysefrequenzen wird in Kapitel 3.1.4 näher untersucht. Die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals J_r wird die Photolysefrequenz mit der größten Unsicherheit sein, da zu ihrer Bestimmung alle vier Messgrößen ($[\text{HCHO}]$, $\Delta[\text{CO}]$, $\Delta[\text{H}_2]$, Δt) eingehen. Die Gesamtphotolysefrequenz J_t und die Photolysefrequenz des molekularen Kanals J_m werden jeweils nur aus drei der vier Messgrößen bestimmt.

Dem Zeitplan in Tabelle 3.3 entnimmt man, dass während des Betriebs des Aktinometers alle fünf Minuten ein Chromatogramm mit dem Gasanalysator aufgenommen wurde. Aus den Chromatogrammen ergaben sich die Mischungsverhältnisse der Photolyseprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid in dem formaldehydhaltigen Gas, welches zuvor im Reaktor bestrahlt worden war (siehe Kapitel 3.1.2.2). Das Zeitintervall, in dem das zur Analyse gelangte Gas bestrahlt worden war, ergab sich aus dem Volumen der Gasleitung vom Strömungsrohrreaktor zum Reduktionsgasanalysator (91.2 cm^3), der Strömungsgeschwindigkeit ($22 - 28 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), der Bestrahlungsdauer ($210 - 280 \text{ s}$) und der Startzeit des jeweiligen Chromatogramms. Die Mitte des Bestrahlungsintervalls lag damit etwa 340 s vor dem Beginn der Aufnahme des zugehörigen Chromatogramms. Die Bestrahlungsdauer ergab sich aus dem Volumen des Reaktors und der Strömungsgeschwindigkeit des Gasflusses durch den Reaktor, die ebenfalls im Rhythmus von fünf Minuten aufgezeichnet wurde (siehe Kapitel 3.1.2.3). Das Mischungsverhältnis von Formaldehyd wurde aus den Titrationen des Waschwassers der Gaswäscher und der gewaschenen Gasmenge berechnet (siehe Kapitel 3.1.2.1). Die Messung des Mischungsverhältnis von Formaldehyd lieferte alle ein bis drei Tage einen Messwert, (siehe Kapitel 3.1.2.1), daher wurde für jeden Zeitpunkt einer Messung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff das Mischungsverhältnis von Formaldehyd durch lineare Interpolation bestimmt. Aus den Messwerten des chemischen Aktinometers wurden daher die Photolysefrequenzen als Mittelwerte über $210 - 280 \text{ s}$ in fünfminütigem Abstand gewonnen.

Blindwerte

Das chemische Aktinometer wurde sowohl tagsüber als auch in der Nacht betrieben, obwohl die sehr geringe Photolyse von Formaldehyd in der Nacht (durch zivilisationsbedingte Lichtverschmutzung und Mondlicht) nicht mit dem in dieser Arbeit vorgestellten chemischen Aktinometer

nachgewiesen werden kann. Dennoch wurden Kohlenmonoxid und Wasserstoff auch in der Nacht nachgewiesen (etwa 20 ppb Kohlenmonoxid und 13 ppb Wasserstoff). Ursache dafür waren die Ventile, mit denen die Steuerung der Kalibrationsgase bewerkstelligt wurde (siehe Abbildung 3.2 und 3.8). Die Ventile waren so angeordnet, dass die Leitungen der Kalibrationsgase von den Ventilen abgesperrt wurden, wenn die Gase nicht benötigt wurden. Dadurch konnte der Verbrauch an Kalibrationsgasen um fast 97 % gesenkt werden, so dass keine neuen Kalibrationsgasgemische während des Aktinometerbetriebs eingesetzt werden mussten. Durch das Absperrern der Leitungen baute sich allerdings ein Überdruck von etwa 100 kPa an den Ventilen auf, der zu einer Leckrate von ca. $0.28 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ führte. Alle sechs verwendeten Ventile dieser Bauart zeigten Leckraten dieser Größenordnung. Die Dichtigkeit der Ventile konnte durch Austausch oder Reinigung der Dichtflächen nicht verbessert werden. Da alle Leckraten von gleicher Größenordnung waren, könnte entweder das Dichtmaterial Kalrez[®] verantwortlich sein, oder das Wandmaterial PTFE[®]. Letzteres ist bekannt für seine Mikroporosität (Herber und Reucker, 2001). Da die Leckraten über den gesamten Messzeitraum konstant blieben, wurden die nächtlich beobachteten Mischungsverhältnisse für Kohlenmonoxid und Wasserstoff von den Tagesmesswerten als Blindwerte abgezogen.

3.1.4 Fehler der chemischen Aktinometrie

Nachdem im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, wie die Photolysefrequenzen aus den Messdaten des chemischen Aktinometers berechnet wurden, werden nun die Fehlerquellen in der Bestimmung der Photolysefrequenzen diskutiert. Neben den Unsicherheiten der Messgrößen gehen hier prinzipielle Unsicherheiten in die Photolysefrequenzbestimmung mit ein. Zum einen wurde das Aktinometer mit einem sehr viel höheren Mischungsverhältnis an Formaldehyd betrieben, als es in der Natur vorkommt. Die Reaktionen der Photolyseprodukte wurden daher mit Hilfe eines Chemiemodells auf mögliche Einflüsse auf die Photolysefrequenzbestimmung hin untersucht. Zum anderen wurde der Einfluss des als optisch nicht ideal einzustufenden Rohrreaktors auf das Strahlungsfeld untersucht.

Annahme eines konstanten Mischungsverhältnisses von Formaldehyd

Das Mischungsverhältnis von Formaldehyd wurde, wie im vorherigen Kapitel erwähnt, bei der Berechnung der Photolysefrequenzen als konstant angesehen. Die höchsten während dieser Arbeit gemessenen Photolyseraten betragen etwa $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (molekularer Kanal) und etwa $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (radikalischer Kanal). Bei einer Bestrahlungsdauer von maximal 280 s ergibt sich daraus eine maximale Abnahme des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd um 2.3 %. Über den gesamten Bestrahlungszeitraum integriert, erhält man auf Grund der Abnahme des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd während der Bestrahlung nur 98.85 % der unter der Annahme konstanter Formaldehydmenge produzierten Photolyseprodukte. Die Photolysefrequenzen werden daher bei maximaler Sonneneinstrahlung um etwa 1.1 % unterschätzt. Der Fehler wirkt sich auf das Mischungsverhältnis des Photolyseproduktes aus, das Verhältnis von molekularem zu radikalischem Kanal wird nicht beeinflusst. Je geringer die aktinische Strahlungsflussdichte ist, desto geringer wirkt sich dieser Fehler auf die Photolysefrequenzen aus.

Nebenreaktionen im Reaktor

Die Photolysefrequenzbestimmung nach Gleichungen 3.2 – 3.4 setzt voraus, dass die Ausbeuten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff korrekt durch die primären Photolyseschnitte (R 2.1, R 2.2) zuzüglich der vollständigen Umsetzung der Formylradikale zu Kohlenmonoxid (R 2.4) beschrieben werden. Die hohe Reaktivität der Hydroperoxiradikale HO_2 , die in gleichem Maße wie Kohlenmonoxid und Wasserstoff nach den Reaktionen R 2.3 und R 2.4 gebildet werden, erfordern jedoch eine Abschätzung des Einflusses der Folgereaktionen dieses Radikals. Eine Änderung der

Mischungsverhältnisse von Formaldehyd, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff durch diese Folgereaktionen hätte eine fehlerhafte Bestimmung der Photolysefrequenzen zur Folge.

Der *Einfluss von Folgereaktionen in der Gasphase*, die während der Bestrahlung des Strömungsrohrreaktors in der Gasphase ablaufen, wurden mit Modellberechnungen abgeschätzt, die alle bekannten Gasphasenreaktionen der beteiligten Spezies durchgeführt. Dazu wurde die Formaldehydchemie in einem Boxmodell simuliert, da sich die Chemie eines Luftpakets in einem Strömungsrohrreaktor in erster Näherung wie die Chemie eines gleichartigen Luftpakets in einem Kasten verhält. Als Berechnungsgrundlage dienten die von DeMore et al., 1997, und Atkinson et al., 1999, zur Modellierung der atmosphärischen Chemie empfohlenen Reaktionen und Geschwindigkeitskonstanten. Alle benötigten Photolysefrequenzen wurden nach Röth, 1986, aus Literaturwerten der Quantenausbeuten und Absorptionsspektren mit einer modellierten aktinischen Strahlungsflussdichte bei Sonnenhöchststand in mittleren Breiten zu Sommeranfang abgeschätzt. Im Anhang C sind alle im Modell verwendeten Reaktionen und Photolysefrequenzen angegeben. Neben dem Einfluss des gegenüber der Atmosphäre erhöhten Mischungsverhältnisses von Formaldehyd auf die Photochemie wurde mit dem Modell weiterhin abgeschätzt, in welchem Maße Stickoxide auf die Produktverteilung der Photolyse Einfluss nehmen können, die als Verunreinigung in synthetischer Luft vorkommen können. Die dem Modell zugrunde liegenden Randbedingungen und Annahmen können Tabelle 3.10 entnommen werden.

Tabelle 3.10: Randbedingungen des Boxmodells der Folgechemie im Reaktor. ^a

Reaktorgas	Synthetische Luft mit 200 ppm Formaldehyd
Bestrahlungsdauer	300 Sekunden
anschließende Dunkelreaktion	100 Sekunden
Temperatur	298 K
Druck	1013 hPa
Einfluss von Stickoxiden	NO ₂ (0 ppb bis 1 ppb)

^a Wandreaktionen, Inhomogenitäten und Austauschprozesse fanden keine Berücksichtigung (vgl. Anhänge G und H).

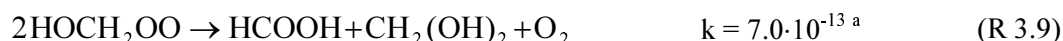
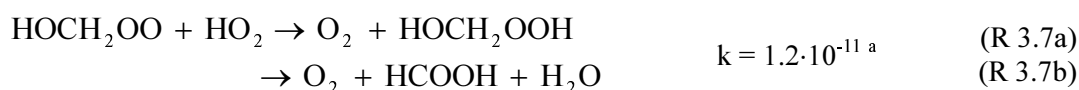
In Tabelle 3.11 wird das Ergebnis der Modellläufe vorgestellt, die den Einfluss der Folgechemie im Reaktor auf die Mischungsverhältnisse von Formaldehyd, Wasserstoff und Kohlenmonoxid deutlich macht. Die Photolyse von Formaldehyd erniedrigt dessen Mischungsverhältnis unter den hier angenommenen Bedingungen um 2.2 % von 200 ppm auf 195.6 ppm. Die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff liegen daher 1.1 % niedriger als es bei konstant bleibendem Mischungsverhältnis von Formaldehyd der Fall wäre. Nach der Modellvorhersage gehen durch die Folgereaktionen des Hydroperoxiradikals weitere 2.8 % des eingesetzten Formaldehyds verloren, was die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff um weitere 1.4 % erniedrigt. Die Formaldehydverluste führen insgesamt zu einer systematischen Unterschätzung der nach den Gleichungen 3.2 bis 3.4 berechneten Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r um 2.5 %, wobei die Ungenauigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten eine Schwankungsbreite von 1.2 % bis 3.8 % zulassen. Bei der Korrektur dieser Unterschätzung bleibt daher eine systematische Unsicherheit von $\pm 1.3\%$.

Tabelle 3.11: Einfluss der Folgechemie im Reaktor auf die Mischungsverhältnisse von Formaldehyd, Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter den in Tabelle 3.10 angegebenen Randbedingungen.

Substanz	Mischungsverhältnis / ppm ohne Folgechemie	Mischungsverhältnis / ppm mit Folgechemie	Unterschied / % ^a
HCHO	195.6	190.1	-2.8
CO	4.387	4.325	-1.4
H ₂	2.412	2.378	-1.4

^a Modellrechnungen mit 100 ppm Formaldehyd ergaben die gleichen prozentualen Unterschiede zwischen der Berechnung mit und ohne Folgechemie.

Mit abnehmender aktinischer Strahlungsflussdichte oder bei abnehmendem Mischungsverhältnis von Formaldehyd nimmt die systematische Unsicherheit ab, da der Einfluss der Folgereaktionen geringer wird. Sowohl die aktinische Strahlungsflussdichte als auch das Mischungsverhältnis von Formaldehyd lagen während des in Kapitel vier beschriebenen Messvergleichs im Mittel unterhalb der im Modell verwendeten Werte, so dass die Modellberechnungen die maximal mögliche Abweichung der Messdaten des chemischen Aktinometers darstellen. Der größte Teil des Formaldehydverlustes wird durch die Bildung von Hydroxymethylperoxiradikalen HOCH₂O₂ initiiert, die mit den Edukten Formaldehyd und Hydroperoxiradikal im Gleichgewicht stehen (R 3.5, R 3.6). Hydroxymethylperoxiradikale reagieren mit Hydroperoxiradikalen (R 3.7), mit sich selbst (R 3.8, R 3.9), und mit Luftsauerstoff unter Rückbildung eines Hydroperoxiradikals (R 3.10). Einen Überblick über die wichtigsten Folgereaktionen gibt Abbildung 3.12. Die Endprodukte der Formaldehyd verbrauchenden Folgereaktionen sind Ameisensäure HCOOH und Hydroxymethylperoxid HOCH₂OOH, die nach dem Ende der Bestrahlung in ähnlichen Mischungsverhältnissen vorliegen wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid.



^a Atkinson et al., 1999, in cm³s⁻¹

^b Atkinson et al., 1999, in s⁻¹

^c Veyret et al., 1984, in cm³s⁻¹

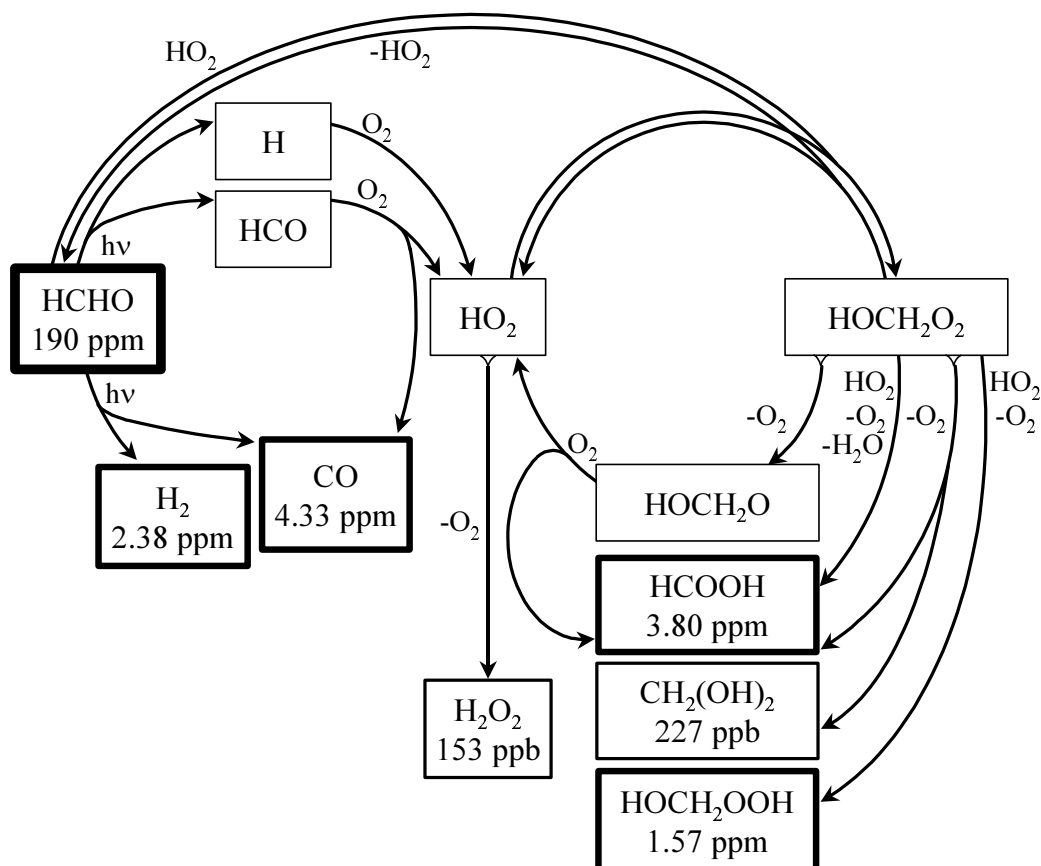


Abb. 3.12: Vereinfachtes Schema der Folgereaktionen der Photolyse von Formaldehyd im Reaktor des chemischen Aktinometers. Die Angaben der Mischungsverhältnisse unter den Molekülen beziehen sich auf die in Tabelle 3.10 angegebenen Randbedingungen nach Ende des Modelllaufs. Selbstreaktionen sind mit einem kleinen Dreieck am Anfang eines Reaktionspfeils gekennzeichnet (siehe z.B. Reaktionspfeil zu Wasserstoffperoxid H_2O_2)

Da Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 in kommerziell erhältlicher synthetischer Luft im ppt - Bereich vorhanden sein kann, wurde Stickstoffdioxid mit einem Mischungsverhältnis von 0 ppb bis 1 ppb in das Modell mit einbezogen. Stickstoffmonoxid bildet sich bei Bestrahlung aus Stickstoffdioxid, so dass auf eine Zugabe von Stickstoffmonoxid im Modell verzichtet wurde. Die Modellberechnungen zeigten keinen nennenswerten Einfluss von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid auf die Mischungsverhältnisse von Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Der Einfluss von Folgereaktionen auf der Reaktoroberfläche stellte sich mit Hilfe von gaskinetischen Überlegungen und praktischen Experimenten als vernachlässigbar heraus, die in Anhang H ausführlich dokumentiert sind. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Der Wandverlust des Formylradikals wurde anhand gaskinetischer Modelle auf maximal 0.16 % abgeschätzt. Dieser Verlust kann als obere Grenze des Radikalverlustes an der Reaktorwand angesehen werden, da das Formylradikal die Radikalspezies mit der höchsten Konzentration im oben beschriebenen Boxmodell ist.
- Die Adsorption und Desorption von Formaldehyd an einer Glasoberfläche wurde mit UV-Absorptionsmessungen in einer Küvette untersucht, die abwechselnd mit synthetischer Luft und mit Formaldehyd angereicherter synthetischer Luft (200 ppm) befüllt wurde. Im Rahmen der Nachweisgrenze von 3 ppm konnte keine Adsorption oder Desorption über einen Zeitraum von zwölf Stunden nachgewiesen werden.

- Bei dem wiederholten Austausch des Reaktors durch einen kürzeren Reaktor mit größerem Durchmesser während regulärer Messungen des chemischen Aktinometers wurden keine Hinweise auf Reaktionen gefunden, die eine Abhängigkeit vom Verhältnis Oberfläche zu Volumen des Reaktors zeigten.

Optische Nichtidealität des Strömungsrohrreaktors

Die *Abschwächung der aktinischen Strahlungsflussdichte* durch die nichtideale Bauform des Reaktors betrug nach Modelluntersuchungen 2.5 % (Anhang D). Dieser Strahlungsverlust überträgt sich auf die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in gleichem Maße, da durch die geringere Strahlungsmenge im Inneren des Rohres eine kleinere Gesamtphotolysefrequenz herrscht als außerhalb des Rohres. Da die Strahlungsverteilung unter realen Bedingungen nur annähernd homogen ist, bleibt auch nach einer Korrektur dieser Abschwächung eine systematische und statistische Unsicherheit der Strahlungsdichte im Reaktor von ± 1.3 %. Die Bestimmung der Photolysefrequenzen J_t und J_m ist daher mit einer systematischen und statistischen Unsicherheit von ± 1.3 % durch die Korrektur der Abschwächung der Strahlungsdichte behaftet.

Die *Absorption von Strahlung* durch im Reaktor befindliches Formaldehyd wurde ebenfalls mit Hilfe des in Anhang D beschriebenen Modells untersucht. Ein Einfluss der Strahlungsabsorption auf die aktinische Strahlungsflussdichte im Reaktor konnte erst bei Mischungsverhältnissen von über 1000 ppm Formaldehyd nachgewiesen werden. Obwohl die Modellergebnisse mit einer Unsicherheit von ± 1.3 % behaftet sind, ist der Einfluss der Absorption auf die Strahlungsdichte im Reaktor auf unter 1 % abzuschätzen. Die Modellrechnungen wurden mit dem maximalen Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd von $1 \cdot 10^{-19}$ cm² durchgeführt, der nur in den Absorptionsmaxima erreicht wird (siehe Abbildung 2.5). Das Mischungsverhältnis von Formaldehyd, ab dem ein Effekt auf die Strahlungsdichte im Reaktor nachweisbar wurde, lag um dem Faktor fünf über dem maximal erreichten Mischungsverhältnis von 200 ppm (siehe Abbildung 3.9).

Die *Empfangscharakteristik* des Strömungsrohrreaktors wurde mit dem in Abbildung 3.4 skizzierten künstlichen Horizont auf den oberen Halbraum (2π sr) begrenzt, um die Messergebnisse mit den Daten des Spektralradiometers vergleichen zu können, dessen Strahlungsmesskopf ebenfalls auf eine solche Charakteristik eingestellt ist. Der reale Strahlungsempfänger des chemischen Aktinometers zeigt allerdings Abweichungen vom Verhalten eines idealen Strahlungsempfängers, der gänzlich unempfindlich für Strahlung von unterhalb der Horizontalebene sein, und eine scharfe Trennung zwischen oberem und unteren Halbraum ermöglichen sollte. Obwohl die Innenoberflächen des künstlichen Horizonts mit einem schwarzen Mattlack überzogen wurden, besitzen diese eine Albedo von etwa 1 %. Die Erhöhung der Strahlungsdichte durch die Rückstrahlung des künstlichen Horizontes wurde daher mit 1 % in der Datenauswertung berücksichtigt. Es wird jedoch von einer statistischen und systematischen Unsicherheit der Photolysefrequenzen von ± 1 % durch die Korrektur der Albedo ausgegangen, da die Oberfläche wechselnden Witterungseinflüssen wie Staubablagerung und Feuchtigkeit ausgesetzt war. Der Winkel, unter dem Strahlung aus der unteren Hemisphäre auf den Reaktor treffen konnte, wurde durch den künstlichen Horizont auf 2° begrenzt (siehe Abbildung 3.4). Der Raumwinkel, der nur eine teilweise Abschattung erfuhr, beträgt daher 3.5 % der gesamten unteren Hemisphäre, die einen Raumwinkel von 2π sr einnimmt. In gleichem Maße wurde auch die obere Hemisphäre auf einem Bereich von 2° teilweise abgeschattet. Der Raumwinkel, der von der teilweisen Abschattung betroffen war, beträgt ebenfalls 3.5 %, allerdings von der oberen Hemisphäre, die ebenfalls einen Raumwinkel von 2π sr einnimmt. Am Ort der Messungen (siehe Kapitel 4.1) war die Horizontlinie durch Bauwerke und Bäume über mehr als $\pm 2^\circ$ in der Vertikalen verdeckt. In diesem Bereich gab es daher keine starken vertikalen Gradienten in der Strahlungsflussdichte. Somit hob sich die teilweise Abschattung der oberen Hemisphäre mit

der nur teilweisen Abschattung der unteren Hemisphäre auf. Die systematische Restunsicherheit der aktinische Strahlungsflussdichte im Reaktor durch diesen Abschattungseffekt wurde auf $\pm 1\%$ abgeschätzt, der sich auf die Bestimmung der Photolysefrequenzen fortsetzt. Da der Bereich um die Horizontlinie während des Betriebs des Aktinometers keiner großen Änderung unterlag, wird davon ausgegangen, dass die statistische Streuung der Photolysefrequenzen nicht durch diesen Effekt vergrößert worden ist.

Orientierung des Strömungsrohrreaktors

Bei der Aufstellung eines Strömungsrohrreaktors im Feld stellt sich die Frage, wie man das Rohr am günstigsten orientiert. Nach der obigen Beschreibung der Nichtidealität des Reaktors erniedrigt das Strömungsrohr die aktinische Strahlungsflussdichte um 2.5 %. Der Hauptteil dieser Abschwächung resultiert nicht aus der direkten Abschattung des Rohres durch die Endkappen, die nur 0.3 % beträgt, sondern aus fehlenden Mehrfachreflexionen im Inneren des Rohres aufgrund seiner begrenzten Länge (siehe Anhang D). Dadurch sind nicht nur die Strahlen betroffen, die sich entlang der Mittelachse des Rohres bewegen, sondern auch Strahlen, die mit einem moderaten Einfallswinkel auf das Rohr treffen. Die verlustreichen Bereiche erstrecken sich daher über einen größeren Raumwinkel, als es die reine Abschattung des Rohres durch die Endkappen vermuten ließe. Einen großen Verlust an aktinischer Strahlungsflussdichte im Rohr hätte man zu erwarten, wenn sich eine besonders helle Stelle des Himmels in Richtung der Längsachse des Rohres befinden würde. Orientiert man das Rohr horizontal in Ost – West Richtung, würden die Auf- und Untergänge der Sonne in Richtung der Längsachse des Rohres stattfinden. Die direkte Strahlung der Sonne würde durch die schwächere Sensorleistung des Reaktors an dessen Längsachse eine Schwächung erfahren, die über den Mittelwert von 2.5 % hinausginge. Aus diesem Grund wurde das Rohr für Aktinometermessungen ausschließlich horizontal in Nord – Süd Ausrichtung betrieben. Das Rohr musste horizontal ausgerichtet sein, damit die Messungen die aktinische Strahlungsflussdichte der oberen Hemisphäre erfassen. Um den Effekt der Ausrichtung experimentell zu untersuchen, wurde am wolkenlosen 28.07.1999 von 17:00 Uhr bis 20:00 Uhr die Orientierung des Rohres von Nord – Süd auf Ost – West und zurück in zehnminütigem Wechsel geändert. Der direkte Vergleich mit Messwerten des ebenfalls wolkenlosen 29.07.1999, bei dem das Rohr nur in Nord – Süd Richtung orientiert betrieben wurde, zeigt keinen Einfluss der Orientierung des Rohres auf die Mischungsverhältnisse von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchs ist im Anhang I zu finden.

Unsicherheiten der Messgrößen

Die Unsicherheiten der Bestimmungen von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, und der Bestrahlungsdauer wirken sich auf die Bestimmung der Photolysefrequenzen in unterschiedlicher Weise aus. Die Unsicherheiten in der Bestrahlungsdauer und der Bestimmung von Formaldehyd wirken sich in gleichem Maße auf die beiden Photolysefrequenzen J_t und J_m aus. Damit unterliegen sie einer systematischen Unsicherheit von $\pm 7.4\%$ durch die Formaldehydbestimmung (siehe Tabelle 3.4) und $\pm 1.5\%$ durch die Unsicherheit der Bestrahlungsdauer (siehe Tabelle 3.9). Die statistische Unsicherheit der beiden Photolysefrequenzen erhöht sich um $\pm 4.1\%$ durch die Formaldehydbestimmung (siehe Tabelle 3.4) und um $\pm 1.0\%$ durch die Unsicherheit der Bestrahlungsdauer (siehe Tabelle 3.9). Zusätzlich dazu ist das Zeitintervall, für das die Photolysefrequenzen als Mittelwerte bestimmt wurden, mit einer systematischen Unsicherheit der Intervallgrenzen von ± 30 s versehen. Dabei ist nicht die Zeitdauer des Intervalls betroffen. Die Intervallgrenzen sind lediglich um diesen Betrag „unscharf“. Die Unsicherheit in der Wasserstoffbestimmung wirkt sich nur auf die Photolysefrequenz des molekularen Kanals J_m aus, da die Bestimmung von J_t nicht auf die Ände-

zung des Mischungsverhältnisses von Wasserstoff zurückgreift (siehe Gleichungen 3.2 und 3.3). Bei der Unsicherheit in der Kohlenmonoxidbestimmung verhält es sich genau anders herum. Sie wirkt sich nur auf die Summe der Photolysefrequenzen J_t aus. Die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff erstreckten sich während des Betriebs des chemischen Aktinometers von der Nachweisgrenze bis zum Maximalausschlag des Detektors, die Unsicherheiten der beiden Größen lassen sich daher nicht mit einem einfachen prozentualen Wert über den gesamten Bereich der Mischungsverhältnisse beschreiben. Wie der Tabelle 3.8 zu entnehmen ist, beträgt die systematische Unsicherheit der Bestimmung von Wasserstoff $\pm 3.6 - \pm 4.6$ %, mindestens jedoch ± 2.4 ppb. Die statistische Unsicherheit beträgt ± 1.4 %, mindestens jedoch ± 7.0 ppb. Die systematische Unsicherheit der Bestimmung von Kohlenmonoxid beträgt $\pm 2.3 - \pm 4.0$ %, mindestens jedoch ± 2.0 ppb. Die statistische Unsicherheit beträgt ± 0.6 %, mindestens jedoch ± 2.3 ppb. Diese Unsicherheiten gehen je nach Höhe der Mischungsverhältnisse in die Gleichungen 3.5 und 3.6 ein, aus denen sich die Photolysefrequenzen J_t und J_m berechnen.

Abziehen der Nachtblindwerte

In Kapitel 3.1.3 wurde erläutert, dass während des Betriebs des chemischen Aktinometers auch während der Nachtstunden Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Mischungsverhältnissen oberhalb der Nachweisgrenzen gemessen wurde. Die Messwerte, die von Mitternacht bis zur Morgendämmerung gemessen wurden, wurden zu einem morgendlichen Mittelwert zusammengefasst. Aus den Messwerten, die nach dem Ende der Abenddämmerung bis Mitternacht aufgenommen wurden, wurde ein abendlicher Mittelwert errechnet. Aus diesen mittleren „Nachtblindwerten“ von Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurden für jeden Zeitpunkt des betreffenden Tages Blindwerte durch lineare Interpolation ermittelt. Jede Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, die am Tage durchgeführt wurde, besteht daher aus dem zu diesem Zeitpunkt ermittelten Messwert abzüglich eines interpolierten mittleren Blindwertes. Jeder Nachtblindwert ist ein Mittel aus mindestens zwölf Messwerten, die statistische Unsicherheit der Blindwerte beträgt 1.7 ppb für Wasserstoff und 0.6 ppb für Kohlenmonoxid. Die systematische Unsicherheit der Blindwerte entspricht der systematischen Unsicherheit der Messwerte von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, daher erhöht der Abzug eines Blindwertes von einem Messwert die systematische Unsicherheit des Ergebnisses nicht. Die systematische Unsicherheit der Photolysefrequenzen wird durch das Abziehen der nächtlichen Blindwerte nicht beeinflusst.

Zusammenfassung aller Unsicherheiten

Die Unsicherheiten, die auf die Bestimmung der Photolysefrequenzen einwirken, lassen sich in die folgenden beiden Kategorien einteilen: A) *Ungenauigkeiten der gemachten Annahmen in den Bestimmungsgleichungen* und B) *Ungenauigkeiten der Messgrößen in den Bestimmungsgleichungen*. Die Photolysefrequenz des molekularen Kanals J_m wurde nach Gleichung 3.5 berechnet, die eine Näherung der Gleichung 3.2 darstellt. Die Photolysefrequenz der Gesamtphotolysefrequenz J_t wurde nach Gleichung 3.6 berechnet, die eine Näherung der Gleichung 3.3 darstellt. Aus diesen beiden Größen ergab sich die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals J_r nach Gleichung 3.7, eine Näherung der Gleichung 3.4. Zur Diskussion der Ergebnisse wurde der Quotient aus J_r und J_m gebildet, der auch Verzweigungsverhältnis genannt wird (Gleichung 3.8).

$$J_m = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \quad (3.5)$$

$$J_t = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} \quad (3.6)$$

$$J_r = J_t - J_m = \left(\frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{1}{\Delta t} \right) \cdot (\Delta[\text{CO}] - \Delta[\text{H}_2]) \quad (3.7)$$

$$\frac{J_r}{J_m} = \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta[\text{H}_2]} - 1 \quad (3.8)$$

Das Verzweigungsverhältnis hängt nicht wie die einzelnen Größen vom Mischungsverhältnis von Formaldehyd und der Bestrahlungsdauer ab, sondern lediglich von den Änderungen in den Mischungsverhältnissen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Einflüsse aller Unsicherheiten auf die Photolysefrequenzen und auf das Verzweigungsverhältnis werden im folgenden Abschnitt erklärt. Die resultierenden Unsicherheiten der Photolysefrequenzen und des Verzweigungsverhältnisses werden in Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Prozentuale 1 σ -Unsicherheiten der mittels chemischer Aktinometrie bestimmten Photolysefrequenzen für Formaldehyd.

Fehlerursache	für J_m		für J_t		für J_r		für $\frac{J_r}{J_m}$	
	syst.	stat.	syst.	stat.	syst.	stat.	syst.	stat.
Ungenauigkeiten der Bestimmungsgleichungen	±1.9 bis ±2.3	±1.6	±1.9 bis ±2.3	±1.6	±1.9 bis ±2.3	±1.6	0	0
Formaldehydbestimmung	±7.4	±4.1	±7.4	±4.1	±7.4	±4.1	0	0
Bestrahlungsdauer	±1.5	±1.0	±1.5	±1.0	±1.5	±1.0	0	0
Bestimmung von CO und H ₂ , relativer Fehler	±3.6 bis ±4.6	±1.4	±2.3 bis ±4.0	±0.6	±10 bis ±15 ^b ±23 bis ±33 ^c	±3.3 ^b ±7.9 ^c	±13 bis ±18 ^b ±26 bis ±37 ^c	±4.6 ^b ±9.1 ^c
Bestimmung von CO und H ₂ , Mindestfehler ^a 1 σ / 10 ⁻⁷ s ⁻¹	±0.6	±1.8	±0.5	±0.6	±1.1 ^d	±2.4 ^d	/ ^e	
Relativer Gesamtfehler ^f	±8.6 bis ±9.1	±4.7	±8.1 bis ±8.8	±4.6	±13 bis ±17 ^b ±24 bis ±34 ^c	±5.6 ^b ±9.1 ^c	±13 bis ±18 ^b ±26 bis ±37 ^c	±4.6 ^b ±9.1 ^c
Absoluter Mindestfehler ^a 1 σ / 10 ⁻⁷ s ⁻¹	±0.6	±1.8	±0.5	±0.6	±1.1 ^d	±2.4 ^d	/ ^e	

^a Berechnet aus den absoluten Unsicherheiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit 160 ppm Formaldehyd und einer Bestrahlungsdauer von 250 s (siehe Text).

^b Berechnet bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.5 (siehe Text).

^c Berechnet bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.2 (siehe Text).

^d Die Summe der absoluten Mindestfehler von J_m und J_t .

^e Keine Angabe möglich.

^f Fehlerfortpflanzung nach Gauss, 1 σ

Zu A) Ungenauigkeiten in den gemachten Annahmen der Bestimmungsgleichungen

- Die *optische Nichtidealität des Reaktors* verändert am Ort der Messung die spektrale aktinische Strahlungsflussdichte $F_{\lambda}(\lambda)$, die eine Bestimmungsgröße der Photolysefrequenz nach Gleichung 2.5 darstellt. Die Korrektur dieser Unzulänglichkeit berücksichtigt die Abschwächung der Strahlung durch den Reaktor, die Albedo des künstlichen Horizontes und die unscharfe Abschattung der Horizontlinie durch den künstlichen Horizont. Addiert man die Unsicherheiten nach der Fehlerfortpflanzung nach Gauss, erhält man eine mittlere systematische Unsicherheit von J_t , J_m und J_r von $\pm 1.9\%$, bei einer mittleren statistischen Unsicherheit von $\pm 1.6\%$.
- Die Reaktionen im Reaktor bewirken eine *Veränderung des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd während der Bestrahlung*. Es bleibt nicht konstant, wie es in den Gleichung 3.5 und 3.6 angenommen wird. Die Korrektur dieses Effekts erhöht die systematische Unsicherheit von J_t , J_m und J_r um $\pm 1.3\%$ in deren Maximalwerten. Zu kleineren Werten der Photolysefrequenzen hin wird die Unsicherheit der Korrektur rasch geringer, und wird bei Werten unter 20 % der Maximalwerte der Photolysefrequenzen bedeutungslos.

Zusammengenommen führen die Ungenauigkeiten der Annahmen zu systematischen Unsicherheiten der Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r von $\pm 1.9\%$ bis $\pm 2.3\%$, je nach aktinischer Strahlungsflussdichte. Die statistischen Unsicherheiten belaufen sich auf $\pm 1.6\%$. Auf die Genauigkeit des Verzweigungsverhältnisses wirken sich die Ungenauigkeiten der Annahmen nicht aus.

Zu B) Ungenauigkeiten in den Messgrößen der Bestimmungsgleichungen

- Die *Unsicherheit der Bestrahlungsdauer* wirkt sich auf die drei Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r aus. Der Beitrag zur systematischen Unsicherheit beträgt $\pm 1.5\%$, der zur statistischen Unsicherheit der Photolysefrequenzen $\pm 1.0\%$. Zusätzlich dazu ist das Zeitintervall, für das die Photolysefrequenzen als Mittelwerte gelten, mit einer Unschärfe der Intervallgrenzen von ± 30 s behaftet.
- Die *Unsicherheit der Bestimmung von Formaldehyd* wirkt sich auf die drei Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r aus. Der Beitrag zur systematischen Unsicherheit beträgt $\pm 7.4\%$, der zur statistischen Unsicherheit der Photolysefrequenzen $\pm 4.1\%$.
- Die *Unsicherheiten der Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid* wirken sich auf die drei Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r aus. Sie bestimmen deren relative systematische und statistische Unsicherheiten mit. Anders als die Bestrahlungsdauer oder das Mischungsverhältnis von Formaldehyd fügt die Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid den Photolysefrequenzen zusätzlich absolute Mindestunsicherheiten hinzu. Der Grund dafür ist, dass Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff über den gesamten Messbereich des Gasanalysators auftreten. Damit lassen sich deren Unsicherheiten nicht mit einer einzigen relativen Fehlerangabe beschreiben. Die Nachweisgrenzen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff stellen die statistischen absoluten Mindestunsicherheiten dar, die sich auf die entsprechenden Photolysefrequenzen übertragen. Die systematischen absoluten Mindestunsicherheiten der Mehrpunktkalibrationen des Reduktionsgasanalysators übertragen sich als solche ebenfalls auf die entsprechenden Photolysefrequenzen. Die systematische Unsicherheit der *Bestimmung von Wasserstoff* beträgt somit $\pm 3.6\%$ bis $\pm 4.6\%$, mindestens jedoch ± 2.4 ppb. Die statistische Unsicherheit beträgt $\pm 1.4\%$, mindestens jedoch ± 7.0 ppb. Die statistische Mindestunsicherheit der Wasserstoffmesswerte erhöht sich durch das Abziehen des Nachtblindwertes um ± 1.7 ppb, was

nach der Fehlerfortpflanzung nach Gauss eine mittlere statistische Mindestunsicherheit von ± 7.2 ppb für Wasserstoff bedeutet. Die systematische Unsicherheit der *Bestimmung von Kohlenmonoxid* beträgt ± 2.3 % bis ± 4.0 %, mindestens jedoch ± 2.0 ppb. Die statistische Unsicherheit beträgt ± 0.6 %, mindestens jedoch ± 2.3 ppb. Die statistische Unsicherheit der Kohlenmonoxidmesswerte erhöht sich durch das Abziehen des Nachtblindwertes um ± 0.6 ppb, was nach der Fehlerfortpflanzung nach Gauss eine mittlere statistische Mindestunsicherheit von ± 2.4 ppb für Kohlenmonoxid bedeutet.

Die relative systematische *Unsicherheit von J_m* beträgt unter Berücksichtigung der systematischen Unsicherheit der Wasserstoffbestimmung bei einer mittleren Bestrahlungsdauer von 250 s und einem mittleren Mischungsverhältnis von 160 ppm Formaldehyd ± 3.6 % bis ± 4.6 %. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3.5 eine systematische Mindestunsicherheit für J_m von im Mittel $\pm 6.0 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Unter gleichen Bedingungen ergibt sich eine relative statistische Unsicherheit für J_m von ± 1.4 % und nach Gleichung 3.5 eine mittlere statistische Mindestunsicherheit für J_m von $\pm 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ aus der statistischen Unsicherheit der Wasserstoffbestimmung.

Die relative systematische *Unsicherheit von J_t* beträgt unter Berücksichtigung der systematischen Unsicherheit der Kohlenmonoxidbestimmung bei einer mittleren Bestrahlungsdauer von 250 s und einem Mischungsverhältnis von 160 ppm Formaldehyd ± 2.3 % bis ± 4.0 %. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3.6 eine systematische Mindestunsicherheit für J_t von im Mittel $\pm 5.0 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Unter gleichen Bedingungen ergibt sich eine relative statistische Unsicherheit für J_t von ± 0.6 % und nach Gleichung 3.6 eine mittlere statistische Mindestunsicherheit für J_t von $\pm 6.0 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ aus der statistischen Unsicherheit der Kohlenmonoxidbestimmung.

Die *Unsicherheit von J_r* hängt von dem Verzweigungsverhältnis der Photolyse von Formaldehyd ab. Je größer J_m im Vergleich zu J_t wird, desto kleiner wird nach Gleichung 3.7 der resultierende Zahlenwert für J_r im Vergleich zu J_t und umso größer wird damit die relative Unsicherheit von J_r . Nach den Messungen des chemischen Aktinometers variiert das Verzweigungsverhältnis mit dem Sonnenzenitwinkel (siehe Abbildung 4.7 und Kapitel 2.2). Kurz nach Sonnenaufgang und kurz vor Sonnenuntergang (Sonnenzenitwinkel etwa 85°) wurde ein Verzweigungsverhältnis von etwa 0.2 gefunden, welches mit zunehmender Sonnenhöhe (abnehmendem Sonnenzenitwinkel) auf etwa 0.5 anwächst. Die Unsicherheit der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals J_r wurde daher für diese beiden Eckwerte berechnet (siehe Fehlerberechnung in Anhang E, Gleichung E.17). Bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.5 ergibt sich eine relative systematische Unsicherheit von ± 10 % bis ± 15 % für J_r . Bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.2 ergibt sich eine relative systematische Unsicherheit von ± 23 % bis ± 33 %. Die systematische Mindestunsicherheit von J_r ist die Summe der beiden systematischen Mindestunsicherheiten von J_t und J_m , da J_r die Differenz von J_t und J_m ist (Gleichung 3.7). Die systematische Mindestunsicherheit von J_r beträgt damit $\pm 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Die Summe der mittleren statistischen Mindestunsicherheiten von J_t und J_m ergibt aus dem gleichen Grund die mittlere statistische Mindestunsicherheit von J_r mit einem Wert von $\pm 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Die relative statistische Unsicherheit von J_r beträgt ± 3.3 % bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.5 und ± 7.9 % bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.2.

Die *Unsicherheit des Verzweigungsverhältnisses J_r / J_m* hängt von seinem Wert ab. Die Unsicherheit des Verzweigungsverhältnisses wurde für die Werte 0.2 und 0.5 berechnet (siehe Fehlerberechnung in Anhang E, Gleichung E.19). Bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.5 ergibt sich eine relative systematische Unsicherheit von ± 13 % bis ± 18 %. Bei einem Verzweigungsverhältnis von 0.2 ergibt sich eine relative systematische Unsicherheit von ± 26 % bis ± 37 %. Die relative statistische Unsicherheit des Verzweigungsverhältnisses beträgt ± 4.6 % bei einem Verzweigungs-

verhältnis von 0.5 und $\pm 9.1\%$ bei einem Verzweungsverhältnis von 0.2. Eine absolute systematische oder statistische Mindestunsicherheit kann nicht angegeben werden, da das Verzweungsverhältnis eine relative Größe ist.

3.2 Spektralradiometer

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Funktionsweise des Spektralradiometers skizziert, das wie das chemische Aktinometer im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Photolysefrequenzen für Formaldehyd zum Einsatz kam. Eine umfassende Beschreibung der Spektralradiometrie findet sich in Hofzumahaus et al., 1999. Die spektralradiometrischen Messungen wurden von Dr. Alexander Kraus betreut und durchgeführt.

3.2.1 Aufbau und Kalibration

Der Aufbau des Spektralradiometers ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Es setzt sich aus einem Strahlungssensor, einer Quarzfaseroptik, einem Doppelmonochromator, einem Photomultiplier und einem elektronischen Steuerungssystem zusammen.

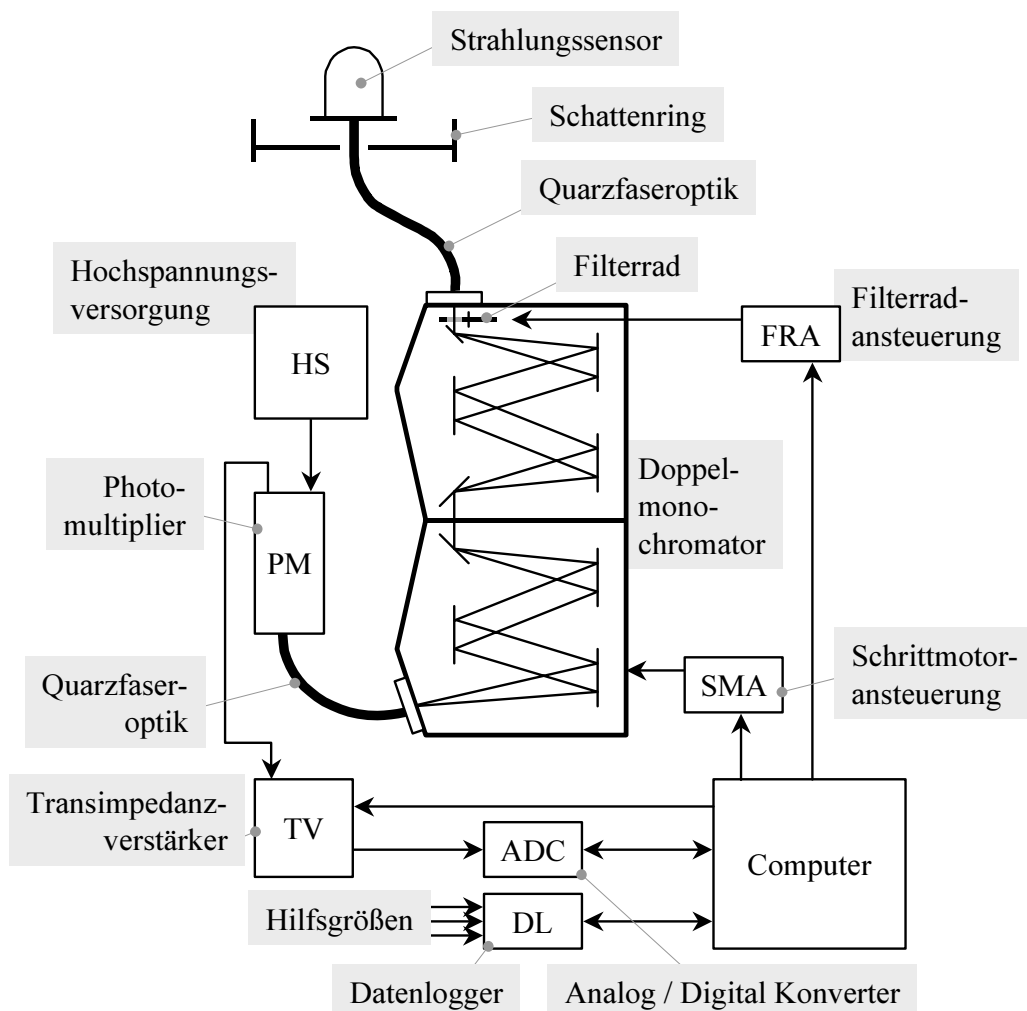


Abb. 3.13: Aufbau des Spektralradiometers. Ein Sensor fängt die Strahlung aus der oberen Hemisphäre auf und leitet diese über eine Quarzfaseroptik an einen Doppelmonochromator weiter, der die Strahlung spektral aufspaltet. Die mit dem Photomultiplier bestimmte spektrale Intensitätsverteilung wird mit einem Computer aufgezeichnet.

Mit einem Schattenring wird Strahlung aus der unteren Hemisphäre abgeschattet, so dass der Strahlungssensor nur Strahlung der oberen Hemisphäre empfängt. Das Licht, das auf den Strahlungssensor trifft, wird durch eine flexible Faseroptik mit einer Länge von 10 m in einen Doppelmonochromator (Bentham DTM 300) eingekoppelt. Der Strahlungssensor kann so unter freiem Himmel optimal positioniert werden, während der Doppelmonochromator und die Steuerelektronik in einem temperierten Raum vor Witterungseinflüssen geschützt betrieben werden können. Die beiden Gitter ($2400 \text{ Linien mm}^{-1}$, 250 nm Blaze) des Doppelmonochromators werden additiv zur Dispersion des Lichtes eingesetzt, so dass sich bei den festen Ein- und Austrittsspalten von 1.48 mm und einer Brennweite der Umlenkspiegel von 300 mm eine spektrale Halbwertsbreite von 1 nm am Austrittsspalt ergibt. Die beiden Gitter werden synchron mit der Schrittmotoransteuerung mit 0.01 nm pro Schritt bewegt. Es wurden Strahlungsspektren von 280 nm bis 420 nm mit einer Schrittweite von 1 nm aufgezeichnet, da die atmosphärisch relevanten Photodissoziationsprozesse innerhalb dieses Wellenlängenbereiches stattfinden. Die Aufnahme eines Spektrums beanspruchte etwa 90 s. Das spektral zerlegte Licht wird durch eine weitere Faseroptik mit einer Länge von 0.75 m in einen temperaturstabilisierten Bialkali – Photomultiplier (EMI 9250QB) mit Quarzfenster eingekoppelt, dessen maximale Empfindlichkeit bei 350 nm liegt. Das Filterrad im Doppelmonochromator dient als optischer Verschluss zur Bestimmung des Dunkelstromes zwischen zwei Messungen.

Mit einer Streulichtunterdrückung von acht Dekaden im Doppelmonochromator kann die aktinische Strahlungsflussdichte über mehr als sechs Größenordnungen aufgezeichnet werden. Die in dem angegebenen Wellenlängenbereich auftretenden Intensitätsunterschiede (siehe Abbildung 2.4) erfordern einen derart großen dynamischen Bereich des Detektionssystems. Parallel zur Spektrenaufnahme werden die Signale verschiedener Filterradiometer als Hilfsgrößen zeitsynchronisiert mit aufgezeichnet. Eine große oder abrupte Abweichung der Filterradiometerdaten von den Spektralradiometerdaten deutet in der Regel daraufhin, dass die Messungen des Spektralradiometers durch elektrische oder mechanische Störungen beeinträchtigt worden sind.

Kalibration

Die Wellenlängenkalkulation des Spektralradiometers erfolgt mit den schmalbandigen Linien einer Quecksilber-Niederdrucklampe und kann mit den Wellenlängenpositionen der Fraunhofer-Strukturen des Sonnenlichtes, die in jedem aufgenommenen Spektrum vorhanden sind, überprüft werden. Die Messungen des Spektralradiometers besitzen eine Wellenlängengenauigkeit von $\pm 0.1 \text{ nm}$. Die Absolutkalibration der Intensitätsbestimmung des Spektralradiometers erfolgt mit Quarz-Halogenlampen verschiedener Kalibrierlabors wie der Physikalisch – Technischen Bundesanstalt PTB in Braunschweig und dem National Institute of Standards NIST in Boulder, CO, USA, von denen die absoluten Bestrahlungsstärken der Lampen zertifiziert werden. Der Strahlungssensor des Spektralradiometers wird dazu in einem Abstand von 1 m zur Lampe aufgestellt. Ein Spektrum der Lampe wird aufgenommen, von der die wellenlängenabhängige Bestrahlungsstärke bekannt ist. Daraus ergibt sich mit dem Abstand von der Lichtquelle die absolute spektrale Empfindlichkeit des Spektralradiometers. Der Vergleich mehrerer Lampen von verschiedenen Kalibrierlaboren ergab eine Übereinstimmung der angegebenen Bestrahlungsstärken von $\pm 3 \%$ (1σ). Die Lebensdauer dieser geeichten Lichtquellen beträgt nur etwa 50 Stunden. Um diese sehr teuren Primärstandards zu schonen, wurden fünf nicht zertifizierte Lampen mit den Primärstandards absolut kalibriert, mit denen die Empfindlichkeit des Spektralradiometers routinemäßig überprüft wurde. Diese als Transferstandards bezeichneten Lampen zeigten eine Abweichung untereinander von $\pm 2 \%$ (1σ). Die Kalibration mit den Transferstandards wurde über den gesamten Zeitraum der Messungen in zweiwöchigen Intervallen durchgeführt, sowie nach jeder Teilzerlegung des Spektralradiometers aus Gründen der Wartung oder Reparatur. Sofern das Spektralradiometer nicht zerlegt wurde, änderte

sich die Empfindlichkeit zwischen den einzelnen Kalibrationen nur um $\pm 3\%$. Nach einer Zerlegung ergaben sich jedoch Unterschiede in der Empfindlichkeit von über 10% . Die Ursache für diese großen Unterschiede liegt in der Einkoppelung des Lichtes in die Quarzfaseroptik. Das Lösen und Wiederanbringen eines Lichtleiterkontaktes führt dazu, dass das Eintrittsfenster des Lichtleiters nachher nicht an der exakt gleichen Position steht wie vorher. Dadurch ändert sich bei jedem Lösen der Anteil des Lichtes, der in den Lichtleiter übergeht und weitertransportiert wird. Vom Strahlungssensor bis zum Photomultiplier gibt es vier dieser Kontaktstellen, so dass sich deren Unsicherheiten in den Übertragungsausbeuten addieren. Sind diese Übergänge aber einmal fixiert, ändern sich die Übergangsausbeuten auch bei Bewegen der Ausrüstung nicht mehr.

3.2.2 Photolysefrequenzbestimmung und Fehler

Mit dem Spektralradiometer wurden zeitlich und spektral aufgelöste aktinische Strahlungsflussdichten $F_\lambda(\lambda)$ der oberen Hemisphäre aufgezeichnet. Die Spektren ähneln denen aus Abbildung 2.4. und besitzen eine Wellenlängenauflösung von 1 nm . Mit Hilfe dieser Strahlungsflüsse lassen sich für eine Photodissoziationsreaktion jederzeit Photolysefrequenzen J nach Gleichung 2.5 für diese Zeiträume berechnen, wenn man die Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ und den Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ der Photodissoziationsreaktion in die Gleichung einsetzt. Für die Berechnung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd wurde der von DeMore et al., 1997, empfohlene Absorptionsquerschnitt in Gleichung 2.5 eingesetzt, der auf den Messungen von Cantrell et al., 1990, basiert. Die Wellenlängenauflösung der aktinischen Strahlungsflussdichten und der Quantenausbeuten wurde auf eine Auflösung von 0.1 nm interpoliert, um die volle spektrale Auflösung des Absorptionsquerschnitts auszunutzen. Die in Kapitel 2.2 beschriebene Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts wirkt sich geringfügig auf die Lage und auf die Breite der Absorptionsbanden aus. Die von Meller und Moortgat angegebene Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts wurde daher bei der Berechnung der Photolysefrequenzen aus den spektralradiometrisch bestimmten aktinischen Strahlungsflüssen mit berücksichtigt. Die Photolyse von Formaldehyd erfolgt auf zwei Wegen, dem radikalischen und dem molekularen Kanal (siehe R 2.1 und R 2.2), daher wurden neben dem Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd (siehe Abbildung 2.5) zwei unterschiedliche Quantenausbeuten zur Berechnung der Photolysefrequenzen J_m und J_r in Gleichung 2.5 eingesetzt, nämlich ϕ_r und ϕ_m (siehe Abbildung 2.2). Es wurden die von DeMore et al. empfohlenen Verläufe der Quantenausbeuten für die Berechnung verwendet (siehe Abbildung 2.2). Daraus resultierten die spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen J_r und J_m . Die Gesamtphotolysefrequenz J_t wurde durch Addition der beiden Photolysefrequenzen erhalten.

In Tabelle 3.13 werden die Unsicherheiten der Messung der spektralen aktinischen Strahlungsflussdichte aufgeführt (Hofzumahaus et al., 1999). Die systematische Unsicherheit des von Meller und Moortgat, 2000, bestimmten Absorptionsquerschnitts beträgt $\pm 5\%$, die zur Bestimmung der Photolysefrequenzen verwendete Datensatz von Cantrell et al., 1990, wurde ohne Angabe einer Unsicherheit publiziert. Die Unsicherheit der einzelnen Quantenausbeuten lässt sich nicht genau quantifizieren, da deren Messungen zu inkonsistent sind. Das Verhältnis der Quantenausbeuten zueinander ist mit einer Unsicherheit von bis zu 40% behaftet. Die Lagen der Flanken der Quantenausbeuten auf der Wellenlängenskala können auf etwa 5 nm genau angegeben werden. Die Unsicherheiten in den Quantenausbeuten und dem Absorptionsquerschnitt wirken sich systematisch auf die spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen aus. Diese Unsicherheiten werden bei dem Vergleich der spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen mit den Messungen des chemischen Aktinometers in Kapitel fünf eingehend diskutiert. Nach Kraus und Hofzumahaus, 1998, resultieren die Ungenauigkeiten der Moleküldaten und der Bestimmung der aktinischen Strahlungsflussdichte in einer Unsicherheit der Photolysefrequenzen von $\pm 17\%$.

Tabelle 3.13: Einfluss der Unsicherheiten der mittels Spektralradiometrie bestimmten spektralen aktinischen Strahlungsflussdichte auf die nach Gleichung 2.5 berechneten Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r für Formaldehyd.

Fehlerursache	für J_t, J_m, J_r		für $\frac{J_r}{J_m}$	
	syst.	stat.	syst.	stat.
Absolutstandard Bestrahlungsstärke ^a	±2.0 %	0 %	0 %	0 %
Reproduzierbarkeit Transferstandards ^b	0 %	±2.0 %	0 %	0 %
Stabilität der spektralen Empfindlichkeit ^a	0 %	±1.0 %	0 %	0 %
optisches Einlasssystem ^a	±1.7 %	0	0 %	0 %
spektrale Auflösung ^a	±2.3 %	0	±3.3 %	0 %
Wellenlängengenauigkeit ^a	0	±0.1 nm	0	0
Gesamtfehler ^c	±3.5 %	±2.4 %	±3.3 %	0 %

^a nach Hofzumahaus et al., 1999

^b nach Kraus, 1997

^c Fehlerfortpflanzung nach Gauss, 1σ

4 Strahlungsmessungen

Dieses Kapitel beginnt mit der Beschreibung des Messortes, gefolgt von der Charakterisierung des Messzeitraumes, und zeigt im weiteren Verlauf, welche Ergebnisse aus den Messungen des chemischen Aktinometers und des Spektralradiometers gewonnen werden konnten. Einige typische Tagesgänge der Photolysefrequenzen für Formaldehyd werden ausführlich beschrieben und mit Literaturdaten verglichen. Die Unterschiede der Meßmethoden werden herausgearbeitet, und in der Diskussion in Kapitel fünf näher untersucht.

4.1 Ort der Messungen

Die Messungen mit dem chemischen Aktinometer und dem Spektralradiometer wurden auf dem Dach des Institutes für atmosphärische Chemie (ICG-3) im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Es liegt auf $50^{\circ}54'$ nördlicher Breite und $6^{\circ}24'$ östlicher Länge 90 m über Meereshöhe. Die Horizontlinie wurde durch Baumbestände in ca. 100 m Entfernung vom Gebäude abgedeckt. Im Südwesten wurden auf einer Breite von 30° etwa 9° des Himmels von dem Gebäude des ICG-2 abgedeckt (siehe Abbildung 4.1). Da die Strahlungssensoren des chemischen Aktinometers und des Spektralradiometers in einem Abstand von nur 5 m zueinander positioniert waren, wurden die Strahlungssensoren beider Geräte in gleichem Maße durch die Abschattung des Gebäudes und der Bäume beeinflusst. Abbildung 4.2 zeigt eine Aufnahme des Strömungsrohrreaktors des chemischen Aktinometers mit künstlichem Horizont im Vordergrund. Dahinter ist der durch einen Kreis hervorgehobene Strahlungssensor des Spektralradiometers zu erkennen.

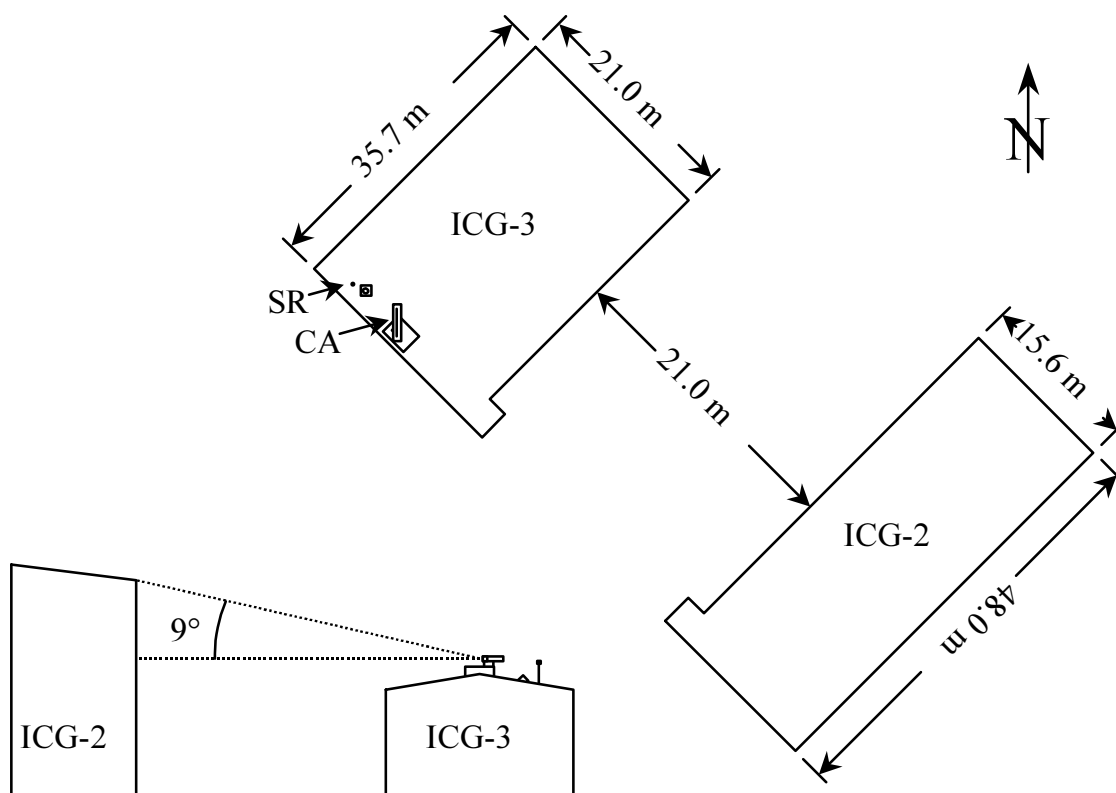


Abb. 4.1: Standortskizzen des Messortes auf dem Dach des ICG-3 Gebäudes (Aufsicht rechts oben und Schnitt links unten). Die Strahlungssensoren des chemischen Aktinometers (CA) und des Spektralradiometers (SR) wurden in einem Abstand von 5 m zueinander positioniert.



Abb. 4.2: Strömungsrohrreaktor des chemischen Aktinometers mit künstlichem Horizont. Dahinter ist der Strahlungssensor des Spektralradiometers erkennbar (siehe Ausschnittvergrößerung rechts).



4.2 Charakterisierung der Messkampagne

In Abbildung 4.3 sind alle *Tagesgänge der Gesamtphotolysefrequenz J_t* des Formaldehyds dargestellt, für die sowohl Messdaten des chemischen Aktinometers als auch des Spektralradiometers vorliegen. Die Messungen begannen am 10.03.1999 und endeten am 23.06.1999. Jede Reihe zeigt sieben aufeinanderfolgende Tage, beginnend mit dem auf der linken Seite angegebenen Datum. Reparaturarbeiten am chemischen Aktinometer oder am Spektralradiometer sind für die Lücken in den Messungen verantwortlich. An der Form der Tagesgänge ist zu erkennen, dass der überwiegende Teil der Messungen bei mehr oder weniger starker Bewölkung durchgeführt worden sind. An zehn Tagen sind die Messungen nicht oder nur gering durch Wolken beeinflusst worden, was sich in relativ glatten Glockenkurven äußert. Die Glockenkurven nehmen zum Sommer hin an Höhe und Breite zu. Die Tageslänge betrug zu Beginn der Messungen ca. zwölf Stunden und erhöhte sich auf ca. sechzehn Stunden am Ende der Messkampagne. Die Sonnenhöhe zu Mittag betrug am Anfang der Messungen etwa 40° , zum Ende der Messkampagne erreichte die Sonne zur Mittagszeit

eine Höhe von etwa 63° . Je höher die Sonne über dem Horizont steht, desto kürzer ist der Weg des Lichts durch die Ozonschicht und um so höher ist der Anteil der UV – B Strahlung (siehe Abbildung 2.4). Die höchsten Photolysefrequenzmesswerte wurden daher gegen Ende der Messkampagne erhalten.

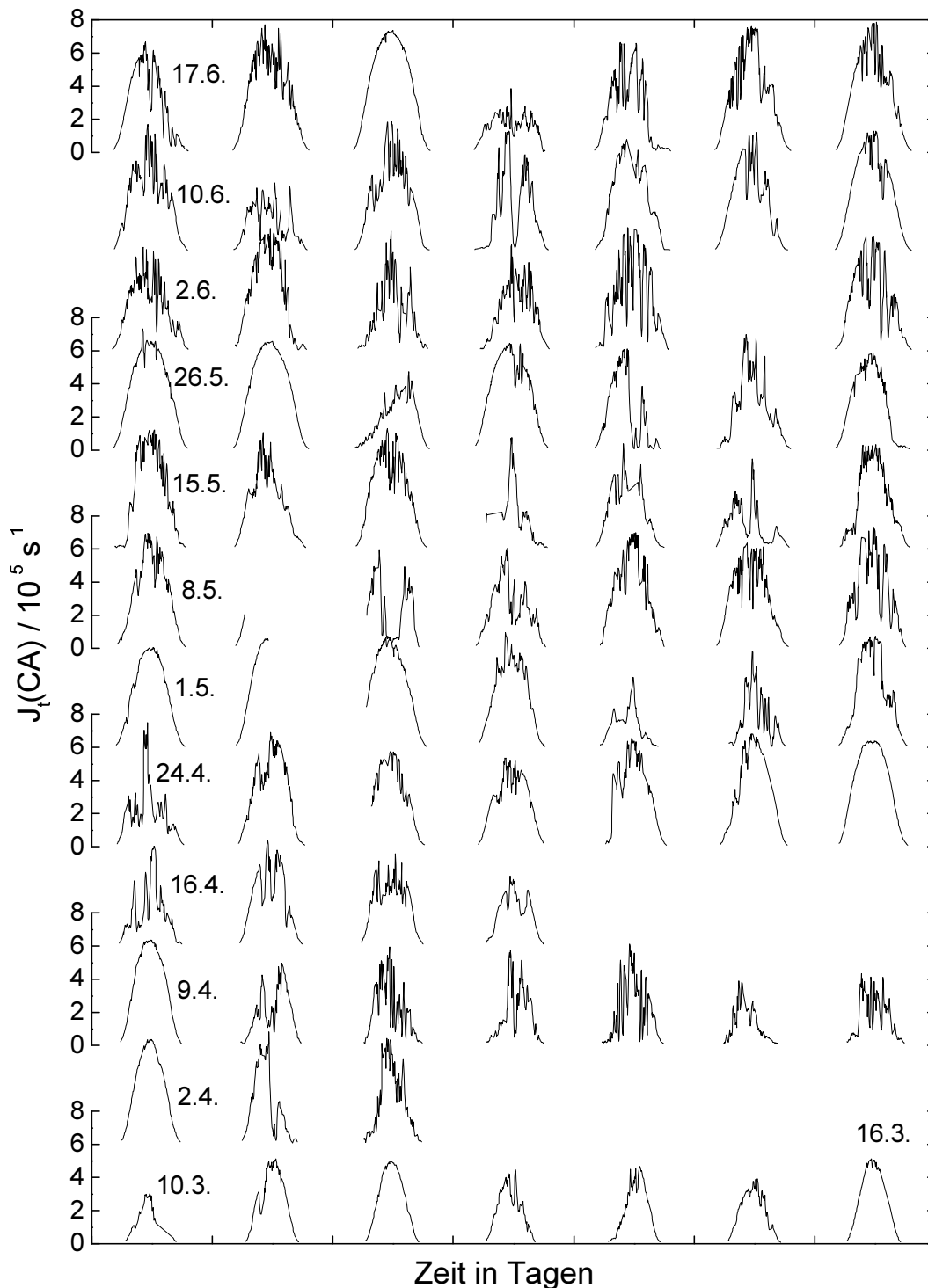


Abb. 4.3: Übersicht über den Zeitraum (10.3. - 23.6.1999) der Messkampagne. Aufgetragen ist die Gesamtphotolyse J_t von Formaldehyd, bestimmt mit dem chemischen Aktinometer, gegen die Zeit. Jede Reihe zeigt sieben aufeinanderfolgende Tage, beginnend mit dem auf der linken Seite angegebenen Datum. Die Reihen sind um jeweils $6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gegeneinander versetzt.

Die Werte der *Ozonsäulendichte* über dem Ort Jülich sind in der linken Grafik von Abbildung 4.4 dargestellt, wobei die Satellitendaten der Arbeit von McPeters, 2002, entstammen. Beginn und Ende der Messkampagne sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet. Im Mittel fiel die Ozonsäulendichte während der Messkampagne stetig von etwa 380 DU auf etwa 340 DU ab. Die relativ ruhige Abnahme der Ozonsäulendichte über diesen Zeitraum wurde im April und Juni durch plötzliche Anstiege um etwa 60 DU unterbrochen. Die starke Variation in der Ozonsäulendichte vor Beginn der Messungen ist auf den häufigen Einbruch polarer Luftmassen über Jülich zurückzuführen, die im Frühjahr nur wenig stratosphärisches Ozon mit sich führen.

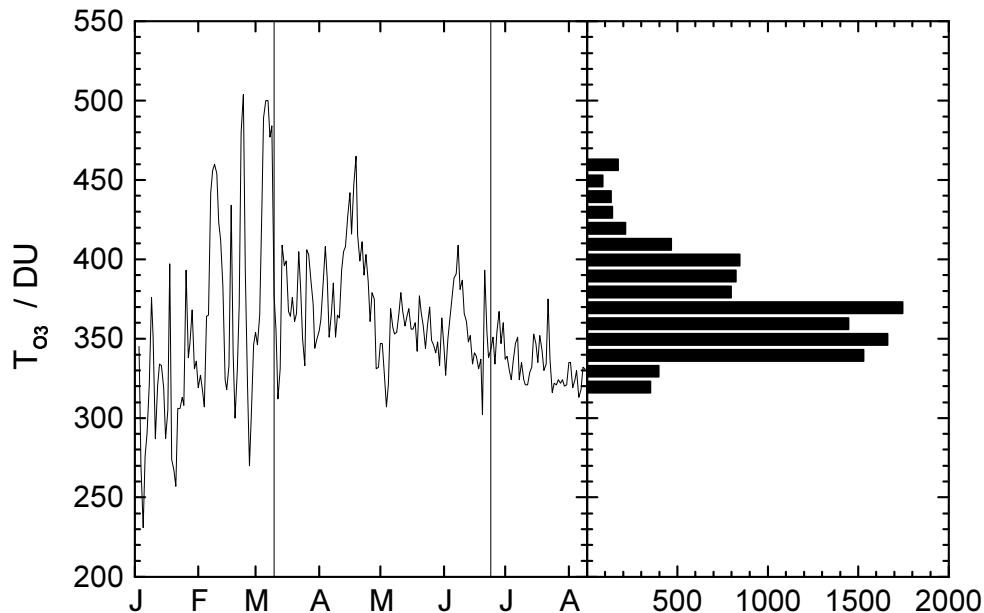


Abb. 4.4: Variationen der Ozonsäulendichte T_{O_3} über dem Messort Jülich im Jahr 1999 (aus Messungen des Satelliten Earth Probe, McPeters, 2002).

Links: Die senkrechten Linien kennzeichnen den Zeitraum der Messkampagne (10.3. - 23.6.1999).

Rechts: Verteilung der Ozonsäulendichte der Photolysefrequenzmesswerte während der Messkampagne. Die x-Achse zeigt die Anzahl der Messwerte, die in Ozonsäulendichteintervallen von jeweils 10 DU Breite liegen.

Der Hauptanteil der Messungen wurde bei Ozonsäulendichten von 335 DU bis 405 DU durchgeführt, wie die Häufigkeitsverteilung in der rechten Grafik von Abbildung 4.4 zeigt. Die Streuung beträgt lediglich $\pm 8\%$ (1σ) um den Mittelwert von 370 DU. Die Variation in der Zusammensetzung des Strahlungsspektrums wurde daher größtenteils von dem Sonnenzenitwinkel bestimmt und nicht von den Unterschieden in der Ozonsäulendichte.

4.3 Photolysefrequenztagesgänge der chemischen Aktinometrie (CA)

In diesem Kapitel wird die tageszeitliche Variation der mit der chemischen Aktinometrie gemessenen Photolysefrequenzen anhand einzelner Tage beschrieben. Anschließend wird die Abhängigkeit des Verzweungsverhältnisses vom Sonnenzenitwinkel näher untersucht. Daten, die auf Messungen unterhalb einer der Nachweisgrenzen des Gasanalysators beruhen, wurden aus dem gesamten Datensatz aussortiert. Der besseren Vergleichsmöglichkeiten wegen enthalten die Abbildungen in diesem Abschnitt neben den Daten des chemischen Aktinometers (linke Bildhälfte) auch die Photolysefrequenzen, die mittels Spektralradiometrie bestimmt worden sind (rechte Bildhälfte). Diese Daten werden in Kapitel 4.4 näher beschrieben.

Photolysefrequenztagesgänge

In Abbildung 4.5 sind drei typische Tagesgänge der Photolysefrequenzen dargestellt. Als Beispiel für einen *Tag ohne Bewölkung* dienen die Messungen des 19.06.1999, lockere Bewölkung repräsentieren die Daten des 22.06.1999 und sehr dichte Bewölkung die Daten des 10.05.1999.

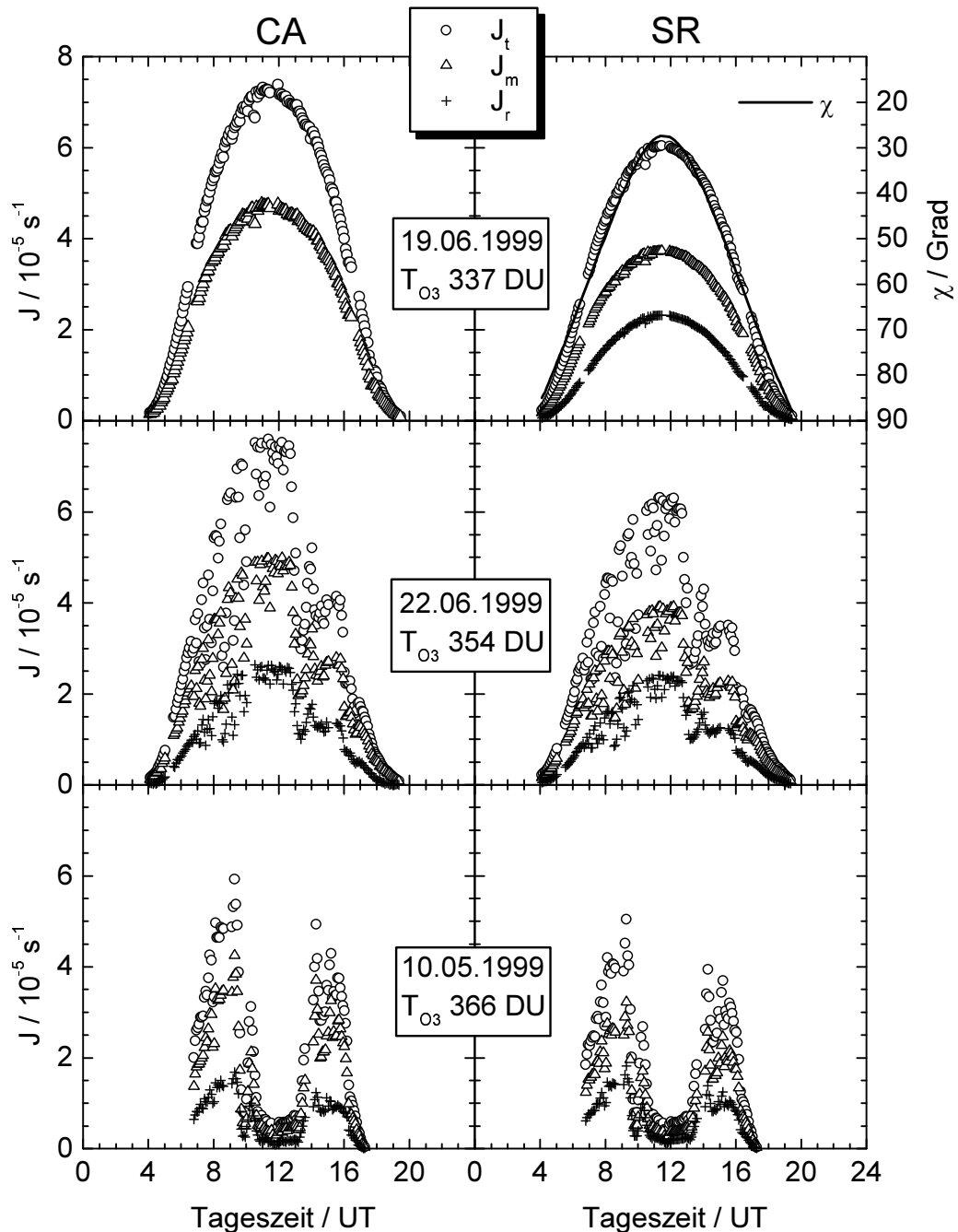


Abb. 4.5: Typische Tagesgänge der Photolysefrequenzen, bestimmt mit dem chemischen Aktinometer (CA, linke Seite) und mit der Spektralradiometrie (SR, rechte Seite). J_r : radikalischer Kanal, J_m : molekularer Kanal, J_t : Summe beider Kanäle.

Oben: wolkenloser Himmel, **Mitte:** lockere Bewölkung, **Unten:** sehr dichte Bewölkung.

In der oberen rechten Grafik ist der Sonnenzenitwinkel χ des gleichen Tages mit aufgetragen (rechte Skala). Die Ozonsäulendichten T_{O_3} sind als Tagesmittelwerte angegeben und entstammen den Messungen des Satelliten Earth Probe, McPeters, 2002 (vgl. Abbildung 4.4).

Am 19.06.1999 stiegen die mittels chemischer Aktinometrie bestimmten Photolysefrequenzen von Sonnenaufgang (3:28 UT) bis zum Sonnenhöchststand (11:37 UT) stetig von Null bis zu einem Maximalwert an und sanken in der gleichen Weise bis Sonnenuntergang (19:41 UT) wieder auf Null ab. Die Gesamtphotolysefrequenz J_t stieg an diesem Tag bis auf $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ an, die Photolysefrequenz J_m des molekularen Kanals erreichte $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Photolysefrequenz J_r des radikalischen Kanals erreichte $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Präzision der Messungen stimmt in etwa mit den berechneten statistischen Unsicherheiten überein (siehe Tabelle 3.12). Um die Mittagszeit unterliegen J_t und J_m einer statistischen Streuung von $\pm 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, J_r von $\pm 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (1σ). Die obere rechte Grafik der Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf des Sonnenzenitwinkels an diesem Tag, der sich durch eine sehr lange Sonnenscheindauer von 16 Stunden und 13 Minuten auszeichnet. Die Sonne war an diesem Tag zu ihrem Höchststand nur 27.3° vom Zenit entfernt.

Aufgrund *lockerer Bewölkung* unterlag die aktinische Strahlungsflussdichte am 22.06.1999 schnellen Veränderungen. Durch Reflexionen an Wolken kann die aktinische Strahlungsflussdichte zeitweise die eines wolkenlosen Tages übertreffen, was die Maximalwerte des 22.06.1999 belegen. Sie übertreffen die Maximalwerte des 19.06.1999 um etwa 4 %, obwohl sich die Sonnenhöhe zu Mittag an den beiden Tagen nicht nennenswert unterscheidet und die Ozonsäulendichte am 19.06.1999 mit 337 DU sogar etwas geringer war als am 22.06.1999 mit 354 DU. Die über den Tag integrierte aktinische Strahlungsflussdichte ist an bewölkten Tagen jedoch geringer als an vergleichbaren Tagen ohne Bewölkung.

Bei *vollständiger Bedeckung des Himmels* kann die aktinische Strahlungsflussdichte sehr stark absinken, was am 10.05.1999 beobachtet wurde. Um die Mittagszeit zog eine Gewitterfront über dem Messort auf, die die Gesamtphotolysefrequenz J_t auf $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ abgeschwächt hat. Verglichen mit dem Maximalwert der Gesamtphotolysefrequenz des sonnigen 02.05.1999 von $6.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ betrug J_t am 10.05.1999 um die Mittagszeit weniger als 5 % des Wertes, der ohne Bewölkung erreicht worden wäre.

Verzweigungsverhältnis J_r / J_m

Die Quantenausbeuten der beiden Kanäle besitzen nach den im Kapitel zwei vorgestellten Labormessungen unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeiten (siehe Abbildung 2.2). Der molekulare Kanal sollte demnach gegenüber längeren Wellenlängen sensitiver sein als der radikalische Kanal. Das Verzweigungsverhältnis J_r / J_m sollte daher von der spektralen Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte abhängen, die sich stark mit dem Sonnenzenitwinkel ändert. Der Bewölkungsgrad beeinflusst die spektrale Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte dagegen nur in geringem Maße (siehe Kraus, 1997), so dass sich der Bedeckungsgrad des Himmels nicht auf das Verzweigungsverhältnis auswirken sollte.

Die *Tagesgänge der Verzweigungsverhältnisse J_r / J_m* sind in der Abbildung 4.6 dargestellt. Nach der chemischen Aktinometrie (linke Seite der Abbildung 4.6) durchlaufen sie, wie nach den Labormessungen der Quantenausbeuten vermutet, ein Maximum zum Sonnenhöchststand. Dort macht der radikalische Kanal etwa ein Drittel der Gesamtphotolyse aus, da das Verzweigungsverhältnis hier etwa 0.5 beträgt. Bei Sonnenaufgang und Sonnenuntergang trägt der radikalische Kanal nur geringfügig zur Gesamtphotolyse bei, das Verzweigungsverhältnis beträgt hier weniger als 0.1. Das Verzweigungsverhältnis an leicht bewölkten Tagen (linke mittlere Grafik von Abbildung 4.6) unterliegt einer größeren Streuung als an wolkenlosen Tagen. Besonders groß war die Streuung des Verzweigungsverhältnisses beim Durchzug der Gewitterfront (linke untere Grafik von Abbildung 4.6). Die erhöhte Streuung spiegelt nicht den Einfluss der Bewölkung auf die spektrale Verteilung der aktinischen Strahlungsflussdichte wider, sondern die unter diesen Bedingungen geringe

re Präzision der Photolysefrequenzmesswerte. Die relative Unsicherheit der Photolysefrequenzen wird umso größer, je kleiner deren Zahlenwerte werden (siehe Tabelle 3.12). Die Zahlenwerte der Photolysefrequenzen waren um die Mittagszeit des 10.05.1999 sehr viel kleiner, als am 19.06.1999 zur gleichen Zeit. Der Verlauf des Verzweigungsverhältnisses am 10.05.1999 gibt daher keinen Hinweis darauf, dass die Gewitterfront die Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte verändert hat.

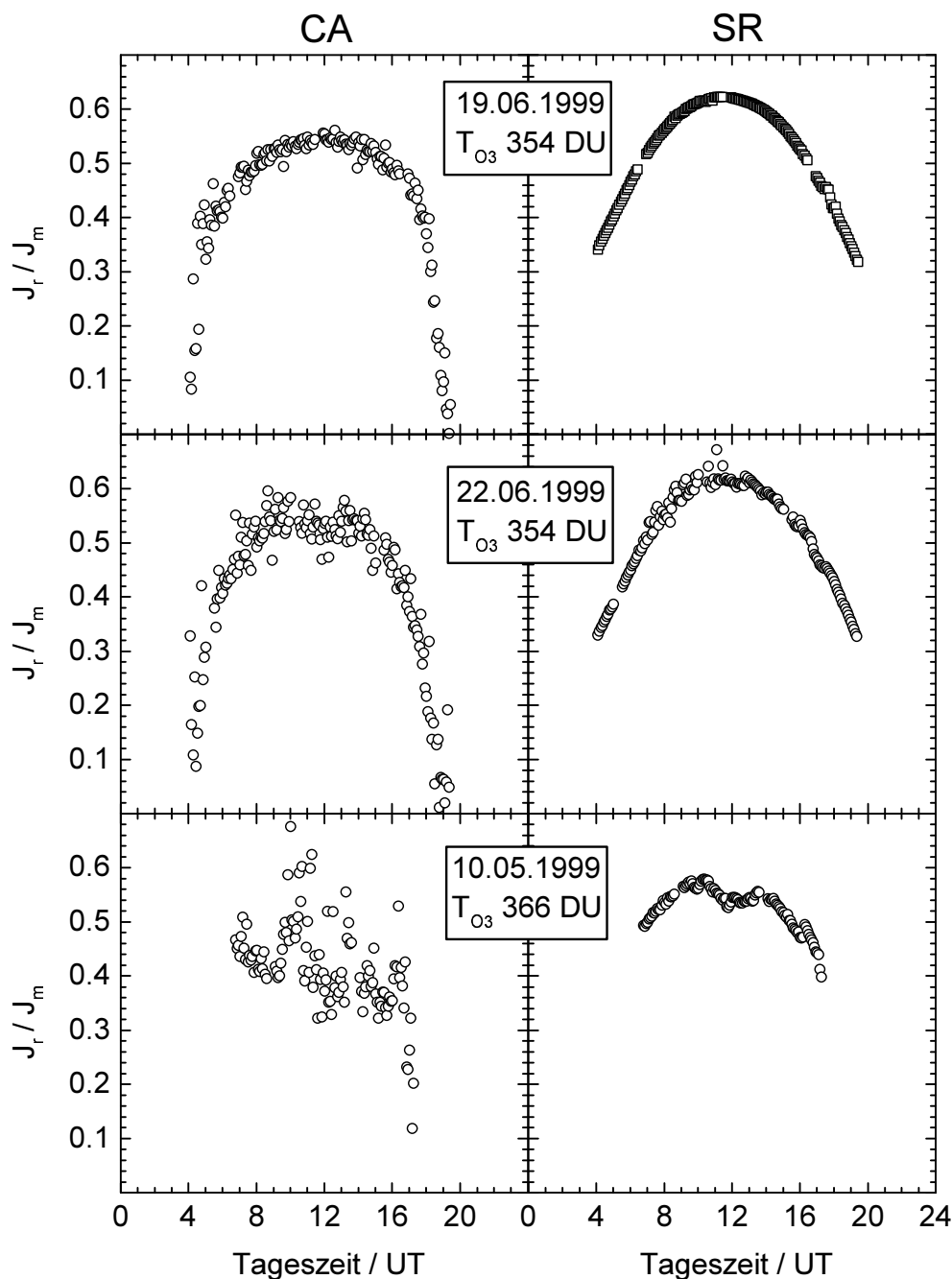


Abb. 4.6: Typische Tagesgänge des Verzweigungsverhältnisses J_r / J_m , bestimmt mit dem chemischen Aktinometer (CA, linke Seite) und mit der Spektralradiometrie (SR, rechte Seite). J_r : radikalischer Kanal, J_m : molekularer Kanal, J_t : Summe beider Kanäle.

Oben: wolkenloser Himmel, **Mitte:** lockere Bewölkung, **Unten:** sehr dichte Bewölkung.

Die Ozonsäulendichten T_{O_3} sind als Tagesmittelwerte angegeben und entstammen den Messungen des Satelliten Earth Probe, McPeters, 2002 (vgl. Abbildung 4.4).

Abbildung 4.7 zeigt die *Abhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses vom Sonnenzenitwinkel* aller in Abbildung 4.3 dargestellten Messungen. Der obere Teil der Abbildung 4.7 zeigt alle Messwerte als Punkte, und Klassenmittelwerte und deren Standardabweichung als Rauten mit Fehlerbalken. Zur Ermittlung dieser Mittelwerte wurden die Messwerte in 20 Sonnenzenitwinkelklassen aufgeteilt. Bei Sonnenzenitwinkeln kleiner als 60° bleibt das Verzweigungsverhältnis praktisch konstant. Bei Winkeln größer als 70° strebt das Verzweigungsverhältnis nahezu linear gegen null. Ein solcher Verlauf der Verzweigungsverhältnisse lässt sich nicht allein mit einer kontinuierlichen Änderung der Strahlungszusammensetzung durch die Weglängenzunahme bei zunehmendem Zenitwinkel erklären. Man würde in diesem Fall eine ähnliche Kurve erwarten, wie sie aus den Spektralradiometermessungen hervorgeht (rechte obere Grafik in Abbildung 4.7) und nicht eine Kurve, die erst unabhängig vom Sonnenzenitwinkel ist und plötzlich bei 60° abknickt. Neben dem Sonnenzenitwinkel muss daher noch mindestens eine weitere Größe das mit dem chemischen Aktinometer ermittelte Verzweigungsverhältnis beeinflussen haben. In der Diskussion in Kapitel fünf wird diese Beobachtung weiter untersucht.

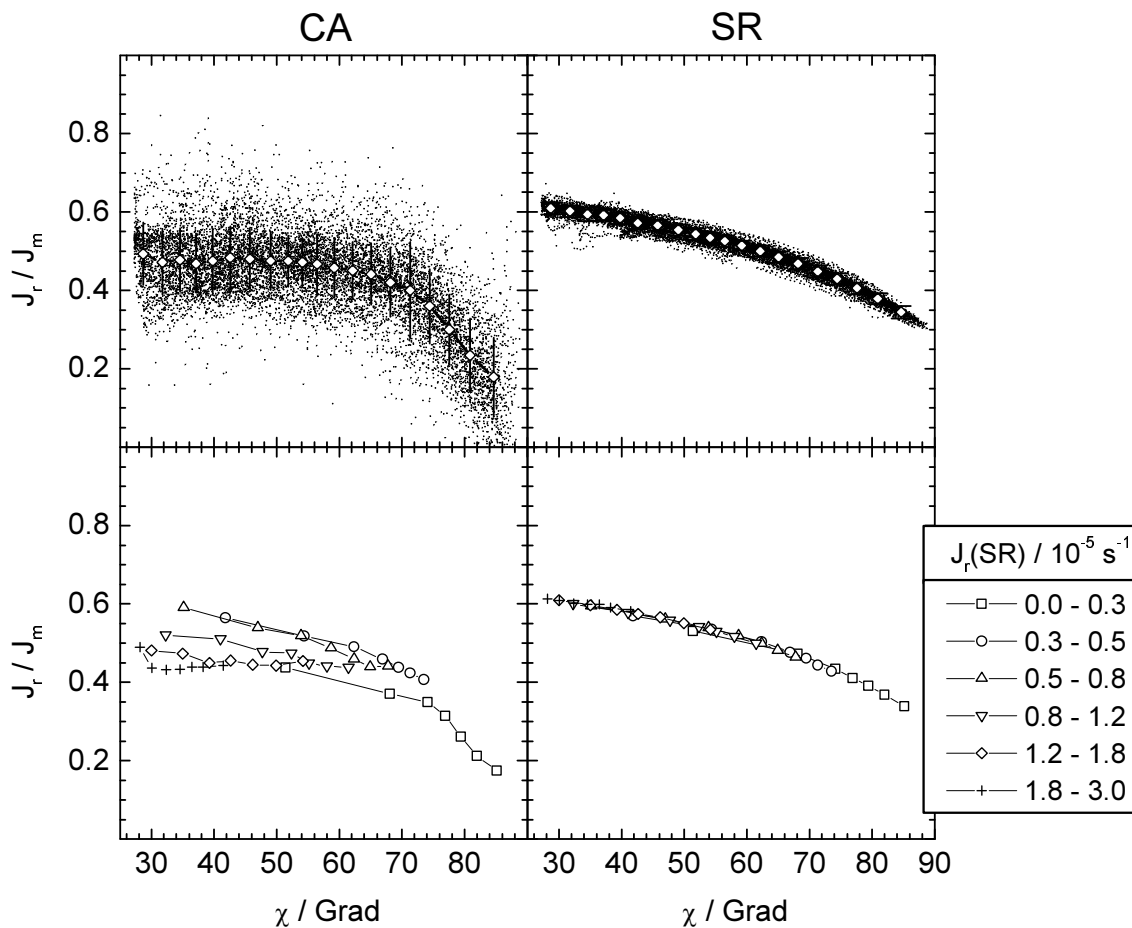


Abb. 4.7: Verzweigungsverhältnisse J_r / J_m aller Messwerte, bestimmt mit dem chemischen Aktinometer (CA, linke Seite) und mit der Spektralradiometrie (SR, rechte Seite), in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels χ .

Oben: Die Einzelmesswerte (Punkte) wurden in 20 Sonnenzenitwinkelklassen unterteilt. Die Mittelwerte dieser Klassen sind als Rauten dargestellt, deren Standardabweichung als Fehlerbalken.

Unten: Abhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses vom Sonnenzenitwinkel und von der aktinischen Strahlungsflussdichte. Die Messwerte wurden in sechs Strahlungsflussdichtegruppen unterteilt, und die wiederum in je sieben Sonnenzenitwinkelklassen. Die Mittelwerte dieser Klassen sind mit den Symbolen der Strahlungsflussdichtegruppen dargestellt. Als Maß für die aktinische Strahlungsflussdichte diente $J_r(\text{SR})$.

Um neben dem Sonnenzenitwinkel *weitere Einflussgrößen* auf das Verzweigungsverhältnis zu identifizieren, wurde der gesamte Datensatz in verschiedene Gruppen eingeteilt, und diese Gruppen einzeln gegen den Sonnenzenitwinkel aufgetragen. Die Daten wurden sortiert nach den am Aktinometer gemessenen Temperaturen, nach dem Druck im Reaktor, nach dem Mischungsverhältnis von Formaldehyd, nach der Ozonsäulendichte und nach der aktinischen Strahlungsflussdichte, repräsentiert durch die mit dem Spektralradiometer bestimmte Photolysefrequenz J_r . Von allen genannten Unterteilungen zeigte die Gruppierung nach der aktinischen Strahlungsflussdichte die größte Aufspaltung in der Auftragung gegen den Sonnenzenitwinkel. Die Messwerte wurden in sechs nach der aktinischen Strahlungsflussdichte sortierte Gruppen unterteilt. Jede dieser Gruppen wurde anschließend in sieben Sonnenzenitwinkelklassen unterteilt. Die Mittelwerte der einzelnen Sonnenzenitwinkelklassen sind in der unteren Grafik der Abbildung 4.7 dargestellt. Die jeweils sieben Mittelwerte einer Strahlungsflussdichtegruppe sind durch Linien miteinander verbunden und mit einem gemeinsamen Symbol gekennzeichnet. Die Standardabweichungen dieser Mittelwerte sind ähnlich zu den im oberen Teil der Abbildung 4.7 gezeigten Standardabweichungen und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht mit eingezeichnet. Die Unterteilung in Strahlungsflussdichtegruppen macht einen deutlichen Trend sichtbar, wenn die erste und letzte Gruppe außer acht gelassen werden. Die vier verbliebenen Strahlungsflussdichtegruppen zeigen eine deutliche Abnahme des Verzweigungsverhältnisses mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel, auch bei Zenitwinkeln kleiner als 60° . Betrachtet man jedoch das Verhalten des Verzweigungsverhältnisses bei einem festen Sonnenzenitwinkel, zum Beispiel 50° , dann erkennt man, dass das Verzweigungsverhältnis mit zunehmender aktinischer Strahlungsflussdichte abnimmt. Die erste und die letzte Strahlungsflussdichtegruppe ($0.0 < J_r(\text{SR}) < 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $1.8 < J_r(\text{SR}) < 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) weichen von dem Verhalten der anderen Gruppen ab.

Das mit dem chemischen Aktinometer bestimmte Verzweigungsverhältnis wurde bei konstanter Ozonsäulendichte also nicht ausschließlich durch den Sonnenzenitwinkel beeinflusst, sondern zusätzlich noch durch die aktinische Strahlungsflussdichte oder durch eine Variable, die eng mit der aktinischen Strahlungsflussdichte korreliert. Die Mischungsverhältnisse der Photolyseprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid zum Beispiel korrelieren eng mit der aktinischen Strahlungsflussdichte. Welche Mechanismen noch für die beobachtete Abhängigkeit verantwortlich sein könnte, wird in Kapitel fünf diskutiert.

4.4 Photolysefrequenztagesgänge der Spektralradiometrie (SR)

In diesem Kapitel wird die tageszeitliche Variation der spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen anhand der Abbildungen 4.5 bis 4.7 beschrieben, die im Kapitel 4.3 vorgestellt worden sind. Im Anschluss daran wird die Abhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses vom Sonnenzenitwinkel auf ein ähnliches Verhalten wie bei den Messdaten des chemischen Aktinometers untersucht. Die Spektren des Spektralradiometers wurden mit einer zeitlichen Auflösung von 90 Sekunden aufgenommen. Um die daraus berechneten Photolysefrequenzen mit denen des chemischen Aktinometers vergleichen zu können, wurden die spektralradiometrisch erhaltenen Photolysefrequenzen durch Mittelung an die zeitliche Auflösung des chemischen Aktinometers von fünf Minuten angepasst. Jeder hier dargestellte Datenpunkt ist daher ein Mittelwert aus zwei bis drei spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen.

Die Ergebnisse der spektralradiometrischen Bestimmung der Photolysefrequenzen des *wolkenfreien 19.06.1999* zeigt die obere rechte Grafik der Abbildung 4.5. Auf den ersten Blick zeigen die hier dargestellten Photolysefrequenzen ein sehr ähnliches Verhalten wie die des chemischen Aktinometers. Die Photolysefrequenz J_m des molekularen Kanals erreichte allerdings nur einen Wert von $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, während die Photolysefrequenz J_r des radikalischen Kanals mit $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ fast den Wert

erreiche, der mit dem chemischen Aktinometer für J_r bestimmt wurde. Die Gesamtphotolysefrequenz J_t , die sich aus der Summe $J_m + J_r$ berechnete, stieg an diesem Tag nur bis auf einen Wert von $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ an. Die Präzision der Messungen ist größer als die in Tabelle 3.13 angegebenen statistischen Unsicherheiten, die sich auf den gesamten Messzeitraum von vier Monaten beziehen. Die Unsicherheiten der Transferstandards (siehe Kapitel 4.6) machen einen Großteil der statistischen Unsicherheiten der Photolysefrequenzen aus. Da die Transferstandards nur alle zwei Wochen zur Kalibration eingesetzt wurden, ist die Unsicherheit der Strahlungskalibration, auf einen Tag bezogen, systematischer Natur. Darüber hinaus repräsentieren die auf der rechten Seite der Abbildung 4.5 gezeigten Daten Mittelwerte über zwei bis drei Messungen. Die Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r in der oberen rechten Grafik der Abbildung 4.5 unterliegen einer Streuung von weniger als $1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ um die Mittagszeit.

Die schnellen Änderungen in der aktinischen Strahlungsflussdichte bei *lockerer Bewölkung* führte zu einer ähnlichen Verteilung der Photolysefrequenzen (siehe mittlere rechte Grafik der Abbildung 4.5), wie sie auch mit dem chemischen Aktinometer gemessen wurde. Die spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen des 22.06.1999 übertreffen in ihren Maximalwerten die des 19.06.1999 um etwa 4 %, der gleiche Wert, der auch mit der chemischen Aktinometrie festgestellt wurde. Das bestätigt die in Kapitel 4.3 gemachte Aussage, dass die aktinischen Strahlungsflussdichten durch Reflexionen an lockerer Bewölkung höher sein kann als unter wolkenfreien Bedingungen.

Die *Gewitterfront des 10.05.1999* drückte die spektralradiometrisch bestimmte Gesamtphotolysefrequenz J_t auf $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (siehe untere rechte Grafik der Abbildung 4.5). Verglichen mit dem Maximalwert der Gesamtphotolysefrequenz des sonnigen 02.05.1999 von $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ betrug J_t am 10.05.1999 um die Mittagszeit etwas mehr als 5 % des Wertes, der ohne Bewölkung erreicht worden wäre.

Die mit der spektralradiometrischen Methode bestimmten *Verzweungsverhältnisse* (rechte Seite der Abbildung 4.6) durchlaufen zu Sonnenhöchststand ein Maximum. Zur Berechnung der Photolysefrequenzen wurde die spektrale Quantenausbeuteempfehlung von DeMore et al., 1997, (siehe Abbildung 2.2) verwendet. Anders als die mit dem chemischen Aktinometer gewonnenen Verzweungsverhältnisse unterliegen die spektralradiometrisch bestimmten Verzweungsverhältnisse kaum einer Streuung. Sogar die Werte des 10.05.1999 (untere rechte Grafik der Abbildung 4.6) liegen, verglichen mit den Daten des chemischen Aktinometers (untere linke Grafik der Abbildung 4.6), sehr dicht beieinander. Dies belegt, dass die spektrale Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte von der Bewölkung nur gering beeinflusst worden ist.

Um die Mittagszeit des 19.06. und 22.06.1999 (obere und mittlere Grafik der rechten Seite der Abbildung 4.6) betrug das Verzweungsverhältnis etwa 0.63. Nach der spektralradiometrischen Methode bestimmt, war der radikalische Kanal zum Sonnenhöchststand zu etwa 39 % an der Gesamtphotolyse von Formaldehyd beteiligt. Bei Sonnenaufgang und Sonnenuntergang betrug das Verzweungsverhältnis etwa 0.32. Das macht einen Anteil des radikalischen Kanals an der Gesamtphotolyse von etwa 24 % aus. Das Verzweungsverhältnis zum Sonnenhöchststand des 10.05.1999 liegt mit 0.54 etwas unter dem vom 02.05.1999, wo es einen Wert von 0.6 erreichte. Dieser Unterschied beruht auf einer Beeinflussung der spektralen Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte durch die ungewöhnlich dichte Bewölkung. Die Streuung, die am 22.06.1999 zwischen 8:00 Uhr und 12:00 Uhr beobachtet wurde, kann hingegen sowohl durch eine Änderung der spektralen Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte durch die Bewölkung verursacht worden sein, als auch durch eine scheinbare Änderung der spektralen Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte, vorgetäuscht durch einen schnellen Wechsel der

aktinischen Strahlungsflussdichte. Bei der Aufnahme eines Spektrums täuscht eine Änderung der aktinischen Strahlungsflussdichte, die innerhalb von wenigen Sekunden auftritt, eine Änderung der spektralen Zusammensetzung der aktinischen Strahlungsflussdichte vor, da die Aufnahme eines Spektrums länger als eine Minute in Anspruch nimmt.

Die Verzweungsverhältnisse aller Messungen (rechte Seite der Abbildung 4.7) zeigen mit einer geringen Streubreite eine kontinuierliche Abnahme mit steigendem Sonnenzenitwinkel. Die weitere Unterteilung in Strahlungsflussdichteklassen analog zu den Daten des chemischen Aktinometers zeigt, dass die spektralradiometrisch bestimmten Verzweungsverhältnisse nicht noch zusätzlich von der aktinischen Strahlungsflussdichte abhängen, wie die Daten des chemischen Aktinometers.

4.5 Vergleich der Ergebnisse von CA und SR

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der beiden Strahlungsmessmethoden miteinander verglichen. Nach den Korrelationsauftragungen der Photolysefrequenzen werden die Sonnenzenitwinkelabhängigkeiten der Unterschiede beschrieben. Dazu wurden für jeden Messzeitpunkt der Kampagne die Quotienten $J_t(\text{CA})/J_t(\text{SR})$, $J_m(\text{CA})/J_m(\text{SR})$ und $J_r(\text{CA})/J_r(\text{SR})$ gebildet, die im Folgenden als Q_t , Q_m und Q_r bezeichnet werden.

Die *Korrelationen der Photolysefrequenzen der beiden Messmethoden* sind in erster Näherung linear (siehe Abbildung 4.8), allerdings nicht alle stehen im Verhältnis 1:1. Die Messung der Photolysefrequenzen J_t und J_m mit dem chemischen Aktinometer ergaben etwa 15 % größere Werte als nach der spektralradiometrischen Methode, was knapp außerhalb der 1σ -Fehlergrenzen liegt (siehe Tabellen 3.12 und 3.13). Bei näherer Betrachtung stellt man weiterhin fest, dass die Korrelationen in den unteren 10 % der Messbereiche von dem ansonsten linearen Verhalten abweichen. Die Streuung in der Korrelationsauftragung der Photolysefrequenzbestimmungen des radikalischen Kanals J_r ist deutlich größer als in den anderen beiden Korrelationsauftragungen für J_m und J_t . Die statistischen Unsicherheiten der Spektralradiometermessungen sind sehr viel kleiner als die der Messungen des chemischen Aktinometers. Die größere statistische Unsicherheit in der rechten Grafik der Abbildung 4.8 lässt sich daher auf die größere statistische Unsicherheit von $J_r(\text{CA})$ im Vergleich zu $J_t(\text{CA})$ und $J_m(\text{CA})$ zurückführen.

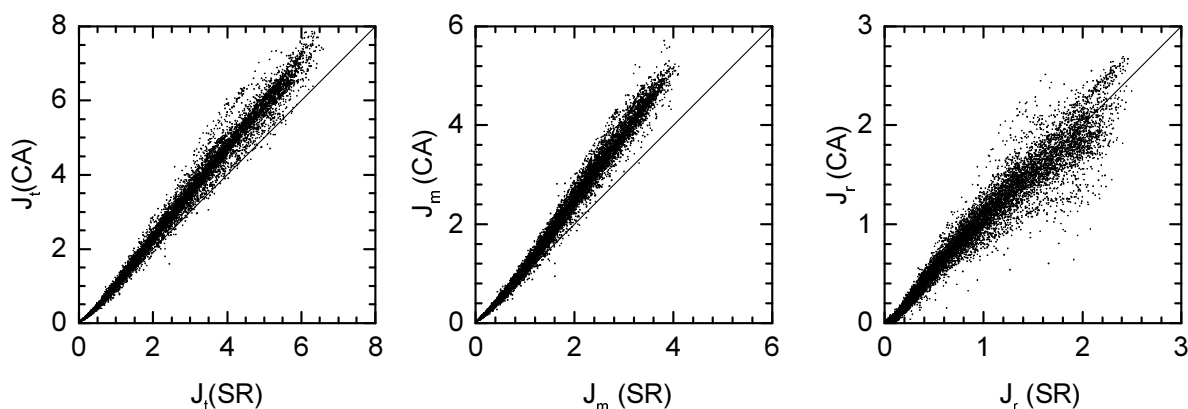


Abb. 4.8: Korrelationsauftragungen der Photolysefrequenzen, bestimmt mit chemischer Aktinometrie (CA) und mit der spektralradiometrischen Methode (SR).

Links: Gesamtphotolysefrequenz J_t . **Mitte:** Photolysefrequenz J_m des molekularen Kanals. **Rechts:** Photolysefrequenz J_r des radikalischen Kanals.

Die *Abhängigkeit der Photolysefrequenzquotienten Q_t , Q_m und Q_r vom Sonnenzenitwinkel* zeigt die Unterschiede in den beiden Messmethoden deutlich. Der gesamte Datensatz der Quotienten wurde in zwanzig Sonnenzenitwinkelklassen eingeteilt. Für jede Klasse wurden anschließend die Mittelwerte von Q_t , Q_m und Q_r und deren Standardabweichungen berechnet. Die Grafiken der Abbildung 4.9 zeigen die Mittelwerte der Quotienten (Rauten), aufgetragen gegen den Sonnenzenitwinkel χ . Die Fehlerbalken an den Rauten geben die Standardabweichung der Mittelwerte wieder. Die 1σ -Grenzen der systematischen Unsicherheiten der Photolysefrequenzen aus den Tabellen 3.12 und 3.13 ergeben den durch dick gezeichnete Linien begrenzten systematischen 1σ -Unsicherheitsbereich des jeweiligen Quotienten. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Lage der 1.0-Linie, wenn anstatt des Absorptionsquerschnitts von Cantrell et al., 1990, der Absorptionsquerschnitt von Meller und Moortgat, 2000, zur Berechnung der Photolysefrequenzen aus den Daten des Spektralradiometers eingesetzt wird.

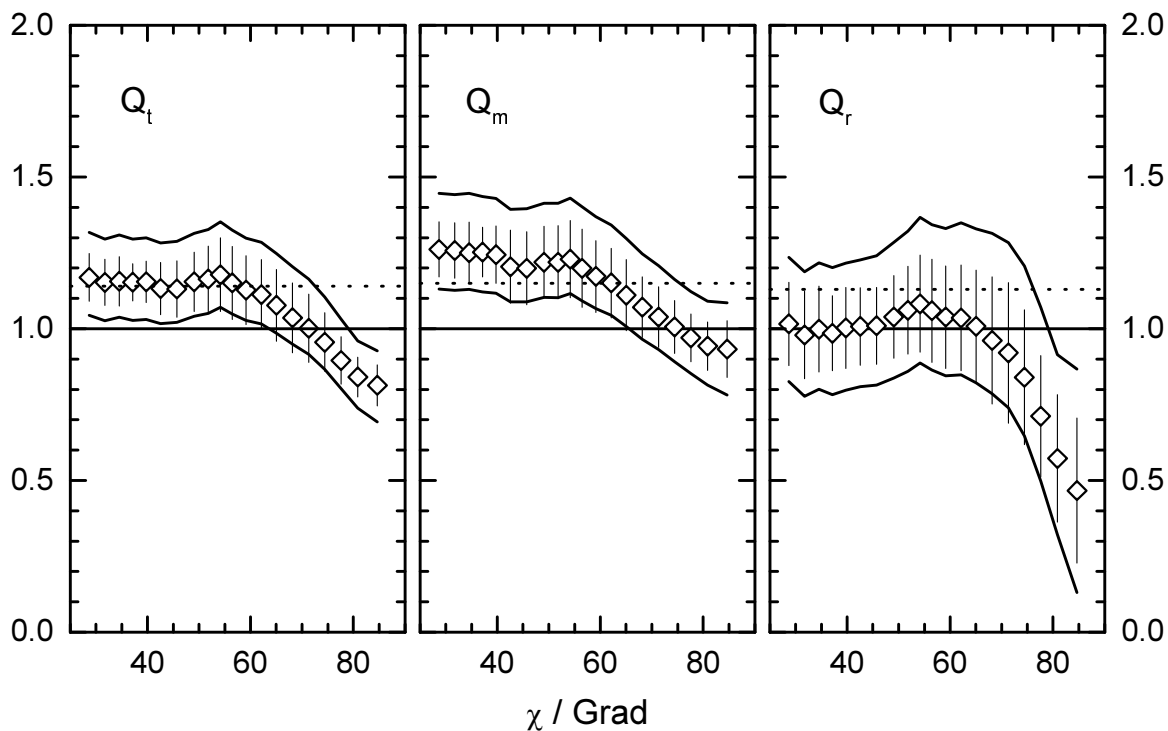


Abb. 4.9: Abhängigkeit der Verhältnisse $Q_t = J_t(\text{CA}) / J_t(\text{SR})$, $Q_m = J_m(\text{CA}) / J_m(\text{SR})$ und $Q_r = J_r(\text{CA}) / J_r(\text{SR})$ vom Sonnenzenitwinkel χ . Die Rauten repräsentieren die Mittelwerte der in 20 Sonnenzenitwinkelklassen aufgeteilten Quotienten und deren Standardabweichung (Fehlerbalken). Der systematische 1σ -Unsicherheitsbereich des jeweiligen Quotienten liegt zwischen den dick gezeichneten Linien. Die gestrichelten Linien geben die Lage der 1.0-Linie wieder, wenn anstatt des Absorptionsquerschnitts von Cantrell et al., 1990, der Absorptionsquerschnitt von Meller und Moortgat, 2000, zur Berechnung der Photolysefrequenzen aus den Daten des Spektralradiometers eingesetzt wird.

Alle drei Quotienten zeigen ähnliches Verhalten. Zwischen 25° und 55° liegt Q_t nahezu konstant bei 1.18 und fällt zu größeren Sonnenzenitwinkeln nahezu linear auf 0.81 ab. Ähnlich verhält sich Q_m , das von 25° bis 55° bei 1.22 liegt und zu größeren Sonnenzenitwinkeln linear auf 0.92 abfällt. Q_r dagegen steigt von 25° bis 55° Sonnenzenitwinkel leicht von 1.00 auf 1.09 an. Zu größeren Sonnenzenitwinkeln fällt es zunehmend auf Werte unter 0.50 ab. Die 1.0-Linie liegt bei Q_t und Q_m bei Sonnenzenitwinkeln kleiner 55° außerhalb der 1σ -Grenzen der systematischen Unsicherheiten. In diesem Sonnenzenitwinkelbereich sind die mittels Spektralradiometrie bestimmten Pho-

tolysefrequenzen J_t und J_m mit hoher Wahrscheinlichkeit kleiner als die mit Hilfe der chemischen Aktinometrie bestimmten Photolysefrequenzen J_t und J_m . Ein solcher Unterschied würde bei Verwendung des Absorptionsquerschnitts von Meller und Moortgat, 2000, nicht auftreten. Der abwärts gerichtete Trend zwischen 55° und 90° Sonnenzenitwinkel unter die 1.0 – Linie zeigt, dass mindestens eine der beiden Messmethoden einem unerwarteten Einfluss unterliegen muss, der eng mit dem Sonnenzenitwinkel verknüpft ist. Die Abweichung von Q_r von der 1.0 – Linie im Bereich von 25° bis 55° Sonnenzenitwinkel ist nicht signifikant, unabhängig von dem verwendeten Absorptionsquerschnitt für die spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen. Der abwärts gerichtete Trend zwischen 55° und 90° Sonnenzenitwinkel unter die 1.0 – Linie ist aber auch bei Q_r signifikant.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses $J_r/J_m(CA) / J_r/J_m(SR)$ vom Sonnenzenitwinkel ist nicht signifikant, da der 1σ -Bereich der Mittelwerte dieses Verhältnisses die 1.0 – Linie in allen Sonnenzenitwinkelbereichen überdeckt (siehe Abbildung 4.10). Die mit dem Spektralradiometer bestimmten Verzweungsverhältnisse unterscheiden sich daher nicht signifikant von den Verzweungsverhältnissen, die mit dem chemischen Aktinometer gemessen worden sind.

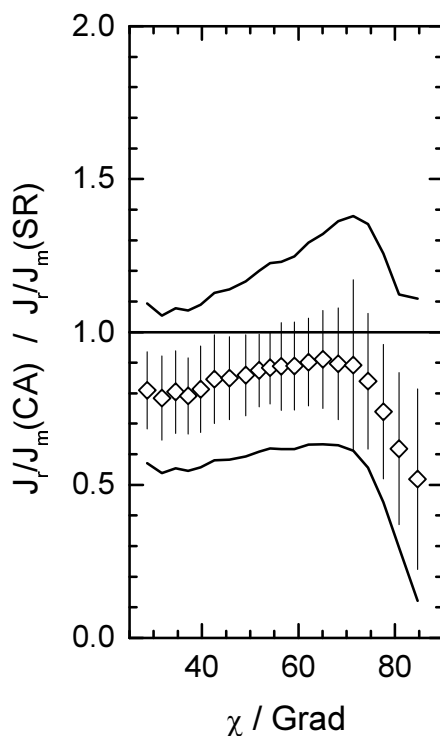


Abb. 4.10: Abhängigkeit des Verhältnisses $J_r/J_m(CA) / J_r/J_m(SR)$ der Verzweungsverhältnisse vom Sonnenzenitwinkel χ . Die Rauten repräsentieren die Mittelwerte der in 20 Sonnenzenitwinkelklassen aufgeteilten Quotienten und deren Standardabweichung (Fehlerbalken). Die systematischen 1σ -Unsicherheitsbereiche des jeweiligen Quotienten liegt zwischen den dick gezeichneten Linien.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die beiden Messmethoden hinsichtlich ihrer Unsicherheiten diskutiert. Darüber hinaus werden die Ergebnisse mit den bisher bekannten Literaturwerten in Beziehung gesetzt und die Bedeutung der Ergebnisse für die Atmosphärenchemie herausgestellt.

5.1 Unsicherheiten von σ_{HCHO}

Die in Kapitel vier vorgestellten Berechnungen der Photolysefrequenzen beruhen auf den von DeMore et al., 1997, herausgegebenen Empfehlungen, in der die von Cantrell et al., 1990, bestimmten Absorptionsquerschnitte für Formaldehyd favorisiert werden. Die in der Literatur vorgestellten Absorptionsquerschnitte variieren je nach Arbeitsgruppe um bis zu 23 %. Rogers, 1990, stellt Messungen des Absorptionsquerschnittes vor, die im Mittel 10 % kleinere Werte als die von Cantrell et al. lieferten. Meller und Moortgat, 2000, haben um 13 % höhere Werte als Cantrell et al. gefunden und begründen die Abweichung zu früheren Messungen mit einer verbesserten Korrektur der Absorptionsmessungen auf optisch dünne Bedingungen, wie sie in der Atmosphäre vorliegen (siehe Kapitel 2.2 und Abbildung 2.5). Werden die neuesten Messungen von Meller und Moortgat für die Berechnung der Photolysefrequenzen aus den gemessenen Strahlungsflussdichtespektren eingesetzt, erhält man höhere Werte für die Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r als bei Verwendung der von DeMore et al. empfohlenen Daten. Damit sinken die in Abbildung 4.9 gezeigten Verhältnisse über den gesamten Sonnenzenitwinkelbereich, Q_t um 14 %, Q_m um 15 % und Q_r um 13 %, was durch die gestrichelten Linien in Abbildung 4.9 angedeutet wird, die die veränderte Lage der 1.0 – Linie darstellen. Die so veränderten spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen stimmen bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln innerhalb der 1 σ - Standardabweichung mit den Daten des chemischen Aktinometers überein.

Fazit: Die Größenordnung der Unsicherheit des Absorptionsquerschnitts von Formaldehyd kann die Quotienten Q_t , Q_m und Q_r signifikant beeinflussen. Das charakteristische Abknicken aller drei Quotienten bei Zenitwinkeln über 55° bleibt aber in jedem Falle bestehen. Aufgrund der besseren Übereinstimmung der spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen mit denen der chemischen Aktinometrie bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln sollte für zukünftige Berechnungen der von Meller und Moortgat, 2000, veröffentlichte Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd verwendet werden.

5.2 Unsicherheiten von ϕ_{HCHO}

Die Empfehlungen von DeMore et al., 1997, bezüglich der Quantenausbeuten der Photodissoziation von Formaldehyd beruhen auf den Daten von Moortgat et al., 1983 (siehe Kapitel 2.2). Nur für den radikalischen Kanal ist seitdem eine neue, allerdings relative Bestimmung der Quantenausbeute veröffentlicht worden (Smith et al., 2002). Alle in Kapitel 2.2 genannten Gruppen, die diese Quantenausbeuten bestimmt haben, erklären übereinstimmend, dass die Summe der Quantenausbeuten zwischen 280 nm und 340 nm nahezu eins sein muss und erst bei längeren Wellenlängen abnimmt.

Die *Gesamtquantenausbeute* $\phi_t = \phi_r + \phi_m$ ist daher nur in der abfallenden Flanke als unsicher zu betrachten. Der Bestimmung von Clark et al. nach ist die Flanke der Gesamtquantenausbeute gegenüber der Empfehlung von DeMore et al. um 10 ± 5 nm zu großen Wellenlängen verschoben (siehe Abbildung 2.2). Berechnet man die Gesamtphotolysefrequenz J_t mit einer derart verschobenen Quantenausbeute aus den Strahlungsspektren, erhöht sich $J_t(\text{SR})$ um 12 ± 5 % bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln und um 18 ± 7 % bei hohen Sonnenzenitwinkeln gegenüber der Berechnung mit der

Gesamtquantenausbeute der Empfehlung von DeMore et al.. Nach Moortgat et al. könnte die Flanke der Gesamtquantenausbeute auch um 5 nm zu kurzen Wellenlängen gegenüber der Empfehlung von DeMore et al. verschoben sein, was eine Erniedrigung von $J_t(\text{SR})$ um 13 % bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln und um 18 % bei hohen Sonnenzenitwinkeln bewirken würde. Der Einfluss dieser Verschiebungen auf den Quotienten Q_t ist in Abbildung 5.1 analog zur Abbildung 4.9 dargestellt. Bei Verschiebung der abfallenden Flanke der Gesamtquantenausbeute zu großen Wellenlängen (linke Grafik der Abbildung 5.1) liegt Q_t im Vergleich zu Abbildung 4.9 niedriger, eine Verschiebung zu kleinen Wellenlängen (rechte Grafik der Abbildung 5.1) führt zu einer Erhöhung von Q_t . Der Charakter der Sonnenzenitwinkelabhängigkeit von Q_t wird durch die Unsicherheit in der Gesamtquantenausbeute nicht beeinflusst. Der Vergleich der spektralradiometrisch erhaltenen Photolysefrequenzen mit den Messungen des chemischen Aktinometers gibt keinen Hinweis darauf, dass die zu großen Wellenlängen abfallende Flanke der Gesamtquantenausbeute ϕ_t falsch bestimmt sein könnte.

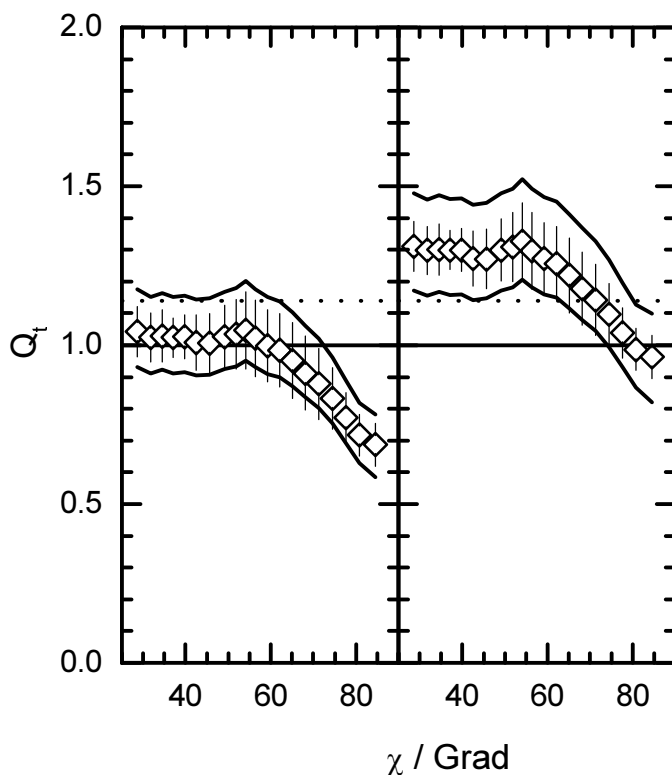


Abb. 5.1: Abhängigkeit des Verhältnisses $Q_t = J_t(\text{CA}) / J_t(\text{SR})$ vom Sonnenzenitwinkel χ , berechnet mit einer veränderten Gesamtquantenausbeute ϕ_t . Die Bedeutung der Symbole und Linien entspricht der in Abbildung 4.9.

Links: Verschiebung der Flanke der Gesamtquantenausbeute im Vergleich zur Empfehlung von DeMore et al., 1997, um 10 nm in Richtung größerer Wellenlängen.

Rechts: Bei Verschiebung der Flanke der Gesamtquantenausbeute im Vergleich zur Empfehlung von DeMore et al., 1997, um 5 nm in Richtung kleinerer Wellenlängen.

Die *Unsicherheiten in den Quantenausbeuten der einzelnen Reaktionskanäle* sind größer als die der Gesamtphotolysefrequenz. Der Anteil des radikalischen Kanals an der Photolyse von Formaldehyd bei Wellenlängen kürzer als 330 nm liegt nach den Messungen von Tang et al., 1979, und Clark et al., 1978, sehr viel niedriger als nach den Messungen von Smith et al., 2002, Moortgat et al., 1983, und Horowitz und Calvert, 1978 (siehe Abbildung 2.2). Berechnet man die Photolysefrequenzen $J_m(\text{SR})$ und $J_r(\text{SR})$ mit einem *maximalen Anteil* von ϕ_r von 50 % statt 78 %, wie es die Empfehlung von DeMore et al., 1997, vorgibt, und behält die Gesamtquantenausbeute der Empfehlung bei, dann erhält man für $J_r(\text{SR})$, die nur etwa halb so große Werte. Auf das Verhältnis Q_t wirkt sich dies nicht aus, die Verhältnisse Q_r und Q_m ändern sich jedoch deutlich, wie Abbildung 5.2 zeigt, die nach gleichem Muster aufgebaut ist wie Abbildung 4.9. Das Verhältnis Q_m erniedrigt sich unter Verwendung der von Tang et al. bestimmten Quantenausbeuten um 24 % bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln und um 18 % bei hohen Sonnenzenitwinkeln. Es liegt damit bei

kleinen Sonnenzenitwinkeln bei der 1.0 – Linie und fällt über 55° Sonnenzenitwinkel auf 0.78 ab. Der Wert von Q_r steigt bei Sonnenzenitwinkeln unterhalb von 55° von 1.6 auf 2.0 an, und fällt bei größeren Sonnenzenitwinkeln auf 0.93 ab. Die große Abweichung des Verhältnisses Q_r von eins bei kleinen Sonnenzenitwinkeln gibt Anlass zu der Vermutung, dass die von Tang et al. und Clark et al. bestimmten Quantenausbeuten nicht für atmosphärische Bedingungen gelten. Der Charakter der Sonnenzenitwinkelabhängigkeit von Q_t , Q_m und Q_r wird jedoch auch durch die größere Unsicherheit in den einzelnen Quantenausbeuten nicht beeinflusst.

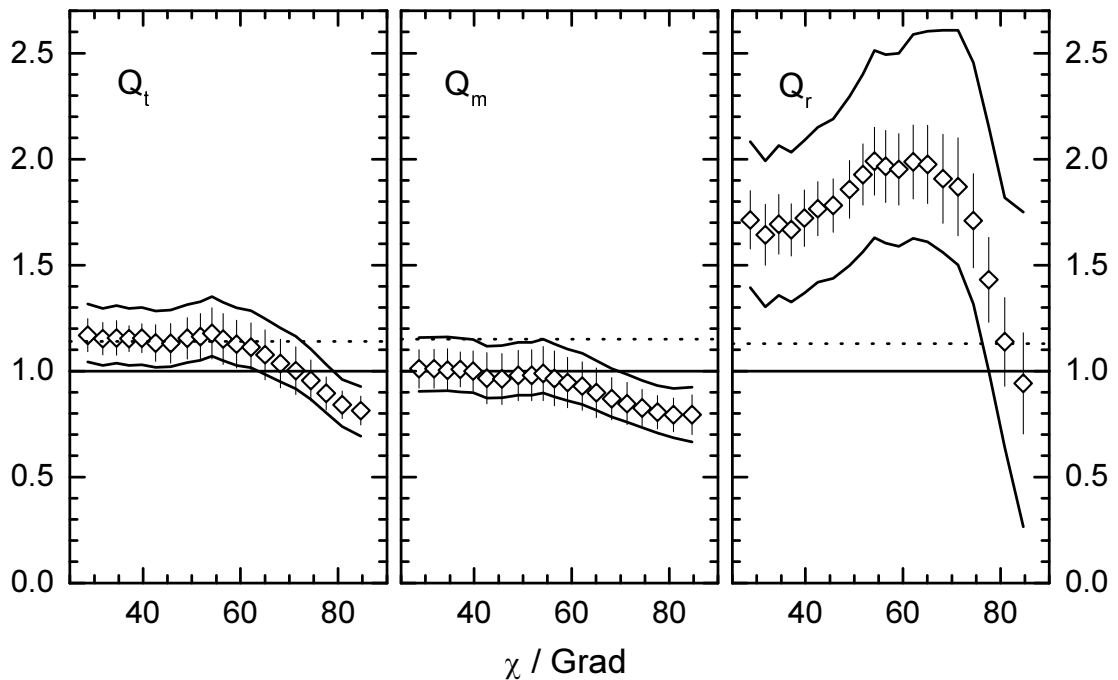


Abb. 5.2: Abhängigkeit der Verhältnisse $Q_t = J_t(\text{CA}) / J_t(\text{SR})$, $Q_m = J_m(\text{CA}) / J_m(\text{SR})$ und $Q_r = J_r(\text{CA}) / J_r(\text{SR})$ vom Sonnenzenitwinkel χ unter der Annahme der von Tang et al., 1979, gemessenen Quantenausbeute ϕ_r . Die Bedeutung der Symbole und Linien entspricht der in Abbildung 4.9.

Die zu großen Wellenlängen hin *abfallende Flanke der Quantenausbeute* ϕ_r liegt, verglichen mit der Empfehlung von DeMore et al., 1997, nach den Messungen von Smith et al., 2002, um etwa 5 nm zu großen Wellenlängen verschoben (siehe Abbildung 2.2). Nach Angaben von Smith et al. erhöht sich dadurch die aus den Spektralradiometerdaten berechnete Photolysefrequenz J_r zwischen 8 % ($\chi = 0^\circ$) und 21 % ($\chi = 85^\circ$). Unter der Annahme einer unveränderten Gesamtphotolysefrequenz J_t liegt die nach Smith et al. berechnete Photolysefrequenz J_m daher um diese Anteile niedriger. Für die Quotienten Q_t , Q_m und Q_r ergeben sich damit die in Abbildung 5.3 dargestellten Abhängigkeiten vom Sonnenzenitwinkel, die nach gleichem Muster aufgebaut ist wie Abbildung 4.9. Die Verschiebung der abfallenden Flanke der Quantenausbeute ϕ_r des radikalischen Kanals der Formaldehydphotolyse nimmt keinen Einfluss auf den Charakter der Sonnenzenitwinkelabhängigkeit von Q_t , Q_m und Q_r .

Fazit: Die Größenordnung der Unsicherheiten der Quantenausbeuten ϕ_t , ϕ_m und ϕ_r können die Quotienten Q_t , Q_m und Q_r signifikant beeinflussen. Obwohl die Auswirkungen dieser Fehler eine Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel aufweisen, bleibt das charakteristische Abknicken aller drei Quotienten bei Zenitwinkeln über 55° bestehen.

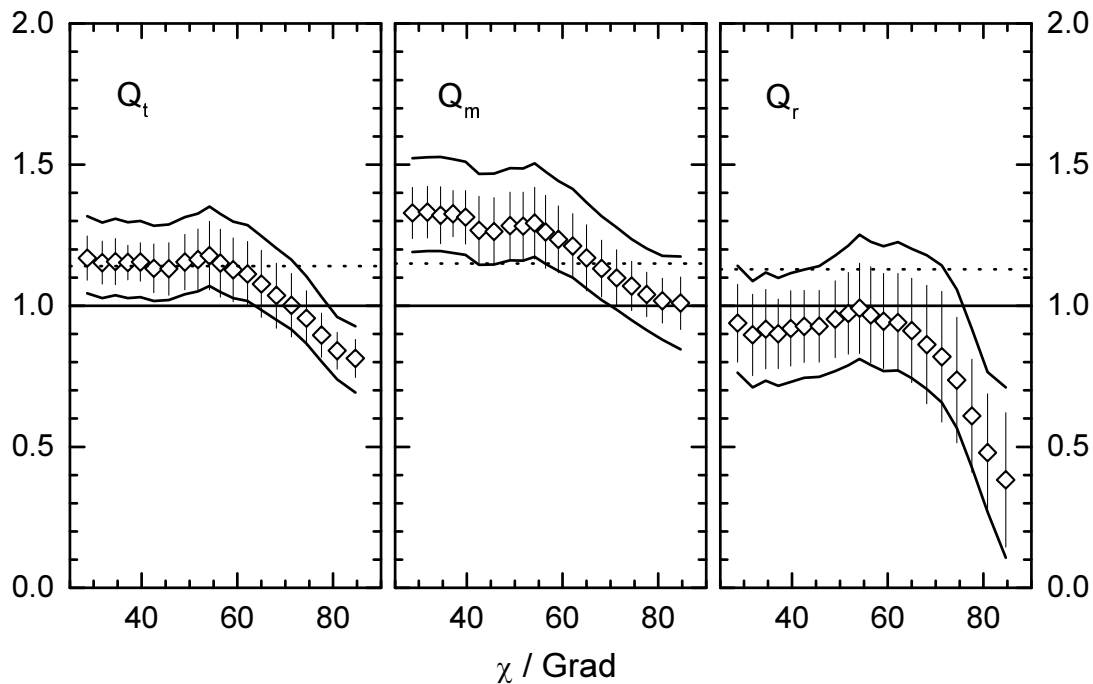


Abb. 5.3: Abhängigkeit der Verhältnisse $Q_t = J_t(\text{CA}) / J_t(\text{SR})$, $Q_m = J_m(\text{CA}) / J_m(\text{SR})$ und $Q_r = J_r(\text{CA}) / J_r(\text{SR})$ vom Sonnenzenitwinkel χ unter der Annahme der von Smith et al., 2002, gemessenen Quantenausbeute ϕ_r . Die Bedeutung der Symbole und Linien entspricht der in Abbildung 4.9.

5.3 Unsicherheiten der Messtechniken

Die in den vorherigen beiden Kapiteln diskutierten Unsicherheiten der Quantenausbeuten und des Absorptionsquerschnitts können die beobachteten Unterschiede zwischen Spektralradiometrie und chemischer Aktinometrie bei Sonnenzenitwinkeln kleiner als 70° erklären. Unklar bleibt jedoch, warum die Quotienten Q_t , Q_m und Q_r ab einem Sonnenzenitwinkel von etwa 55° abnehmen. Aus diesem Grund wurden alle Fehlerbeiträge zu den vorgestellten Daten auf ihren möglichen sonnenzenitwinkelabhängigen Einfluss untersucht und in Tabelle 5.1 aufgeführt. Es zeigt sich, dass selbst die Summen der hier aufgeführten Unsicherheiten das Abknicken der Quotienten zu großen Sonnenzenitwinkeln nicht erklären können.

Der *Mittelwert von Q_t* beträgt bei einem Sonnenzenitwinkel von 85° nur 70 % des Mittelwertes bei einem Sonnenzenitwinkel von 30° . Um diesen Unterschied erklären zu können, müsste die Summe aller obengenannten sonnenzenitwinkelabhängigen Fehler entweder 44 % Anstieg bei niedrigen, oder 30 % Absenkung bei hohen Sonnenzenitwinkeln bewirken. Die maximal erreichbare Abweichung liegt allerdings nur bei -11.1 % bei hohen Sonnenzenitwinkeln, wenn man alle Abweichungen, die Q_t betreffen, mit negativem Vorzeichen berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die beobachtete Sonnenzenitwinkelabhängigkeit von Q_t allein durch die bisher diskutierten Unsicherheiten verursacht worden ist, ist sehr klein. Alle Unsicherheiten müssten dafür um mehr als 2σ von ihrem Mittelwert abweichen, und zwar alle in die gleiche Richtung.

Der *Mittelwert von Q_m* beträgt bei einem Sonnenzenitwinkel von 85° nur 74 % des Mittelwertes bei einem Sonnenzenitwinkel von 30° . Um diesen Unterschied erklären zu können, müsste die Summe aller obengenannten sonnenzenitwinkelabhängigen Fehler entweder 35 % Anstieg bei niedrigen oder 26 % Absenkung bei hohen Sonnenzenitwinkeln bewirken. Die maximal erreichbare Abweichung durch die oben diskutierten Fehler liegt allerdings nur bei -4.4 % bei hohen Sonnenzenit-

winkeln, wenn man alle Abweichungen, die Q_m betreffen, mit negativem Vorzeichen berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die beobachtete Sonnenzenitwinkelabhängigkeit von Q_m allein durch die bisher diskutierten Unsicherheiten verursacht worden ist, ist wie im Falle von Q_t sehr klein. Alle Unsicherheiten müssten dafür um mehr als 5σ von ihrem Mittelwert abweichen, und zwar alle in die gleiche Richtung.

Der *Mittelwert von Q_r* beträgt bei einem Sonnenzenitwinkel von 85° nur 46 % des Mittelwertes bei einem Sonnenzenitwinkel von 30° . Um diesen Unterschied zu erklären, müsste die Summe aller obengenannten sonnenzenitwinkelabhängigen Fehler entweder 117 % Anstieg bei niedrigen oder 54 % Absenkung bei hohen Sonnenzenitwinkeln bewirken. Die maximal erreichbare Abweichung liegt allerdings nur bei -29.4 % bei hohen Sonnenzenitwinkeln, wenn man alle Abweichungen, die Q_r betreffen, mit negativem Vorzeichen berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die beobachtete Sonnenzenitwinkelabhängigkeit von Q_r allein durch die bisher diskutierten Unsicherheiten verursacht worden ist, ist sogar in diesem Falle sehr klein. Alle Unsicherheiten müssten dafür um mehr als 1.5σ von ihrem Mittelwert abweichen, und zwar alle in die gleiche Richtung.

Tabelle 5.1: 1σ - Unsicherheitsbeiträge der einzelnen Fehlerquellen zu den Verhältnissen Q_t , Q_m und Q_r aus Abbildung 4.9. Die Fehler sind in vom Sonnenzenitwinkel (SZW) abhängige und unabhängige Anteile unterteilt.

Fehlerquelle	Wirkung auf	Anteil, unabhängig vom SZW	Anteil, abhängig vom SZW
σ_{HCHO}^a	Q_t	$\pm 5 \%$	$\pm 0 \%$
	Q_m	$+5 \%$	$\pm 0 \%$
	Q_r	$+5 \%$	$\pm 0 \%$
Flanke von ϕ_t	Q_t	$\pm 12 \%$	$\pm 6 \%$ zu hohen SZW
Maximalwert von ϕ_r^b	Q_m	-18%	-6% zu niedrigen SZW
	Q_r	$+71 \%$	$+31 \%$ zu hohen SZW
Flanke von ϕ_r	Q_m	$-8 \%, +4 \%$	$\pm 0 \%$
	Q_r	$+8 \%, -8 \%$	$+12 \%, -3 \%$ zu hohen SZW
Strahlungskalibration SR	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 2 \%$	$\pm 0 \%$
Sensor SR	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 0 \%$	-3.4% zu hohen SZW
Auflösung Monochromator	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 2.3 \%$	$\pm 0 \%$
Bestimmung von Formaldehyd	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 7.4 \%$	$\pm 0 \%$
Bestimmung der Bestrahlungsdauer	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 1.5 \%$	$\pm 0 \%$
Bestimmung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff	Q_t	$\pm 2.3 \%$	$\pm 1.7 \%$ zu hohen SZW
	Q_m	$\pm 3.6 \%$	$\pm 1.0 \%$ zu hohen SZW
	Q_r	$\pm 10 \%$	$\pm 23 \%$ zu hohen SZW
Nichtidealität des Reaktors	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 1.9 \%$	$\pm 0 \%$
Folgereaktionen	Q_t, Q_m, Q_r	$\pm 0 \%$	$\pm 1.3 \%$ zu niedrigen SZW

^a Fehlerangabe von Meller und Moortgat, 2000

^b Messung von Tang et al., 1979 als unterer Grenzwert für ϕ_r

Es ist daher wahrscheinlich, dass eine der beiden Messmethoden einem unbekanntem Einfluss bei hohen Zenitwinkeln unterlag. Entweder hat die Messtechnik unter einem unbekanntem Einfluss gestanden, oder das Modell der Folgechemie im Reaktor berücksichtigt nicht alle wichtigen Reaktionen. Auffällig ist in dem Zusammenhang, dass die geringste Streubreite der Quotienten Q_t und Q_m in einer Auftragung gegen die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auftritt (siehe linke Grafik von Abbildung 5.4) und nicht etwa in einer Auftragungen gegen den Sonnenzenitwinkel (siehe Abbildung 4.9). Eine weitere Auffälligkeit ist, dass sich die beiden Kurven in der linken Grafik von Abbildung 5.4 nur durch einen Skalierungsfaktor voneinander unterscheiden.

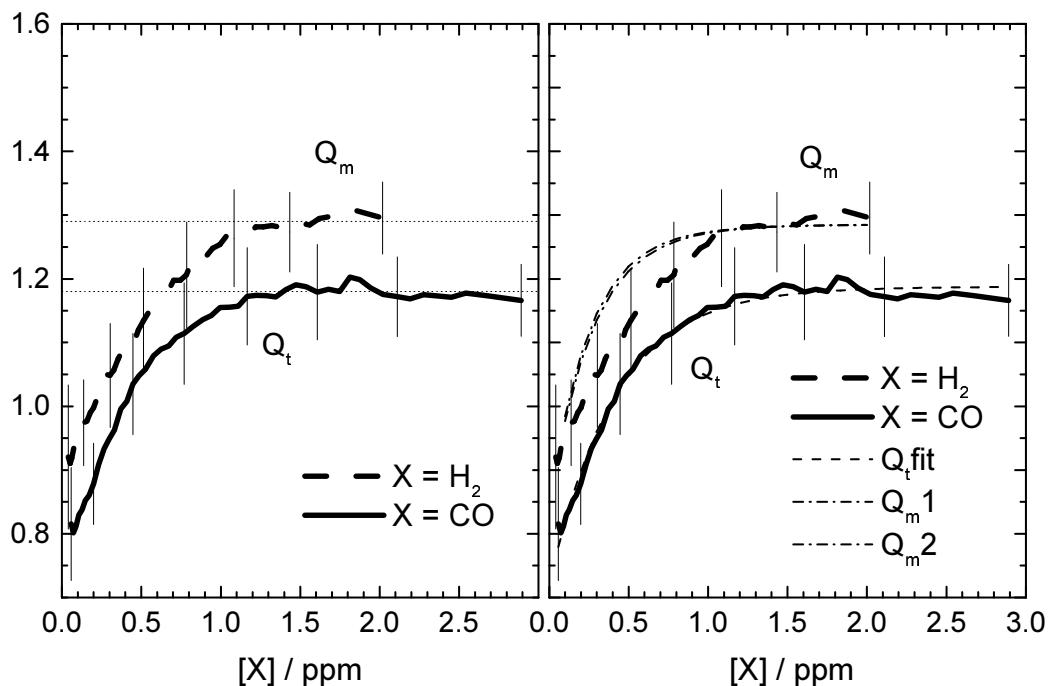


Abb. 5.4: Links: Abhängigkeit der Verhältnisse $Q_t = J_t(\text{CA}) / J_t(\text{SR})$ und $Q_m = J_m(\text{CA}) / J_m(\text{SR})$ von den Mischungsverhältnissen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Q_t und Q_m wurden in fünfzig Mischungsverhältnisklassen unterteilt. Die Linien verbinden die Mittelwerte, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Nur jeder siebte Fehlerbalken ist dargestellt.

Rechts: Abhängigkeit der Verhältnisse Q_t und Q_m wie Links. Berechnung des Verlaufs von Q_m aus Q_t unter der Annahme eines unbekanntem Einflusses auf die Formaldehydphotolyserate im Reaktor. Q_{m1} wurde aus der an Q_t angepassten Funktion $Q_{t\text{fit}} = 1.2037 - 0.43758 \cdot \exp(-x / 0.40745)$ und dem mittels chemischer Aktinometrie erhaltenen Verzweigungsverhältnis (Abbildung 4.7, oben links) berechnet, Q_{m2} aus $Q_{t\text{fit}}$ und dem Verzweigungsverhältnis aus der spektralradiometrischen Methode (Abbildung 4.7, oben rechts).

Eine unbemerkt gebliebene Senkung der Photolyserate von Formaldehyd im Reaktor des chemischen Aktinometers senkt die Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit einem bestimmten Verhältnis zueinander, welches durch das Verzweigungsverhältnis (Abbildung 4.7) bestimmt wird. Nimmt man die Abhängigkeit des Verhältnisses Q_t aus der linken Grafik der Abbildung 5.4 als gegeben an, kann man daraus das Verhalten von Q_m für den Fall berechnen, dass eine unbemerkt gebliebene Senkung der Photolyserate von Formaldehyd stattgefunden hat. Der Vergleich des berechneten Verlaufs von Q_m mit dem gemessenen Verlauf ist in der rechten Grafik der Abbildung 5.4 dargestellt.

Die berechneten Kurven Q_{m1} und Q_{m2} unterscheiden sich deutlich von der gemessenen Abhängigkeit von Q_m vom Mischungsverhältnis des Wasserstoffs. Eine unbemerkt gebliebene Senkung der Photolyserate von Formaldehyd im Reaktor des chemischen Aktinometers kommt daher als Ursache für das in Abbildung 4.9 beobachtete Abknicken der Quotienten Q_t , Q_m und Q_r nicht in Frage. Folgende Störeinflüsse, die sich effektiv als Senkung der Photolyserate von Formaldehyd im Reaktor des chemischen Aktinometers auswirken würden, können durch die in der rechten Grafik der Abbildung 5.4 gezeigten Ergebnisse ebenfalls ausgeschlossen werden:

- Verdünnung des Reaktorgases vor, während oder nach der Bestrahlung
- Empfindlichkeitseinbuße im Detektor des Reduktionsgasanalysators
- Verlust an Formaldehyd vor der Photolyse
- Verlust an aktinischer Strahlungsflussdichte im Reaktor des chemischen Aktinometers
- Anstieg der aktinischen Strahlungsflussdichte am Sensorkopf des Spektralradiometers

Die verbliebenen Möglichkeiten sind:

- Von der Formaldehydphotolyse unabhängige Beeinflussung der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Reaktor oder in der Probenschleife des Gasanalysators.
- Von der Formaldehydphotolyse unabhängige Beeinflussung der Messwerte der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Fazit: Eine eindeutige Antwort auf die Frage, welcher Mechanismus das in Abbildung 4.9 beobachtete Abknicken der Quotienten Q_t , Q_m und Q_r zu verantworten hat, konnte nicht ermittelt werden. Es muss sich jedoch um einen Einfluss direkt auf die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff oder deren Bestimmung im chemischen Aktinometer handeln. Welche Prozesse das im Einzelnen sind, kann nur durch weitere Untersuchung der chemischen Vorgänge im chemischen Aktinometer erarbeitet werden.

5.4 Vergleich mit Literaturdaten

In der Vergangenheit wurden die Photolysefrequenzen von Formaldehyd überwiegend aus modellierten aktinischen Strahlungsflussdichten unter Benutzung von Gleichung 2.5 bestimmt (z.B. Platt, 1986, Cantrell et al., 1992, Kleinman et al., 1995, Demerjian et al., 1980). Erst in jüngster Zeit wurden auch spektralradiometrisch gewonnene Sonnenspektren zu deren Bestimmung herangezogen (Kraus und Hofzumahaus, 1998). Um die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Photolysefrequenzen für Formaldehyd mit in der Vergangenheit bestimmten Daten vergleichen zu können, wurden die vorhandenen Datensätze auf einen Sonnenzenitwinkel von $40^\circ \pm 5^\circ$ und wolkenfreie Bedingungen eingeschränkt. In Tabelle 5.2 sind die Mittelwerte für J_r und J_m dieser eingeschränkten Datensätze wiedergegeben. Die Messungen und die Berechnungen beziehen sich jeweils nur auf den Teil der Strahlung, der aus der oberen Hemisphäre auf einen Punkt in der Atmosphäre nahe dem Erdboden trifft. Die Unsicherheiten der 1994 und 1999 aufgenommenen Daten sind den Tabellen 3.12 und 3.13 entnommen. Die Angaben der Unsicherheiten der Spektralradiometrie beziehen sich nur auf die Unsicherheiten der Strahlungsspektren. Den Unsicherheiten der Quantenausbeuten der Photolysereaktionen und dem Absorptionsspektrum von Formaldehyd wird in Tabelle 5.1 detailliert Rechnung getragen. Für die übrigen in Tabelle 5.2 aufgelisteten Literaturdaten liegen keine Fehlerangaben vor.

Tabelle 5.2: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Photolysefrequenzen des Formaldehyds mit Literaturwerten. Für alle Daten gilt: 40° Sonnenzenitwinkel, Beschränkung des Detektorsichtfeldes auf die obere Hemisphäre, wolkenfreier Himmel.

Bestimmungsart und Bestimmungsdatum	J_r / 10^{-5} s^{-1}	J_m / 10^{-5} s^{-1}	Ozonsäule / DU
Spektralradiometrie diese Arbeit, Jülich 1999 (σ_{HCHO} Cantrell et al., 1990)	1.9 ± 0.1	3.3 ± 0.1	338
Spektralradiometrie diese Arbeit, Jülich 1999 (σ_{HCHO} Meller und Moortgat, 2000)	2.2 ± 0.1	3.7 ± 0.1	338
Chemische Aktinometrie diese Arbeit, Jülich 1999	2.2 ± 0.2	4.1 ± 0.5	338
Modellrechnung Demerjian et al., 1980	2.5	3.5	295
Spektralradiometrie POPCORN 1994 ^a	2.0	3.4	296
(σ_{HCHO} Cantrell et al., 1990)	1.9	3.2	324

^a Kraus und Hofzumahaus, 1998

Die *mittlere Photolysefrequenz J_r des radikalischen Kanals* der Photolyse von Formaldehyd bei einem Sonnenzenitwinkel von 40° und wolkenfreiem Himmel wurde mit Hilfe der Spektralradiometrie im Rahmen dieser Arbeit zu $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dabei stimmen die Werte der POPCORN - Kampagne von 1994 (siehe Kraus und Hofzumahaus, 1998) mit denen der Jülicher Messkampagne von 1999 überein, wenn für beide Bestimmungen der von Cantrell et al., 1990, publizierte Absorptionsquerschnitt zur Berechnung eingesetzt wird. Die Spektralradiometermessungen ergeben ebenfalls höhere Werte für J_r , wenn anstelle des Absorptionsquerschnitts von Cantrell et al. der von Meller und Moortgat, 2000, bei der Berechnung eingesetzt wird. Unter dieser Bedingung stimmen die spektralradiometrisch bestimmten Werte für J_r mit den Werten aus der chemischen Aktinometrie überein. Die Modellberechnung von Demerjian et al., 1980, ergab einen höheren Wert für J_r , $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die *mittlere Photolysefrequenz J_m des molekularen Kanals* der Photolyse von Formaldehyd bei einem Sonnenzenitwinkel von 40° und wolkenfreiem Himmel wurde mit Hilfe der Spektralradiometrie zu $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bis $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Damit stimmen die Werte der POPCORN - Kampagne von 1994 mit denjenigen der Jülicher Messkampagne von 1999 überein, wenn für beide Bestimmungen der von Cantrell et al., 1990, publizierte Absorptionsquerschnitt zur Berechnung eingesetzt wird. Die Modellberechnung von Demerjian et al., 1980, ergab mit $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ einen geringfügig größeren Wert. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit dem chemischen Aktinometer ergaben eine mittlere Photolysefrequenz von $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für den molekularen Kanal der Photolyse von Formaldehyd, der damit unter Berücksichtigung seiner Unsicherheit signifikant über den bisher genannten Werten liegt. Verwendet man jedoch den Absorptionsquerschnitt von Meller und Moortgat für die spektralradiometrisch bestimmten Werte für J_m , so erhält man mit $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bis $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ Werte, die innerhalb der Unsicherheiten mit dem Wert der chemischen Aktinometrie von 1999 übereinstimmt.

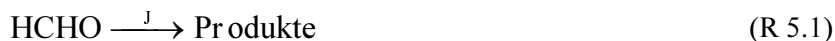
Abschließend kann festgestellt werden, dass die früheren Bestimmungen der Photolysefrequenzen der Photolyse von Formaldehyd mit denen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Photolysefrequenzen nicht im Widerspruch stehen.

5.5 Bedeutung für die Luftchemie

Die Bedeutung der Photolyse von Formaldehyd für die Atmosphärenchemie wurde bereits in Kapitel zwei angesprochen. Sie stellt zusammen mit der troposphärischen Ozonphotolyse die Hauptquelle für Hydroperoxiradikale und Hydroxylradikale (HO_x) in der Troposphäre da und nimmt somit auf die Geschwindigkeit des Abbaus von Spurengasen in der Atmosphäre großen Einfluss. Während der POPCORN - Kampagne (Kraus und Hofzumahaus, 1998) wurden unter anderem Messungen der atmosphärischen Mischungsverhältnisse von Ozon und Formaldehyd in der ländlichen Gegend um Berlin von spektralradiometrischen Messungen begleitet. An einigen Tagen wurden mehrere ppb Formaldehyd gemessen. Bei geringem Ozonmischungsverhältnis (etwa 10 ppb) übertraf die Formaldehydphotolyse in Bodennähe die Ozonphotolyse als Quelle für HO_x . Für die Modellierung atmosphärenchemischer Vorgänge ist es daher maßgeblich, die Photolysefrequenz von Formaldehyd zu berücksichtigen.

Photolysefrequenz und Sonnenzenitwinkel

Aus kinetischer Sicht ist die Photolysefrequenz ein Geschwindigkeitsparameter erster Ordnung. Bei gegebener Konzentration von Formaldehyd kann damit dessen Zerfall pro Zeiteinheit in der Atmosphäre berechnet werden (siehe R 5.1 und Gleichung 5.1).



$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = -J \cdot [\text{HCHO}] \quad (5.1)$$

Aus den Messergebnissen dieser Arbeit ist zu ersehen, dass die Photolysefrequenzen von Formaldehyd stark mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel abnimmt. Der Hauptteil der Photolyse von Formaldehyd findet bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln statt. In der Tabelle 5.3 sind die über einen Tag integrierten Photolysefrequenzen J_i , J_m und J_r , bestimmt mit dem chemischen Aktinometer (CA) und mit der spektralradiometrischen Methode (SR) aufgeführt. Es wurden zwei wolkenlose Tage ausgewählt, der 12.03.1999 und der 19.06.1999. Die Spalten drei bis fünf zeigen, wie hoch die Anteile an diesem Integral in verschiedenen Sonnenzenitwinkelbereichen sind. Etwa 90 % der gesamten Photolyse findet bei Sonnenzenitwinkeln größer als 70° statt.

Tabelle 5.3: Integrierte Photolysefrequenzen für den 12.03. und 19.06.1999 und deren Anteile in verschiedenen Sonnenzenitwinkelbereichen.

12.03.1999 $\chi_{\min} = 54^\circ$	$\int_{0h}^{24h} J dt$	$\chi < 70^\circ$ Anteil in %	$\chi < 65^\circ$ Anteil in %	$\chi < 60^\circ$ Anteil in %
$J_i(\text{CA})$	0.97	89.3	79.9	60.9
$J_m(\text{CA})$	0.64	89.0	79.7	60.7
$J_r(\text{CA})$	0.33	90.9	81.8	60.6
$J_i(\text{SR})^a$	0.89	87.4	77.7	58.7
$J_m(\text{SR})^a$	0.59	86.6	76.7	57.7
$J_r(\text{SR})^a$	0.29	89.0	79.6	60.8

19.06.1999 $\chi_{\min} = 27^\circ$	$\int_{0h}^{24h} J dt$	$\chi < 70^\circ$ Anteil in %	$\chi < 65^\circ$ Anteil in %	$\chi < 60^\circ$ Anteil in %
$J_i(\text{CA})$	2.17	95.4	91.6	89.9
$J_m(\text{CA})$	1.44	94.9	90.9	89.9
$J_r(\text{CA})$	0.73	97.2	93.2	91.8
$J_i(\text{SR})^a$	2.09	94.4	90.4	88.6
$J_m(\text{SR})^a$	1.35	93.8	89.5	87.6
$J_r(\text{SR})^a$	0.76	95.5	92.0	90.4

^a σ_{HCHO} Meller und Moortgat, 2000

Unsicherheiten der Photolysefrequenzen J_i , J_m und J_r bei $\chi < 70^\circ$

Die Genauigkeit der Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd hat sich durch diese Arbeit wesentlich erhöht. Vor 1995 wurde die Photolysefrequenz nach Gleichung 2.5 ausschließlich mit Strahlungstransfermodellen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Methode können je nach Bewölkungsgrad und Unkenntnis von Ozonsäule, Aerosolverteilung und Luftfeuchte um mehr als 50 % von der wahren Photolysefrequenz abweichen. Nach 1995 wurden vereinzelt Messungen der aktinischen Strahlungsflussdichte mit Spektralradiometern durchgeführt. Die Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd gelang damit nach Kraus und Hofzumahaus, 1998, mit Unsicherheiten von $\pm 17\%$. Der größte Anteil dieser Unsicherheiten geht auf das Konto der Quantenausbeuten und des Absorptionsquerschnitts von Formaldehyd. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten chemischen Aktinometer konnte die Gesamtphotolysefrequenz J_i und die Photolysefrequenz des molekularen Kanals J_m erstmals mit einer systematischen Unsicherheit von knapp 9 % bestimmt werden. Die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals J_r und das Verzweigungsverhältnis J_r/J_m ist in dem für die Atmosphärenchemie wichtigen Sonnenzenitwinkelbereich von kleiner als 70° mit einer systematischen Unsicherheit von knapp 14 % behaftet. Darüber hinaus zeigt der in dieser Arbeit gezogene Vergleich zwischen Spektralradiometrie und chemischer Aktinometrie bei Sonnenzenitwinkeln kleiner als 70° eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 4.9). Ein Vergleich der Abbildungen 4.9, 5.1 und 5.3 zeigt, dass die beste Übereinstimmung der spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen mit denen des chemischen Aktinometers gegeben ist, wenn folgende Werte in Gleichung 2.5 zur Berechnung der Photolysefrequenzen eingesetzt werden:

- Der von Meller und Moortgat, 2000, veröffentlichte Absorptionsquerschnitt.
- Die von DeMore et al., 1997, empfohlene Quantenausbeute ϕ_i .
- Die von Smith et al., 2002, veröffentlichte Quantenausbeute ϕ_r .
- Die Differenz der obengenannten Quantenausbeuten für ϕ_m .

Die Fehleranalyse in den Kapiteln 3.1.4 und 3.2.2 hat ergeben, dass die Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd mittels chemischer Aktinometrie bei Sonnenzenitwinkeln kleiner als 70° mit höherer Genauigkeit möglich ist als mit der spektralradiometrischen Methode. Die chemische Aktinometrie sollte daher in Zukunft als Referenzmethode in der Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd eingesetzt werden.

Unsicherheiten der Photolysefrequenzen J_t , J_m und J_r bei $\chi > 70^\circ$

In diesem Zenitwinkelbereich weichen die Daten des chemischen Aktinometers signifikant von den spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen ab. Die Radikalbildungsrate in diesen Bereichen ist für die Photochemie von den Tropen bis in die gemäßigten Breiten jedoch nur von geringer Bedeutung (siehe Tabelle 5.3). Die Messwerte der Chemischen Aktinometrie liegen bei einem Sonnenzenitwinkel von 85° niedriger als die Daten der Spektralradiometrie (J_t um 35 %, J_m um 25 % und J_r um 65 %). Eine Messung der Photolysefrequenzen in Polargebieten würde durch diese Unsicherheit beeinträchtigt. Die Diskussion der beobachteten Abweichungen in den vorherigen Kapiteln legt nahe, dass diese Abweichungen durch einen unbekanntem Einfluss auf die chemische Aktinometrie hervorgerufen wurde. Die Abweichung der beiden Messmethoden konnte nicht auf fehlerhaft bestimmte Moleküldaten des Formaldehyds zurückgeführt werden. Im Falle einer Bestimmung der Photolysefrequenzen in der Nähe der Erdpole wäre daher den spektralradiometrischen Daten der Vorzug zu geben.

5.6 Verbesserungsmöglichkeiten des chemischen Aktinometers

Die Fehlerquellen in Tabelle 3.12 zeigen, dass die Bestimmung des Formaldehydgehalts im Reaktorgas das größte Verbesserungspotential besitzt. Aber auch die Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenmonoxid lässt sich weiter optimieren. Die Genauigkeit der chemischen Aktinometrie würde sich durch folgende Maßnahmen erhöhen:

- Stabilisierung des Gasstromes durch die Permeationsquelle mittels eines Flussreglers.
- Evaluierung alternativer Methoden für die Anreicherung des Reaktorgases mit Formaldehyd. Beispiele für Alternativen sind:
 - Verwendung von Formaldehyd / Luftgemischen in Druckgasflaschen.
 - Betrieb des Permeationsofens bei geringerer Ofentemperatur als 100°C durch Einsatz eines offenen, mit festem Paraformaldehyd gefüllten Behältnisses.
- Untersuchung des Unterschiedes der beiden Messmethoden bei hohen Sonnenzenitwinkeln.
 - Neuuntersuchung der Nachweismethode von Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Einsatz mehrerer Reduktionsgasanalysatoren.
 - Untersuchung der chemischen Prozesse im Reaktor durch simultane Experimente mit verschiedenen Formaldehydmischungsverhältnissen, verschiedenen Bestrahlungsdauern und verschiedenen Reaktortypen.
- Senkung der Nachweisgrenzen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid und Erhöhung der Zeitauflösung. Durch Verwendung von zwei Reduktionsgasanalysatoren kann jeder Gasanalysator auf den Nachweis nur eines Spurengases optimiert werden.
- Auslegung des chemischen Aktinometers für den Betrieb bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Dies ermöglicht einen Vergleich mit der spektralradiometrischen Methode unter Umweltbedingungen, die in der oberen Troposphäre vorzufinden sind. Damit würde die Photolysefrequenzbestimmung von Formaldehyd aus aktinischen Strahlungsflussdichten von Flugzeugmessungen mit höherer Zuverlässigkeit als bisher erfolgen können. Es ist zu erwarten, dass die Photolyse von Formaldehyd in der oberen Troposphäre an Bedeutung gewinnt, da der Formaldehydabbau durch Reaktion mit zunehmender Höhe wegen der Abnahme des Drucks und der Temperatur, sowie der Zunahme an Strahlung an Bedeutung verlieren sollte.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein chemisches Aktinometer entwickelt und charakterisiert, das der Messung von Geschwindigkeitskoeffizienten (Photolysefrequenzen J) der Sonnenlicht - Photolyse von Formaldehyd HCHO unter atmosphärischen Bedingungen dient. Anschließend wurde eine knapp viermonatige Messkampagne mit dem chemischen Aktinometer und einem Spektralradiometer durchgeführt. Erstmals wurden damit zwei Messmethoden für die Photolysefrequenzen des Formaldehyds miteinander verglichen, die chemische Aktinometrie und die spektralradiometrische Methode.

Die *Photolyse von Formaldehyd* erfolgt auf zwei Reaktionswegen. Auf dem sogenannten radikalischen Kanal zerfällt es in Wasserstoffradikale H und Formylradikale HCO, wobei das Formylradikal mit Luftsauerstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid und eines Hydroperoxiradikals HO₂ weiterreagiert. Auf dem sogenannten molekularen Kanal zerfällt Formaldehyd in die Moleküle Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Aus diesem Grund bestimmen zwei Photolysefrequenzen die Geschwindigkeit der Photolyse von Formaldehyd, J_r für den radikalischen Kanal und J_m für den molekularen Kanal.

Die *chemische Aktinometrie* bestimmt die Änderungsgeschwindigkeit der Photolyseprodukte Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H₂. Dazu wird formaldehydhaltige Luft in einem Reaktor der atmosphärischen Strahlung ausgesetzt und das Gasgemisch anschließend gaschromatographisch analysiert. Je nach Sonnenstand und Bewölkung werden 0 – 2 % des Formaldehyds im Reaktor des chemischen Aktinometers photolysiert. Die Photolyseprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden anschließend mit einem Reduktionsgasanalysator nach gaschromatographischer Trennung quantitativ bestimmt. Die Unsicherheit dieser Methode betrug bei hohem Sonnenstand (Sonnenzenitwinkel kleiner als 70°) $\pm 9\%$ für J_m und die Gesamtphotolysefrequenz $J_t = J_r + J_m$, und $\pm 14\%$ für J_r (1σ).

Die *spektralradiometrische Methode* beruht auf der Messung der spektralen aktinischen Strahlungsflussdichte $F_\lambda(\lambda)$. Aus der aktinischen Strahlungsflussdichte wird mit dem Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd und den Quantenausbeuten der Photolysereaktionen die Photolysefrequenzen berechnet. Die spektralradiometrische Bestimmung der aktinischen Strahlungsflussdichte unterlag einer Unsicherheit von ca. $\pm 4\%$ (1σ), die Unsicherheit der spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenzen beträgt $\pm 17\%$ (1σ).

Die *Messkampagne* wurde vom 10.03. bis 23.06.1999 im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Die Strahlungssensoren waren auf dem Dach des Institutes für atmosphärische Chemie (ICG-3) der atmosphärischen Strahlung exponiert, die Messgeräte selbst waren im darunter liegenden Labor aufgestellt. Die Messungen des chemischen Aktinometers und des Spektralradiometers wurden von Messungen der meteorologischen Daten Druck und Temperatur begleitet. Die Werte von J_t , J_m und J_r bei unbewölktem Himmel zu Sonnenhöchststand stiegen von $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ im März auf $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $4.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $2.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ im Juni an.

Der *Vergleich der beiden Messmethoden* zeigt eine gute Übereinstimmung bei Sonnenzenitwinkeln kleiner als 70° (Sonne mehr als 20° über dem Horizont). Für Sonnenzenitwinkel größer als 70° ergab sich eine zunehmende Abweichung zwischen den beiden Bestimmungsmethoden. Der Unterschied beträgt 25 % bis 65 % bei einem Sonnenzenitwinkel von 85°. Diese Abweichung kann nicht auf fehlerhafte Moleküldaten von Formaldehyd zurückgeführt werden. Sie wurde durch einen unerkannt gebliebenen Effekt im chemischen Aktinometer hervorgerufen. Für die innerhalb eines Tages photolysierte Menge an Formaldehyd ist dieser Unterschied jedoch von geringer Bedeutung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen folgende *Auswirkungen auf die Bestimmung der Formaldehydphotolysefrequenzen für atmosphärenchemische Untersuchungen*:

- Die Bestimmung von Formaldehydphotolysefrequenzen mittels chemischer Aktinometrie ist mit höherer Genauigkeit möglich als mit der spektralradiometrischen Methode. Die chemische Aktinometrie sollte daher in Zukunft als Referenzmethode in der Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd eingesetzt werden.
- Die spektralradiometrische Methode der Bestimmung der Photolysefrequenzen von Formaldehyd zeigt die beste Übereinstimmung mit der chemischen Aktinometrie, wenn der von Meller und Moortgat, 2000, veröffentlichte Absorptionsquerschnitt, die von DeMore et al., 1997, empfohlene Quantenausbeute ϕ_i , die von Smith et al., 2002, veröffentlichte Quantenausbeute ϕ_r und die Differenz der obengenannten Quantenausbeuten für ϕ_m verwendet werden. Der Absorptionsquerschnitt von Meller und Moortgat ist etwa 13 % größer als der von Cantrell et al., 1990, publizierte Absorptionsquerschnitt, der von DeMore et al. für die Berechnung von atmosphärischen Photolysefrequenzen empfohlen wurde. Die Quantenausbeute von Smith et al. führt zu einer sonnenzenitwinkelabhängigen Erhöhung des radikalischen Kanals zwischen 8 % und 20 % gegenüber der von DeMore et al. empfohlenen Quantenausbeute.

Beide Methoden sind noch verbesserungsfähig. Eine genauere Bestimmung der Moleküldaten des Formaldehyds würde die Genauigkeit der spektralradiometrischen Methode erhöhen. Eine Stabilisierung der Formaldehydanreicherung und eine Studie der Folgereaktionen der Photolyse von Formaldehyd im Reaktor würde die Genauigkeit der chemischen Aktinometrie erhöhen.

Anhang

A Literaturverzeichnis

- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry*, Web Version **1999**, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>
- Berresheim, H., P. H. Wine, D. D. Davis, H. B. Singh (Ed.), *Sulfur in the atmosphere, in composition, chemistry, and climate of the atmosphere*, Van Nostrand Reinhold, New York, 251-307, **1995**
- Bohn, B., C. Zetzsch, *Rate constants of HO₂ + NO covering atmospheric conditions. 1. HO₂ formed by OH + H₂O₂*, J. Phys. Chem., 101A, 1488-1498, **1997**
- Cantrell, C. A., J. A. Davidson, A. H. McDaniel, R. E. Shetter, J. G. Calvert, *Temperature-dependent formaldehyde cross section in the near-ultraviolet spectral region*, J. Phys. Chem., 94, 3902-3908, **1990**
- Cantrell, C. A., J. A. Lind, R. E. Shetter, J. G. Calvert, P. D. Goldan, W. Kuster, F. C. Fehsenfeld, S. A. Montzka, D. D. Parrish, E. J. Williams, M. P. Buhr, H. H. Westberg, G. Allwine, R. Martin, *Peroxy radicals in the ROSE experiment - measurement and theory*, J. Geophys. Res., 97, 20671-20686, **1992**
- Chapman, S., *A theory of upper atmospheric ozone*, Mem. R. Meteorol. Soc., 3, 103-125, **1930**
- Clark, J. H., C. B. Moore, N. S. Nogar, *The photochemistry of formaldehyde: Absolute quantum yields, radical reactions, and NO reactions*, J. Chem. Phys., 68(3), 1264-1271, **1978**
- Crutzen, P. J., *The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content*, Q. J. R. Meteorol. Soc., 96, 320-325, **1970**
- Demerjian, K. L., K. L. Schere, J. T. Peterson, *Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere*, Adv. Environ. Sci. Technol., 10, 369, **1980**
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*, JPL Publication 97-4, **1997**
- Dickerson, R. R., D. H. Stedman, A. C. Delany, *Direct measurements of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere*, J. Geophys. Res., 87, 4933-4946, **1982**
- Donahue, N. M., M. K. Dubey, R. Mohrshladt, K. L. Demerjian, J. G. Anderson, *High-pressure flow study of the reactions OH+NO_x → HONO_x: Errors in the falloff region*, J. Geophys. Res., 102, 6159-6168, **1997**
- Ehhalt, D. H., in *Global Aspects of atmospheric chemistry*, Hrsg. R. Zellner, Springer Verlag Berlin, **1999**
- Grosjean, E., D. Grosjean, M. Fraser, G. Cass, *Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air*, Environ. Sci. Technol., 30, 2687-2703, **1996**

- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman, *A global model of natural volatile organic compound emissions*, J. Geophys. Res., 100, 8873-8892, **1995**
- Herber, J., K. J. Reucker, *New non-stick coatings for culinary utensils*, Surface Coatings International Part B - Coatings Transactions, 84, 49-55, **2001**
- Hofzumahaus, A., A. Kraus, M. Müller, *Solar actinic flux spectroscopy: a technique for measuring photolysis frequencies in the atmosphere*, Applied Optics, 38 (21), 4443-4460, **1999**
- Horowitz, A., J. G. Calvert, *The quantum efficiency of the primary processes in formaldehyde photolysis at 3130 Å and 25 °C*, Int. J. Chem. Kinet., X, 713-732, **1978**
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate change 1994: Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, **1995**
- Isaksen, I. S. A., und O. Hov, *Calculation of trends in the tropospheric concentration of O₃, OH, CH₄, and NO_x*, Tellus, 39B, 271-285, **1987**
- Junkermann, W., U. Platt, A. Volz-Thomas, *A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules*, J. Atmos. Chem., 8, 203-227, **1989**
- Kleinman, L., Y.-N. Lee, S. R. Springston, J. H. Lee, L. Nunnermacker, J. Weinstein-Lloyd, X. Zhou, *Peroxy radical concentration and ozone formation rate at a rural site in the southeastern United States*, J. Geophys. Res., 100, 7263-7273, **1995**
- Kraus, A., private Mitteilung, typische Verteilung der Strahlung in mittleren Breiten im Sommer, Messungen von **1993**
- Kraus, A., *Experimentelle Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen und aktinischer UV-Strahlungsflüsse mittels Spektralradiometrie*, Dissertation, Universität Köln, **1997**
- Kraus, A., T. Brauers, D. Brüning, A. Hofzumahaus, F. Rohrer, N. Houben, H. W. Pätz, A. Volz-Thomas, *Results of the NO₂-photolysis frequency intercomparison JCOM97*, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3578, **1998**
- Kraus, A., A. Hofzumahaus, *Field measurements of atmospheric photolysis frequencies for O₃, NO₂, HCHO, HO₂ and HONO by UV spectroradiometry*, J. Atmos. Chem., 31, 161-180, **1998**
- Krinke, S., *Experimentelle Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Formaldehyd und Ozon über einem Laubwaldbestand*, Dissertation, Universität Stuttgart, **1999**
- Lantz, K. O., R. E. Shetter, C. A. Cantrell, S. J. Flocke, J. G. Calvert, S. Madronich, *Theoretical, actinometric, and radiometric determinations of the photolysis rate coefficient of NO₂ during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2*, J. Geophys. Res., 101, 14613-14629, **1996**

- Laye, G. W. C., T. H. Laby (Ed.), *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longman, London **1973**
- Lewis, R. S., E. K. C. Lee, *Photolysis of formaldehyde-butene mixtures at low pressures. Quantum yield of radical decomposition process in formaldehyde*, J. Phys. Chem., **82**, 249-254, **1978**
- Logan, J. A., *Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence*, J. Geophys. Res., **90**, 10463-10482, **1985**
- Madronich, S., *Photodissociation in the atmosphere, 1. Actinic flux and the effects of ground reflection and clouds*, J. Geophys. Res., **92**, 9740-9752, **1987**
- Malicet, J., D. Daumont, J. Charbonnier, C. Parisse, A. Chakir, J. Brion, *Ozone UV Spectroscopy. II. Absorption cross-sections and temperature dependence*, J. Atm. Chem., **21**, 263-273, **1995**
- Martin, I., A. M. Velasco, C. Lavin, E. Olalla, E. Bustos, *Photo absorption processes in nitrous oxide and formaldehyde*, Int. J. Quantum Chem., **85**, 345-353, **2001**
- Martinez, R. D., A. A. Buitrago, N. W. Howell, C. H. Hearn, J. A. Joens, *The near U.V. absorption spectra of several aldehydes and ketones at 300 K*, Atmos. Environ. **26A**, 785-792, **1992**
- McPeters, R., Ozonsäulendichtemessung mit dem Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) an Bord des Satelliten "Earth Probe", National Aeronautics & Space Administration der USA (NASA), <http://toms.gsfc.nasa.gov/index.html>, **2002**
- Meller, R., und G. K. Moortgat, *Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225-375 nm*, J. Geophys. Res., **105** (D6), 7089-7101, **2000**
- Moore, C. B., J. C. Weisshaar, *Formaldehyde photochemistry*, Ann. Rev. Phys. Chem., **34**, 525-555, **1983**
- Moortgat, G. K., F. Slemr, W. Seiler, P. Warneck, *Photolysis of formaldehyde: relative quantum yields of H₂ and CO in the wavelength range 270-360 nm*, Chem. Phys. Lett., **54**, 444-447, **1978**
- Moortgat, G. K., W. Seiler, P. Warneck, *Photodissociation of HCHO in air: CO and H₂ quantum yields at 220 and 300 K*, J. Chem. Phys., **78**, 1185-1190, **1983**
- Moule, D. C., A. D. Walsh, *Ultraviolet spectra and excited states of formaldehyde*, Chem. Rev., **75**, 67-84, **1975**
- Müller R., U. Schurath, *Entwicklung eines Gerätes zur kontinuierlichen Messung der Photodissoziations-Geschwindigkeit von Aldehyden in der Atmosphäre durch Nachweis des erzeugten CO*, BPT-Bericht 11/86 GSF-München, **1986**
- Platt, U., *The origin of nitrous and nitric acid in the atmosphere*, in: W. Jaeschke (Ed.) NATO ASI Series, Vol. G6, Springer-Verlag Berlin, **1986**
- Poppe, D., J. Zimmermann, H. P. Dorn, *Field data and model calculations for the hydroxyl radical*, J. Atmos. Sci., Vol. **52**, 3402-3407, **1995**

- Rogers, J. D., *Ultraviolet absorption cross sections and atmospheric photodissociation rate constants of formaldehyde*, J. Phys. Chem., 94, 4011-4015, **1990**
- Röth, E.-P., *Description of a one-dimensional model of atmospheric chemistry*, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 2098, **1986**
- Seiler, W., C. Junge, *Carbon monoxide in the atmosphere*, J. Geophys. Res., 75, 2217-2226, **1970**
- Seinfeld, J. H., S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics - from air pollution to climate change*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1998**
- Shetter, R. E., M. Müller, *Photolysis frequency measurements using actinic flux spectroradiometry during the PEM-tropics mission: Instrumentation description and some results*, J. Geophys. Res., 104, 5647-5661, **1999**
- Smith, G. D., L. T. Molina, M. J. Molina, *Measurement of radical quantum yields from formaldehyde photolysis between 269 and 339 nm*, J. Phys. Chem. A, 106, 1233-1240, **2002**
- Tang, K. Y., P. W. Fairchild, E. K. C. Lee, *Laser-induced photodecomposition of formaldehyde (\tilde{A}^1A_2) from its single vibronic levels. Determination of the quantum yield of H atom by HNO^* (\tilde{A}^1A'') chemiluminescence*, J. Phys. Chem. 83, 569, **1979**
- Terentis, A. C., S. E. Waugh, G. F. Mentha, S. H. Kable, *HCO (N , K_a , K_c , J) distributions from near-threshold photolysis of H_2CO (J , K_a , K_c)*, J. Chem. Phys., 108 (8), 3187-3198, **1998**
- TRGS 900, Technische Regeln für Gefahrstoffe, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, herausgegeben vom Bundesminister für Arbeit und Sozialordnung im Bundesarbeitsblatt (BARbBl.), 2002
- Veyret, B., P. Roussel, R. Lesclaux, *Mechanism of the chain process forming H_2 in the photooxidation of formaldehyde*, Int. J. Chem. Kinet., 16, 1599-1608, **1984**
- Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.-W. Pätz, M. Schultz, D. S. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich und E. P. Röth, *Airborne measurements of the photolysis frequency of NO_2* , J. Geophys. Res. 101, 18613-18627, **1996**
- Walker, J. F., *Formaldehyde*, Krieger-Publ. Co., Huntington/N.Y., **1975**
- Zafonte, L., P. L. Rieger, J. R. Holmes, *Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles atmosphere*, Environ. Sci. Technol. 11/5, 483-487, **1977**
- Zhou, X., Y. Lee, L. Newman, X. Chen, K. Mopper, *Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry EXperiment 2*, J. Geophys. Res., 101, 14711-14719, **1996**

B Quantenausbeutebestimmungen

Im Kapitel 2.2.2 werden die Literaturangaben der Quantenausbeuten der Photodissoziation von Formaldehyd vorgestellt und diskutiert. Um einen schnellen Überblick über die verwendeten Messmethoden und deren Unsicherheiten zu bekommen, werden die Methoden hier kurz vorgestellt und miteinander verglichen.

Horowitz und Calvert, 1978, bestrahlten reines Formaldehyd unter vermindertem Druck, um die Summe der Quantenausbeuten ϕ_m und ϕ_r zu bestimmen, und mit Isobuten versetztes Formaldehyd unter vermindertem Druck, um ϕ_m zu bestimmen. Als wellenlängenselektive Lichtquelle diente eine Kombination aus Hochdruck-Quecksilberdampfampe und Monochromator. Die Photolyse von reinem Formaldehyd läuft nach dem folgenden Reaktionsschema ab:



Anders als bei der Photolyse von Formaldehyd in Luft bildet das Wasserstoffatom hier mit einem weiteren Formaldehydmolekül ein Wasserstoffmolekül (R B.3), die verbliebenen Formylradikale disproportionieren zu Formaldehyd und Kohlenmonoxid (R B.4). Die quantitative Bestimmung von Wasserstoff liefert bei Kenntnis der Anzahl der absorbierten Photonen die Summe der Quantenausbeuten ϕ_m und ϕ_r sowie den Anteil der strahlungslosen Relaxation. Die Zugabe von Isobuten zum bestrahlten Formaldehyd fängt die Wasserstoffatome aus R B.2 ab, bevor sie mit Formaldehyd reagieren können, unter Bildung eines tertiären Radikals mit geringer Reaktivität. Die quantitative Bestimmung von Wasserstoff unter diesen Bedingungen liefert ϕ_m .

Clark et al., 1978, führten ihre Messungen unter ähnlichen Bedingungen durch wie Horowitz und Calvert, als Radikalfänger wurde allerdings Stickstoffmonoxid anstatt Isobuten eingesetzt (R B.6), wobei angeregte HNO-Radikale gebildet werden. Die Quantenausbeuten wurden durch Messung der Photolyseprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid ermittelt. Als Lichtquelle diente Clark et al. ein frequenzverdoppelter durchstimbarer Farbstofflaser.



Tang et al., 1979, bedienten sich wie Clark et al. der Reaktion R B.6, allerdings nutzten sie die hohe Quantenausbeute der Fluoreszenz des angeregten HNO-Radikals aus. Über diesen Umweg konnte die Quantenausbeute ϕ_r des radikalischen Kanals der Photolyse von Formaldehyd, allerdings nur relativ, bestimmt werden. Die Intensität der Fluoreszenz der HNO-Radikale ist nicht nur eine Funktion der nach R B.2 gebildeten Wasserstoffatome, sie hängt auch von experimentenspezifischen Parametern ab. Als Bezugspunkt verwendete Tang et al. den Wert von ϕ_r bei 303.5 nm, der ein Jahr zuvor von derselben Arbeitsgruppe (Lewis et al., 1978) nach der von Horowitz und Calvert benutzten Methode zu 0.68 ± 0.1 bestimmt wurde. Ein durchstimbarer Farbstofflaser diente Tang et al. als Lichtquelle.

Als erste Arbeitsgruppe untersuchten *Moortgat et al., 1983*, die Quantenausbeuten der Photolyseaktionen von Formaldehyd unter Bedingungen, unter denen Formaldehyd in der Troposphäre vor-

kommt, nämlich als Spurengas in Luft. Dazu wurden 100 ppm Formaldehyd in synthetischer Luft mit einer Lichtquelle bestrahlt (Xenonlampe + Monochromator) und die Produkte der Photolyse, Wasserstoff und Kohlenmonoxid (R 2.1-R 2.4), gaschromatographisch quantifiziert. Moortgat et al. haben abgeschätzt, dass Folgereaktionen in der Absorptionsküvette die Reaktionen R 2.1-R 2.4 nicht signifikant stören.

Die Quantenausbeute des radikalischen Kanals wurde von *Smith et al., 2002*, mit der Methode der chemischen Verstärkung bestimmt. Ein Gasgemisch aus Formaldehyd, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid wurde mit einer Xenonlampe mit angeschlossenem Monochromator bestrahlt und das entstehende Stickstoffdioxid (R B.7) nach Ionisierung mit Schwefelhexafluoridanionen massenspektrometrisch nachgewiesen. Die ebenfalls entstehenden Hydroxylradikale bilden mit dem großen Überschuss an Formaldehyd Formylradikale zurück (R B.8), was die Kettenreaktion begründet.



Die chemische Verstärkung als relative Methode ist auf eine Kalibration angewiesen. Als Referenzwert diente die von DeMore et al., 1997, angegebene radikalische Quantenausbeute bei 303.75 nm ($\phi_r = 0.753$).

Vergleich

Die Quantenausbeuten von Tang et al. und Clark et al. weichen signifikant von denen von Horowitz und Calvert und Moortgat et al. ab, wobei die ersten beiden Gruppen NO als Radikalfänger benutzten, die beiden letztgenannten Gruppen Isobuten oder O₂. Die Empfehlung von DeMore et al., 1997, stützt sich im Wesentlichen auf die Daten von Moortgat et al., da diese Messungen unter Bedingungen durchgeführt wurden, die den troposphärischen Gegebenheiten am ähnlichsten sind. Die Messung von Smith et al. zeichnen die Wellenlängenabhängigkeit von Horowitz und Calvert sowie Moortgat et al. im Wesentlichen nach. Die höhere Wellenlängenauflösung der Messungen von Smith et al. zeigt jedoch bisher nicht erkannte Variationen in der Quantenausbeute im Bereich von 320 nm bis 340 nm. Die Benutzung der von Smith et al. bestimmten Quantenausbeute zur Berechnung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals aus Strahlungsspektren führt daher nach eigenen Angaben zu einer Erhöhung von 9 % ($\chi = 0^\circ$) bis 20 % ($\chi = 80^\circ$) im Vergleich zu der von DeMore et al. empfohlenen Quantenausbeute.

C Reaktionen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Photolysefrequenzen

des Boxmodells für die Abschätzung der Folgechemie im Strömungsrohrreaktor des chemischen Aktinometers.

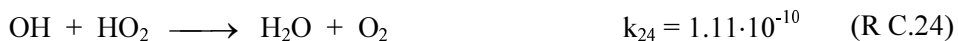
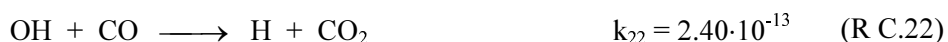
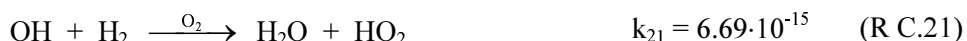
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind in cm^3s^{-1} angegeben, die erster Ordnung und die Photolysefrequenzen in s^{-1} .

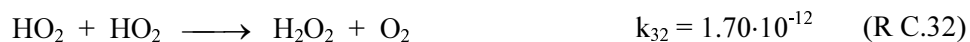
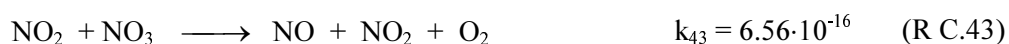
Photolysefrequenzen:

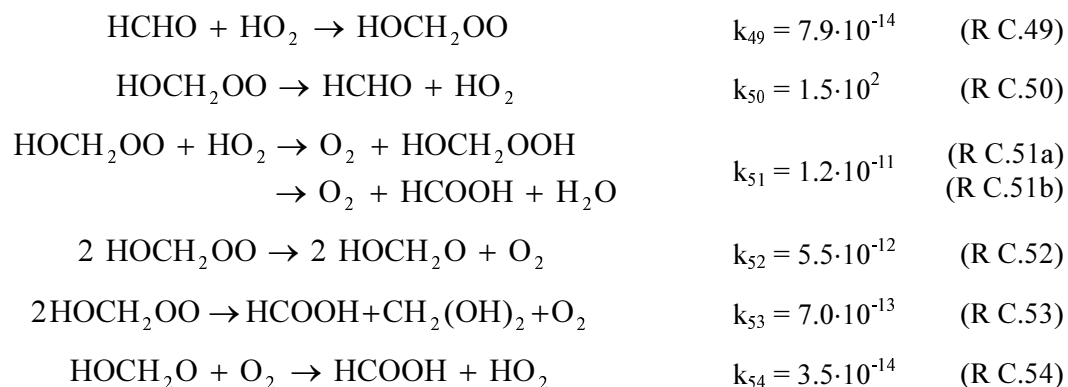


Die verwendeten Photolysefrequenzen wurden aus dem Sonnenhöchststand im Sommer nach Röth, 1986, abgeschätzt.

Reaktionen des OH-Radikals:



Reaktionen des HO₂-Radikals:*Reaktionen der reaktivsten Radikale:**Sonstige Reaktionen der Stickoxide:*

HO₂-Komplexbildung mit HCHO:


Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten R C.12-R C.48 stammen aus DeMore et al., 1997, mit Ausnahme der Reaktionen R C. 33 (Bohn und Zetzsch, 1997) und R C.27 (Donahue et al., 1997). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten R C.49-R C.53 wurden Atkinson et al., 1999, entnommen, die für R C.54 entstammt Veyret et al., 1984.

Für die Dreierstoßreaktionen wurden Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung berechnet, in denen die Stoßpartnerkonzentration [M] mit enthalten ist (für 298 K und 1013 hPa).

D Modell der Strahlungsverteilung im Reaktor

Zur Abschätzung des Strahlungsverlustes in dem in dieser Arbeit verwendeten zylindrischen Reaktor wurde ein ComputermodeLL erstellt, mit dem einzelne Lichtstrahlen und deren Intensitäten in einem Hohlzylinder unter Berücksichtigung der Strahlungsabsorption im Gasraum verfolgt werden können. Der Reaktor wird in diesem Modell durch den **Innenradius r** , den **Außenradius R** , die **Länge L** und den **Brechungsindex n** des Wandmaterials charakterisiert. Eine Absorption an Phasengrenzen wurde nicht mit berücksichtigt, da sie in der Größenordnung 10^{-6} liegt und nur maximal 10^3 Reflexionen mit dem Modell verfolgt wurden. Die Eigenschaften des Gases werden durch Druck und Temperatur im Reaktor, sowie dem Stoffmengenanteil und Absorptionsquerschnitt der betreffenden photoaktiven Substanz definiert. Zur Vereinfachung ist das Modell in zwei zweidimensionale Teile aufgliedert:

Teil 1: Strahlverfolgung in einer Schnittebene senkrecht zur Längsachse

Teil 2: Strahlverfolgung in einer Schnittebene durch die Längsachse

Einfluss des Reaktors auf die aktinische Strahlungsflussdichte

Für jeden Lichtstrahl, der auf den Reaktor trifft, wurde zunächst die Weglänge dieses Strahls im Gasraum des Reaktors ohne Berücksichtigung der Lichtbrechung und Reflexion berechnet (Sollweglänge). Anschließend wurden Lichtbrechung und Reflexion an den Reaktorwänden berücksichtigt, was die Aufspaltung des Anfangsstrahls in unendlich viele Teilstrahlen zur Folge hat. Die Sollweglänge, multipliziert mit der Strahlintensität, stellt die Maßzahl (Sollwert) dar, mit der später die Summe der Produkte aus Weglänge und Intensität der Teilstrahlen (Istwert) verglichen werden. Das Verhältnis von Istwert zu Sollwert entspricht dem Verhältnis von aktinischer Strahlungsflussdichte innerhalb des Reaktors zur aktinischen Strahlungsflussdichte außerhalb des Reaktors. Setzt man die Intensität der Anfangsstrahlen gleich eins, dann ist der Sollwert gleich der **Sollweglänge I_s** , die der Strahl ohne Einfluss der Reaktorwand im Gasraum zurücklegen würde. Den Istwert kann man dann am besten als **effektive Weglänge I_e** beschreiben, die der Strahl in Wahrheit durch den Gasraum zurückgelegt hat. Die Absorptionseigenschaften des Gases bleiben dabei zunächst unberücksichtigt. Da man nicht unendlich viele Teilstrahlen in einem numerischen Modell verfolgen kann, wurde die maximale Anzahl verfolgter Teilstrahlen einer Monte-Carlo-Simulation so ausgewählt, dass der modellbedingte Verlust 0.2 % in Teil 1, und 1.3 % in Teil 2 des Modells bei isotroper Strahlverteilung beträgt.

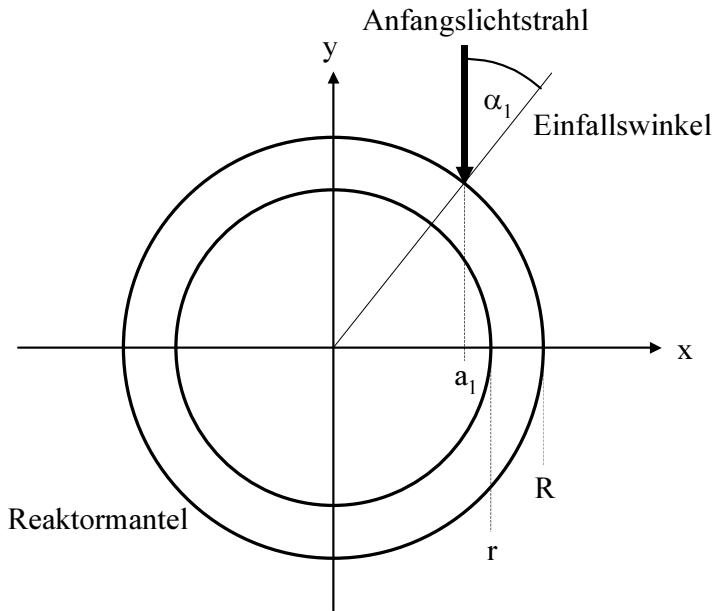
Einfluss des Reaktors auf die Photolysefrequenz

Anschließend wurde die gleiche Prozedur mit Berücksichtigung der Absorptionseigenschaften durchgeführt. Da eine Sollweglänge wegen der Absorption nicht bestimmt werden kann, wurde die Menge der **absorbierten Strahlung A_s** als Sollwert bestimmt und mit der **effektiv absorbierten Strahlung A_e** verglichen, die sich aus der Summe der Absorptionen der Teilstrahlen ergeben. Der Unterschied zwischen A_s und A_e ergibt den Fehler, der durch die optischen Eigenschaften des Reaktors den Photolysefrequenzmesswerten aufgeprägt wurde. Zum besseren Vergleich der modell-spezifischen Variablen wurden diese Variablen mit unterschiedlichen Suffixen voneinander unterschieden. Eine 1 im Suffix steht für Teil 1 des Modells, eine 2 für Teil 2 des Modells.

Teil 1 des Modells

Anstatt eine aktinische Strahlungsflussdichte um den Reaktor in der Modellrechnung zu verwenden, wurde auf eine homogene, gerichtete Strahlungsflussdichte zurückgegriffen, die sich einfacher im Modell handhaben lässt. In Abbildung D.1 ist einer der Strahlen dargestellt, die parallel zur

y-Achse mit einem individuellen **Abstand** $0 \leq a_1 \leq R$ zu dieser Achse verlaufen. Die gerichtete Strahlungsflussdichte führt hier zum gleichen Ergebnis wie eine aktinische Strahlungsflussdichte, da der verwendete Reaktorauschnitt rotationssymmetrisch zum Ursprung des Koordinatensystems und dadurch auch spiegelsymmetrisch zu den Achsen ist. Jeder Strahl in einer aktinischen Strahlungsflussdichte kann daher durch Drehung und Spiegelung des Koordinatensystems in einen



Strahl parallel zum in Abbildung D.1 gezeigten Anfangsstrahl überführt werden, ohne dass sich dessen Einfallswinkel oder Abstand zum Mittelpunkt dadurch ändert.

In den Histogrammen der Abbildung D.2 spiegeln sich die Wahrscheinlichkeiten wider, mit denen die einzelnen Werte für die Abstände a_1 und **Einfallswinkel** α_1 im Modell auftreten. Alle Werte für a_1 kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor, was durch die aktinische Strahlungsflussdichte vorgegeben ist. Für den Einfallswinkel α_1 gilt dies schon nicht mehr, da im Mittel mehr Strahlen eines gleichförmigen, parallelen Strahlungsfeldes unter einem kleinen Einfallswinkel auf einen Kreisumfang treffen als unter einem großen Einfallswinkel.

Abb. D.1: Schnitt senkrecht zur Längsachse des Reaktors mit Innenradius r und Außenradius R . Zur Simulation der aktinischen Strahlungsflussdichte um den Reaktor wurden die Abstände a_1 der Startstrahlen von der y-Achse aus dem Intervall $[0, R]$ per Zufallsgenerator ausgewählt.

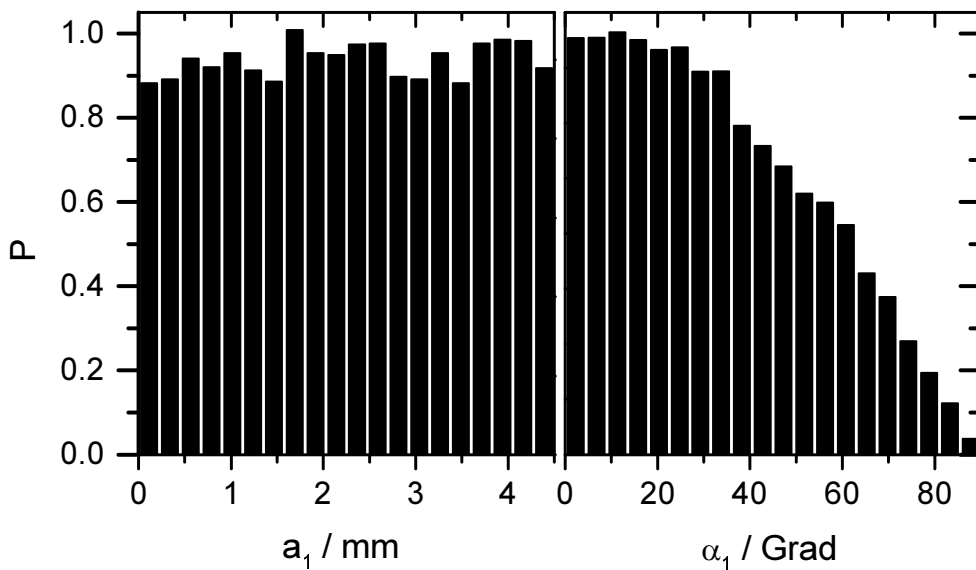
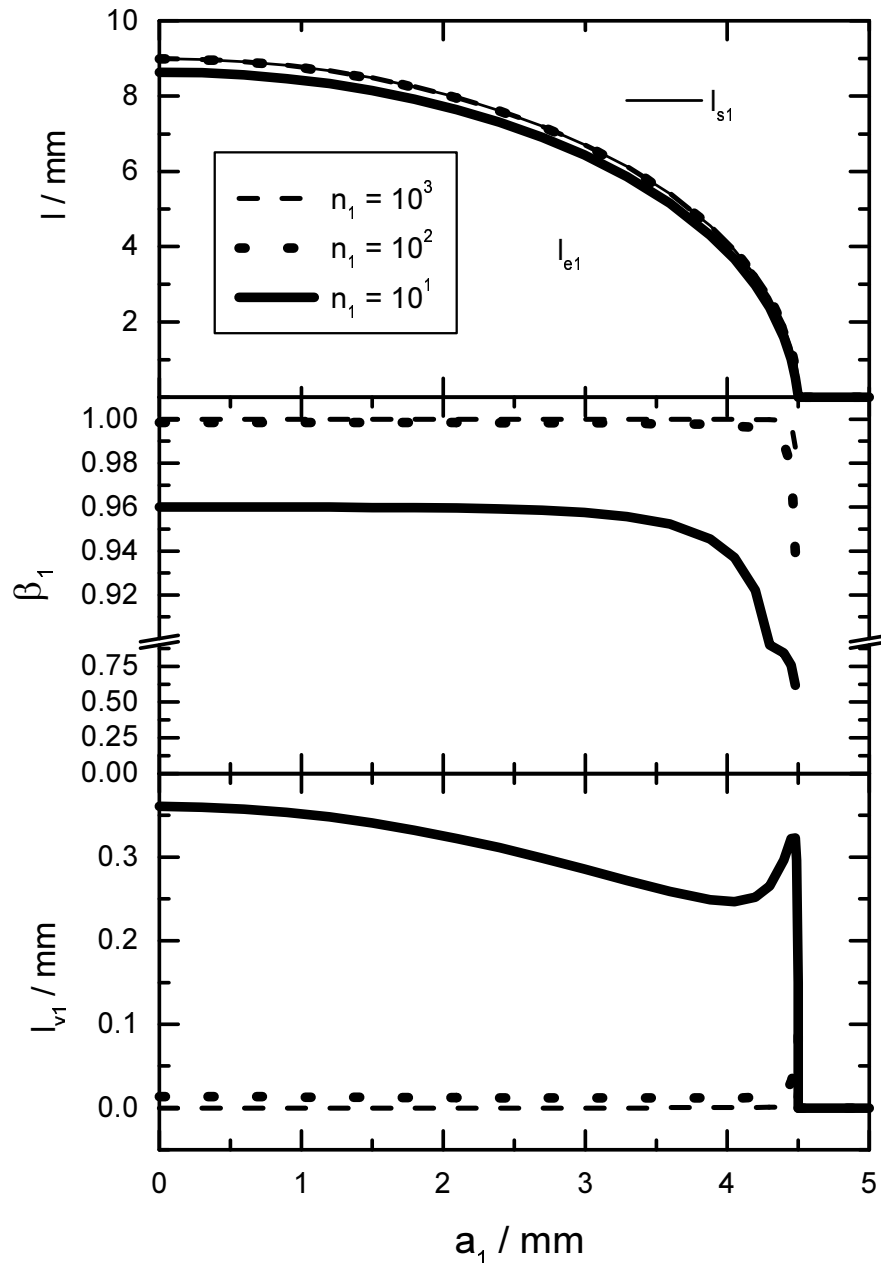


Abb. D.2: Relative statistische Wahrscheinlichkeit P der Startbedingungen des Teil 1 des Modells für einen Datensatz mit 10^4 Startstrahlen. **Links:** Abstände a_1 der Startstrahlen von der y-Achse. **Rechts:** Einfallswinkel α_1 , der aus den Abständen a_1 hervorgeht.

Ohne Berücksichtigung der Absorption

Um das Modell an sich zu charakterisieren, wurde die Strahlabsorption im Gasraum des Reaktors zunächst nicht berücksichtigt. In der Abbildung D.3 sind die oben beschriebenen Weglängen l_{s1} (Sollweglänge) und l_{e1} (effektive Weglänge) gegen den Abstand a_1 des einfallenden Strahls von der y-Achse aufgetragen (obere Grafik).



Oben: Verhalten der Sollweglänge l_{s1} und der effektiven Weglänge l_{e1} in Abhängigkeit des Abstandes a_1 des Anfangsstrahls von der y-Achse.

Mitte: Verhalten des Quotienten $\beta_1 = l_{e1}/l_{s1}$ in Abhängigkeit des Abstandes a_1 des Anfangsstrahls von der y-Achse bei Verfolgung von n_1 Teilstrahlen.

Unten: Verhalten der Verlustweglänge $l_{v1} = (1-\beta_1) \cdot l_{s1}$ in Abhängigkeit der Abstands a_1 des Anfangsstrahls von der y-Achse bei Verfolgung von n_1 Teilstrahlen. Die Gesamtverlustfläche entspricht dem Integral der jeweiligen Kurve.

Die Weglängen nehmen mit zunehmendem Abstand a_1 ab, da der Strahl mit zunehmendem Abstand von der y -Achse den Innenkreis des Reaktors immer weiter am Rand schneidet. Ist der Abstand des Startstrahls von der y -Achse gleich dem Innenradius r oder größer, sind sowohl I_{s1} als auch I_{e1} gleich Null. Bei der Sollweglänge ist dieses Ergebnis trivial, bei der effektiven Weglänge ist dieses Verhalten nicht von vornherein zu erwarten. Verursacht wird dies durch Totalreflexion, die bei einem Abstand des Anfangsstrahls zwischen r und R an der inneren Oberfläche des Reaktors auftritt, wodurch die Strahlung an der inneren Oberfläche vom Gasraum abgeblockt wird. Die Unterschiede zwischen Sollweglänge und effektiver Weglänge lassen sich am besten erkennen, indem man den **Quotienten** $\beta_1 = I_{e1}/I_{s1}$ bildet. Die mittlere Grafik der Abbildung D.3 zeigt die Abhängigkeit von β_1 vom Abstand a_1 und der Anzahl n_1 der verfolgten Teilstrahlen. Die effektive Weglänge liegt bei $n_1 = 10$ verfolgten Teilstrahlen selbst bei senkrecht auftreffendem Anfangsstrahl (Abstand a_1 gleich Null) nur bei 96 % der Sollweglänge. Zu größeren Abständen hin verringert sich der Wert erst langsam, dann aber immer schneller und strebt gegen 0 %, die bei einem Abstand gleich dem Innenradius des Reaktors erreicht werden. Ist der Abstand des Anfangsstrahls von der y -Achse größer als der Innenradius des Reaktors, beträgt die Sollweglänge wie gesagt Null, daher ist β_1 bei einem Abstand gleich dem Innenradius oder größer nicht definiert. Erhöht man die Anzahl der Teilstrahlen, die im Modell verfolgt werden, nähert sich die effektive Weglänge immer mehr der Sollweglänge an, wie von Zafonte et al., 1977 analytisch hergeleitet. Der durch das Modell verursachte Verlust ergibt sich aus den jeweiligen Flächen unter den Kurven der unteren Grafik von Abbildung D.3, in der die Verlustweglänge l_{v1} gegen den Abstand a_1 aufgetragen ist. Bildet man den Quotienten dieser Verlustfläche und der Fläche unter der Kurve der Sollweglänge (obere Grafik von Abbildung D.3), erhält man die Weglängenverluste, die durch die begrenzte Anzahl von verfolgten Teilstrahlen durch das numerische Modell verursacht werden. Die daraus resultierenden Verluste für die aktinische Strahlungsflussdichte im Reaktor sind in Tabelle D.1 zusammengefasst.

Tabelle D.1: Unsicherheit der aktinischen Strahlungsflussdichte in Modell 1.

Anzahl verfolgter Teilstrahlen	Modellverlust von aktinischer Strahlungsflussdichte
10	4.5 %
100	0.2 %
1000	0.003 %

Der oben diskutierte Fall ohne Absorptionsverluste im Gasraum des Reaktors stellt den größtmöglichen modellbedingten Fehler da. Wird Strahlung im Gasraum absorbiert, verringern sich die Fehler des Modells, da die Beiträge mehrfach reflektierter Strahlen durch mehrfache Absorption geringer werden als im Fall ohne Absorptionsverluste. Mehrfach reflektierte Strahlen verlieren dadurch gegenüber dem absorptionslosen Fall an Gewicht. Alle im Folgenden beschriebenen Berechnungen des Modells 1 mit Berücksichtigung der Absorption im Gasraum wurden daher mit einer Verfolgung von jeweils 100 Teilstrahlen durchgeführt., woraus sich eine maximale Modellgenauigkeit von ± 0.2 % ergibt.

Mit Berücksichtigung der Absorption

Zur Charakterisierung des Reaktors muss die Absorption im Gasraum des Reaktors mit berücksichtigt werden, da sie die Reflexe im Reaktor abschwächt. Dazu wurde wie im vorherigen Fall zunächst ein Sollwert ermittelt, der sich aus den Anfangsstrahlen ergibt, die ohne Lichtbrechung und

Reflexion durch den Gasraum des Reaktors wandern. Bei dem Sollwert $A_{s1} = \sum (I_{0,i} - I_i)$ handelt es sich wie eingangs erwähnt um den Anteil der Strahlung, der im Gasraum absorbiert wird. Er berechnet sich aus der Summe der Differenzen der **Ausgangsintensitäten I_0** und **Endintensitäten I** der einzelnen Strahlen. Im Modell werden dann die Absorptionsanteile aller Einzelstrahlen aller Anfangsstrahlen aufaddiert, deren Summe den Istwert A_{e1} darstellen, der effektiven Absorption. In Abbildung D.4 ist der **Quotient $\gamma_1 = A_{e1} / A_{s1}$** gegen das Stoffmengenverhältnis von Formaldehyd aufgetragen. Dem Modell liegt der maximale Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd zugrunde ($\sigma = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$). Bis zu einem Mischungsverhältnis von 1 % liegt der absorptionsbedingte Verlust im Reaktor deutlich unter 1 %. Im Bereich um 200 ppm ($2 \cdot 10^{-4}$), bei dem das chemische Aktinometer betrieben wurde, liegt der absorptionsbedingte Verlust bei 0.2 %, was der Modellunsicherheit der Photolysefrequenz entspricht.

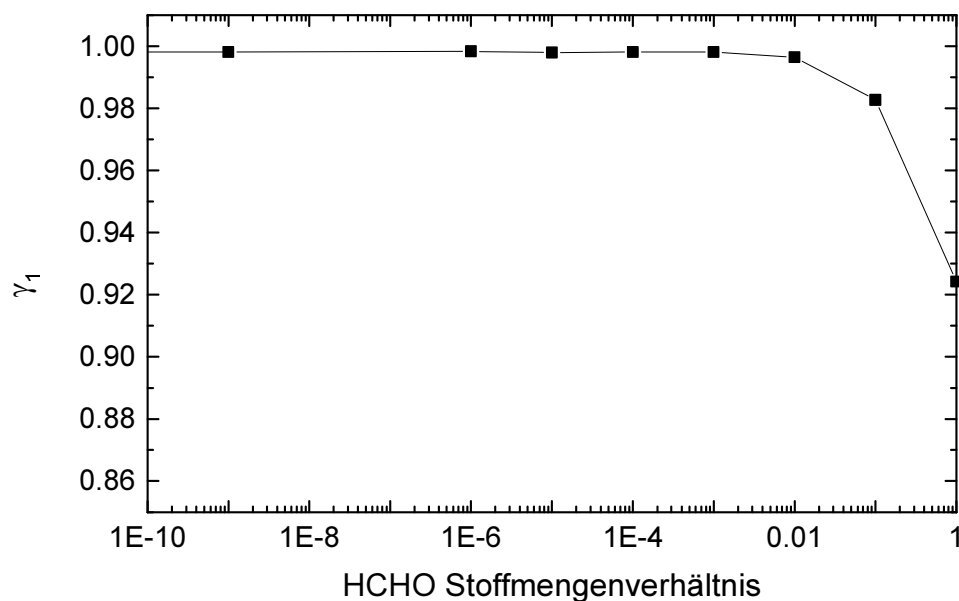


Abb. D.4: Unterschätzung der Photolysefrequenz im Modellreaktor 1. Der Quotient γ_1 (Absorption Istwert / Absorption Sollwert) ist gegen das Mischungsverhältnis von Formaldehyd unter Normalbedingungen (1 bar, 25 °C) aufgetragen. Dem Modell liegt der maximale Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd zugrunde ($\sigma = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$). Für jedes Mischungsverhältnis wurden 100 Startstrahlen bis zum 100sten Teilstrahl verfolgt.

Resümee Modell 1

Das Modell 1, das die Auswirkungen einer zweidimensionalen Strahlungsflussdichte in der Ebene senkrecht zur Längsachse des Reaktors auf die Absorptionseigenschaften im Reaktor untersucht, hat keine nennenswerten Beeinträchtigungen der Messgenauigkeit des Aktinometers durch die optischen Eigenschaften des Reaktors erkennen lassen. Die Strahlungsabsorption im Reaktorraum verringert die Intensität der mehrfach im Inneren des Reaktors reflektierten Strahlen im Rahmen der Modellunsicherheit von $\pm 0.2 \%$ nicht. Erst bei Mischungsverhältnissen von deutlich über 1 % unter Normalbedingungen würde Formaldehyd eine so starke Strahlungsabsorption zeigen, dass eine signifikante Unterschätzung der wahren Photolysefrequenz aus Aktinometermessungen zu erwarten wäre.

Teil 2 des Modells

In Abbildung D.5 ist das Modell 2 mit einem einfallenden Strahl dargestellt. Die aktinische Strahlungsflussdichte kann nicht wie bei Modell 1 durch eine homogene, gerichtete Strahlungsflussdichte ersetzt werden, da das Modell 2 nicht rotationssymmetrisch zum Koordinatenursprung ist. Daher wurde ein Feld von Strahlen generiert, die mit einem zufällig ausgewählten **Abstand** $0 < a_2 < L$ vom Anfang des Rohres unter einem zufällig ausgewählten **Einfallswinkel** α_2 auf das Rohr treffen, genau wie es in der aktinischen Strahlungsflussdichte der Fall ist. Die Häufigkeitsverteilung von a_2 (linke Grafik von Abbildung D.6) zeigt, dass jeder Wert zwischen 0 und L gleich stark im Modell vertreten ist. Der Einfallswinkel α_2 wurde aus den beiden **Winkeln** $0^\circ < \varepsilon < 180^\circ$ und $0^\circ < \kappa < 90^\circ$ berechnet, die die Strahlungsverteilung in einer Hemisphäre beschreiben. Bei zufälliger Auswahl

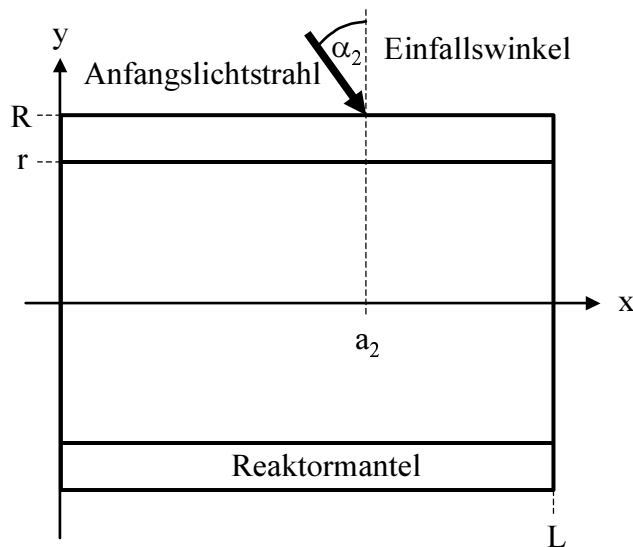


Abb. D.5: Schnitt durch die Längsachse des Reaktors mit Innenradius r , Außenradius R und der Länge L . Zur Simulation der aktinischen Strahlungsflussdichte um den Reaktor wurden die Abstände a_2 der Startstrahlen von der y -Achse aus dem Intervall $[0, L]$ per Zufallsgenerator ausgewählt.

von ε und κ in den oben beschriebenen Grenzen bekommt man das in der rechten Grafik der Abbildung D.6 dargestellte Häufigkeitsprofil für α_2 . Wie im Modell 1 wurde im Modell 2 die Strahlabsorption im Gasraum des Reaktors zunächst nicht berücksichtigt, um das Modell an sich zu charakterisieren. Anders als Modell 1 verhält sich Modell 2 nicht wie ein idealer Reaktor. Ein idealer zylindrischer Reaktor müsste eine unendliche Länge besitzen. Daher müssen zwei unterschiedliche Verluste des Modells 2 ermittelt werden: A) Geometrischer Verlust an aktinischer Strahlungsflussdichte durch die Nichtidealität (endliche Länge) des Reaktors. B) Der Verlust an aktinischer Strahlungsflussdichte, der durch die begrenzte Anzahl der verfolgten Reflexionen durch das numerische Modell selbst verursacht wird.

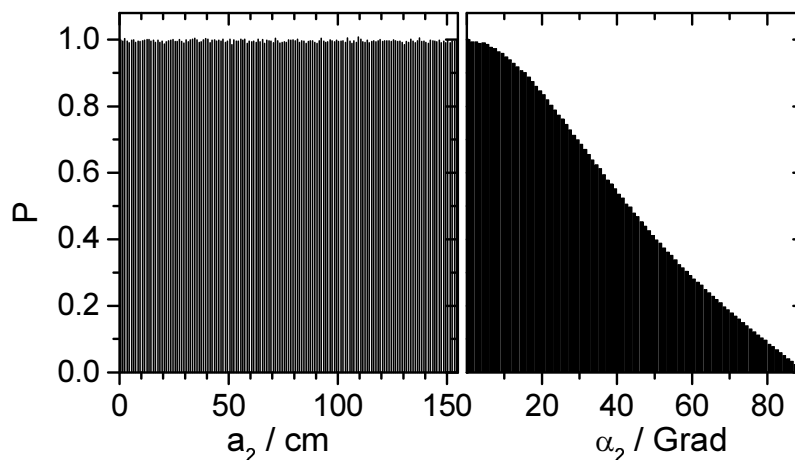


Abb. D.6: Relative statistische Wahrscheinlichkeit P der Startbedingungen des Teils 2 des Modells für einen Datensatz mit 10^7 Startstrahlen. **Links:** Abstände a_2 der Startstrahlen von der y -Achse. **Rechts:** Einfallswinkel α_2 bei 10^7 Startstrahlen.

Zu A) Bei einem idealen Reaktor nimmt die Sollweglänge mit dem Einfallswinkel zu und wird unendlich groß bei einem Einfallswinkel von 90° . In einem realen Reaktor wird Strahlung von den Verschlusskappen an den Enden des Reaktors absorbiert, wenn der Einfallswinkel eines Strahls einen bestimmten Wert übersteigt, der hier als Grenzwinkel bezeichnet werden soll. Abbildung D.7 zeigt die Abhängigkeit der Sollweglängen vom Einfallswinkel und vom Abstand a_2 .

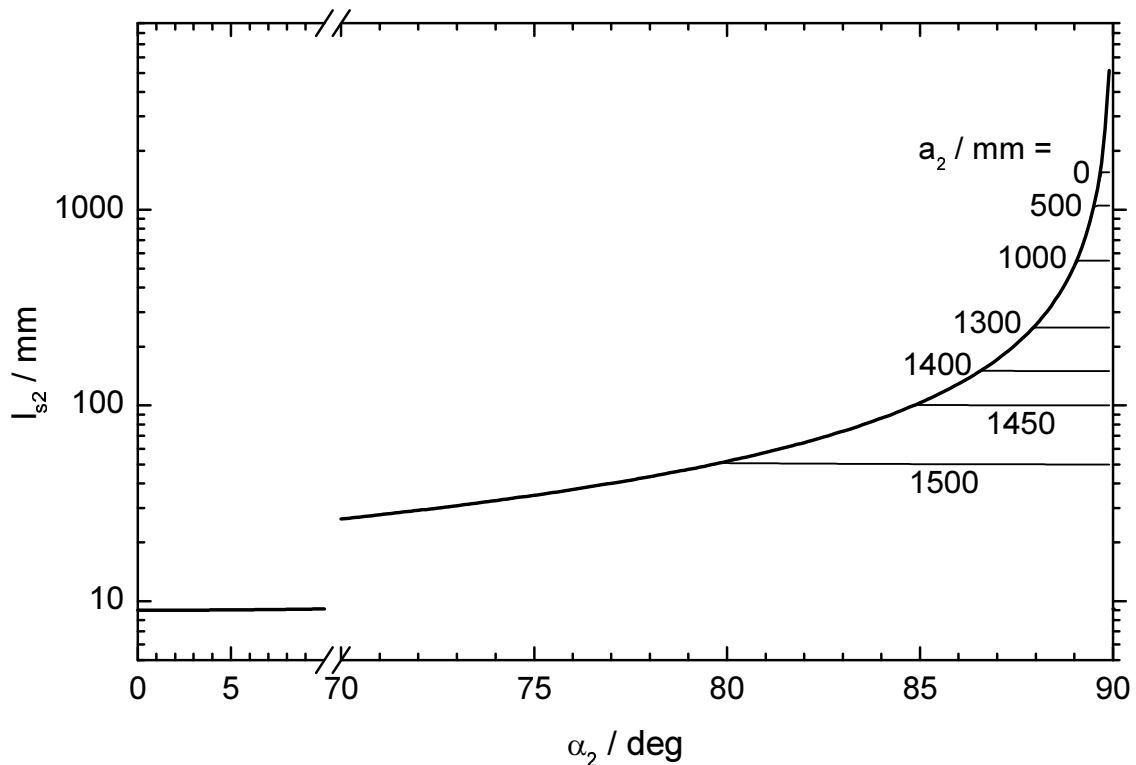


Abb. D.7: Sollweglänge l_{s2} in Abhängigkeit des Einfallswinkels α_2 und des Abstandes a_2 . In einem idealen Reaktor mit unendlicher Länge ist die Sollweglänge unabhängig von a_2 (dick gezeichnete Linie). Je nach Abstand a_2 des eintreffenden Strahls auf den realen Reaktor mit endlicher Länge werden die Sollweglängen durch die Restlänge des Reaktors begrenzt (waagerechte dünn gezeichnete Linien).

In einem idealen Reaktor (dick gezeichnete Linie) ist diese Weglänge natürlich unabhängig vom Abstand a_2 , während in einem realen Reaktor die Weglängen je nach Abstand a_2 bei mehr oder weniger großen Grenzwinkeln durch die Endkappen begrenzt werden (dünn gezeichnete Linien). Bei kleineren Winkeln als dem Grenzwinkel sind die realen Sollweglängen gleich den idealen Sollweglängen. Die realen Kurven fallen dann mit der Idealkurve zusammen und sind in Abbildung D.7 nicht sichtbar. Bei einem Abstand a_2 von 0 mm beträgt beispielsweise die maximale Weglänge in dem hier verwendeten Reaktor von 1550 mm Länge etwas mehr als 1550 mm. Es werden hier nur die Weglängen der Strahlen beschnitten, die unter einem Winkel von 89.66° oder größer auf den Reaktor treffen. Je näher der Strahl jedoch an das Ende des Reaktors rückt (größer werdendes a_2), desto kleiner wird der Winkel, unter dem die Strahlen durch die Endkappen begrenzt werden. Bei einem a_2 von 1000 mm zum Beispiel sind alle Strahlen betroffen, die unter einem Winkel von 89.1° oder größer einfallen. Bei 1400 mm beträgt der Grenzwinkel 86.6° , bei 1500 mm 79.9° usw. Um nun den gesamten Anteil der Strahlung zu bestimmen, der auf die Endkappen fällt und damit verloren geht, wurde für jeden Wert für a_2 der Anteil der Strahlung bestimmt, der unter dem betreffenden Grenzwinkel oder einem größeren Winkel auf den Reaktor fällt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung D.8 dargestellt. Der Graph zeigt den Anteil der Strahlung, der bei dem jeweiligen Wert für a_2 verloren geht. Die Fläche unter der Kurve

entspricht dem Anteil der aktinischen Strahlungsflussdichte, die durch die Endkappen vorzeitig absorbiert wird. Der Anteil der absorbierten Strahlung beträgt hier 0.3%.

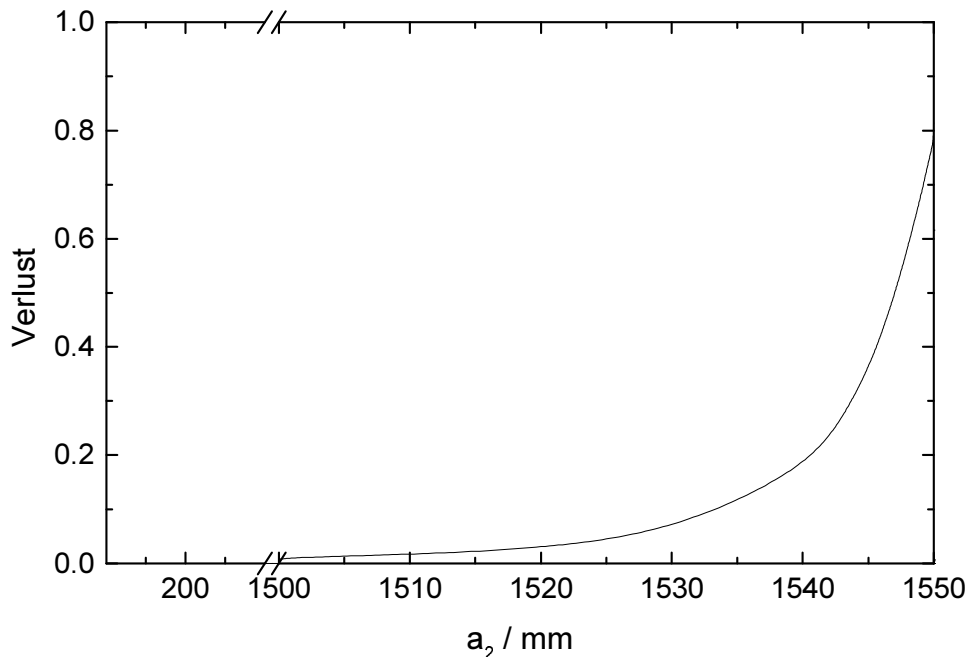


Abb. D.8: Strahlungsverlust im realen Reaktor in Abhängigkeit des Abstand a_2 des auftreffenden Strahls. Die Integration dieser Kurve ergibt einen Gesamtverlust von 0.3 %.

Zu B) Um den Fehler des numerischen Modells zu bestimmen, wurden Berechnungen bei verschiedenen Werten für a_2 und α_2 mit $n_2 = 10, 100$ und 1000 Teilstrahlverfolgungen durchgeführt. Als Ergebnis erhält man jeweils eine dreidimensionale Matrix mit den Variablen a_2 , α_2 und der effektiven Weglänge l_{e2} . Die Volumina unter den Flächen, die durch die jeweiligen Matrizen aufgespannt werden, entsprechen den Summen der effektiven Weglängen. Aus den realen Sollwerten l_{s2} für die Weglänge ergibt sich die Summe der Sollweglängen, die mit den Summen der effektiven Weglängen verglichen werden können. In Tabelle D.2 ist das Ergebnis dieser Vergleiche zusammengefasst, die den Verlust an aktinischer Strahlungsflussdichte im Modell 2 darstellen.

Tabelle D.2: Unsicherheit der aktinischen Strahlungsflussdichte in Modell 2.

Anzahl verfolgter Teilstrahlen	Modellverlust von aktinischer Strahlungsflussdichte
10	12.7 %
100	5.3 %
1000	3.8 %

Die Abhängigkeit der Weglängenverluste von n_2 ist in Abbildung D.9 dargestellt (Modellwerte sind durch offene Kreise dargestellt). Man erkennt, dass die Weglängenverluste in Modell 2 höher sind als in Modell 1. Selbst bei der Verfolgung von 1000 Teilstrahlen für jeden Anfangsstrahl erhält man eine um 3.8 % kleinere effektive Weglänge als der Sollwert vorgibt. Mehr als 1000 Teilstrahlen konnten nicht verfolgt werden, da die Rechenzeit zur Erstellung dieses Datensatzes auf einem PC bereits neun Tage betrug. Aus der grob abgeschätzten Extrapolation in Abbildung D.9

(gestrichelt dargestellt) erkennt man auch, dass der Weglängenverlust nicht nur numerisch bedingt sein kann. Selbst bei der Verfolgung von wesentlich mehr Teilstrahlen würde der Verlust nur noch unwesentlich abnehmen und nicht auf Null zurückgehen. Der Grund für den großen Unterschied in den numerisch bedingten Unsicherheiten zwischen Modell 1 und Modell 2 ist in der unterschiedlichen Abhängigkeit der Weglängen vom Einfallswinkel zu finden. Die Weglänge, die ein Strahl im Gasraum des Reaktors zurücklegt, nimmt in Modell 1 mit zunehmendem Einfallswinkel ab, in Modell 2 hingegen nimmt sie mit dem Einfallswinkel stark zu. Strahlen mit einem großen Einfallswinkel haben daher in Modell 2 einen wesentlich größeren Einfluss auf die effektive Weglänge als in Modell 1. Der numerische Fehler durch die begrenzte Anzahl der verfolgten Reflexe nimmt mit dem Einfallswinkel zu, da die Reflektivität von Glas mit dem Einfallswinkel zunimmt und damit die nachfolgenden Reflexe mehr zu der effektiven Weglänge beitragen als bei kleinem Einfallswinkel. Dazu kommt weiterhin, dass man in einem Reaktor mit endlicher Länge nur eine endliche Anzahl von Reflexen hat. Diese Anzahl nimmt mit zunehmendem Einfallswinkel ab, so dass man einen Weglängenverlust auch bei unendlich großem n_2 erwarten muss. Der resultierende Fehler in Modell 2 muss daher bei gleicher Anzahl verfolgter Reflexe deutlich größer sein als in Modell 1. Nach der Extrapolation in Abbildung D.9 sollte der Weglängenverlust durch die Nichtidealität des Reaktors etwa 2.5 % betragen (punktierete Gerade). Auf den numerisch bedingten Weglängenverlust entfallen dann etwa 1.3 %. Der durch die endliche Länge des Reaktors verursachte Weglängenverlust trägt mehr zum „Nichtidealitätsfehler“ des Reaktors bei als es der in A) ermittelte geometrische Verlust an aktinischer Strahlungsflussdichte von 0.3 % vermuten lässt.

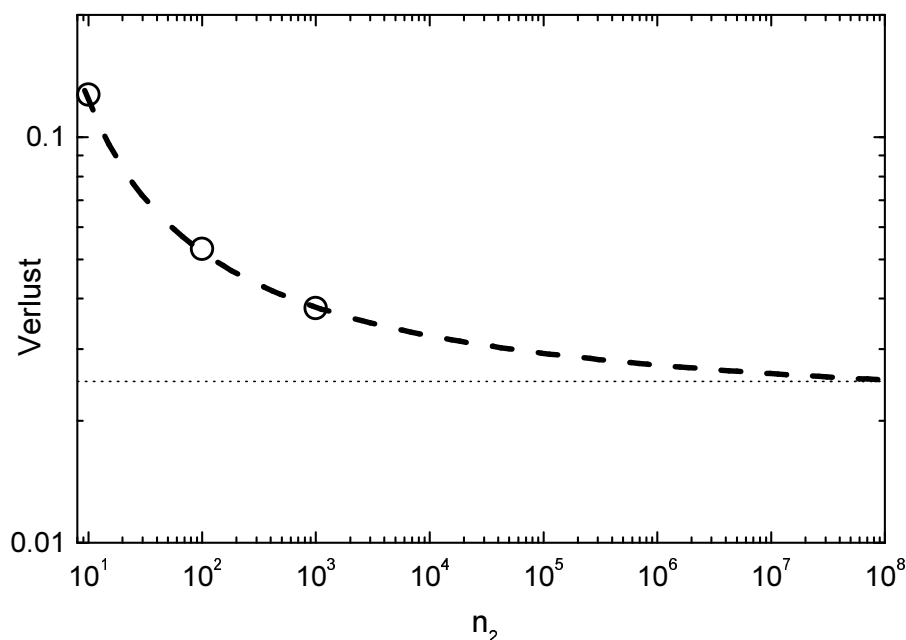


Abb. D.9: Verlust der aktinischen Strahlungsflussdichte, verursacht durch die begrenzte Anzahl n_2 der verfolgten Teilstrahlen und die Nichtidealität des Reaktors.

Mit Berücksichtigung der Absorption

Nachdem die Unsicherheit durch Nichtidealität des Reaktors und die numerisch bedingten Unsicherheiten quantifiziert sind, folgen die Ergebnisse der Modellläufe mit Strahlungsabsorption im Gasraum, die der weiteren Charakterisierung des Reaktors dienen. Dazu wurde wie bei Modell 1 zunächst ein Sollwert ermittelt, der sich aus den Anfangsstrahlen ergibt, die ohne Lichtbrechung

und Reflexion durch den Gasraum des Reaktors wandern. Bei dem Sollwert $A_{s2} = \Sigma (I_{0,i} - I_i)$ handelt es sich wie Eingangs erwähnt um den Anteil der Strahlung, der im Gasraum absorbiert wird. Er berechnet sich aus der Summe der Differenzen der Ausgangsintensitäten I_0 und Endintensitäten I der Anfangsstrahlen. Im Modell werden die Absorptionsanteile aller Einzelstrahlen aller Anfangsstrahlen aufaddiert, deren Summe den Istwert A_{e2} darstellen, der effektiven Absorption. In Abbildung D.10 ist der **Quotient** $\gamma_2 = A_{e2} / A_{s2}$ gegen das Stoffmengenverhältnis von Formaldehyd aufgetragen. Auch dem Modell 2 liegt der maximale Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd zugrunde ($\sigma = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$).

Bis zu einem Mischungsverhältnis von 0.1 % liegt der absorptionsbedingte Verlust im Reaktor unter 2 %. Im Bereich um 200 ppm ($2 \cdot 10^{-4}$), bei dem das chemische Aktinometer betrieben wurde, liegt der absorptionsbedingte Verlust bei etwa 1 %. Damit liegt der absorptionsbedingte Verlust des Reaktors, so wie er betrieben wurde, in der Nähe der abgeschätzten Modellunsicherheit von 1.3 %. Da für jedes Stoffmengenverhältnis aus Kapazitätsgründen nur einhundert Startstrahlen verfolgt wurden, ist die Streuung der Modellergebnisse recht groß. Der Anstieg des γ_2 -Wertes bei Stoffmengenverhältnissen zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ sowie über 0.1 ist darauf zurückzuführen.

Resümee Modell 2

Das Modell 2, das die Auswirkungen einer zweidimensionalen Strahlungsflussdichte in der Ebene durch die Längsachse des Reaktors auf die Absorptionseigenschaften im Reaktor untersucht, hat nur kleine Beeinträchtigungen der Messgenauigkeit des Aktinometers durch die optischen Eigenschaften des Reaktors erkennen lassen. Die Strahlungsabsorption im Reaktorraum verringert die Intensität der mehrfach im Inneren des Reaktors reflektierten Strahlen im Rahmen der Modellunsicherheit von 1.3 % nicht. Erst bei Mischungsverhältnissen von deutlich über 0.1 % unter Normalbedingungen würde Formaldehyd eine so starke Strahlungsabsorption zeigen, dass eine signifikante Unterschätzung der wahren Photolysestrahlungsintensität aus Aktinometermessungen zu erwarten wäre. Die Nichtidealität des Reaktors, die in Modell 2 mit untersucht werden konnte, führt bei isotroper Strahlverteilung zu einer systematischen Unterschätzung der Strahlungsdichte von etwa 2.5 %.

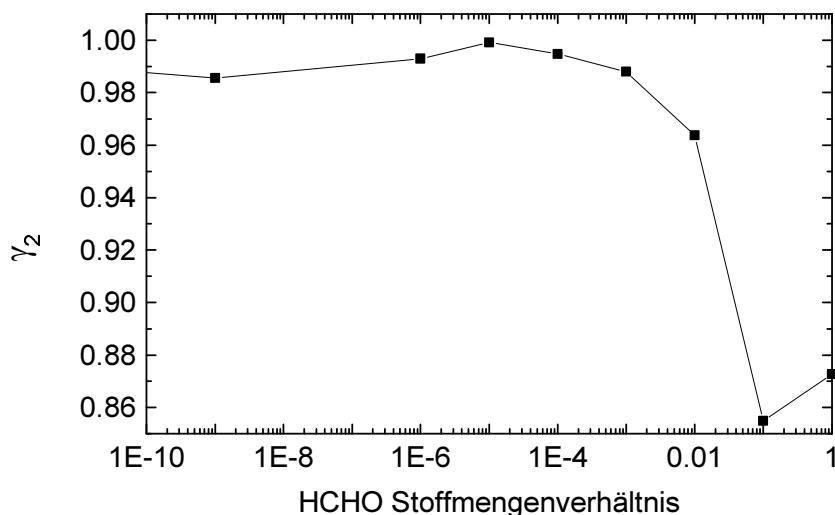


Abb. D.10: Unterschätzung der Absorption im Modellreaktor 2. Der Quotient γ_2 (Absorption Istwert / Absorption Sollwert) ist gegen das Mischungsverhältnis von Formaldehyd unter Normalbedingungen (1 bar, 25 °C) aufgetragen. Dem Modell liegt der maximale Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd zugrunde ($\sigma = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$). Für jedes Mischungsverhältnis wurden 100 Startstrahlen bis zum 1000sten Teilstrahl verfolgt.

Abschließende Beurteilung der Modellberechnungen

Die aktinische Strahlungsflussdichte im realen Reaktor kann als Linearkombination der beiden oben beschriebenen zweidimensionalen Modelle aufgefasst werden. Die Unsicherheit in der Bestimmung der aktinischen Strahlungsflussdichte setzt sich daher in erster Näherung additiv aus den Unsicherheiten zusammen, die in beiden Modellen bestimmt wurden. Daraus ergeben sich folgende Aussagen:

- Die Nichtidealität des Reaktors führt zu einer Unterschätzung der aktinischen Strahlungsflussdichte von etwa 2.5 %.
- Ein Einfluss der Strahlungsabsorption durch Formaldehyd im Gasraum des Reaktors auf die Bestimmung der aktinischen Strahlungsflussdichte konnte erst bei Mischungsverhältnissen von über 0.1 % Formaldehyd nachgewiesen werden. Die Absorptionsbestimmung des Modells unterlag einer Unsicherheit von etwa 1.3 %. Dem Modell lag der maximale Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd zugrunde, der nur in den Absorptionsmaxima erreicht wird. Das Mischungsverhältnis von Formaldehyd, ab dem ein Einfluss nachgewiesen wurde, lag um den Faktor fünf über dem maximal während des Betriebs des chemischen Aktinometers erreichten Mischungsverhältnisses. Der Einfluss der Strahlungsabsorption von Formaldehyd auf die aktinische Strahlungsflussdichte im Reaktor ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich geringer als 1.3 %.

E Fehlerermittlung von J (CA)

Abkürzung der Bestimmungsgleichungen der chemischen Aktinometrie

Die Bestimmungsgleichungen der Photolysefrequenzen wurden zur Berechnung der Fehlerfortpflanzung in folgende Kurzformen umgewandelt, damit die anschließenden Ableitungen der Gleichungen übersichtlich bleiben.

Bestimmungsgleichung	Kurzform	
$J_m = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$	$J_m = \frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\text{H}_2}{t}$	(E.1)
$J_t = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{d[\text{CO}]}{dt}$	$J_t = \frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\text{CO}}{t}$	(E.2)
$J_r = J_t - J_m$	$J_r = J_t - J_m$	(E.3)
$J_r = \frac{1}{[\text{HCHO}]} \cdot \frac{d[\text{CO}] - d[\text{H}_2]}{dt}$	$J_r = \frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\text{CO} - \text{H}_2}{t}$	(E.4)
$\frac{J_r}{J_m} = \frac{d[\text{CO}]}{d[\text{H}_2]} - 1$	$\frac{J_r}{J_m} = \frac{\text{CO}}{\text{H}_2} - 1$	(E.5)

J_m : Photolysefrequenz des molekularen Kanals

J_r : Photolysefrequenz des radikalischen Kanals

J_t : Gesamtphotolysefrequenz der Formaldehyd - Photolyse

Fortpflanzung der Unsicherheiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff

absolute Fehleranteile:

$$\Delta J_t = \frac{\partial J_t}{\partial \text{CO}} \cdot \Delta \text{CO} = \frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\Delta \text{CO}}{t} \quad (\text{E.6})$$

$$\Delta J_m = \frac{\partial J_m}{\partial \text{H}_2} \cdot \Delta \text{H}_2 = \frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\Delta \text{H}_2}{t} \quad (\text{E.7})$$

$$\Delta J_r = \sqrt{\left(\frac{\partial J_r}{\partial \text{CO}} \cdot \Delta \text{CO}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_r}{\partial \text{H}_2} \cdot \Delta \text{H}_2\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\Delta \text{CO}}{t}\right)^2 + \left(\frac{1}{\text{HCHO}} \cdot \frac{\Delta \text{H}_2}{t}\right)^2} \quad (\text{E.8})$$

$$\Delta \left(\frac{J_r}{J_m}\right) = \sqrt{\left(\frac{\partial \left(\frac{J_r}{J_m}\right)}{\partial \text{CO}} \cdot \Delta \text{CO}\right)^2 + \left(\frac{\partial \left(\frac{J_r}{J_m}\right)}{\partial \text{H}_2} \cdot \Delta \text{H}_2\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{\text{H}_2} \cdot \Delta \text{CO}\right)^2 + \left(-\frac{\text{CO}}{(\text{H}_2)^2} \cdot \Delta \text{H}_2\right)^2} \quad (\text{E.9})$$

ΔJ_t : absoluter Fehler der Gesamtphotolysefrequenz

ΔJ_m : absoluter Fehler der Photolysefrequenz des molekularen Kanals

ΔJ_r : absoluter Fehler der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals

$\Delta \left(\frac{J_r}{J_m}\right)$: absoluter Fehler des Verzweigungsverhältnisses

ΔCO : absoluter Fehler des CO-Mischungsverhältnisses

ΔH_2 : absoluter Fehler des H₂-Mischungsverhältnisses

relative Fehleranteile

$$\frac{\Delta J_t}{J_t} = \frac{\Delta \text{CO}}{\text{CO}} \quad (\text{E.10})$$

$$\frac{\Delta J_m}{J_m} = \frac{\Delta H_2}{H_2} \quad (\text{E.11})$$

$$\frac{\Delta J_r}{J_r} = \frac{\sqrt{(\Delta \text{CO})^2 + (\Delta H_2)^2}}{\text{CO} - H_2} \quad (\text{E.12})$$

$$\frac{\Delta \left(\frac{J_r}{J_m} \right)}{\left(\frac{J_r}{J_m} \right)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \text{CO}}{\text{CO} - H_2} \right)^2 + \left(-\frac{\text{CO} \cdot \Delta H_2}{H_2 \cdot (\text{CO} - H_2)} \right)^2} \quad (\text{E.13})$$

Das Verzweigungsverhältnis J_r/J_m hängt vom Sonnenzenitwinkel ab. Mit Gleichung E.5 lassen sich die Mischungsverhältnisse von CO und H_2 unter gegebenem Verzweigungsverhältnis in Beziehung setzen:

$$\text{CO} = \left(\frac{J_r}{J_m} + 1 \right) \cdot H_2 = a \cdot H_2 \quad (\text{E.14})$$

$$H_2 = \frac{\text{CO}}{\left(\frac{J_r}{J_m} + 1 \right)} = \frac{\text{CO}}{a} \quad (\text{E.15})$$

$$a = \left(\frac{J_r}{J_m} + 1 \right)$$

Mit E.14 und E.15 lassen sich die relativen Fehler von J_r und $\frac{J_r}{J_m}$ aus den relativen Fehlern von J_t und J_m berechnen. Aus Gleichung E.12 erhält man mit E.14 und E.15:

$$\frac{\Delta J_r}{J_r} = \frac{\sqrt{(\Delta \text{CO})^2 + (\Delta H_2)^2}}{\text{CO} - H_2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \text{CO}}{\text{CO} - H_2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H_2}{\text{CO} - H_2} \right)^2} \quad (\text{E.12})$$

$$\frac{\Delta J_r}{J_r} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \text{CO}}{\text{CO} - \frac{\text{CO}}{a}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H_2}{a \cdot H_2 - H_2} \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{a \cdot \Delta \text{CO}}{a-1 \cdot \text{CO}} \right)^2 + \left(\frac{1}{a-1} \cdot \frac{\Delta H_2}{H_2} \right)^2} \quad (\text{E.16})$$

$$\frac{\Delta J_r}{J_r} = \sqrt{\left(\frac{a}{a-1} \cdot \frac{\Delta J_t}{J_t} \right)^2 + \left(\frac{1}{a-1} \cdot \frac{\Delta J_m}{J_m} \right)^2} = \frac{1}{a-1} \cdot \sqrt{\left(a \cdot \frac{\Delta J_t}{J_t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta J_m}{J_m} \right)^2} \quad (\text{E.17})$$

Aus Gleichung E.13 erhält man mit E.14 und E.15:

$$\frac{\Delta\left(\frac{J_r}{J_m}\right)}{\left(\frac{J_r}{J_m}\right)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\text{CO}}{\text{CO} - \frac{\text{CO}}{a}}\right)^2 + \left(-\frac{a \cdot H_2 \cdot \Delta H_2}{H_2 \cdot (a \cdot H_2 - H_2)}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{a}{a-1} \cdot \frac{\Delta\text{CO}}{\text{CO}}\right)^2 + \left(-\frac{a}{a-1} \cdot \frac{\Delta H_2}{H_2}\right)^2} \quad (\text{E.18})$$

$$\frac{\Delta\left(\frac{J_r}{J_m}\right)}{\left(\frac{J_r}{J_m}\right)} = \frac{a}{a-1} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta J_t}{J_t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta J_m}{J_m}\right)^2} \quad (\text{E.19})$$

F Charakterisierung der Kalibrationsgase

Die in Kapitel 3.1.2.2 beschriebene Kalibrationen des Gasanalysators wurden mit Kalibrationsgasen der Firmen Messer Griesheim und Linde mit Mischungsverhältnissen von 0.75 ppm bis 10 ppm durchgeführt. Bei einem Vergleich der Kalibrationsgase ergaben sich Unterschiede von bis zu 18 % (siehe Tabellen F.1 bis F.4).

Tabelle F.1: Erster Vergleich der Kalibrationsgase untereinander. Als unverdünntes Vergleichsgas diente das Kalibrationsgas CO 1380.

CO Kalibrationsgas	Hersteller ^a	hergestellt	spezifizierter Fehler	verdünnt auf / ppb	Abweichung zum Vergleichsgas
CO 1380	MG	Jul 98	±2 %	unverdünnt	Vergleichsgas
CO 1480	MG	Aug 99	±2 %	1380	-3 %
CO 4030	MG	Aug 99	±1 %	1380	-12 %
CO 5170 (ICG 2)	MG	Jul 97	±2 %	1380	-11 %
H ₂ /CO 5000/9600	Linde	Nov 97	±2 %	1380	-9 %

Tabelle F.2: Erster Vergleich der Kalibrationsgase untereinander. Als unverdünntes Vergleichsgas diente das Kalibrationsgas CO 666.

CO Kalibrationsgas	Hersteller ^a	hergestellt	spezifizierter Fehler	verdünnt auf / ppb	Abweichung zum Vergleichsgas
CO 666	ICG-2	Jun 99	±3 %	unverdünnt	Vergleichsgas
CO 1380	MG	Jul 98	±2 %	666	+11 %
CO 5170 (ICG 2)	MG	Jul 97	±2 %	666	-3 %

Tabelle F.3: Erster Vergleich der Kalibrationsgase untereinander. Als unverdünntes Vergleichsgas diente das Kalibrationsgas CO 566.

CO Kalibrationsgas	Hersteller ^a	hergestellt	spezifizierter Fehler	verdünnt auf / ppb	Abweichung zum Vergleichsgas
CO 566	ICG-3	1988	±3 %	unverdünnt	Vergleichsgas
CO 1380	MG	Jul 98	±2 %	566	-3 %
CO 5170 (ICG 2)	MG	Jul 97	±2 %	566	-12 %

^a MG: Messer Griesheim

Linde: Linde AG

ICG 2: Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre, Forschungszentrum Jülich, interner Kalibrierstandard

ICG 3: Institut für Atmosphärische Chemie, Forschungszentrum Jülich, interner Kalibrierstandard

Tabelle F.4: Erster Vergleich der Kalibrationsgase untereinander. Als unverdünntes Vergleichsgas diente das Kalibrationsgas H₂ 731.

H ₂ -Kalibrationsgas	Hersteller ^a	hergestellt	spezifizierter Fehler	verdünnt auf / ppb	Abweichung zum Vergleichsgas
H ₂ 731	MG	Jul 98	±3 %	unverdünnt	Vergleichsgas
H ₂ 726	MG	Aug 99	±2 %	unverdünnt	-8 %
H ₂ /CO 1000/1100	Linde	Nov 97	±5 %	731	-15 %
H ₂ 2060	MG	Aug 99	±2 %	731	-18 %
H ₂ /CO 5000/9600	Linde	Nov 97	±5 %	731	-12 %

^a Siehe Tabelle F.3

Der Gasanalysator wurde dabei unkalibriert eingesetzt, da die endgültige Kalibration ja erst erfolgen konnte, nachdem die Mischungsverhältnisse aller Kalibrationsgase überprüft worden waren. Aus diesem Grund wurden alle Kalibrationsgase, die direkt miteinander verglichen wurden, auf ein gemeinsames Mischungsverhältnis herunter verdünnt. Die Verdünnung der Kalibrationsgase wurde durch Beimischung synthetischer Luft herbeigeführt, die mit Hopkalit von Kohlenmonoxid befreit wurde (siehe Abbildung F.1). Auf diesem Wege hätten alle Kalibrationsgase bei korrekter Angabe der Mischungsverhältnisse gleichgroße Peakflächen im Gasanalysator erzeugen müssen. Der Vergleich konnte so unabhängig von der Kalibration des Gasanalysators gezogen werden.

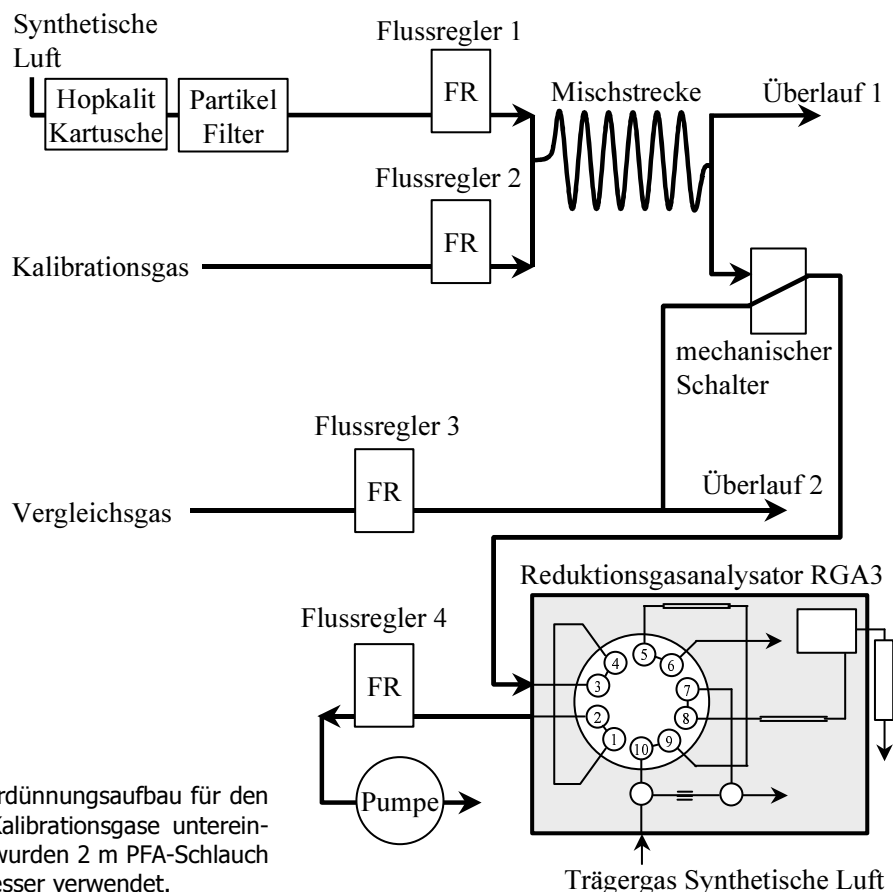


Abb. F.1: Einstufiger Verdünnungsaufbau für den direkten Vergleich der Kalibrationsgase untereinander. Als Mischstrecke wurden 2 m PFA-Schlauch mit 6 mm Außendurchmesser verwendet.

Erster Vergleich der Kalibrationsgase

Ein definierter Gasstrom des betreffenden Kalibrationsgases wurde mit synthetischer Luft in einer Mischstrecke zusammengeführt und ständig durch Überlauf 1 gegen Atmosphärendruck abgeführt. Die Zufuhr der synthetischen Luft wurde so berechnet, dass sich das gleiche Mischungsverhältnis einstellen sollte, wie in dem Kalibrationsgas mit dem geringsten Mischungsverhältnis, das unverdünnt als Vergleichsgas eingesetzt wurde. Zur Regelung der Gasströme kamen elektronische Flussregler von Brooks mit einem Regelbereich von 0 bis 100 cm³ min⁻¹ (Flussregler 1, 3 und 4) und von 0 bis 200 cm³ min⁻¹ (Flussregler 2) zur Anwendung. Alle Gasströme wurden darüber hinaus mit kalibrierten Blaszählern jeweils vor und nach der Verdünnung quantifiziert, so dass die Gasflüsse mit einer Genauigkeit von besser als ± 1 % bestimmt worden sind. Die Probenschleife des Gasanalysators wurde mit einem Gasfluss von etwa 15 cm³ min⁻¹ durchströmt. Er wurde mit einer Pumpe und Flussregler 4 konstant gehalten, um konstante Druckverhältnisse in der Probenschleife während der Versuche zu garantieren. In viertelstündigen Intervallen wurde zwischen dem unverdünnten Vergleichsgas und den verdünnten Kalibrationsgasen mit einem mechanischen Schalter abgewechselt, so dass die Analyse eines verdünnten Kalibrationsgases zwischen zwei Analysen des unverdünnten Vergleichsgases durchgeführt wurde. Mit dieser Methode konnte der Einfluss der Drift der Detektorempfindlichkeit ausgeschaltet werden. Als unverdünnte Vergleichsgase dienen CO 1380, CO 666, CO 566 sowie H₂ 731.

Vor Beginn der Versuche wurde der Aufbau auf mögliche Verluste an Wasserstoff und Kohlenmonoxid hin untersucht. Dazu wurden die Vergleichsgase einmal auf direktem Weg, und einmal unverdünnt über den Verdünnungsaufbau in die Probenschleife des Gasanalysators geleitet. Es ergaben sich geringe Verluste, die bei der Auswertung der Versuche mit berücksichtigt wurden. Bei dem Prüfgas CO 1380 betrug der Verlust an Kohlenmonoxid im Verdünnungsaufbau 0.8 %, bei dem Prüfgas H₂ 731 betrug der Verlust an Wasserstoff 1.3 %.

Der Vergleich dieser sogenannten Kalibrationsgase zeigte, dass mehr als eine der Gasmischungen weit außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen lag. Die für diese Arbeit von Messer Griesheim im Jahr 1999 bezogenen Gasgemische wurden daraufhin von Messer Griesheim neu analysiert (siehe Tabelle F.5). Die Nachanalysen wichen, wie erwartet, stark von den ursprünglich angegebenen Werten ab, daher wurden vier der Kalibrationsgase im Januar 2000 einer absoluten Bestimmung der Mischungsverhältnisse unterzogen.

Tabelle F.5: Nachanalyse der Kalibrationsgase von Messer Griesheim.

Kalibrationsgas	Mischungsverhältnis / ppb	spezifizierter Fehler	Abweichung zur ersten Angabe
CO 1380	1550	± 2 %	+12 %
CO 1480	1610	± 2 %	+9 %
CO 4030	4040	± 1 %	0 %
H ₂ 726	848	± 3 %	+17 %
H ₂ 731	918	± 3 %	+26 %
H ₂ 2060	2390	± 2 %	+16 %

Neubestimmung der Mischungsverhältnisse in den Kalibrationsgasen

Zur unabhängigen Bestimmung der Mischungsverhältnisse in den vorhandenen Kalibrationsgasen wurden durch dynamische Verdünnung von reinem Wasserstoff und reinem Kohlenmonoxid mit synthetischer Luft die gleichen Mischungsverhältnisse eingestellt, die auch in den vier Kalibrationsgasen vorlagen. Da die Reingase etwa um den Faktor 10^6 verdünnt werden mussten, wurde der Aufbau aus Abbildung F.1 um eine zweite Verdünnungsstufe erweitert und die Flussregler 1 und 2 ausgetauscht (siehe Abbildung F.2). Das Reingas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ wurde mit einem Strom synthetischer Luft von etwa 2.5 l min^{-1} in einem Mischkolben aus Glas versetzt. Das Gasgemisch wurde durch einen Druckregler abgeführt, der einen konstanten Überdruck von 1 bar in dem Glaskolben aufrecht hielt. Aus diesem wurden dann die geringen Gasflüsse ($1 - 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) mit Flussregler 2 entnommen, um die jeweils benötigten Mischungsverhältnisse mit der synthetischen Luft aus Flussregler 1 (1 l min^{-1}) einzustellen. Dabei wurden alle Gasströme mit kalibrierten Blasenzählern jeweils vor und nach der Verdünnung quantifiziert. Die eigene absolute Bestimmung der Mischungsverhältnisse stimmte bis auf einen Fall (H_2 2060) mit den Nachanalysen von Messer Griesheim überein (Tabelle F.6).

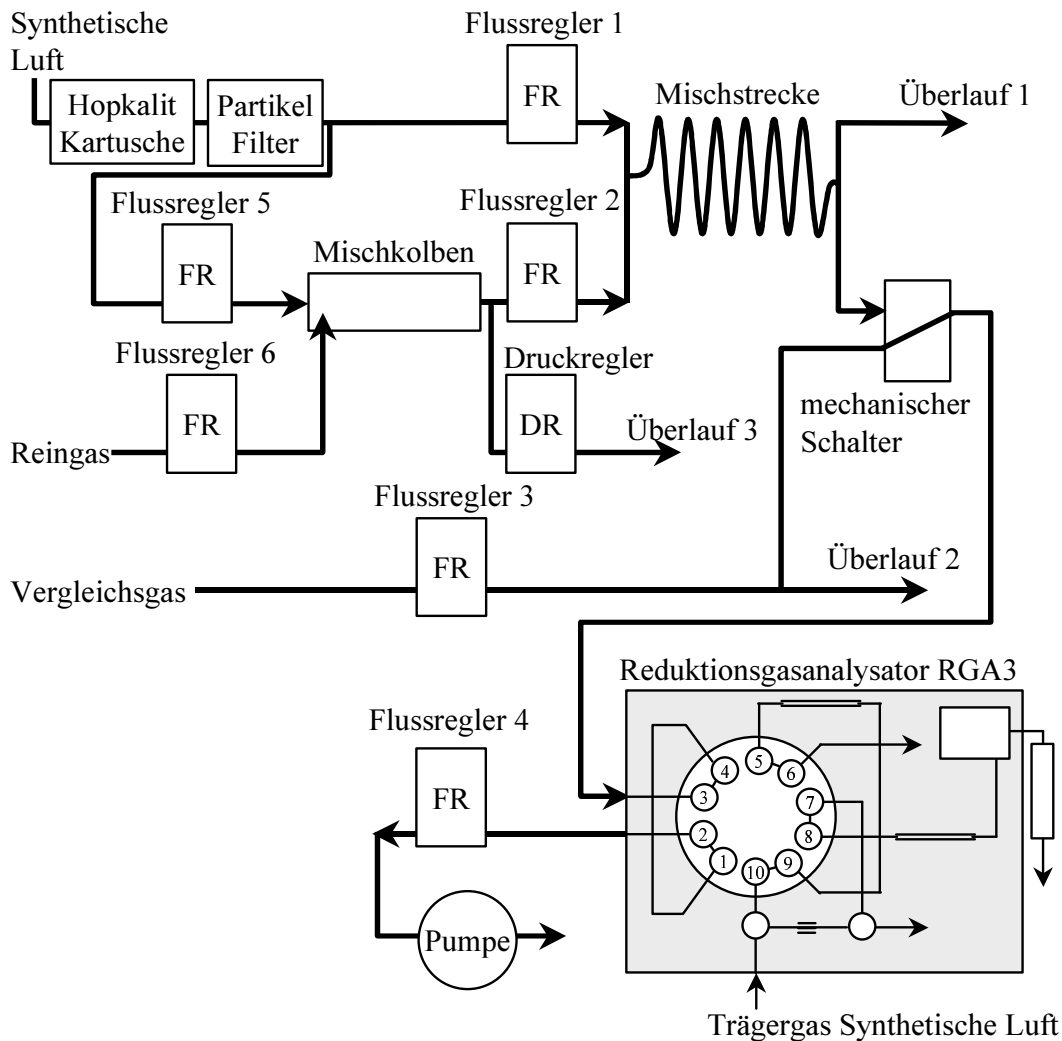


Abb. F.2: Zweistufiger Verdünnungsaufbau für den direkten Vergleich der Kalibrationsgase untereinander. Als Mischstrecke wurden 2 m PFA-Schlauch mit 6 mm Außendurchmesser verwendet.

Tabelle F.6: Überprüfung von Kalibrationsgasen mit selbst hergestellten Gasgemischen (eigene Bestimmung EB).

Kalibrationsgas	Durch Hersteller korrigiertes Mischungsverhältnis / ppb	Fehlerangabe	EB / ppb	Fehler	Abweichung zur korrigierten Herstellerangabe
CO 1380	1550	±2 %	1570	±2.2 %	+1 %
CO 4030	4040	±1 %	4100	±2.1 %	+1 %
H ₂ 731	918	±3 %	895	±3.5 %	-3 %
H ₂ 2060	2390	±2 %	2180	±2.9 %	+9 %

Die Bestimmung von Wasserstoff wird bei Messer Griesheim nach eigenen Angaben selten durchgeführt. Die hausinternen gravimetrisch hergestellten Kalibrationsstandards für Wasserstoff beginnen erst bei 10 ppm und sind teilweise über zehn Jahre alt. Darüber hinaus werden deren Gasanalytoren nicht für die Messung von Wasserstoff optimiert, da dieses Gasgemisch zu selten verkauft wird. Aus diesem Grund wird dem für die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes spezifizierten Fehler wenig Glauben geschenkt. Den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestimmungen der Gehalte an Wasserstoff wurde daher bei der endgültigen Auswertung aller mit dem Reduktionsgasanalysator durchgeführten Messungen der Vorzug gegeben.

Mit Hilfe der neu bestimmten Mischungsverhältnisse der in Tabelle F.6 aufgeführten Kalibrationsgase wurden die Mehrpunktkalibrationen des Gasanalysators neu ausgewertet und so die Mischungsverhältnisse der übrigen Kalibrationsgase bestimmt. Alle Prüfgase für Kohlenmonoxid sind mit Hersteller und wahren Gehalt an Kohlenmonoxid in Tabelle F.7 aufgeführt, die Prüfgase für Wasserstoff sind in Tabelle F.8 zu finden. In der linken Spalte stehen jeweils die Kalibrationsgase, wobei die Zahlen die ursprünglichen Herstellerangaben der Mischungsverhältnisse in ppb in synthetischer Luft angeben. Die folgende Spalte enthält den Hersteller, das Herstellungsdatum und die vom Hersteller spezifizierte Unsicherheit. Die nächste Spalte enthält den wahren Gehalt an Kohlenmonoxid oder Wasserstoff und dessen Unsicherheit. Die rechte Spalte zeigt die prozentuale Abweichung der wahren Mischungsverhältnisse von den ursprünglichen Herstellerangaben.

Tabelle F.7: Gehalt der Kalibrationsgase für Kohlenmonoxid nach eigener Bestimmung (EB).

Kalibrationsgas für CO	Hersteller ^a	Datum der Herstellung	Fehler	EB / ppb	Fehler	Abweichung vom Wert des Herstellers
CO 4030	MG	Aug 99	±1 %	4100	±2.1 %	+1.7 %
CO 1480	MG	Aug 99	±2 %	1650	±2.8 %	+11.4 %
CO 1380	MG	Jul 98	±2 %	1570	±2.2 %	+13.8 %
H ₂ /CO 5000/9600	Linde	Nov 97	±2 %	10030	±2.7 %	+4.5 %
H ₂ /CO 1000/1100	Linde	Nov 97	±5 %	1020	±3.1 %	-7.3 %
CO 5170 (ICG 2)	MG	Jul 97	±2 %	5180	±3.1 %	+0.2 %
CO 1000 (ICG 2)	MG	Jul 97	±2 %	1030	±3.1 %	+3.0 %
CO 666 (ICG 2)	ICG 2	Jun 99	±3 %	690	±3.2 %	+3.6 %
CO 566	ICG 3	1988	±3 %	660	±2.8 %	+16.6 %

^a Siehe Tabelle F.3

Tabelle F.8: Gehalt der Kalibrationsgase für Wasserstoff nach eigener Bestimmung (EB).

Kalibrationsgas für H ₂	Hersteller ^a	Datum der Herstellung	Fehler	EB / ppb	Fehler	Abweichung vom Wert des Herstellers
H ₂ 2060	MG	Aug 99	±2 %	2180	±2.9 %	+5.6 %
H ₂ 726	MG	Aug 99	±2 %	830	±4.2 %	+14.3 %
H ₂ 731	MG	Jul 98	±3 %	900	±3.5 %	+23.1 %
H ₂ /CO 5000/9600	Linde	Nov 97	±5 %	5360	±4.4 %	+7.2 %
H ₂ /CO 1000/1100	Linde	Nov 97	±5 %	1030	±4.5 %	+3.0 %

^a Siehe Tabelle F.3

Sowohl für die Herstellung der Kalibrationsgase als auch für die synthetische Luft wurden laut Hersteller Gase mit einer Reinheit von 99.999 % verwendet. Verunreinigungen bis zu einem Anteil von 10 ppm waren daher laut Herstellerspezifikation möglich. Alle für den Betrieb des Aktinometers benutzten Gasflaschen wurden daher vor Benutzung auf den Gehalt an Wasserstoff und Kohlenmonoxid untersucht. In der Regel war in der synthetischen Luft kein Wasserstoff nachweisbar, aber 20 - 100 ppb Kohlenmonoxid. Eine Flasche mit synthetischer Luft wurde umgetauscht, da sie erhebliche Mengen an Aceton enthielt. Die Flasche war dadurch aufgefallen, dass nach deren Anschluss die Empfindlichkeit des Gasanalysators im Dauerbetrieb jeweils um die Mittagszeit auf etwa 10 % des ursprünglichen Wertes abfiel. In der Nacht stieg die Empfindlichkeit dann wieder auf den Ausgangswert an.

G Bestimmung des Austauschvolumens des Reaktors

Bei der in Kapitel 3.1.2.3 vorgestellten Bestimmung der Bestrahlungsdauer ist es notwendig, das Austauschvolumen des Reaktors genau zu kennen. Daher wurde es mit einem mit Stickstoffmonoxid markierten Gasstrom in einem Strömungsexperiment bestimmt. Für die Markierung wurde Stickstoffmonoxid ausgewählt, da dieses Gas mit hoher Zeitauflösung nachweisbar ist und sich sein Diffusionsverhalten kaum von dem des Formaldehyds unterscheidet, da Molekulargewicht und Stoßquerschnitt der beiden Substanzen sehr ähnlich sind. Die Gasdiffusion muss in diesem Fall beachtet werden, da diese das Austauschverhalten in laminaren Luftströmungen beeinflusst.

Gasströmung im Rohr

Die Strömungsgeschwindigkeit in einem laminar durch ein Rohr fließenden Gasstrom ist entlang der Mittelachse am größten und nimmt zum Rand hin auf Null ab. Randnahe Gasmoleküle würden ohne Diffusion sehr viel langsamer durch das Rohr fließen als Moleküle, die sich nahe der Mittelachse des Rohres aufhalten. Die Wegstrecke $\langle x \rangle$, die sich ein Gasmolekül im Mittel von seiner ursprünglichen Position in einem ruhenden Gas wegbewegt, berechnet sich nach der allgemeinen Stoßtheorie aus der Diffusionskonstanten D und der Zeitdauer t nach Gleichung G.1. Die Diffusionskonstante ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge λ und der mittleren Molekülgeschwindigkeit \bar{c} wie in Gleichung G.2 angegeben. Die mittlere freie Weglänge wiederum hängt von Druck p und Temperatur T des Gases und dem Stoßquerschnitt σ der Gasmoleküle ab (G.3).

$$\langle x \rangle = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \quad (\text{G.1})$$

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \bar{c} \quad (\text{G.2})$$

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sigma \cdot p \cdot \sqrt{2}} \quad (\text{G.3})$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (\text{G.4})$$

Der mittlere Stoßquerschnitt von Luft beträgt 0.42 nm^2 , der von Formaldehyd 0.5 nm^2 und der von Stickstoffmonoxid 0.42 nm^2 (Laye und Laby, 1973). Bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ergibt sich bei einem Molekulargewicht von 30 g mol^{-1} eine mittlere Molekülgeschwindigkeit von 459 m s^{-1} . Die mittlere freie Weglänge beträgt bei gleichen Bedingungen 58 nm , wenn man 0.5 nm^2 als Stoßquerschnitt zugrunde legt, und 69 nm bei einem Stoßquerschnitt von 0.42 nm^2 . Da Stickstoffmonoxid und Formaldehyd nur als Spurengase in synthetischer Luft auftreten, kann man von einer mittleren freien Weglänge von etwa 69 nm ausgehen. Die Diffusionskonstante beträgt damit etwa $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Innerhalb einer Sekunde entfernt sich ein Gasmolekül unter den angegebenen Bedingungen im Durchschnitt etwa 4.5 mm von seiner Ausgangsposition, was gerade dem Innenradius des Rohrreaktors entspricht. Mit dieser Geschwindigkeit kann sich das Gasmolekül auch quer zur Strömungsrichtung bewegen. Es findet daher ein reger Materieaustausch zwischen den langsam fließenden Randströmungen und der schnellen Strömung entlang der Mittelachse statt. Aus diesem Grund bleiben die in den Gasstrom injizierten Stickstoffmonoxidmoleküle wie ein Pfropf zusammen, selbst wenn sie mit einer laminaren Strömung durch das Rohr transportiert werden. Die Diffusion wirkt allerdings auch entlang der Strömungsrichtung, so dass sich der Pfropf mit der Zeit in der Längsrichtung ausdehnt. Da dieses sowohl in Strömungsrichtung als auch entgegen der Strömungsrichtung in gleichem Maße erfolgt, kann man einen fast symmetrischen Peak bei der Analyse der aus dem Rohr austretenden Luft erwarten.

Strömungsexperiment

Der Nachweis von Stickstoffmonoxid erfolgte mit einem Chemilumineszenzmessgerät (CLD 780 TR) der ECO PHYSICS GmbH, das von der NO_x-Gruppe des ICG-3 unter der Leitung von Franz Rohrer unterhalten wird. Der Nachweis beruht auf der Detektion der Lumineszenzstrahlung angeregter Stickstoffdioxidmoleküle, die bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon im Analysator gebildet werden. Ein konstanter Fluss (30 cm³ min⁻¹) synthetischer Luft wurde durch den Strömungsrohrreaktor des Aktinometers geleitet und anschließend analysiert (siehe Abbildung G.1).

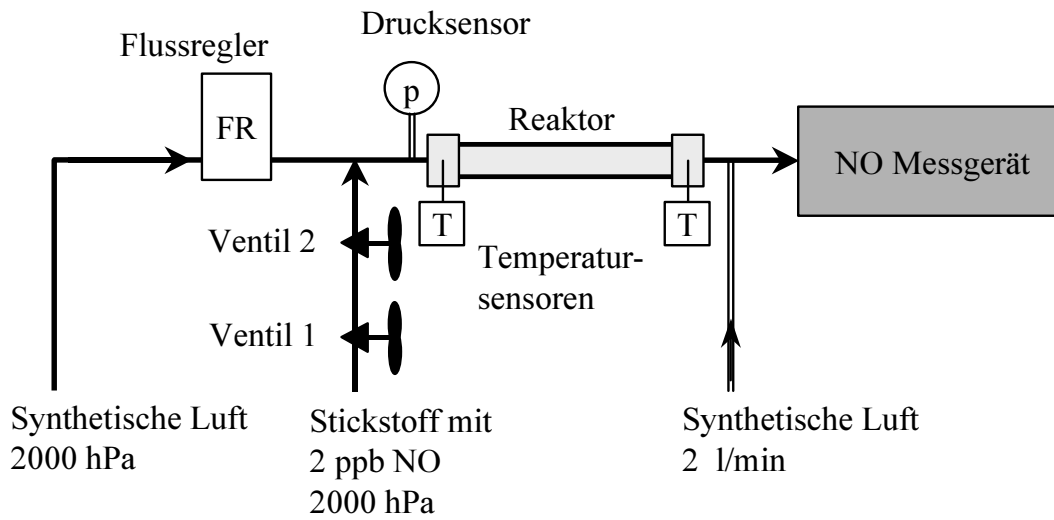


Abb. G.1: Versuchsaufbau zur dynamischen Volumenbestimmung des Strömungsrohrreaktors.

In den Gasstrom wurde eine geringe Menge Stickstoffmonoxid am Einlass des Strömungsrohrreaktors in den Luftstrom injiziert. Das Injektionsvolumen zwischen den beiden Ventilen 1 und 2 betrug 1 cm³. Durch Öffnen des Ventils 2 wurde das mit 2 bar gefüllte Injektionsvolumen in den Gasstrom injiziert. Der Zeitpunkt der Injektion wurde durch den geringen Druckstoß von dem Fluoreszenzanalysator registriert. Der anschließend aufgezeichnete NO - Peak wurde integriert und der Zeitpunkt bestimmt, an dem die Hälfte der NO - Moleküle das Strömungsrohr verlassen hatten (siehe obere Grafik von Abbildung G.2). Die zwischen diesem Zeitpunkt und dem Druckstoß verstrichene Zeit wurde als experimentell bestimmte Aufenthaltsdauer angesehen. Innerhalb der Messgenauigkeit von ± 1.1 % ergab sich daraus mit der obengenannten Strömungsgeschwindigkeit das gleiche Austauschvolumen von rund 100 cm³, das auch die gravimetrische Volumenbestimmung ergeben hatte. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch den in Abbildung G.1 dargestellten Flussregler und dem Druck und der Temperatur im Strömungsrohrreaktor bestimmt. Der Flussregler wurde mit einem Blasenähler auf ± 1 % genau kalibriert, die Druckmessgeräte wurden untereinander und zusätzlich mit einem Quecksilbermanometer verglichen und stimmten bis auf ± 0.1 % genau überein. Die Temperaturmessgeräte wurden ebenfalls untereinander verglichen und zusätzlich mit einem Eis - Wassergemisch überprüft. Deren Messgenauigkeit betrug ± 0.3 %. Um das Vorhandensein von austauscharmen Zonen ausschließen zu können, wurden Messungen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 20 cm³ min⁻¹ und 60 cm³ min⁻¹ durchgeführt. Die Größe der austauscharmen Zonen sollte sich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit verringern und sich das Austauschvolumen damit vergrößern. Eine Änderung des Austauschvolumens wurde jedoch nicht beobachtet.

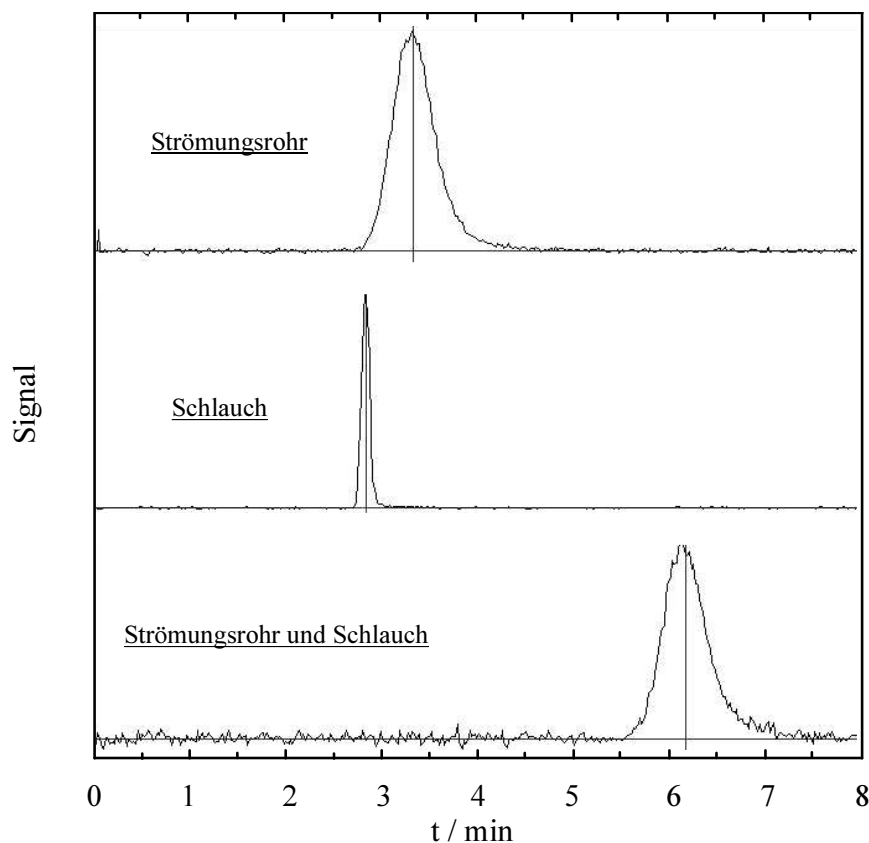


Abb. G.2: Messwerte der dynamischen Volumenbestimmung. Dargestellt ist das Signal des Stickstoffmonoxidmessgerätes in willkürlichen Einheiten gegen die Zeit.

Neben dem Reaktor wurde auch der Schlauch untersucht, der vom Reaktor zu den Steuerventilen führte (vgl. Abbildung 3.2). Die mittlere Kurve in Abbildung G.2 repräsentiert diese Messung. Es ergab sich ein Schlauchvolumen von 91.2 cm^3 . Die untere Kurve in derselben Abbildung zeigt die Aufenthaltsdauer bei zusammenschaltetem Reaktor und Schlauch. Man erkennt, dass der Durchmesser des Rohres, durch das der Luftstrom geleitet wird, die Peakbreite des austretenden Stickstoffmonoxids stark beeinflusst. Obwohl das Volumen des Schlauchs nur etwa 10 % kleiner ist als das des Reaktors, ist der Peak der Schlauchmessung sehr viel schmäler als der der Reaktormessung. Der injizierte Gaspfropf erstreckt sich im Schlauch mit 4 mm Innendurchmesser schon am Anfang über 8 cm Länge. Bei dem Reaktor beträgt die Anfangslänge des Gaspfropfs lediglich 1.6 cm. Die mittlere Wegstrecke der Diffusion über 5 min beträgt nach Gleichung G.1 etwa 8 cm. Die Diffusion entlang der Strömungsrichtung verbreitert den Pfropf im Schlauch in dieser Zeit maximal um das zweifache, während die Breite des Pfropfes im Rohrreaktor um das zehnfache in der gleichen Zeit anwächst. Dadurch vermischt sich das injizierte Gaspaket im Rohr im Vergleich zu dem Gaspaket im Schlauch mit etwa der zehnfachen Menge an Umgebungsluft.

Die Verbreiterung des Peaks weist auf ein Problem hinsichtlich der Auswertung der Messungen des chemischen Aktinometers hin. Bei stationärer Bestrahlung des Reaktors spielt es keine Rolle, dass sich die Luft im Reaktor während der Durchströmung vermischt und dadurch die Bestrahlungsdauer eines Moleküls Formaldehyd bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit zwischen vier und sechs Minuten beträgt. Im Mittel gleichen sich diese Unterschiede aus. Bei instationärer Bestrahlung ist dies jedoch nicht der Fall. Ein plötzlicher Abfall oder Anstieg der aktinischen Strahlungsflussdichte resultiert in einem Informationsverlust, da die aktinische Strahlungsflussdichte

über die individuelle Bestrahlungsdauer jedes einzelnen Moleküls wirkt, aber nur eine stichprobenartige Analyse in fünfminütigem Abstand stattfindet.

Folgendes Beispiel soll die Verhältnisse verdeutlichen: Die Verweildauer der Luft im Reaktor betrage fünf Minuten und alle fünf Minuten wird ein kleiner Teil des austretenden Gases analysiert. Die aktinische Strahlungsflussdichte sei gleich Null, 10 s nach der letzten Analyse gäbe es einen Strahlungsblitz, der 1 ppb Kohlenmonoxid in dem bestrahlten Luftpaket erzeuge. Würde sich die Luft im Reaktor nicht vermischen, so würde man in der nachfolgenden Analyse 1 ppb Kohlenmonoxid messen. Da die Luft im Reaktor aber der Diffusion unterliegt, vermischt sich das bestrahlte Luftpaket mit dem unbestrahlten Luftpaket, welches erst nach dem Lichtblitz in den Reaktor gelangt war. Dadurch misst man weniger als 1 ppb Kohlenmonoxid bei der nächsten Analyse. Die Grenze zwischen den einzelnen fünfminütigen Abschnitten wird durch Diffusion verwischt.

Von der Analysenseite her betrachtet ist das Zeitintervall, in dem die zur Analyse gelangende Luft bestrahlt worden ist, nicht scharf definiert. Das Bestrahlungsintervall der zur Analyse gelangenden Luft ist durch unscharfe Intervallgrenzen gekennzeichnet. Die Unschärfe der Intervallgrenzen entspricht der Breite des in Abbildung G.2 unten dargestellten Peaks. Sie beträgt etwa 90 s, wobei 95 % der Peakfläche innerhalb eines Zeitintervalls von 60 s liegt.

H Abschätzung von Oberflächenreaktionen im Reaktor

Eine mögliche Quelle für die in Kapitel 3.1.4 diskutierten Fehlerbeiträge der chemischen Aktinometrie sind unerwünschte Reaktionen an der Oberfläche des Strömungsrohrreaktors. Radikale können an Oberflächen deaktiviert werden, und Formaldehyd interagiert leicht mit Oberflächen aller Art.

Abschätzung des Radikalverlusts bei laminarer Strömung

Zur Abschätzung des Einflusses der Deaktivierung von Radikalen an der Reaktorwand wurde die mittlere Lebensdauer τ des Formylradikals HCO im Reaktor berechnet ($\tau = 36$ ns, berechnet nach Gleichung G.4), der wichtigsten Radikalspezies. Aus der Lebensdauer wurde das Volumen abgeschätzt, in welchem Moleküle durch molekulare Diffusion an die Reaktorwand gelangen können. Nach der dreifachen Lebensdauer (108 ns) haben 95 % der Formylradikale mit Sauerstoff reagiert. Mit der mittleren Wegstrecke der Formylradikale von 1.5 μm (berechnet nach Gleichung G.1) lässt sich das Volumen abschätzen, in dem die Formylradikale vor einer Abreaktion an die Reaktorwand gelangen können. Die Diffusionsschicht, mit der Dicke von 1.5 μm auf der Reaktorinnenfläche von 441 cm^2 aufgespannt, ergibt ein Volumen von 0.06 cm^3 . Im Verhältnis zum Gesamtvolumen des Reaktors von 100 cm^3 werden maximal 0.06 % der Formylradikale vor einer Reaktion in der Gasphase an der Wand deaktiviert. Diese Abschätzung setzt eine laminare Strömung im Reaktor voraus, die bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit V_R von maximal 0.74 cm s^{-1} gegeben ist. Eine Strömung durch ein Rohr ist laminar, wenn die Reynoldszahl Re kleiner als 2300 ist, die sich nach Gleichung H.1 berechnet. Mit einem Rohrdurchmesser d von 9 mm und der Gasdichte ρ und Viskosität η von Luft bei einem Bar und 273 K ($\rho = 1.29$ kg m^{-3} , $\eta = 1.85 \cdot 10^{-5}$ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$) ergibt sich eine Reynoldszahl von 4.6.

$$Re = \frac{d \cdot V_R \cdot \rho}{\eta} \quad (\text{H.1})$$

$$\tau = (k_{\text{HCO}+\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2])^{-1} \quad (\text{H.2})$$

Abschätzung des Radikalverlusts bei turbulenter Strömung

Trotz einer laminaren Strömung im Reaktor kann an den Enden des Reaktors die Strömung turbulent fließen, da die Innenoberfläche der Anschlüsse nicht aerodynamisch geformt ist. Im Falle turbulenter Strömung ergibt ein Vergleich der Destruktionsrate für Formylradikale ($D_{\text{HCO}} = 2.0 \cdot 10^{13}$ s^{-1} , siehe Gleichung H.3) mit der Stoßrate von Formylradikalen an die Reaktorwand ($Z = 3.1 \cdot 10^{10}$ s^{-1} , berechnet nach der Stoßtheorie) einen maximalen Radikalverlust von 0.16 %.

$$D = -\frac{d[\text{HCO}]}{dt} \cdot V = k_{\text{HCO}+\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{HCO}] \cdot V \quad (\text{H.3})$$

V: Reaktorvolumen

Es gibt keine Information darüber, ob die an die Wand gelangenden Formylradikale dort deaktiviert werden, oder unter Bildung von Kohlenmonoxid weiter reagieren. Die Änderung des Mischungsverhältnisses von Kohlenmonoxid durch Radikalverluste an der Reaktorwand ist auf jeden Fall vernachlässigbar gering.

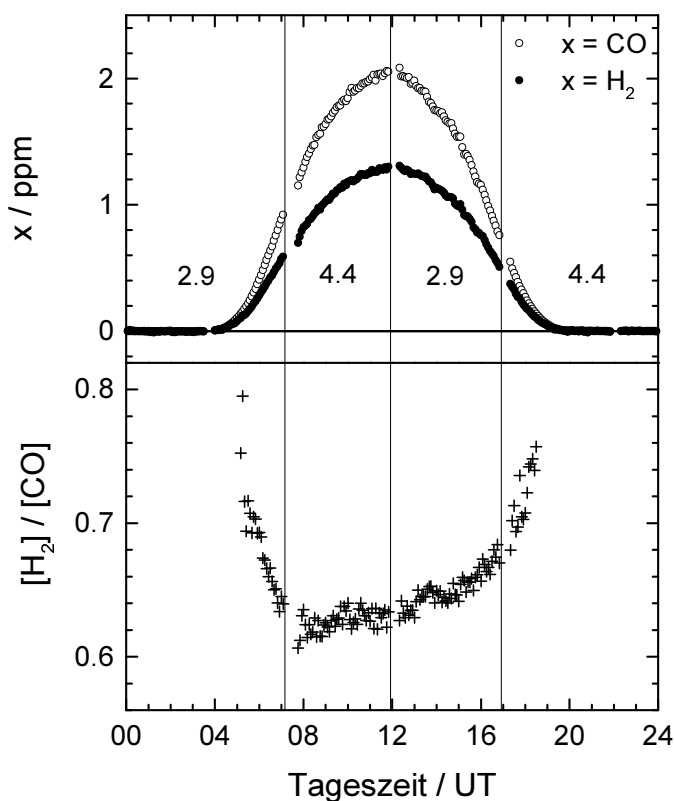
Adsorption und Desorption von Formaldehyd an einer Glasoberfläche

Neben den Radikalverlusten lassen sich auch Hypothesen formulieren, die an der Reaktoroberfläche adsorbiertes Formaldehyd betreffen. Formaldehyd könnte irreversibel Polymerisations- und Dissoziationsreaktionen eingehen. Diese Reaktionen würden das Mischungsverhältnis von Formal-

dehyd im Gasraum reduzieren und zu einer Senkung der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff führen. Je nach Temperatur, Druck und aktinischer Strahlungsflussdichte könnte Formaldehyd reversibel an der Reaktoroberfläche adsorbiert werden und damit eine tageszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd bewirken. An der Reaktoroberfläche adsorbiertes Formaldehyd könnte außerdem einer verstärkten Photodissoziation unterliegen, was eine Verfälschung der Stärke der Photolysestrahlung und eventuell eine Verschiebung der Anteile der Reaktionskanäle verursachen würde. In Versuchen mit dem Strömungsrohrreaktor konnte ohne Lichteinfall keine Produktion von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Bei UV-Absorptionsmessungen in einer 2.5 m langen Glasküvette wurden 160 ppm Formaldehyd in synthetischer Luft über eine Zeitdauer von zwölf Stunden eingeschlossen. Während dieser Zeitdauer wurde keine Abnahme des Mischungsverhältnisses beobachtet (bei einer Nachweisgrenze von 3 ppm). Nach dem Austausch des Gasinhaltes mit synthetischer Luft wurde andererseits auch kein Anstieg des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd über zwölf Stunden beobachtet. Bei einer Bestrahlungsdauer von fünf Minuten ist daher keine nennenswerte Änderung des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd durch Adsorption oder Desorption zu erwarten.

Experimentelle Untersuchung von Wandeffekten

Unerwünschte Reaktionen an den Reaktorwänden lassen sich nur im Betrieb des chemischen Aktinometers als Gesamtsystem sicher ausschließen bzw. quantifizieren. Dazu wurden Messreihen mit verschiedenen Strömungsrohrreaktoren, Mischungsverhältnissen und Bestrahlungsdauern aufgenommen. Es wurden keine von der Oberfläche des Reaktors abhängigen Effekte gefunden. Abbildung H.1 zeigt die Messwerte von Wasserstoff und Kohlenmonoxid des wolkenlosen 29.07.1999, an dem um 7:28 UT ein Strömungsrohr mit einem Oberflächen- zu Volumenverhältnis von 2.9 cm^{-1} gegen ein Strömungsrohr mit einem Oberflächen- zu Volumenverhältnis von 4.4 cm^{-1} ausgetauscht wurde. Weder der Verlauf der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff (obere



Bildhälfte) noch deren Quotient (untere Bildhälfte) geben einen Hinweis auf einen oberflächenabhängigen Prozess, der sich in einer sprunghaften Änderung in einer der Auftragungen zum Zeitpunkt des Wechsels äußern würde. Die Wiederholungen des Reaktoraustauschs um 12 Uhr und 17 Uhr des selben Tages bestätigen diesen Befund.

Abb. H.1: Messung der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im chemischen Aktinometer zur Untersuchung von Effekten der Reaktorwand, durchgeführt am 29.07.1999. Es wurden Reaktoren mit Oberflächen- zu Volumenverhältnissen von 2.9 cm^{-1} und 4.4 cm^{-1} eingesetzt. Die Zeitpunkte, an denen ein Reaktoraustausch durchgeführt wurde, sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet.

I Orientierung des Reaktors

Um den Effekt der Ausrichtung experimentell zu untersuchen, wurde am wolkenlosen 28.07.1999 von 17:00 Uhr bis 20:00 Uhr die Orientierung des Rohres von Nord – Süd auf Ost – West und zurück in zehnmütigem Wechsel geändert. Hat die Orientierung Einfluss auf die Strahlungsdichte im Rohr, sollte sich dies durch ein wellenförmiges Muster mit einer Periode von zehn Minuten in den Mischungsverhältnissen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff verraten. Am ebenfalls wolkenlosen 29.07.1999 wurde das Rohr nur in Nord – Süd Richtung orientiert betrieben. Ein Vergleich der beiden Datensätze zeigt keine signifikanten Unterschiede in den Verläufen der Mischungsverhältnisse von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid (siehe Abbildung I.1). An die Daten des 28.07.99 wurden zwischen 17 und 19 Uhr Polynome dritten Grades angepasst (siehe Abbildung I.2). Die Quotienten aus Messwerten und angepassten Kurven sind in Abbildung I.3 dargestellt. Auch hier sind keine systematischen Abweichungen zwischen der Ausrichtung Nord – Süd und der Ausrichtung Ost – West des Reaktors zu erkennen. Die Photolyse von Formaldehyd findet im UV-Bereich statt, in welchem die Sonnenstrahlung durch Streuung sehr viel gleichmäßiger über den gesamten Himmel verteilt ist als im sichtbaren Spektrum des Lichts. Dieser Effekt erklärt das Fehlen eines Einflusses der Orientierung des Strömungsrohrreaktors trotz einer etwas ungleichmäßigen Sensorcharakteristik des Strömungsrohrreaktors.

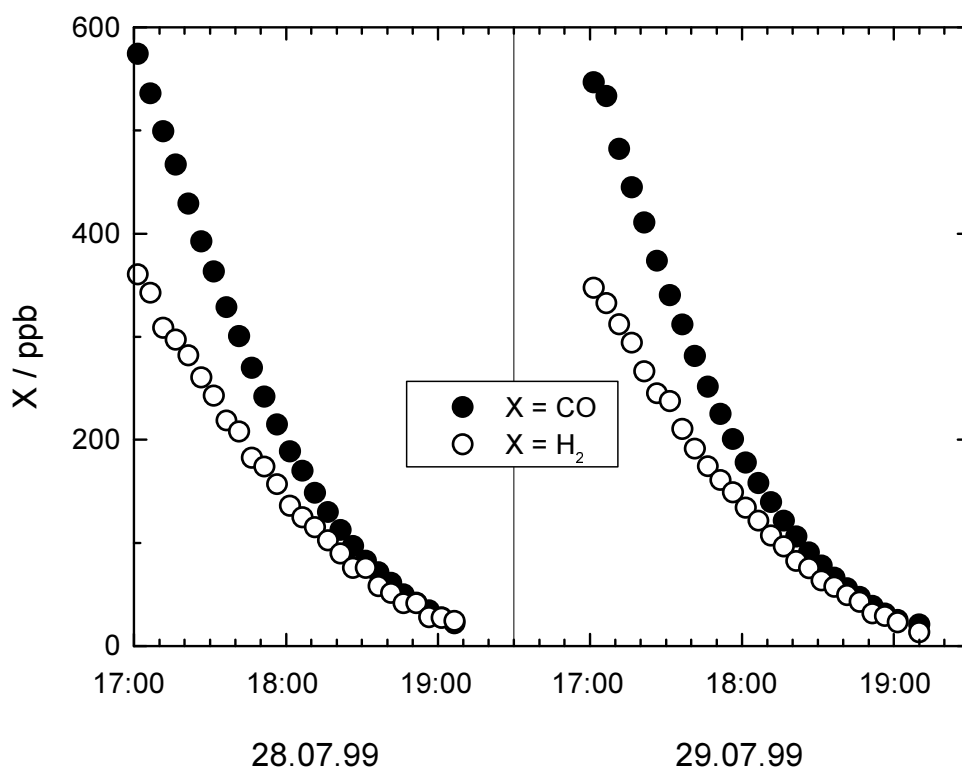


Abb. I.1: Verlauf der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff während des Aktinometerbetriebs an zwei wolkenlosen Abenden.

Links: Reaktororientierung wurde alle 10 min zwischen Nord – Süd und Ost – West geändert.

Rechts: Reaktororientierung ausschließlich Nord – Süd.

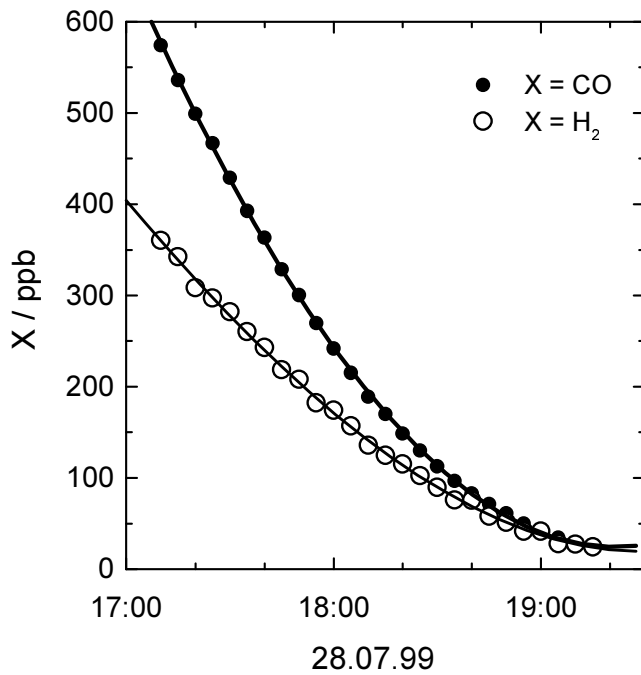


Abb. I.2: Verlauf der Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zwischen 17 Uhr und 19 Uhr während des Aktinometerbetriebs am 28.07.1999. Die Linien zeigen angepasste Polynome dritten Grades.

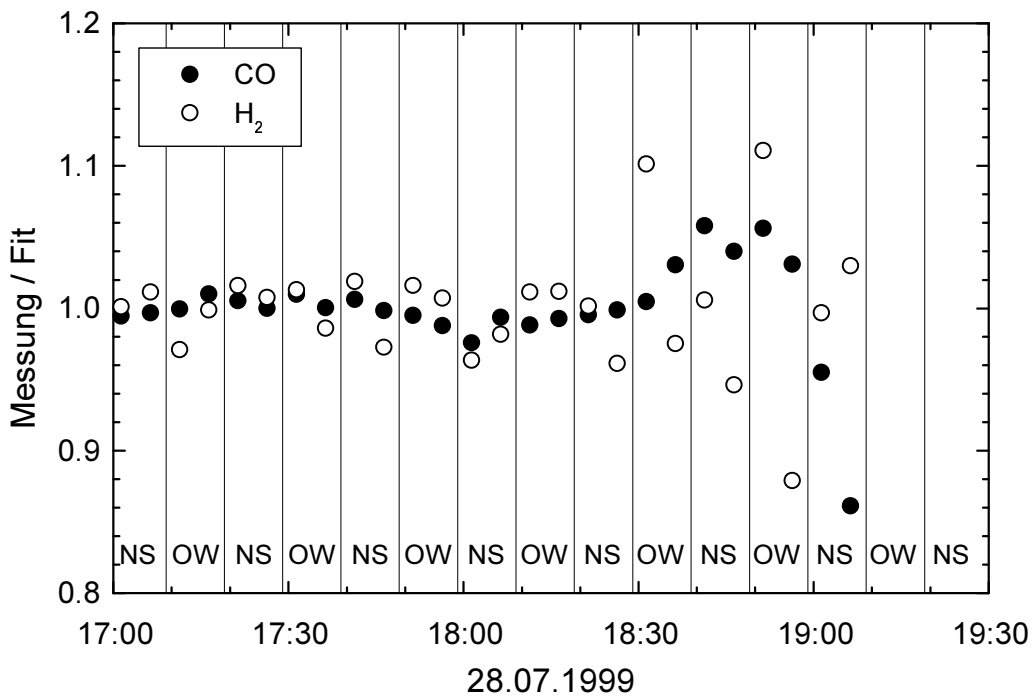


Abb. I.3: Quotienten aus Messwerten und angepassten Kurven aus Abbildung I.2. Die Ost – West Ausrichtung des Reaktors ist mit OW gekennzeichnet, die Nord – Süd Ausrichtung mit NS.

J Glossar

Aktinometrie	die über alle Raumwinkel integrierte Messung der aktinischen Strahlungsflussdichte
Albedo	Reflexionsvermögen
$\bar{c} / \text{m s}^{-1}$	mittlere Molekülgeschwindigkeit
$c_{\text{O}_3}(z) / \text{cm}^{-3}$	höhenabhängige Ozonkonzentration
CO	Kohlenmonoxid
$\Delta[\text{CO}] / \text{ppm}$	Änderung des Mischungsverhältnisses von Kohlenmonoxid
d / m	Rohrdurchmesser
$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskonstante
D / s^{-1}	Destruktionsrate
DU	Dobson Einheit ($1 \text{ DU} = 2.69 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; eine Dobson Einheit entspricht einer Ozonschichtdicke von 0.01 mm bei 0 °C und 101.325 kPa)
$F_\lambda(\lambda) / \text{cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$	spektrale aktinische Strahlungsflussdichte
H	Wasserstoffradikal
H ₂	Wasserstoff
$\Delta[\text{H}_2] / \text{ppm}$	Änderung des Mischungsverhältnisses von Wasserstoff
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCHO	Formaldehyd
$[\text{HCHO}] / \text{cm}^{-3}$	Konzentration von Formaldehyd
$[\text{HCHO}] / \text{ppm}$	Mischungsverhältnis von Formaldehyd
HCO	Formylradikal
HCO*	angeregtes Formylradikal
HCOOH	Ameisensäure
Hg	Quecksilber
HgO	Quecksilberoxid
HOCH ₂ O ₂	Hydroxymethylperoxiradikal
HOCH ₂ OOH	Hydroxymethylperoxid
HO ₂	Hydroperoxiradikal
HO _x	OH und HO ₂
$h\nu / \text{nm}$	Photonenenergie
$\frac{dJ}{d\lambda} / \text{nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Photoaktionsspektrum

J / s^{-1}	Photolysefrequenz
J_m / s^{-1}	Formaldehydphotolysefrequenz des molekularen Kanals
J_r / s^{-1}	Formaldehydphotolysefrequenz des radikalischen Kanals
J / s^{-1}	Gesamtphotolysefrequenz der Formaldehyd-Photolyse
$k / 1.381 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$	Boltzmann Konstante
Kalrez [®]	Perfluoroelastomer (DuPont)
lokale Sonnenzeit	gekennzeichnet durch den Sonnenhöchststand um 12:00 Uhr
$L_\lambda(\Omega) / cm^{-2} nm^{-1} s^{-1} sr^{-1}$	spektrale Strahldichte
$M / kg mol^{-1}$	Molekulargewicht
M	Stoßpartner in Reaktionen
MAK-Wert von HCHO	Maximale Arbeitsplatz Konzentration, festgelegt in der TRGS 900. Grenzwert eines gesundheitsgefährdenden Stoffes bei einer täglichen Exposition von 8 Stunden, für HCHO: $0,62 mg m^{-3}$.
MESZ	Mitteuropäische Sommerzeit (MESZ = UT + 2)
MEZ	Mitteuropäische Zeit (MEZ = UT + 1)
molekularer Kanal	Photodissoziation von Formaldehyd, bei der ausschließlich die Produkte Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet werden (inaktive Moleküle)
n / mol	Gesamtstoffmenge an Spurengas
n_{H_2O} / mol	Stoffmenge des im Wasser gelösten Spurengases
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	NO und NO ₂
O(¹ D)	Sauerstoffatom im Singulett - Zustand
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OH	Hydroxylradikal
p / Pa	Gasdruck
PFA [®]	Perfluoralkoxy (DuPont)
PTFE [®]	Polytetrafluorethylen (DuPont)
POPCORN	Feldmesskampagne in Pennewitt bei Berlin, 1994
ppb	10^{-9} (ppb = parts per billion; 1 ppb entspricht einem Mischungsverhältnis von 1 zu einer Milliarde)
ppm	10^{-6} (ppm = parts per million; 1 ppm entspricht einem Mischungsverhältnis von eins zu einer Million)

ppt	10^{-12} (ppt = parts per trillion; 1 ppb entspricht einem Mischungsverhältnis von 1 zu einer Billion)
PVDF [®]	Polyvinylidenfluorid (DuPont)
R	Gaskonstante $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
radikalischer Kanal	Photodissoziation von Formaldehyd, bei der ausschließlich Wasserstoffradikale und Formylradikale gebildet werden (aktive Atome / Moleküle)
Re	Reynoldszahl
RO ₂	Peroxide
S ₀	Energetischer Grundzustand eines Moleküls ohne ungepaarte Elektronen (Singulett)
S ₁	Erster elektronisch angeregter Zustand eines Moleküls ohne ungepaarte Elektronen (Singulett)
Stratosphäre	Atmosphärenschicht über der Troposphäre, die von einem Temperaturanstieg mit zunehmender Höhe gekennzeichnet ist. Sie reicht in Höhen bis 50 km und beinhaltet unter anderem die Ozonschicht.
T / K	Gastemperatur
t / s	Zeitdauer
Δt / s	Bestrahlungsdauer
T ₁	Erster elektronisch angeregter Zustand eines Moleküls mit zwei ungepaarten Elektronen (Triplet)
Tg	Teragramm = 10^{12} g
T _{O₃} / DU	Ozonsäulendichte
TRGS 900	Technische Regeln für Gefahrstoffe, Teil 900: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz.
Troposphäre	unterste Atmosphärenschicht, die durch eine Abnahme der Temperatur mit der Höhe gekennzeichnet ist. Sie reicht in Höhen von 10 bis 20 km, je nach Breitengrad und Jahreszeit.
UT	Weltzeit (Universal Time)
UV-A	Wellenlängenbereich von 330 nm bis 420 nm
UV-B	Wellenlängenbereich von 285 nm bis 330 nm
V	Reaktorvolumen 100 cm^3
V	Verteilungsgleichgewicht (Henry-Gesetz)
$V_R / \text{m s}^{-1}$	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
Vakuum - UV	Wellenlängenbereich von 150 nm bis 250 nm
$\langle x \rangle^2 / \text{m}^2$	eindimensionales mittleres Verschiebungsquadrat

z / cm	Höhe über dem Erdboden
Ω / sr (Steradian)	Raumwinkel
$\chi / ^\circ$	Sonnenzenitwinkel
ϕ_m	Quantenausbeute des molekularen Kanals der Photolyse von Formaldehyd
ϕ_r	Quantenausbeute des radikalischen Kanals der Photolyse von Formaldehyd
$\eta / \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Gasviskosität
λ / nm	Wellenlänge
λ / m	mittlere freie Weglänge
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	Gasdichte
σ / cm^2	Absorptionsquerschnitt
τ / s	Lebensdauer

Danksagung

Für die Bereitstellung des interessanten Themas und für die vorbildliche Betreuung danke ich Prof. Dr. D. H. Ehhalt, Prof. Dr. D. Poppe und Dr. A. Hofzumahaus. Für die Übernahme des Referates danke ich Prof. Dr. D. Poppe und Prof. Dr. R. Strey.

Großer Dank gebührt weiterhin Herrn Dr. A. Kraus für die Bereitstellung der Daten des Spektralradiometers und für die stete und stets freundliche Diskussionsbereitschaft. Bedanken möchte ich weiterhin bei Dirk Brüning für die Unterstützung bei dem Betrieb des NO-Messgerätes, den Mitarbeitern des ICG-2 für die Bereitstellung ihrer Kalibrationsgase, Messer Griesheim für die rasche Neubestimmung der Kalibrationsgase und Dr. B. Bohn für seine Ausdauer beim Korrekturlesen.

Auch bei allen übrigen Mitarbeitern des ICG-3 und der angeschlossenen Werkstätten, die mit Geduld und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanke ich mich für die freundliche und gute Zusammenarbeit.

Für die finanzielle Unterstützung unter der Projektnummer 72-4007-07 TFS 30/B2 bedanke ich mich beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen – , die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von unten angegebener Teilpublikation noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmung dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Poppe betreut worden.

Köln, 03.12.2002

Lebenslauf

Name: Stephan Mölders
Geburtsdatum: 10. 11. 1968
Geburtsort: Höxter
Familienstand: verheiratet

Staatsangehörigkeit deutsch
Wohnort Am Wasserturm 1
 37249 Neu-Eichenberg



Schulausbildung: 1975 – 1979 Besuch der Grundschule in Höxter
 1979 – 1988 Besuch des Gymnasiums in Höxter mit Abschluss Abitur der Gesamtnote „Gut“

Wehrdienst: 07. 1988 Soldat auf Zeit im 2./RakArtBtl. 32 in Doer-
 – 06. 1990 verden, Ausbildung zum Unteroffizier im Vermessungswesen

Hochschulausbildung: WS 90/91 Diplomstudiengang der Fachrichtung Chemie
 – SS 93 an der Universität Göttingen, Diplomvorprüfung mit der Gesamtnote „Gut“
 WS 93/94 Diplomstudiengang der Fachrichtung Chemie
 – WS 94/95 an der Universität Stuttgart
 SS 95 Diplomarbeit an der Universität Göttingen im
 – WS 96/97 Fach Physikalische Chemie
 05. 1997 Diplomprüfung mit der Gesamtnote „Sehr
 gut“
 SS 97 Promotionsstudiengang der Fachrichtung Chemie
 – SS 00 an der Universität Köln, Doktorarbeit am Institut für Atmosphärische Chemie ICG-3, Forschungszentrum Jülich GmbH

Berufstätigkeit August 2000 Entwicklungsingenieur bei der Creative Engineering GmbH, Göttingen
 – Januar 2002
 seit September 2002 Projektmanager und Vertriebsleiter bei der VisiCon Automatisierungstechnik GmbH, Gleichen

Köln, 03.12.2002