

**Hochauflösende Protonen-Transfer-
Reaktions-Massenspektrometrie
zur Bestimmung des photochemischen
Abbaus
von grünen Blattduftstoffen**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Ismail-Hakki Acir
aus Gronau (Westf.)

Bonn, 2018

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Diese Arbeit wurde angefertigt an der Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Wüst
 2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Wahner
- Tag der Promotion: 17 April 2018
Erscheinungsjahr: 2018

Kurzfassung

Die globalen Emissionen von biogenen flüchtigen organischen Verbindungen (1089 Tg/y , Guenther et al. [2012]) übersteigen die globalen Emissionen anthropogenen Ursprungs (110 Tg/y , Piccot et al. [1992]) um beinahe das Zehnfache. Die Klasse der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) beinhaltet ein diverses Spektrum an chemisch unterschiedlichen Verbindungen aus diversen Quellen. Einige VOC's werden verstärkt unter Stress von Pflanzen emittiert, wozu die hier untersuchten Verbindungen *cis*-3-Hexenol, *cis*-3-Hexenylacetat, *trans*-2-Hexenol und *trans*-2-Hexenal zählen. Diese Verbindungen werden zu den grünen Blattduftstoffen (GLV = *green leaf volatiles*) gezählt, da sie verstärkt bei mechanischer Beschädigung der grünen Blattmasse von Pflanzen emittiert werden. Diese Emissionen können durch bestimmte Stressfaktoren auf ein 1000faches ansteigen [Kirstine and Galbally, 2004] und lokal gesehen die Chemie stark beeinflussen. Die hier ausgewählten Verbindungen repräsentieren eine Variation der in der Atmosphäre auftretenden Substanzklassen (ungesättigte Verbindung, Aldehyd, Alkohol, Ester). Zur Untersuchung des Einflusses einer Sauerstofffunktion beim photochemischen Abbau, wurde eine ungesättigte, unoxygenierte C_6 -Verbindung, das *cis*-3-Hexen, hinzugenommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der photochemische Abbau der obengenannten Verbindungen an der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR (= *simulation of atmospheric photochemistry in a large reaction chamber*) untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen während des photochemischen Abbaus lag auf der zeitlichen Entwicklung des Kohlenstoffbudgets in einer geschlossenen Kammer wie SAPHIR. Diverse zeitlich hochaufgelöste Instrumente waren zur Messung der untersuchten VOC's und ihrer Abbauprodukte, Radikalkonzentrationen, Photolysefrequenzen und weiterer wichtiger Spurengase, im Einsatz. In dieser Arbeit lag der Focus auf der Untersuchung der Gasphase, mit Hilfe der Protonen-Transfer-Reaktions-Flugzeitmassenspektrometrie (PTR-TOF-MS), womit die gasförmigen Edukte und deren Oxidationsprodukte qualitativ und quantitativ nachgewiesen wurden. Die Experimente wurden unter stickoxidarmen ($\leq 1 \text{ ppbv NO}$) als auch stickoxidreichen Bedingungen ($\geq 7 \text{ ppbv NO}$) mit VOC-Konzentrationen im Bereich von maximal 8 ppbv geführt. Für einige Experimente wurden maximal 10 ppbv an Ozon vorgelegt, um eine möglichst geringe NO-Konzentration zu erhalten.

Anhand der vorliegenden Daten wurden für die Reaktionen *cis*-3-Hexen und *cis*-3-Hexenylacetat mit OH-Radikalen die bisher ersten Geschwindigkeitskonstanten mit einer Direktmethode bestimmt. Im Vergleich mit theoretischen Berechnungen, sind diese in guter Übereinstimmung. Der Vergleich der *cis*-3-Hexenol-Geschwindigkeitskonstante mit Literaturdaten lieferte eine gute Übereinstimmung. Für die *trans*-Verbindungen konnten keine Geschwindigkeitskonstanten mit den gemessenen Daten bestimmt werden.

Die molaren Produktausbeuten aus der Reaktion mit OH-Radikalen sind für stickoxidarme und -reiche Bedingungen bestimmt worden. Diese liefern Propionaldehyd, Hydroxypropionaldehyd, Oxopropylacetat, Butyraldehyd und Glycolaldehyd als Hauptprodukte. Bisher sind molare Produktausbeuten des photochemischen Abbaus mit OH-Radikalen von *cis*-3-Hexenol unter stickoxidreichen Bedingungen beschrieben worden. Somit handelt es sich für den Großteil der bestimmten Produktausbeuten aus dem photochemischen Abbau der GLV's um die ersten berechneten. Weiterhin zeigt sich, dass unter stickoxidreichen Bedingungen höhere Produktausbeuten bestimmt werden. Unter stickoxidarmen Bedingungen hingegen, werden geringere Produktausbeuten der primären Abbauprodukte bestimmt aufgrund der niedrigeren NO-Konzentration, da der unimolekulare Zerfall und die Isomerisationsreaktionen stärker ins Gewicht fallen. Diese Reaktionsbedingungen begünstigen die Bildung von Hydroperoxiden und unterdrücken die Bildung der Carbonylverbindungen.

Aus rein experimentellen Daten wurde das Verhältnis von Produktion und Destruktion (OH-Budget) für die durchgeführten Experimente unter stickoxidarmen und -reichen Bedingungen aufgestellt. Diese Betrachtung wurde, soweit bekannt, noch nicht für die untersuchten Substanzen durchgeführt. Aufgrund der differierenden NO-Konzentrationen wäre eine OH-Rezyklierung unter stickoxidarmen Bedingungen denkbar, da Studien zeigen, dass aufgrund von Umlagerungsreaktionen und einem anschließenden Zerfall von Peroxidintermediaten OH-Radikale zurückgebildet werden können. Das OH-Budget zeigt keine Auffälligkeiten wenn das Verhältnis des Produktions- und Destruktionsterms ausgeglichen ist, da so alle Terme Beachtung finden. Die OH-Budget-Analysen in den hier durchgeführten Experimenten zeigten keine Auffälligkeiten innerhalb der Fehler und sind somit als geschlossen anzusehen. Das heißt Reaktionen, die zusätzlich OH-Radikale generieren, spielen eher eine untergeordnete Rolle.

Aus rein experimentellen Daten wurde für SAPHIR eine Auswertemethode entwickelt, die aus den Daten der gasphasen Messungen das Kohlenstoffbudget d.h. das Verhältnis von eingesetztem Kohlenstoff in Form eines Reaktanten zu der Summe des Kohlenstoffs aus den Produkten gemessen mit dem PTR-TOF-MS, aufstellt. Diese Kohlenstoffbudgetanalyse setzt den bestimmten Kohlenstoff aus Edukten und Produkten ins Verhältnis um Verluste durch Kondensation bzw. Partikelbildung auf zu zeigen. Auf Basis des Master Chemical Mechanism 3.3 (MCM) wurden die untersuchten Verbindungen in ein eindimensionales Boxmodell implementiert, um die experimentell bestimmten Kohlenstoffbudgets mit denen aus Modellvorhersagen zu vergleichen. Die zeitliche Analyse des Kohlenstoffbudgets zeigte für *cis*-3-Hexen, dass es unter den geführten Bedingungen sowohl unter stickoxidreichen als auch -armen Bedingungen geschlossen ist. Die Kohlenstoffbudgetanalyse der GLV's zeigte, dass das Budget unter stickoxidarmen Bedingungen unterbestimmt

war, was auf ein anderes Produktspektrum zurückgeführt wurde, indem aufgrund von fehlenden Standards wesentlich mehr nicht-kalibrierte Produkte auftreten und so die Aufstellung des Kohlenstoffbudgets erheblich beeinflussen. Der Vergleich der Kohlenstoffbudgets aus den Messungen mit denen aus dem Modell unter stickoxidarmen Bedingungen zeigte, dass in den Modell-Kohlenstoffbudgets organische Peroxide eine wichtige Rolle spielen um das Budget zu schließen. Organische Peroxide neigen jedoch zur Fragmentierung im PTR-TOF-MS und werden auf den Massenspuren der aldehydischen Verbindungen gemessen [Liu et al., 2013; Rivera-Rios et al., 2014]. Dies ist ein Grund, warum die C-Budgets unter stickoxidarmen Bedingungen nicht geschlossen sind. Weitere Gründe sind, dass die angenommene Empfindlichkeit für peroxidische Verbindungen überschätzt wird und es so zu einer Unterbestimmung des Kohlenstoffbudgets kommt aber auch der Verlust von höher oxogenierten Verbindungen an den Kammerwänden von SAPHIR als auch an den Probeentnahmeleitungen erschweren das Schließen der Kohlenstoffbudgets. Die Budgetanalysen unter stickoxidreichen Bedingungen hingegen, sind alle innerhalb ihrer Fehler als geschlossen anzusehen. Im Vergleich zu den modellierten Kohlenstoffbudgets unter stickoxidreichen Bedingungen sind es hier Nitratverbindungen die den Unterschied ausmachen jedoch ist die Annahme einer durchschnittlichen Empfindlichkeit die getroffen worden ist ausreichend um das Budget zu schließen. Die auftretende Fragmentierung als auch der Verlust an Oberflächen scheint unter stickoxidreichen Bedingungen kein großen Einfluss auf das Kohlenstoffbudget zu haben.

Anhand der PTR-TOF-MS-Spektren wurden für die untersuchten *trans*-Verbindungen Produktmassen identifiziert, deren Bildung unerklärt blieb. So zeigte sich, dass die Verschiebung der Doppelbindung von der β -Position (vorliegend bei allen *cis*-Verbindungen) in die α -Position (vorliegend bei allen *trans*-Verbindungen) zu einem umfangreicheren Massenspektrum führte. Auch der Oxidationsgrad der C₁-Gruppe hat einen wichtigen Einfluss auf das Produktspektrum, da die Wasserstoffwanderung bzw. Isomerisationsreaktionen bei der Aldehydfunktion begünstigt sind aufgrund des leicht abstahierbaren Wasserstoffatoms. Diese Eigenschaft begünstigt die Stabilisierung von radikalische Zwischenprodukten im Oxidationsprozess.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Die Atmosphäre und volatile organische Verbindungen | 1 |
| 1.1.1. Atmosphärenchemischer Abbau von VOC's | 2 |
| 1.2. Stressinduzierte Emissionen | 9 |
| 1.2.1. Grüne Blattduftstoffe | 9 |
| 1.2.2. Reaktionen der GLV's mit atmosphärischen Oxidantien | 10 |
| 1.3. Zielsetzung | 16 |
| 2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente | 18 |
| 2.1. Atmosphärensimulationskammer SAPHIR | 18 |
| 2.1.1. Aufbau | 18 |
| 2.1.2. Bedienung und kammerspezifische Eigenschaften von SAPHIR | 19 |
| 2.1.3. Verdünnung- und Ausspülverhalten | 21 |
| 2.2. Experimentführung und VOC-Injektionen | 23 |
| 3. Mess- und Auswertemethoden | 27 |
| 3.1. Messungen von volatilen organischen Verbindungen mittels PTR-TOF-MS | 27 |
| 3.1.1. Aufbau | 27 |
| 3.1.2. Auswertung der Massenspektren | 32 |
| 3.1.3. Kalibrierung | 34 |
| 3.1.3.1. Diffusionsquellen | 35 |
| 3.1.3.2. Flüssigkalibriereinheit (LCU) | 38 |
| 3.1.3.3. Gasstandard | 43 |
| 3.1.4. Generierung von Nullluft | 45 |
| 3.1.4.1. Funktionsweise des Nullluftgenerators | 45 |
| 3.1.4.2. Aufbau des NLG's | 47 |
| 3.1.4.3. Charakterisierungsmessungen des NLG's | 47 |
| 3.2. Berechnung des Kohlenstoffbudgets | 52 |
| 3.2.1. Bestimmung des Kammervolumens | 54 |
| 3.2.2. Verdünnungskorrektur | 55 |
| 3.2.3. Kammerquellenkorrektur | 57 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.4. | Korrektur der Zeitverläufe zur Berechnung von Produktausbeuten | 61 |
| 3.3. | Messung von OH-, HO ₂ - und RO ₂ -Radikalen | 63 |
| 3.4. | OH-Reaktivitätsmessung | 64 |
| 3.5. | Numerische Modellierung | 67 |
| 4. | Ergebnisse und Diskussion | 69 |
| 4.1. | Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der GLV's mit OH-Radikalen | 69 |
| 4.2. | Produktausbeuten der GLV-Oxidationsversuche | 73 |
| 4.3. | OH-Budget | 80 |
| 4.4. | Kohlenstoffbudget | 83 |
| 4.4.1. | <i>cis</i> -3-Hexen | 88 |
| 4.4.2. | <i>cis</i> -3-Hexenol | 94 |
| 4.4.3. | <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 99 |
| 4.4.4. | <i>trans</i> -2-Hexenol | 102 |
| 4.4.5. | <i>trans</i> -2-Hexenal | 106 |
| 5. | Zusammenfassung | 115 |
| A. | Anhang | 133 |
| A.1. | Charakterisierungen | 134 |
| A.1.1. | Kalibrierungsübersicht | 134 |
| A.1.2. | Transmissionsbestimmung | 138 |
| A.2. | Codes der Programmierung | 140 |
| A.2.1. | Monte-Carlo-Simulationsrechnung zur Fehlerbestimmung | 140 |
| A.2.2. | Code der Modellierung | 141 |
| A.3. | Weitere Ergebnisse | 145 |
| A.3.1. | Geschwindigkeitskonstanten zur OH-Budget-Berechnung | 145 |
| A.3.2. | OH-Budgets unter high NO-Bedingungen | 146 |
| A.3.3. | C-Budgets | 147 |
| A.3.4. | Korrelationsanalysen | 153 |

1. Einleitung

1.1. Die Atmosphäre und volatile organische Verbindungen

Die Atmosphäre wird anhand des Temperaturgradienten in fünf unterschiedliche Schichten aufgeteilt: Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre, Thermosphäre und Exosphäre. Die unterste Schicht, die Troposphäre, beinhaltet ca. 90 % der gesamten Luft der Atmosphäre und bildet den Lebensraum der Erde. Die Hauptbestandteile der Troposphäre sind Stickstoff (N_2 , 78 %) und Sauerstoff (O_2 , 21 %) sowie Argon (Ar, 0.9 %) und Kohlenstoffdioxid (CO_2 , 0.03 %). Einen sehr variablen Beitrag stellt der Wasserdampf der Atmosphäre dar. Dieser schwankt lokal zwischen 0,4-4 % [Levine and Allario, 1982]. Der Rest, die sogenannten Spurengase, enthalten unterschiedliche Kohlenstoffverbindungen, von denen bisher nur ein geringer Anteil identifiziert wurde [Goldstein and Galbally, 2007]. In Mischungsverhältnissen ist dieser Anteil meist unter einem ppm (parts per million) [Williams and Koppmann, 2007].

Zu diesen Spurengasen zählen die volatilen organischen Verbindungen (VOC), die anthropogenen bzw. biogenen Ursprungs sein können. Die globalen Emissionen von biogenen VOC's (1089 Tg/y, Guenther et al. [2012]) übersteigen die globalen Emissionen anthropogenen Ursprungs (110 Tg/y, Piccot et al. [1992]) um ungefähr das Zehnfache. Die biogen emittierten VOC's werden hier in Anlehnung an die Arbeit von Guenther et al. [2012] in drei Klassen unterteilt: terpenoide VOC's, oxygenierte VOC's (OVOC) und stressinduzierte VOC's. Zu den terpenoiden VOC's werden die Monoterpene (ungesättigte C_{10} -Verbindungen), die Sesquiterpene (ungesättigte C_{15} -Verbindungen) und Isopren (ungesättigte C_5 -Verbindung) zugeordnet, welche größtenteils von Wäldern emittiert werden. Bei den OVOC's handelt es sich um eine weitaus komplexere Gruppe. Hierzu sind strukturell sehr unterschiedliche Kohlenstoffverbindungen zu zählen, die mindestens ein Sauerstoffmolekül in ihrer Struktur aufweisen und meist eins bis fünf Kohlenstoffatome besitzen. Als Beispiel sollen hier einige Stoffklassen erwähnt sein, wie Aldehyde, Alkohole, Ester, Lactone usw. OVOC's können nicht nur aus Primärquellen stammen, sondern aus dem photochemischen Abbau der erwähnten Emissionen gebildet werden. Die dritte Klasse,

1. Einleitung

die stress-induzierten VOC's, bestehen größtenteils aus oxygenierten C₆-Verbindungen. Jedoch werden auch Verbindungen, wie Jasmonat und Methylsalicylat zu der Klasse der stress-induzierten VOC's gezählt. Stress-induzierte Emissionen treten auf, wenn Pflanzen Stressfaktoren wie z.B. Trockenheit, hohen Ozonkonzentrationen oder mechanischer Beschädigung ausgesetzt sind [Atkinson et al., 1995; Fall et al., 1999; Kirstine and Galbally, 2004]. Der geschätzte Beitrag von stress-induzierten VOC's zur globalen biogenen VOC Konzentration liegt bei 47.4 Tg/y [Guenther et al., 2012]. Gemessen an der globalen Emission biogener VOC's scheint der Beitrag von stress-induzierten Emissionen eher eine untergeordnete Rolle zu spielen, jedoch können Emissionen regional und zeitlich gesehen in gewissen Zeitabschnitten durch die stress-induzierten VOC's dominiert werden. Nach Kirstine and Galbally [2004] kann sich die Emission von Pflanzen, die Stressfaktoren ausgesetzt sind, temporär auf über das 1000fache oder mehr erhöhen. Einen signifikanten Beitrag hierbei kann die Bewirtschaftung von Weideland sein, dass ca. 14 % der ländlichen Erdoberfläche abdeckt [Loveland et al., 2000].

1.1.1. Atmosphärenchemischer Abbau von VOC's

In der Atmosphäre stehen den Emissionen und Bildungsprozessen von VOC's unterschiedliche Verlustprozesse gegenüber [Atkinson and Arey, 2003].

Die bedeutensten atmosphärischen Oxidantien sind das OH-Radikal (Tagchemie), das NO₃-Radikal (Nachtchemie) und das Ozon (Tag-/Nachtchemie). Durch Reaktion dieser Oxidantien mit VOC's tragen diese dazu bei, VOC's aus der Atmosphäre zu entfernen. Am Tag ist die Reaktion von OH-Radikalen neben der Photolyse mit den VOC's den bedeutensten photochemischen Abbauprozess. Die Ozonolyse ist ausschließlich für ungesättigte VOC's von Bedeutung und kann sowohl Tags als auch Nachts erfolgen. In der Nacht kann zudem für einige VOC's der Abbau über NO₃-Radikale stattfinden, da diese nur dann in signifikanten Konzentrationen vorliegen können [Atkinson and Arey, 2003]. Diese Reaktionen führen dazu, dass die entstandenen Oxidationsprodukte eine zum Ausgangsprodukt unterschiedliche Volatilität und Reaktivität besitzen. Entstehen Oxidationsprodukte geringer oder vernachlässigbarer Volatilität, wird von semi-VOC's bzw. low-VOC's gesprochen, die zum Teil in der Gasphase aber auch in der partikulären Phase wiederzufinden sind. Low VOC's haben einen wichtigen Anteil an der Bildung von sekundärem organischem Aerosol (SOA) [Kroll et al., 2006].

Das OH-Radikal ist das wichtigste atmosphärische Oxidationsmittel [H. Ehhalt, 1999]. OH ist ein hoch reaktives und kurzlebige Molekül, dass mit den meisten Spurengasen in der Atmosphäre reagiert. Die wichtigste Primärquelle ist die Photolyse von Ozon (R1.1) mit anschließender Reaktion des gebildeten, angeregten Singulett-Sauerstoffatoms mit

1. Einleitung

Wasserdampf (R1.2).



Zusätzlich zur Ozonphotolyse können OH-Radikale auch durch die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) oder Wasserstoffperoxid (H_2O_2) gebildet werden.



OH kann aber auch durch Rezyklierungsreaktionen von HO_2 -Radikalen mit NO oder O_3 zurückgewonnen werden.



Weiterhin kann OH auch photolytisch unabhängig durch die Ozonolyse von Alkenen entstehen [Aschmann *et al.*, 2002; Kroll *et al.*, 2001; Pfeiffer *et al.*, 1998]. Diese Oxidation ist sowohl am Tag als auch in der Nacht von Bedeutung. Die Ozonolyse wird durch den Angriff des O_3 an die Doppelbindung des Alkens initialisiert (siehe Abbildung 1.1). Bei dieser Reaktion entsteht ein energiereiches Ozonid, das in einer Folgereaktion zu einer Carbonylverbindung und einem angeregten Criegee-Biradikal zerfällt. Angeregte Criegee-Biradikale können ihre überschüssige Energie an einen Stoßpartner (z.B. N_2) übertragen und so stabilisierte Criegee-Biradikale generieren, die in der Atmosphäre mit verschiedenen Spurengasen (z.B. H_2O , SO_2) reagieren können. Der Hauptreaktionspfad der stabilisierten Criegee-Biradikale ist der mit Wasserdampf unter Bildung von organischen Hydroperoxiden, die anschließend zu Carbonylverbindungen und H_2O_2 oder zu Carbonsäuren und H_2O zerfallen [Atkinson and Arey, 2003]. Ein weiterer Reaktionsmechanismus der angeregten Criegee-Biradikale ist der unimolekulare Zerfall bzw. die Isomerisierung. Drei verschiedene Reaktionswege werden in der Literatur diskutiert [Calvert *et al.*, 2000]:

1. Dissoziation in eine Carbonylverbindung und in ein $\text{O}({}^3\text{P})$
2. Isomerisierung zu einem Ester mit anschließendem Zerfall
3. Bildung und nachfolgender Zerfall reaktiver Hydroperoxide

Von diesen drei Reaktionswegen ist der Zerfall der Hydroperoxide der bedeutenste, da durch den Zerfall erneut OH-Radikale gebildet werden.

1. Einleitung

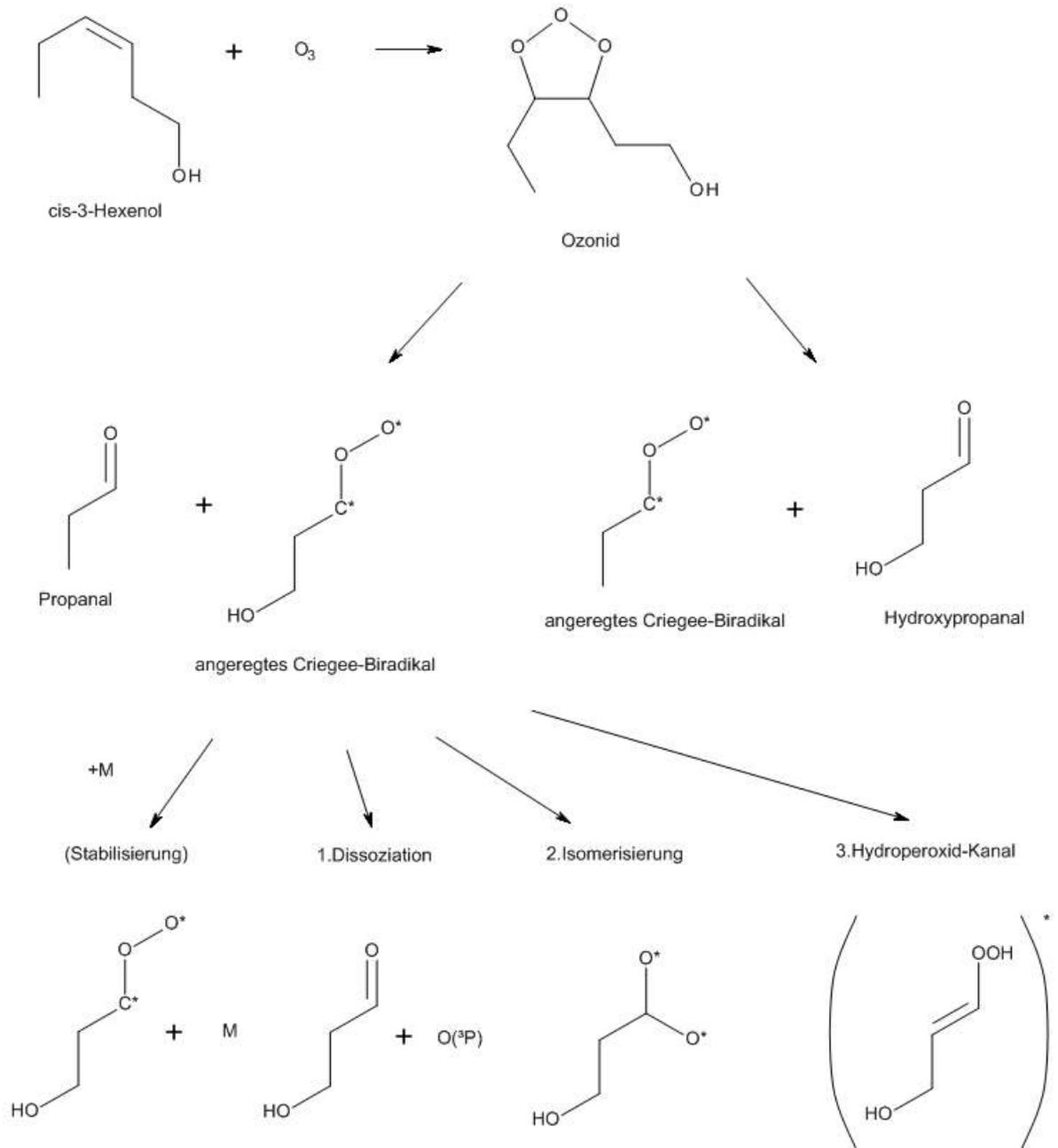


Abbildung 1.1.: Darstellung der verschiedenen Reaktionswege von Criegee-Biradikalen am Beispiel der Ozonolyse des *cis*-3-Hexenols

1. Einleitung

Durch OH-Radikale wird auch der Oxidationsprozess der VOC's initiiert. Im Folgenden soll der Abbauprozess der Kohlenwasserstoffe schematisch erklärt werden. Durch den Angriff des OH-Radikals an ein VOC, bildet sich ein VOC-Radikal und Wasserdampf. Im darauf folgenden Reaktionsschritt reagiert das VOC-Radikal mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal (RO_2). Dieses Peroxyradikal wird durch NO-Radikale in ein Alkoxyradikal (RO) umgewandelt, wobei NO_2 entsteht. Im letzten Reaktionsschritt kann das RO-Radikal mit einem weiteren Sauerstoffmolekül zu einem stabilen OVOC und einem HO_2 -Radikal reagieren. Allgemein betrachtet kann der radikalische Abbau von VOC's über die Bildung von RO_2 - und RO-Radikalen gemäß der folgenden Reaktionen stattfinden, wobei in diesen Reaktionen das R für einen organischen Rest steht:



Aufgrund der Reaktion zwischen NO-Radikalen und RO_2 -Radikalen kann ein instabiles Peroxynitrit entstehen, das über zwei unterschiedliche Reaktionen abgebaut werden kann. Die erste Möglichkeit ist, dass das Peroxynitrit auf einen Stoßpartner trifft, die Überschussenergie abgeführt wird und ein stabiles organisches Nitrat entsteht. Im zweiten Reaktionsweg zerfällt das Peroxynitrit aufgrund der Überschussenergie zu einem RO-Radikal und NO_2 [Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000].

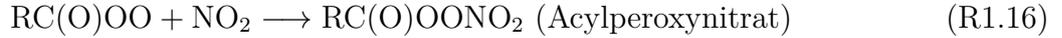
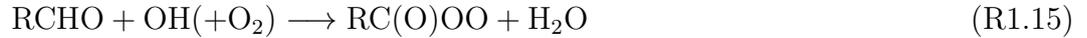


Untersuchungen von Arey *et al.* [2001] und O'Brien *et al.* [1998] zeigen, dass der Anteil organischer Nitrats über Reaktion R1.12 mit zunehmender Kohlenstoffanzahl im Molekül steigt.

Eine weitere Radikalabbruchreaktion der RO_2 -Radikale ist die Reaktion mit NO_2 zu Peroxynitrat. Reagieren Aldehyde mit OH-Radikalen unter H-Abstraktion zu Acylperoxyradikalen, können die Acylperoxyradikale mit NO_2 zu Acylperoxynitrat umgesetzt wer-

1. Einleitung

den. Somit sollte die Bildung von Acylperoxynitraten nicht außer Acht gelassen werden.



Die gebildeten organischen Nitrate können durch unterschiedliche Wege aus der Atmosphäre entfernt werden. So können die Nitrate mit OH reagieren, photolysiert oder durch nasse bzw. trockene Deposition entfernt werden. Der thermische Zerfall ist der wichtigste Verlust der Peroxynitrate, bei dem NO_2 und RO_2 -Radikale erneut gebildet werden.



Eine weitere RO_2 -Radikalquelle ist die Oxidation von VOC's mit Nitratradikalen (NO_3). Die Geschwindigkeitskonstante ist jedoch für die meisten Reaktionen von VOC's mit NO_3 signifikant kleiner (Faktor 100-1000), verglichen mit der Reaktion mit OH [Calogirou *et al.*, 1999]. Tagsüber spielt diese Reaktion eine eher untergeordnetere Rolle, da NO_3 mit Sonnenlicht effektiv zu NO_2 bzw. NO photolysiert wird. Diese Reaktion kann für den Abbau von VOC's in der Nacht eine signifikante Senke sein, wird hier jedoch aufgrund der geringen Bedeutung für den Abbau der hier untersuchten Substanzen nicht weiter ausgeführt.

In Regionen mit sehr geringen NO_x -Konzentrationen fallen die Radikalreaktionen untereinander immer mehr ins Gewicht:



Die in den Reaktionen R1.18 und R1.19 gebildeten Hydroperoxide können auf Oberflächen deponiert werden oder unterliegen einer photochemischen Reaktion, in der HO_x -Radikale zurückgebildet werden. Durch die Photolyse der organischen Hydroperoxide entstehen neben den HO_x -Radikalen auch Aldehyde. Weiterhin können RO_2 -Radikale unter niedrigen NO_x -Bedingungen intermolekulare Umlagerungsreaktionen unterliegen, wie z. Bsp. Wasserstoff-Umlagerungen (H-Shift) und so neue RO_2 -Radikale generieren [Peeters *et al.*, 2009; Vereecken and Peeters, 2010; Crounse *et al.*, 2011; Orlando and Tyndall, 2012; Fuchs *et al.*, 2013, 2014]. Diese intermolekularen Umlagerungsreaktionen können mehrfach auftreten, so dass ein VOC, durch einmaligem Angriff eines OH-Radikals, mehrfach oxidiert

1. Einleitung

kann.

Aus neueren Untersuchungen geht hervor, dass durch H-Shifts eine OH-Rezyklierung stattfinden kann, wenn sehr niedrige NO_x -Konzentrationen vorliegen [Fuchs et al., 2013, 2014]. So können durch eine unimolekulare Reaktion der Peroxyradikale und einem anschließendem Zerfall, OH-Radikale und die jeweiligen organischen Produkte entstehen. Anhand von Isopren und Methacrolein wurden diese Umlagerungsreaktionen bestätigt. Gemäß der Gleichung R1.6 wird erwartet, dass bei sehr geringen NO_x -Konzentrationen eine nur sehr schwache OH-Rezyklierung stattfindet. Hier stellt sich die Frage, ob VOC's mit ähnlicher Struktur ebenfalls durch H-Shifts ein OH-Rezyklierungsverhalten zeigen.

Der photochemische Abbau der VOC's in Gegenwart von NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) führt in der Troposphäre zur Bildung von Ozon, dass durch die Photolyse von NO_2 [Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000],



gefolgt von der Reaktion des entstandenen $\text{O}({}^3\text{P})$ mit molekularem Sauerstoff zu Ozon



reagiert. VOC's sind der "Treibstoff" dieser Ozonproduktion, da durch deren photochemischem Abbau gebildete organische Peroxyradikale und Hydroperoxyradikale, NO wieder zu NO_2 oxidieren.



Die im oberen Abschnitt beschriebenen Reaktionen stellen einen Radikalkreislauf für das OH- und HO_2 -Radikal dar. Die Radikale können diesen Kreislauf mehrfach durchlaufen, bevor sie durch Verlustprozesse verloren gehen, wie den erwähnten Reaktionen zu Hydroperoxiden oder organischen Nitraten. Zur Veranschaulichung des Radikalkreislaufs ist in Abbildung 1.2 dieser schematisch bei der Anwesenheit von NO-Radikalen wiedergegeben.

Die wichtigste OH-Senke ist die Reaktion von OH mit NO_2 zur Salpetersäure HNO_3 :



Durch Trocken- oder Nassdeposition kann die Salpetersäure aus der Atmosphäre entfernt werden.

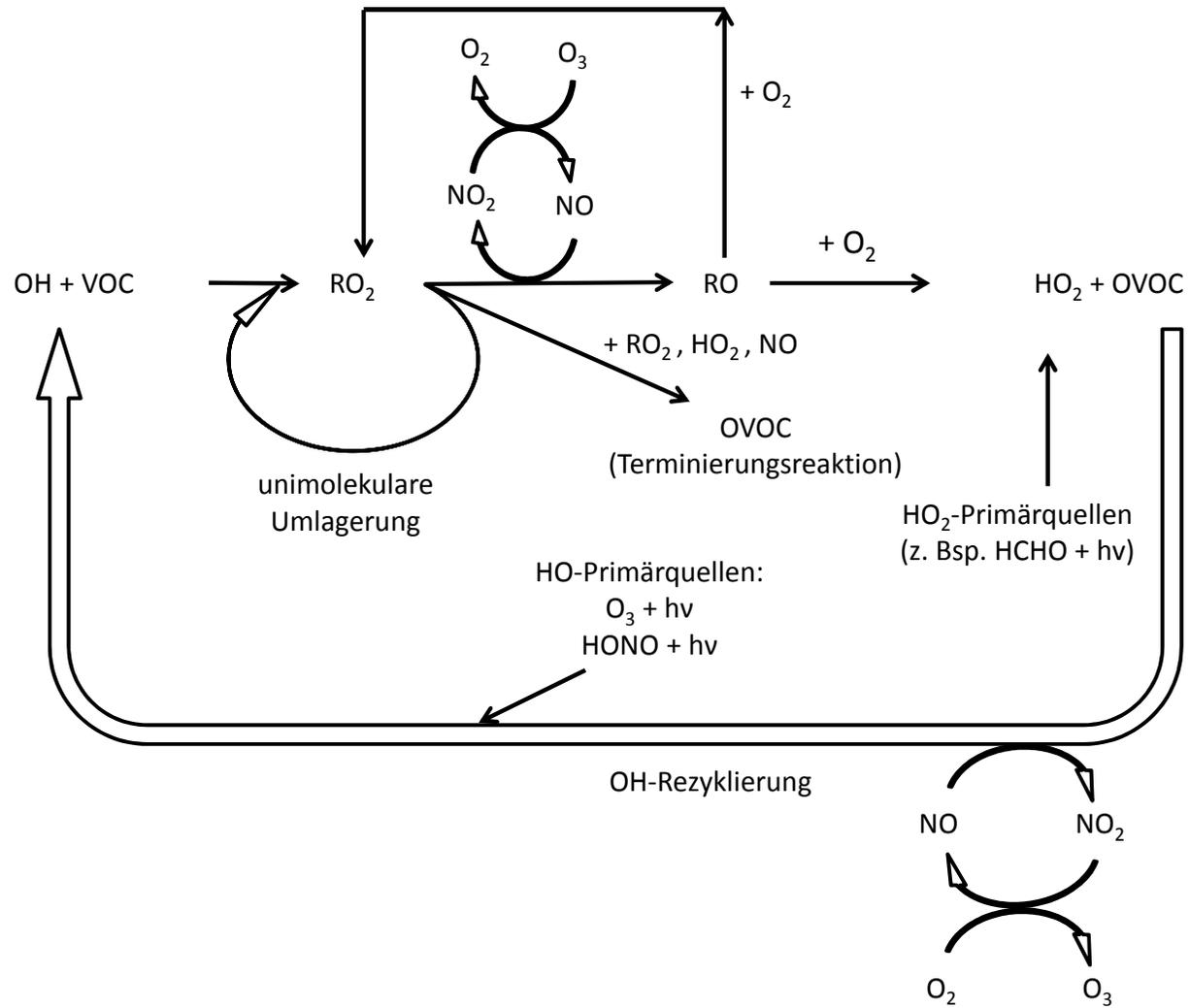


Abbildung 1.2.: Schematischer Radikalkreislauf des OH-Radikals in Anwesenheit von NO-Radikalen (übernommen aus Kaminski [2014])

1.2. Stressinduzierte Emissionen

1.2.1. Grüne Blattduftstoffe

Wie bereits von *Guenther et al.* [2012] zusammengefasst, zählen die stressinduzierten Emissionen zu einer Vielfalt von chemisch unterschiedlichen Verbindungen, wie auch die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen der grünen Blattduftstoffe (engl. *green leaf volatiles*, GLV). Diese werden vornehmlich nach einer mechanischen Beschädigung von Pflanzenteilen emittiert und dienen der Pflanze als antimikrobieller Schutz [*Croft et al.*, 1993]. Chemisch betrachtet handelt es sich bei den grünen Blattduftstoffen um reaktive Verbindungen aus der Stoffgruppe der Alkohole und Aldehyde. Sie bestehen aus einem linear aufgebauten und gesättigten bzw. ungesättigten C₆-Kohlenstoffgerüst, das mindestens ein Sauerstoffatom beinhaltet. Des Weiteren werden auch Ester dieser C₆-Alkohole zu den grünen Blattduftstoffen gezählt (Abb. 1.4). In Abbildung 1.3 sind die in dieser Arbeit untersuchten grünen Blattduftstoffe aus dem Abbau der α -Linolensäure und *cis*-3-Hexen nach Stoffgruppen unterteilt aufgeführt.

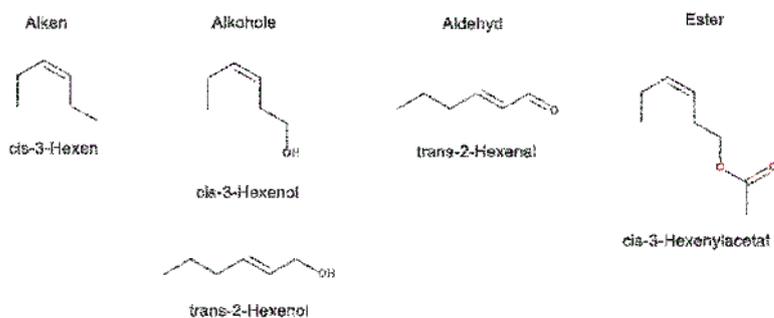


Abbildung 1.3.: Struktur der untersuchten stressinduzierten Emissionen und *cis*-3-Hexen unterteilt in die jeweiligen Stoffgruppen

die mittels eines weiteren Enzyms, der Hydroperoxidlyase, zum *cis*-3-Hexenal und einer C₁₂-Verbindung gespalten wird. Durch Reduktion des *cis*-3-Hexenals mittels Alkoholdehydrogenase (ADH) entsteht der bekannteste grüne Blattduft *cis*-3-Hexenol. Abbildung 1.4 zeigt schematisch die enzymatische Bildung der GLV's nach mechanischer Beschädigung der Pflanzenmembran.

Als Antwort auf eine mechanische Beschädigung synthetisiert die Pflanze GLV's aus Fettsäuren der Pflanzenmembran, im speziellen aus α -Linolensäure und Linolsäure [*Fall et al.*, 1999]. Das Enzym Lipoxygenase bildet hierbei als Zwischenprodukt eine Peroxycarbonsäure,

1. Einleitung

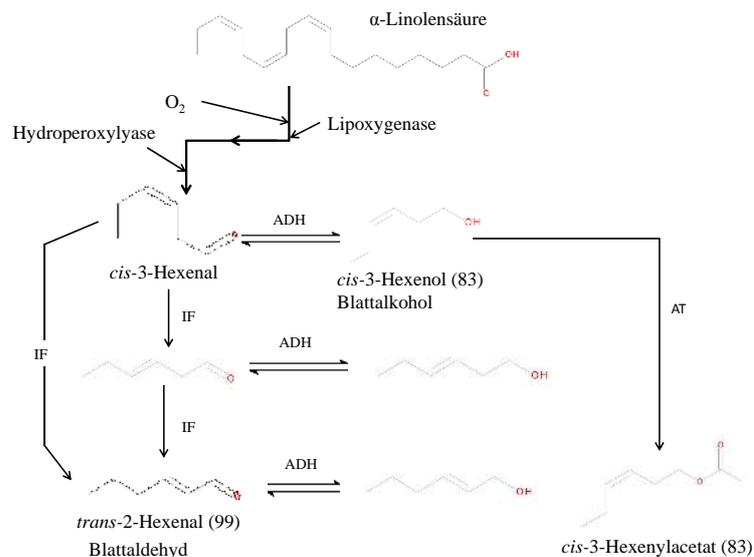


Abbildung 1.4.: Schematischer Biosyntheseweg der grünen Blattduftstoffe aus α -Linolensäure nach mechanischer Beschädigung der Pflanze. In Klammern sind die nominellen Hauptionenmassen angegeben, die im PTR zu beobachten sind. Abkürzungen: ADH=Alkoholdehydrogenase, AT= Acetyltransferase und IF=Isomerisierungsfaktor (aus *Fall et al.* [1999] adaptiert)

1.2.2. Reaktionen der GLV's mit atmosphärischen Oxidantien

Die GLV's sind ungesättigte Alkohole bzw. Aldehyde. Der photochemische Abbau dieser Verbindungen kann somit durch OH- oder NO_3 -Radikale oder durch den Angriff von Ozon an die Doppelbindung erfolgen.

Reaktionen mit OH-Radikalen

Die Reaktion der GLV's mit OH-Radikalen ist die bedeutendsten Senke am Tag. Dies verdeutlicht die atmosphärische Lebensdauer der GLV's gegenüber OH-Radikalen, die in Tabelle 1.1 aufgeführt sind und Werte zwischen 1.6- 3.9 h aufweisen (bei einer angenommenen Konzentration von $1.6 \cdot 10^6$ Moleküle/ cm^3 als 12 h Tagesmittelwert). Die Oxidation der GLV's kann dabei auf zwei verschiedenen Wegen stattfinden. Der Hauptreaktionsweg ist die Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung des Moleküls. In der Folgereaktion mit O_2 reagiert das Zwischenprodukt zu einem Hydroxyalkylperoxyradikal. Der zweite Reaktionsweg ist die Abstraktion des aldehydischen Wasserstoffatoms, wobei das OH zu H_2O umgesetzt wird. Das entstandene GLV-Radikal reagiert mit O_2 zu einem Alkylperoxyradikal. Die aldehydische Wasserstoffabstraktion weist im Vergleich mit dem Angriff an der Doppelbindung eine ca. 25 % geringere Angriffswahrscheinlichkeit für das OH-Radikal auf [*Atkinson, 1987; Kwok and Atkinson, 1995*].

1. Einleitung

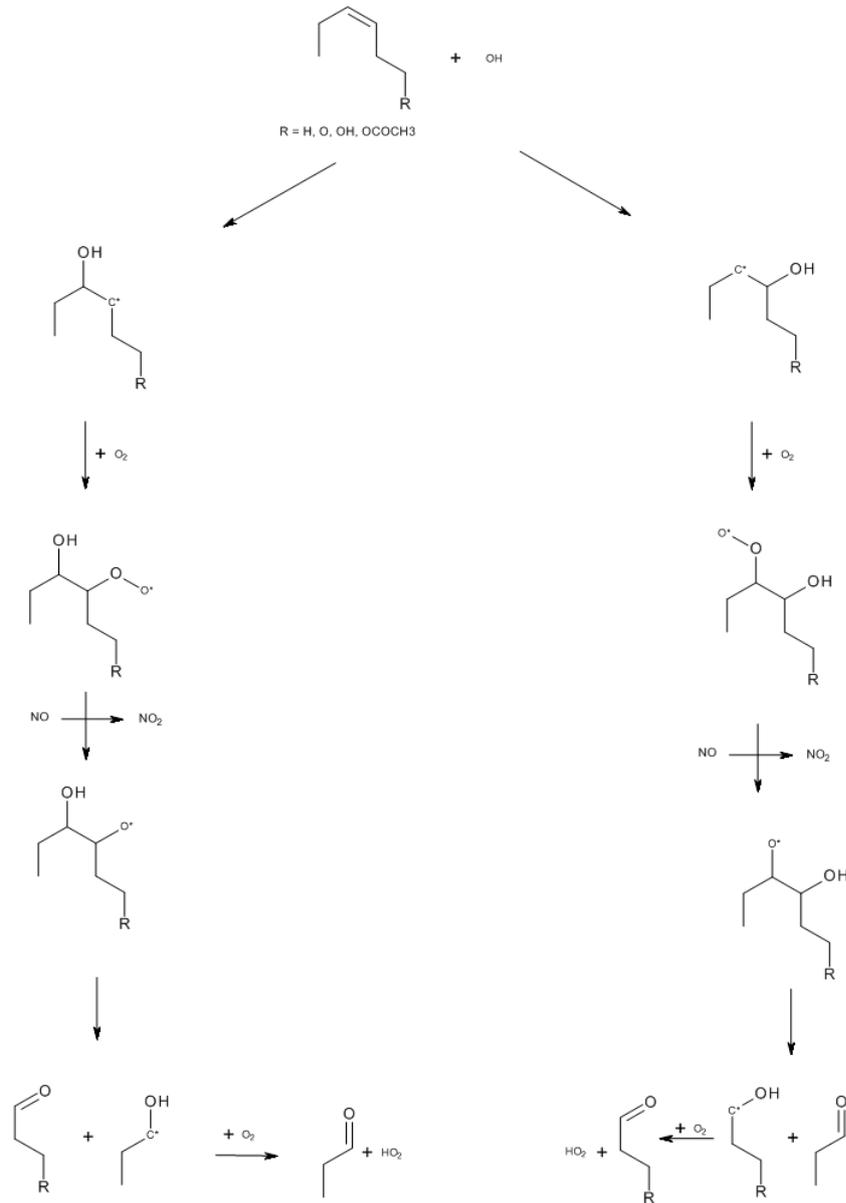


Abbildung 1.5.: Allgemeines Reaktionsschema der linearen *cis*-C₆-Kohlenstoffverbindungen mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO-Radikalen

1. Einleitung

Tabelle 1.1.: Tabellarische Auflistung der atmosphärischen Lebensdauern der untersuchten GLV's gegenüber von OH-Radikalen und O₃ nach *Atkinson et al.* [1995]

| GLV | Lebensdauer gegenüber von | |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | OH ^a | O ₃ ^b |
| <i>cis</i> -3-Hexenol | 1.6 h | 6.2 h |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 2.2 h | 7.3 h |
| <i>trans</i> -2-Hexenal | 3.9 h | 8 Tage |
| <i>trans</i> -2-Hexenol | 1.6 h [<i>Peirone et al.</i> , 2014] | - |

a: mittlere angenommene OH-Konzentration von $1.6 * 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$ aus einem 12 h Tagesmittelwert

b: mittlere angenommene O₃-Konzentration von $7.0 * 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$ aus einem 12 h Tagesmittelwert

Über verschiedene Reaktionspfade können die entstandenen Alkylperoxyradikale (RO₂) weiter reagieren. Reagiert das RO₂ mit NO, entstehen ein Alkoxyradikal und NO₂. Durch Reaktion mit Sauerstoff werden die RO-Radikale zu oxygenierten VOC's (OVOC) und HO₂ umgesetzt. Bei der Oxidation der GLV's durch den oben beschriebenen Pfad entstehen so meist aldehydische OVOC's (Abb. 1.5).

Aus Abbildung 1.5 ist zu entnehmen, dass bei der Oxidation von *cis*-(3)-Hexenol mit OH die primären Abbauprodukte Propionaldehyd und Hydroxypropionaldehyd gebildet werden. Diese Oxidationsprodukte wurden bereits durch gaschromatographische bzw. flüssigchromatographische Analysen nachgewiesen [*Aschmann et al.*, 1997; *Grosjean et al.*, 1993; *Grosjean and Grosjean*, 1997; *Reisen et al.*, 2003]. Neben diesen Hauptabbauprodukten wurden noch weitere Produkte identifiziert. Einen Überblick über die bereits identifizierten und/oder quantifizierten Abbauprodukte des *cis*-3-Hexenols zeigt Tabelle 1.2. Die in Tabelle 1.2 gemessenen Dihydroxynitrate sind Abbauprodukte, die in Oxidationsexperimenten mit OH-Radikalen in der Anwesenheit von NO identifiziert wurden. Bei niedrigen NO-Konzentrationen sind hingegen die Reaktionen R1.19 und R1.20 zunehmend von Bedeutung. Somit wird unter diesen Bedingungen ein unterschiedliches Produktspektrum erwartet. Für die Verbindungen *cis*-3-Hexenylacetat, *cis*-3-Hexen, *trans*-2-Hexenal und *trans*-2-Hexenol sind in der Literatur bisher keine Oxidationsprodukte zum Abbau mit OH-Radikalen beschrieben worden.

1. Einleitung

Tabelle 1.2.: Identifizierte Abbauprodukte des *cis*-3-Hexenols mit OH-Radikalen und O₃ und ihre Ausbeuten unter stickoxidreichen Bedingungen; ein Pluszeichen indiziert eine gemessene, nicht quantifizierte Verbindung; Verbindungen, die nicht gemessen wurden, sind mit einem Minus gekennzeichnet

| | Produkte | molare Masse [g/mol] | OH | O ₃ |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| | | | Ausbeute [%] | Ausbeute [%] |
| <i>cis</i> -3-Hexenol | Propion- aldehyd | 58.0798 | 74.6 ± 6.4 ^b 56 ± 8 ^c | 58.7 ± 12.0 ^a 49.3 ± 7.5 ^b |
| | 3-Hydroxy- propionaldehyd | 74.0792 | 48.0 ^{+48.0} _{-24.0} ^b 101 ± 24 ^c | 33.0 ^{+33.0} _{-16.0} ^b |
| | 3,4-Dihydroxy- hexanal | 132.159 | nicht quantifiziert | - |
| | Dihydroxy- nitrate | 179.1724 | nicht quantifiziert | - |
| | Formaldehyd | 30.0262 | + | 3.5 ± 1.0 ^a |
| | Acetaldehyd | 44.053 | + | 13.1 ± 2.5 ^a |
| | Hydroxyacetaldehyd bzw. Glyoxal | 60.0524 / 58.0366 | + | 2.1 ± 1.0 ^a |
| | Methylglyoxal | 72.0634 | + | 17.6 ± 5.0 ^a |
| | 2-Butanon | 72.1066 | - | 2.0 ± 1.0 ^a |

a: aus *Grosjean et al.* 1993

b: aus *Aschmann et al.* 1997

c: aus *Reisen et al.* 2003

1. Einleitung

Reaktionen mit O₃

Der Oxidationsmechanismus mit Ozon ist sowohl am Tag als auch in der Nacht von Bedeutung. Die Ozonolyse von GLV's wird durch den Angriff des O₃ an die Doppelbindung (siehe Abbildung 1.1) initialisiert, um ein Primärozonid zu bilden, welches im nächsten Reaktionsschritt zu einem Criegee-Biradikal zerfällt. Aus Tabelle 1.2 ist zu erkennen, dass bei dem Abbau von *cis*-3-Hexenol mit O₃ identische primäre Abbauprodukte gebildet werden, wie bei der Oxidation mit OH, mit Ausnahme der Dihydroxynitrate. Die Abbauprodukte der Ozonolyse von *cis*-3-Hexenylacetat wurden von *Grosjean and Grosjean* [1997] identifiziert. Für 3-Oxopropylacetat werden keine Ausbeuten angegeben, da die Verbindung durch die von *Grosjean and Grosjean* [1997] genutzten Analysemethoden nicht quantitativ nachgewiesen werden konnte. In Tabelle 1.2 sind Aceton und Glyoxal in Klammern gesetzt, da diese Produkte von *Grosjean and Grosjean* [1997] im Reaktionsmechanismus nicht beachtet wurden. Die Ozonolyse der GLV's ist eine wesentliche

Tabelle 1.3.: OH-Ausbeuten der Ozonolyse der GLV's nach *Atkinson et al.* [1995]

| GLV | OH-Ausbeute |
|-----------------------------|-------------|
| <i>cis</i> -3-Hexenol | 0.26 |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 0.16 |
| <i>trans</i> -2-Hexenal | ca. 0.62 |
| <i>trans</i> -2-Hexenol | - |

OH-Quelle (siehe Tabelle 1.3). *Atkinson et al.* [1995] berechnete, dass für einige GLV's bis zu 0.62 OH-Radikale pro GLV-Molekül gebildet werden.

1. Einleitung

Tabelle 1.4.: Identifizierte Abbauprodukte des *cis*-3-Hexenylacetats mit O₃ und ihre Ausbeuten; ein Pluszeichen indiziert eine gemessene, nicht quantifizierte Verbindung; Produkte in Klammern symbolisieren Oxidationsprodukte, die im Reaktionsmechanismus nicht beachtet wurden

| | Produkte | exakte Masse [g/mol] | O ₃ |
|-----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
| | | | Ausbeute [%] |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | Propionaldehyd | 58.0798 | 76.0 ± 4.3 ^a |
| | 3-Oxopropylacetat | 116.1164 | + |
| | 2-Oxoethylacetat | 102.0896 | 6.0 ± 2.1 ^a |
| | Acetaldehyd | 44.053 | 5.2 ± 0.7 ^a |
| | Methylglyoxal | 72.0634 | 4.8 ± 0.5 ^a |
| | Cyclohexanon | 98.1444 | 1.4 ± 0.3 ^a |
| | (Aceton) | 58.0798 | 2.8 ± 0.7 ^a |
| | (Glyoxal) | 58.0366 | 0.3 ± 0.1 ^a |

a: aus Grosjean and Grosjean 1997

1.3. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, die Kohlenstoffbudgets beim photochemischen Abbau von VOC's in einem abgeschlossenen Reaktionsbehälter mit Hilfe des Protonen-Transfer-Reaktions-Flugzeit-Massenspektrometers (PTR-TOF-MS) zu bestimmen. Die Bestimmung der Kohlenstoffbudgets soll ein Werkzeug liefern, das darüber Aufschluss gibt, ob anhand des bestimmten Produktspektrums alle Oxidationsprodukte aus dem photochemischen Abbau ermittelt wurden. Das Kohlenstoffbudget stellt ein Verhältnis aus der Summe aller ermittelten Produkte in Kohlenstoffäquivalenten dividiert durch den bereits reagierten Kohlenstoff dar. Die hohe zeitliche Auflösung und die breite Palette von VOC's, die mit einem PTR-TOF-MS quantifizierbar sind, sollte eine weitgehende Charakterisierung der gasförmigen Edukte und Produkte und des daraus abgeleiteten Kohlenstoffbudgets ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Simulationsexperimente zum photochemischen Abbau von GLV's an der atmosphären Simulationskammer SAPHIR (= *simulation of atmospheric photochemistry in a large reaction chamber*) durchgeführt. Bei den untersuchten GLV's handelt es sich um *cis*-3-Hexenol, *trans*-2-Hexenal, *cis*-3-Hexenylacetat und *trans*-2-Hexenol. Als Vergleichssubstanz wurde *cis*-3-Hexen hinzugenommen, um den Einfluss der funktionellen Gruppe auf das Kohlenstoffbudget bestimmen zu können. Die Oxidation dieser Stoffe liefert ein breites Spektrum gasförmiger Produkte, die weitestgehend mittels PTR-TOF-MS quantifiziert werden können. Die Verbindungsklasse der GLV's wurde zur Entwicklung des Kohlenstoffbudgets verwendet, da sie

1. lokal erheblich zur Emmission von VOC's beitragen und somit atmosphärisch relevant sein können
2. bei ähnlichem Kohlenstoff-Grundgerüst (*cis*-3-Hexen) variable funktionelle Gruppen aufweisen, die in der Atmosphäre häufig beobachtet werden
3. die bei ihrem photochemischen Abbau womöglich zur OH-Rezyklierung beitragen und diese in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe untersucht werden können
4. der Abbau durch den Einfluss von NO_x unterschiedlich ablaufen kann.

Die Punkte 3. und 4. sollen mit den durchgeführten Experimenten ebenfalls untersucht werden.

Hierfür wurden alle Experimente in einem eindimensionalen atmosphärenchemischen Boxmodell simuliert und mit den Messdaten verglichen. Für die Modellierung wurde der von *Jenkin et al.* [1997] und *Saunders et al.* [2003] entwickelte Master Chemical Mechanism (MCM) in der Version 3.3 verwendet. Da die GLV's in diesem atmosphärenchemischen

1. *Einleitung*

Modell nicht enthalten sind, soll für die untersuchten Verbindungen das Modell auf Basis vorhandener Literaturdaten erweitert werden.

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

2.1. Atmosphärensimulationskammer SAPHIR

Reaktionen in der Atmosphäre zu verfolgen sind häufig mit größeren Störeinflüssen behaftet, da das Reaktionssystem unter anderem viele unterschiedliche VOC's beinhaltet. Um jedoch Reaktionen unter realen Bedingungen zu untersuchen, werden Simulationskammern benötigt. Eine dieser Atmosphärensimulationskammern steht auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich, die SAPHIR-Kammer. Der Vorteil von SAPHIR ist, dass das Reaktionssystem vereinfacht werden kann, um einzelne Reaktionsprozesse im Detail zu studieren. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass SAPHIR als geschlossenes System betrachtet werden kann, was in Folge eine Bilanzierung des Kohlenstoffbudgets gestattet.

2.1.1. Aufbau

Die SAPHIR-Kammer besteht aus einer doppelwandigen FEP-Teflonfolie (Perfluorethylenpropylen) mit 125 – 250 μm Wandstärke in zylindrischer Form, das an ein Stahlgerüst befestigt ist [Rohrer *et al.*, 2005; Poppe *et al.*, 2007; Schlosser *et al.*, 2007, 2009]. Die Kammer ist in Nord-Süd-Richtung ausgerichtet und besitzt eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 5m, einer Länge von 20m und einem Kammervolumen von ca. $266 \pm 13 \text{ m}^3$. Die photochemischen Abbauprobungen werden mit Sonnenlicht durchgeführt, um weitestgehend reale Bedingungen zu simulieren. Die Photolysefrequenzen innerhalb der Kammer entsprechen ca. 80 % derer außerhalb der Kammer aufgrund von Schatten des Stahlgerüsts und der FEP-Folie [Rohrer *et al.*, 2005]. Die Kammer wird mit hochreiner syn. Luft betrieben (N_2 : 99.9999 %, O_2 : 99.9999 %) und verfügt über ein Lamellensystem, um die Kammer innerhalb von 50 s von dem belichteten Zustand in den verdunkelten Zustand zu versetzen. Sowohl ein Überdruck von ca. 45 Pa über dem Atmosphärendruck als auch der doppelwandige Aufbau sollen eine Leckage von Spurengasen aus der Außenluft in die Kammer verhindern. In SAPHIR sind zwei Ventilatoren installiert, die bei Zugaben von VOC's eine Durchmischung innerhalb von 3 min ermöglichen. Durch Leckagen und

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

durch die Entnahme von Probenluft aus der Kammer, muss dieser stetig ein Experimentstrom von ca. $9\text{ m}^3/\text{h}$ zugeführt werden, was zu einer Verdünnung aller Substanzen um $3\%/h$ führt. Die atmosphärischen Abbauprozesse wurden mit den in Tab. 2.1 angegebenen Instrumenten untersucht.

2.1.2. Bedienung und kammerspezifische Eigenschaften von SAPHIR

Durch die Flussregelung können unterschiedliche Gasaustauschraten eingestellt werden, um die Kammer abhängig von der VOC-Konzentration vom Vortag zu spülen. Meist wurde eine Gasaustauschraterate von $120 - 150\text{ m}^3/\text{h}$ für ca. 12 h (Verdünnungsfaktor ~ 1000) eingestellt, da dies ausreicht, um die vorhandenen Spurengase in SAPHIR unter die Nachweisgrenze der Messinstrumente zu senken. Die Befeuchtung der Kammer wird durch Verdampfung der benötigten Menge an hochreinem Wasser (Mill-Q-Wasser, *Millipore*) realisiert. Gase wie CO, CO₂ und NO werden über einen Massenflussregler in einem definierten Zeitintervall aus Prüfgasflaschen (*Linde*) zudosiert. Flüssige Analyten können über ein beheiztes Flüssiginjektionssystem in die Kammer überführt werden. Hierzu wird der Analyt mit einer Microliter-Spritze (*Hamilton*) in eine Verdampfungseinheit injiziert und mit einem Spülstrom an syn. Luft in die Kammer geleitet. Die Konzentration des Analyten lässt sich mit der folgenden Gleichung berechnen:

$$[\text{VMR}] = \frac{V_{\text{VOC}} \cdot \rho_{\text{VOC}} \cdot N_A}{V_{\text{SAPHIR}} \cdot n_{\text{Luft}} \cdot M_{\text{VOC}} \cdot 10^{-9}} \quad (2.1)$$

| | |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------|
| [VMR] | Volumenmischungsverhältnis des Analyten in SAPHIR [ppb] |
| V_{VOC} | Volumen des flüssigen VOC's [L] |
| ρ_{VOC} | Dichte des VOC's [g/L] |
| M_{VOC} | molekulare Masse des VOC's [g/mol] |
| N_A | Avogadro-Konstante [moleküle/mol] |
| V_{SAPHIR} | Volumen der SAPHIR-Kammer [cm^3] |
| n_{Luft} | Teilchenzahl des Gasgemisches in SAPHIR [moleküle/ cm^3] |

Der Fehler dieser Injektionsmethode berechnet sich aus der Messgenauigkeit des Analyten durch das PTR-TOF-MS ($\pm 15\%$) und der Ablesegenauigkeit der genutzten Microliter-Spritze ($\pm 1\%$). Die Fehler der restlichen Parameter in Gleichung 2.1 haben nur einen geringen Einfluss und können somit vernachlässigt werden. Die Summe aus den beiden Ungenauigkeiten ergibt eine Absolutgenauigkeit dieser Methode von $\pm 16\%$.

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

Tabelle 2.1.: Verwendete Instrumente während der SAPHIR-Experimente zur Bestimmung des Kohlenstoffbudgets

| Parameter | Messmethode | Instrument | 1 σ Präzision | 1 σ Richtigkeit |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|
| VOC | PTR-TOF-MS | IONICON Analytik | 4 % | 5 – 15 % |
| VOC | Gaschromatographie (GC) ¹ | Agilent 7890N | substanzspezifisch 4 – 8 % | 5 % |
| Formaldehyd (HCHO) | Hantzsch-Reaktion ² | AERO Laser AL4001 | 25 pptv | 5 % |
| HNO ₂ (HONO) | Long path absorption photometry (LOPAP) ³ | QUMA Elektronik&Analytik | 1.3 pptv | 10 % |
| CO | Reductive gas analyzer (RGA) ⁴ | Trace Analytical RGA-3 | < 4 % | < 10 % |
| CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O | Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) ⁵ | Picarro G2301 | < 0.02 % | 0.02 % |
| NO, NO ₂ , O ₃ | Chemilumineszens (CL) ⁶ | Eco Physics TR780 | 4 – 60 pptv | 5 % |
| OH, HO ₂ , RO ₂ | Laser induced fluorescence (LIF) ^{7,8} | Jülich RO _x -LIF System | 0.3 · 10 ⁶ cm ⁻³ | 13 % |
| OH -Lebenszeit | Flash photolysis/ laser induced fluorescence (FP/LIF) ⁹ | Jülich RO _x -LIF System | 0.3 s ⁻¹ | 0.5 s ⁻¹ |
| Partikelanzahl | Condensed particle counter (CPC) | TSI UWPCPC3786 | - | - |
| Photolysefrequenzen | Spektralradiometer (SR) ¹⁰ | Bentham 300 | 10 % | 10 % |
| Temperatur | Ultraschallanemometer (USA) | Metek USA-1 | - | - |
| Druck | Druckventil | Setra Systems 270 | - | - |
| Flussrate | Massenflussregler | Brooks | - | - |

¹Kaminski [2014], ²Kelly and Fortune [1994], ³Heland et al. [2001], ⁴Wegener et al. [2007], ⁵Crosson [2008], ⁶Rohrer and Brüning [1992], ⁷Fuchs et al. [2008], ⁸Holland and Hessling [1995], ⁹Lou et al. [2010], ¹⁰Bohn and Zilken [2005]

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

In diversen Standardexperimenten wird, trotz Ausspülens am Vortag, die Bildung von bestimmten Kammerquellen durch Befeuchtung und Belichtung der Kammer beobachtet, wie dies bereits in Kapitel 3.2.3 erklärt wurde. An dieser Stelle sollte noch die Bildung von der salpetrigen Säure (HONO) erwähnt werden, da diese eine der wichtigsten Quellen für OH-Radikale in Simulationskammern sind, gemäß der Reaktion R1.3. Auch in der SAPHIR-Kammer ist die Bildung von HONO unter belichteten Verhältnissen zu beobachten. In unterschiedlichen Referenzexperimenten wurde die Quellstärke von HONO auf seine Abhängigkeit hin untersucht [Rohrer *et al.*, 2005]. Diese kann durch die folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$[S_{HONO}] = a_{HONO} \cdot j(\text{NO}_2) \cdot \left(1 + \frac{RH}{11.6\%}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{3950K}{T}\right) \quad (2.2)$$

$[S_{HONO}]$ Quellstärke der salpetrigen Säure in SAPHIR [*moleküle/cm³*]

a_{HONO} Skalierungsfaktor der salpetrigen Säure

$j(\text{NO}_2)$ Photolysefrequenz von NO_2 [*1/s*]

RH relative Feuchte in SAPHIR [%]

T Temperatur in SAPHIR [*K*]

Die Gleichung gibt die Abhängigkeit der HONO-Quelle von den Parametern Luftfeuchte, Temperatur und Lichtintensität wieder. Anhand der empirischen Gleichung 2.2 kann die HONO-Quelle an Experimenttagen an denen keine HONO-Messung zur Verfügung steht gut modelliert werden. Alle Kammerquellen tragen zu einem zusätzlichen Signal bei, dass bei den Auswertungen beachtet werden muss.

2.1.3. Verdünnung- und Ausspülverhalten

Unter normalen Experimentbedingungen herrscht ein Fluss von $\sim 9 \text{ m}^3/\text{h}$ vor. Dies führt zu einer Verdünnung von allen Substanzen, die in die Kammer injiziert werden. Dieser Experimentfluss ist nötig, da es zu Gasverlusten durch Folienundichtigkeiten kommt. Sowohl die Verdünnung als auch das Ausspülen einer Substanz verhalten sich nach einer Kinetik erster Ordnung, solange keine weiteren chemischen Prozesse eine Rolle spielen. Somit wird das Verhalten ausschließlich vom Experimentfluss und dem Kammervolumen

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

definiert [Rodriguez Bares, 2003]:

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -\frac{\dot{V}_e}{V} \cdot [A(t)] \quad (2.3)$$

$$[A(t)] = [A(0)] \cdot \exp^{-\frac{\dot{V}_e}{V} \cdot t} \quad (2.4)$$

$[A(t)]$ VMR der Substanz zum Zeitpunkt t [ppb]

$[A(0)]$ VMR der Substanz zum Zeitpunkt $t = 0$ [ppb]

\dot{V}_e Experimentvolumenfluss [m^3/s]

V Volumen der Kammer [m^3]

Die Bestimmung des Kammervolumens wurde an den Experimenttagen anhand eines inerten Tracers (Acetonitril) bestimmt, der in die Kammer injiziert wurde. Bei geringen Experimentflüssen ist die Bestimmung des Kammervolumens mit einer größeren Unsicherheit behaftet, da andere Reaktionen mit dem Ausspülen konkurrieren. So kann aufgrund von Absorptionsreaktionen auf der Oberfläche der Kammerfolie, der Tracer aufgehalten bzw. im Fluss gestört werden. Weiterhin kann durch Konvektionen ausgelöst durch Temperaturunterschiede oder durch Bewegungen der Kammerfolie, der kontinuierliche Fluss des Tracers beeinflusst werden. Aus diesen Gründen werden diese Experimenttage nicht mit in die Betrachtung einbezogen. In die Gleichung 2.4 geht der Experimentfluss mit ein, der jedoch nicht zeitlich konstant ist. Die Differentialgleichung 2.4 nimmt den folgenden Ausdruck an, wenn die zeitliche Veränderung des Experimentflusses beachtet wird [Rodriguez Bares, 2003]:

$$[A(t)] = [A(0)] \cdot \exp^{-\frac{1}{V} \cdot \int_0^t \dot{V}_e \cdot dt} \quad (2.5)$$

$$\frac{\ln[A(t)]}{\ln[A(0)]} = -\frac{1}{V} \cdot \int_0^t \dot{V}_e \cdot dt \quad (2.6)$$

Das Gegenüberstellen von $\ln[A(t)]/\ln[A(0)]$ gegen $\int_0^t \dot{V}_e \cdot dt$ macht es möglich, aus der Steigung der Ausgleichsgeraden das Kammervolumen abzulesen.

2.2. Experimentführung und VOC-Injektionen

Die in dieser Arbeit behandelten photochemischen Abbauxperimente wurden in den Jahren 2013 und 2014 durchgeführt. Der Experimentablauf soll an dem Experiment vom 25.07.2014 erläutert werden (Abb. 2.1). Nach Beendigung des Spülvorgangs vor Beginn des Experimentes werden zur Ermittlung der Ausspülrate ~ 10.4 ppbv Acetonitril als inerter Tracer in die Kammer vorgelegt.

Um möglichst reale Bedingungen zu simulieren, wurde die Kammer befeuchtet ($\sim 70\%$ relative Feuchte) und anschließend nach Bedarf Spurengase (NO , O_3) zugegeben. Daraufhin wird die Kammer belichtet und es folgt eine ca. zweistündige Nullluftphase zur Bestimmung der Hintergrundquellen. In den 2013-Experimenten wurde im Anschluss an die Nullluftphase das VOC in die belichtete Kammer injiziert, wohingegen in den Experimenten im Jahr 2014 das Kammerdach für ca. 30 min geschlossen wurde, um konstante Kammerquellensignale zu erfassen und die Fehlergrenzen zu verringern im Vergleich zu den 2013-Experimenten. Anschließend wurde in die dunkle Kammer das VOC injiziert und so das Startmischungsverhältnisses bei einem stabilen Signal genau bestimmt, ohne photochemische Abbaureaktionen. Eine weitere Besonderheit in 2014 war, dass einige VOC's, nachdem sie fast komplett abgebaut waren, ein zweites bzw. ein drittes Mal injiziert wurden. Die Tabelle 2.2 fasst alle Versuche sowie die injizierten Mengen an Spurengasen bzw. VOC's zusammen. Im Jahre 2013 wurde das PTR-TOF-MS im SRI-Modus folgendermaßen genutzt: zwischen 10 min im H_3O^+ -Modus und 5 min im NO^+ -Modus wurde hin- und hergeschaltet. Dies führte dazu, dass sich die Detektion des Injektionspunktes des injizierten VOC's äußerst schwierig gestaltete, bedingt durch den direkten photochemischen Abbau. Es kam an einigen Tagen zu einer Abweichung von der berechneten Injektionsmenge von bis zu 30% . Hier kam noch hinzu, dass die GLV's ein unerwartetes Verhalten durch das Hin- und Herschalten zeigten. Die Konzentrationen konnten nicht innerhalb der Fehlergrenzen bestimmt werden, da die Konzentration direkt nach dem Wechsel in den H_3O^+ -Modus einen Abfall zeigt, der erst nach ca. 40 min in einem Plateau endet. Der Wechsel in den NO^+ -Modus zeigt exakt das gegenläufige Verhalten. Dieses Verhalten wurde jedoch für keine weiteren Verbindungen außer den GLV's beobachtet, die vermessen wurde. Die GLV's wurden erneut durch das Anwenden des SRI-Modus kalibriert und die Empfindlichkeiten berechnet, die in den 10 min bzw. 5 min vorliegen, um den Einfluss des SRI-Modus auf die Empfindlichkeiten mit einzubeziehen. Die Fehlergrenzen nach diesem Verfahren liegen bei 24% . Dieses Verhalten führte zu der leicht veränderten

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

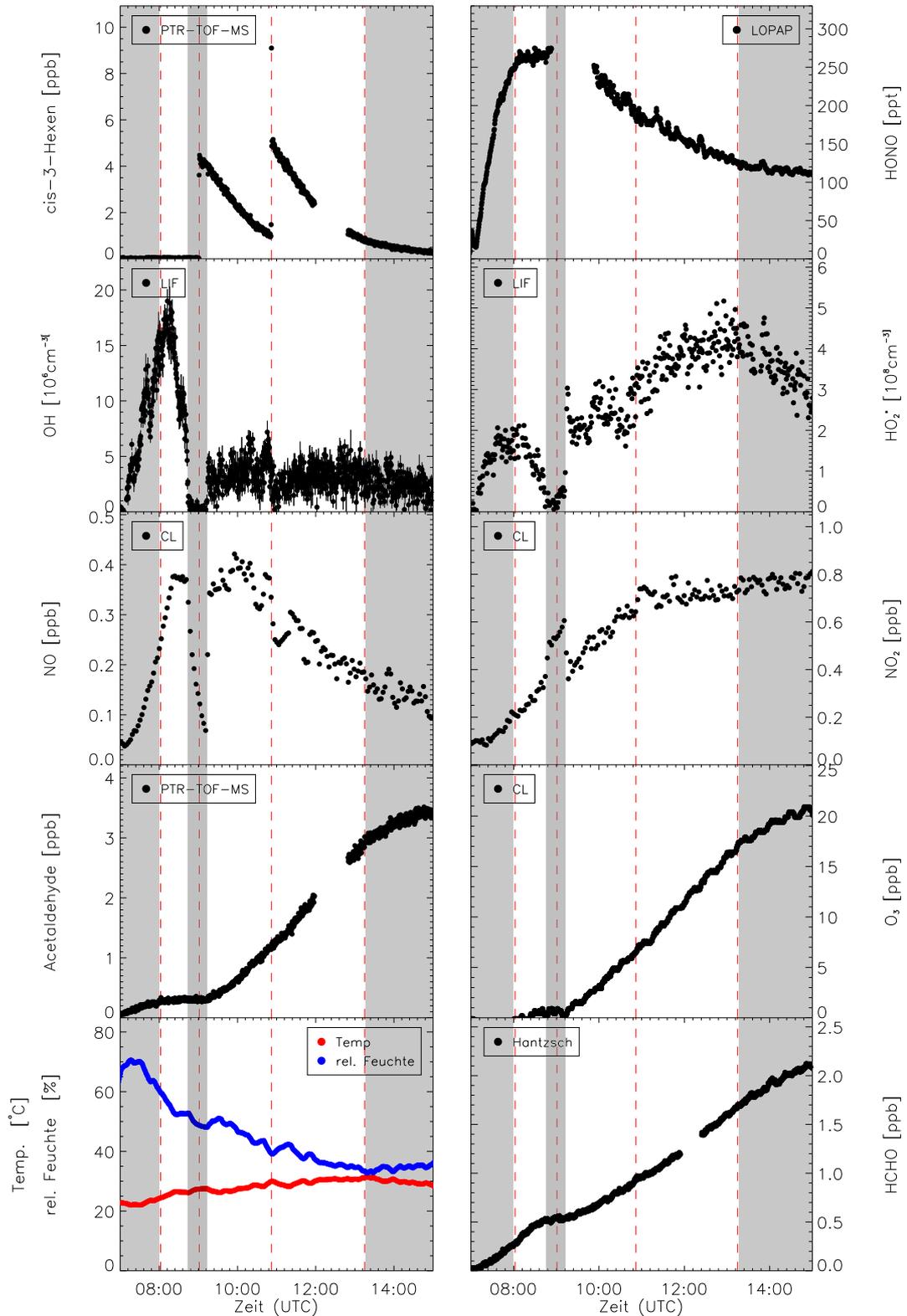


Abbildung 2.1.: Übersicht der gemessenen Radikal- und Spurengaskonzentrationen für das Experiment am 25.07.2014. Die grau markierten Bereiche zeigen die dunkle Phase; das Belichten der Kammer wird durch die roten vertikalen Linien ganz links und ganz rechts dargestellt, die beiden mittleren roten vertikalen Linien indizieren die Zugabe des *cis*-3-Hexens

Tabelle 2.2.: Durchgeführte Experimente an SAPHIR, VMR's gemessen mit dem PTR-TOF-MS (1., 2. & 3.Injektion und Acetonitril), dem RGA-Messgerät (CO) und dem CL-Messgerät (O₃ und NO)

| Experiment | Datum | Reaktant | 1.Injektion [ppbv] | 2.Injektion [ppbv] | 3.Injektion [ppbv] | O ₃ -Injektion [ppbv] | NO-Injektion [ppbv] | Acetonitril-Injektion [ppbv] |
|------------|------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------|
| 1 | 27.08.2013 | CO | 2964.0 | - | - | 19.3 | - | 10.4 |
| 2 | 29.08.2013 | <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 7.7 | - | - | 18.9 | - | 10.8 |
| 3 | 30.08.2013 | <i>cis</i> -3-Hexen | 7.5 | - | - | 18.1 | - | 10.9 |
| 4 | 03.09.2013 | <i>cis</i> -3-Hexen | 6.7 | - | - | 19.7 | 6.8 | 10.7 |
| 5 | 04.09.2013 | <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 4.8 | - | - | 18.3 | 6.4 | 10.9 |
| 6 | 05.09.2013 | <i>cis</i> -3-Hexenol | 8.3 | - | - | 18.9 | 6.4 | 10.6 |
| 7 | 06.09.2013 | <i>cis</i> -3-Hexenol | 8.6 | - | - | 23.5 | - | 11.0 |
| 8 | 24.07.2014 | - | - | - | - | - | - | 10.1 |
| 9 | 25.07.2014 | <i>cis</i> -3-Hexen | 4.4 | 4.2 | - | - | - | 10.1 |
| 10 | 30.07.2014 | <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 4.4 | 4.5 | - | - | - | 10.9 |
| 11 | 31.07.2014 | <i>cis</i> -3-Hexenol | 3.8 | 3.7 | 3.6 | - | - | 10.1 |
| 12 | 01.08.2014 | <i>trans</i> -2- Hexenal | 4.3 | 4.1 | - | - | - | 10.4 |
| 13 | 05.08.2014 | <i>trans</i> -2- Hexenol | 4.2 | 3.8 | - | - | - | 10.6 |
| 14 | 06.08.2014 | <i>trans</i> -2- Hexenol | 4.0 | 3.6 | - | - | 8.6 | 10.3 |
| 15 | 07.08.2014 | <i>trans</i> -2- Hexenal | 4.3 | 4.0 | - | - | 8.8 | 10.7 |

2. Atmosphären-Simulationskammer Experimente

Experimentführung im Jahr 2014. Das Injizieren der VOC's in die dunkle Kammer und das Abwarten auf ein konstantes Signal gewährleistete eine exakte Bestimmung der Startkonzentration, da das VOC nicht direkt mit OH reagiert. Da keine Reaktion zwischen VOC und OH stattfindet, kann der Abbildung 2.1 entnommen werden, da kaum noch OH-Radikale vorliegen nachdem die Belichtung eingestellt wird. Durch das Einstellen der Belichtung sinken die NO- und HO₂-Konzentrationen und die NO₂-Konzentration steigt. Dieser Konzentrationsverlauf ist auf die Reaktion R1.5 zurückzuführen. Durch die veränderte Experimentführung im Jahr 2014 lag die maximale Abweichung der bestimmten Menge an VOC, verglichen mit der berechneten Injektionsmenge, bei max. 14 %. Diese Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen von 17 %.

3. Mess- und Auswertemethoden

3.1. Messungen von volatilen organischen Verbindungen mittels PTR-TOF-MS

Zur Messung der GLV's und deren flüchtigen Oxidationsprodukte findet ein hochauflösendes Protonen-Transfer-Reaktions-Time-of-Flight-Massenspektrometer (PTR-TOF-MS) der Firma *IONICON Analytik Ges.m.b.H.*, Innsbruck Anwendung. Die PTR-MS-Technik wurde in den neunziger Jahren von *Lindinger et al.* [1998] entwickelt und wird seitdem in den Atmosphärenwissenschaften genutzt. Die hohe zeitliche Auflösung von bis zu 100 ms und die sehr geringe Nachweisgrenze im Bereich von einigen Hundert ppqv (parts per quadrillion by volume) [*Jordan et al.*, 2009] machen es möglich, kurzzeitige Änderungen in der Konzentration von VOC's zu verfolgen. Eine Probenaufbereitung wird durch die Möglichkeit der Direktmessung aus der Probenmatrix Luft überflüssig. Die PTR-MS-Technik ist unter bestimmten Voraussetzungen eine Absolutmethode, da bei bekannter Geschwindigkeitskonstante für den Protonentransfer die Konzentration des Analyten rechnerisch ermittelt werden kann.

3.1.1. Aufbau

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten PTR-TOF-MS, handelt es sich um das in *Jordan et al.* [2009] beschriebene PTR-TOF-MS mit der Fähigkeit zwischen verschiedenen Ionisierungsmethoden zu wechseln (switchable reagent ion = SRI). Zur Verfügung stehen drei unterschiedliche chemische Ionisierungen: der H_3O^+ -Mode, der NO^+ -Mode und der O_2^+ -Mode. Die H_3O^+ -Ionisierung hat zum Vorteil, dass sie als „weiche“ Ionisierung dem Analyten nur eine geringe Energie zuführt und es dadurch zu geringer bis keiner Fragmentierung kommt. Der NO^+ -Mode hat seinen Vorteil darin, dass Isomere wie Aldehyde und Ketone bzw. organische Säuren und Ester unterschiedlich mit dem NO^+ -Ion reagieren und somit die Isomere identifiziert werden können. Die Ionisierungsmethode führt jedoch zu einer Bildung von NO^+ -Analyt-Clustern, was die Interpretation der Daten erschwert. Mittels O_2^+ -Ionisierung können Analyten ionisiert werden, die durch die H_3O^+ - bzw. NO^+ -Ionisierung nicht zugänglich sind. Der Nachteil der O_2^+ -Ionisierung liegt in der

3. Mess- und Auswertemethoden

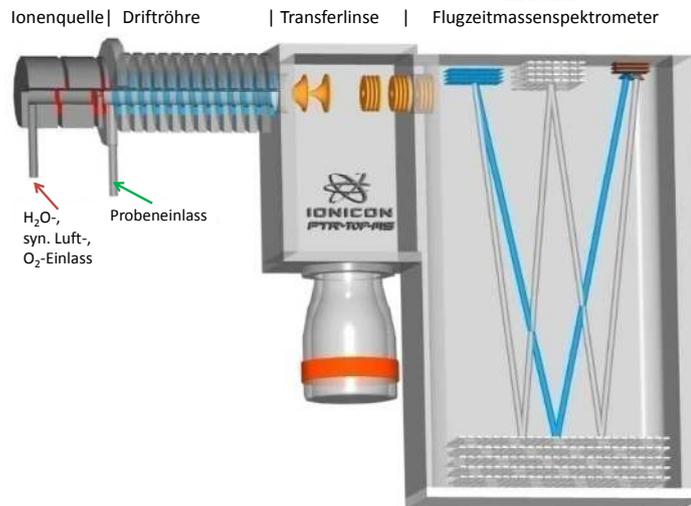


Abbildung 3.1.: Aufbau des PTR-TOF-MS mit den Untereinheiten: Ionenquelle, Driftröhre, Transferlinse und Flugzeitmassenspektrometer (Quelle: IONICON)

hohen Ionisierungsenergie, was eine starke Fragmentierung der Analyten mit sich bringt. Während der Messkampagnen wurde der H_3O^+ - und NO^+ -Mode genutzt, wobei in dieser Arbeit nicht auf die im NO^+ -Mode gemessene Massenspektren eingegangen wird aus zeitlichen Gründen. Die hauptsächlich genutzte Funktionsweise des PTR-TOF-MS, der H_3O^+ -Mode, wird im Folgenden beschrieben.

Funktionsweise im H_3O^+ -Mode

Abbildung 3.1 verdeutlicht, dass das PTR-TOF-MS aus vier Untereinheiten aufgebaut ist: die Ionenquelle, die Driftröhre, die Transferlinse und die Detektionseinheit (das TOF-MS). Die Ionenquelle besteht aus einer Hohlkathode, die aus Wasserdampf die sogenannten Primärionen mit einer Reinheit von $\geq 99,5\%$ bildet [Hansel *et al.*, 1995]. Die maßgeblichen Unreinheiten sind O_2^+ und NO^+ . Diese Ionen können mit den Analyten in einer Konkurrenzreaktion zum Protonentransfer reagieren und im Massenspektrum unterschiedliche Signale für denselben Analyten hervorrufen.

Die Extraktion der Primärionen führt über einen Venturi-Einlass in die Driftröhre, in der die chemische Ionisierung der Analyten durch die Primärionen stattfindet. Es reagieren die H_3O^+ -Ionen mit den Analyten in der Probe über eine Protonentransferreaktion nach Gleichung R3.25.

3. Mess- und Auswertemethoden

Tabelle 3.1.: Protonenaffinitäten ausgewählter Luftbestandteile [*Hunter and Lias, 1998*]

| Substanz | Summenformel | Protonenaffinität [kJ/mol] |
|--------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| Sauerstoff | O_2 | 421.0 |
| Stickstoff | N_2 | 493.8 |
| Kohlenstoffdioxid | CO_2 | 540.5 |
| Kohlenstoffmonoxid | CO | 594.0 |
| Wasser | H_2O | 691.0 |
| Formaldehyd | HCHO | 712.9 |
| Benzol | C_6H_6 | 750.4 |
| Acetaldehyd | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ | 768.5 |
| Essigsäure | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 783.7 |
| Aceton | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | 812.0 |
| Isopren | C_5H_8 | 826.4 |

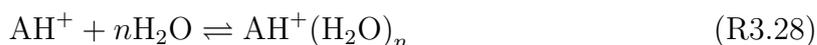
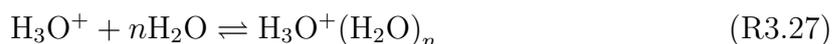


Diese Reaktion findet jedoch ausschließlich dann statt, wenn die Protonenaffinität (PA) der Analyten höher ist als die des Wassers ($\text{PA} = 691 \text{ kJ/mol}$ [*de Gouw and Warneke, 2007*]). Die Möglichkeit zur Direktmessung von Spurengasen in der Luft ist dadurch gegeben, dass die Hauptbestandteile der Luft niedrigere Protonenaffinitäten als Wasser aufweisen (Tab. 3.1). Definitionsgemäß ist die Protonenaffinität die Reaktionsenthalpie ($-\Delta H^0$) der folgenden Hinreaktion:



Für einige VOC's ist die PA nur geringfügig höher als die des Wassers, wie im Fall von Formaldehyd. Durch die geringe Exothermizität der Reaktion R3.26 ist die Rückreaktion nicht zu vernachlässigen und hängt von der Konzentration des Wasserdampfes bzw. der Probenfeuchte ab.

Bedingt durch die Feuchte der Probe, den Ionenquellen- und den Driftröhrenparametern, können sich sogenannte Wassercluster bilden (Gl. R3.27 und R3.28).



Bei der Interpretation der Massenspektren ist die Bildung von Wasserclustern somit zu beachten. Die Clusterbildung kann durch Variation der Spannung (400 – 800 V) des elek-

3. Mess- und Auswertemethoden

trischen Feldes (E) in der Driftröhre minimiert werden, da die Spannung die kinetische Energie der Primärionen und ihre Reaktionszeit (t_d) in der Driftröhre bestimmt. Bei genügender Protonenaffinität können die Wassercluster des Primärions zur Protonierung eines Analyten führen:



Die Reaktion nach Gl. R3.29 kann entweder direkt, durch Protonentransfer, oder auch indirekt, durch Ligandenaustausch und anschließender Umlagerung, auftreten. Für viele der VOC's ist die Reaktion R3.29 ebenso effizient wie die Reaktion R3.25. Ausnahmen sind Analyten mit einer geringen PA ($\text{PA}_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})}$ ist mit 808 kJ/mol höher als die des H_3O^+ -Ions) sowie Analyten mit einer geringen Polarität.

Die Clusterbildung ist eine Funktion der Parameter E/N mit N als Teilchenzahldichte. Diese Beziehung ermöglicht eine Variation des elektrischen Feldes bzw. des Druckes in der Driftröhre, um die Clusterbildung zu beeinflussen. Der durchschnittliche E/N -Wert bei den hier durchgeführten Experimenten lag bei 125 Td (1 Td (Twonsend) = $10^{-17} \text{ V}\cdot\text{cm}^2$), was einer durchschnittlichen Driftröhrenspannung von 600 V und einem Driftröhrendruck von 2.3 mbar entspricht. Die 125 Td sind ein Kompromiss aus akzeptabler Konzentration an Wasserclustern und akzeptabler Fragmentierung des Analyten. Mit hohen Spannungen treten zwar kaum bis keine Wassercluster auf, jedoch ist die kinetische Energie der Analyten so hoch, dass damit eine starke Fragmentierung einhergeht.

Die Konzentration der AH^+ -Ionen aus der Reaktion R3.25 ist durch folgende Gleichung [de Gouw and Warneke, 2007] gegeben:

$$[\text{AH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot (1 - \exp(-k \cdot [\text{A}] \cdot \Delta t)) \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k \cdot [\text{A}] \cdot \Delta t \quad (3.1)$$

$[\text{AH}^+]$ Analytkonzentration (protoniert) [cm^{-3}]

$[\text{A}]$ Analytkonzentration [cm^{-3}]

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ H_3O^+ -Ionenkonzentration [cm^{-3}]

k Geschwindigkeitskonstante der Protonentransferreaktion [cm^3/s]

Diese Näherungsgleichung 3.1 ist dann gültig, wenn nur ein geringer Anteil der H_3O^+ -Ionen reagiert. Im Massenspektrometer werden die Intensitäten der H_3O^+ -Ionen und die AH^+ -Ionen aufgezeichnet. Diese Intensitäten sind proportional zu den Ionenkonzentrationen von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{AH}^+]$. Aus Gl. 3.1 ist ersichtlich, dass mit Hilfe der gemessenen Ionenintensitäten, der Reaktionszeit und der Geschwindigkeitskonstante, die Konzentration des Analyten berechnet werden kann, jedoch nur solange der Analyt keiner oder einer

3. Mess- und Auswertemethoden

bekanntem Fragmentierung unterliegt.

Die Ionisierung durch Protonentransfer zählt zu den „weichen“ Ionisierungsmethoden. In anderen Worten, diese Art der Ionisierung führt zu einer geringeren Fragmentierung der Analyten, verglichen z. Bsp. mit der Elektronenstoßionisierung (EI). Allerdings ist die Fragmentierung nicht vollständig unterdrückt, sodass bei vielen Molekülen eine Fragmentierung zu beobachten ist. Um nun die Konzentration des Analyten nach Gl. 3.1 zu berechnen, müssen alle Fragmente des Analyten mit in die Rechnung einbezogen werden [Williams et al., 2001]. Da aber meist die Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS) ohne eine Separierung der Probe durchgeführt wird, und es so zu Überlagerung von Ionensignalen kommen kann, ist die Konzentrationsberechnung nach Gl. 3.1 nur bedingt anwendbar. Das Problem der Fragmentierung macht es notwendig, das PTR-TOF-MS mit Reinsubstanzen zu kalibrieren. Durch Kalibrierung des Systems wird nicht nur die Empfindlichkeit des PTR-TOF-MS bestimmt, sondern auch das Fragmentierungsmuster dieser Reinsubstanzen. Bei der Kalibrierung ist darauf zu achten, dass sich das Fragmentierungsmuster durch das elektrische Feld an der Driftröhre ändert, da eine erhöhte kinetische Energie durch ein erhöhtes elektrisches Feld die Fragmentierung begünstigt [Tani et al., 2003].

Die in der Driftröhre erzeugten Ionen werden durch die Transferlinse, die den Ionenstrahl fokussiert, zur Detektionseinheit, dem Flugzeitmassenspektrometer (*engl. time-of-flight* = TOF), geleitet. Die Detektion der Ionen findet anhand ihrer Flugzeit im Massenspektrometer statt. Es besteht folgende Beziehung zwischen Flugzeit (t) und dem Masse-Ladungsverhältnis (m/z):

$$m/z = \frac{2 \cdot U}{s^2} \cdot t^2 \quad (3.2)$$

mit U =Spannung des elektrischen Feldes und s =Flugstrecke in der Detektoreinheit. Aus dieser Beziehung ist zu erkennen, dass das Quadrat der Flugzeit bzw. die Zeit, die ein Ion benötigt, proportional der Ionenmasse ist. So kann die Detektion eines Ions in einem bestimmten Zeitintervall mit der exakten Masse eines Ions verlinkt werden. Die Herleitung der Beziehung 3.2 kann der einschlägigen Literatur entnommen werden.

Die Detektion der Ionen findet am Ende der Flugphase auf einer Multikanalplatte (*engl. multi channel plate* = MCP), eine spezielle Form des Sekundärelektronenvervielfachers mit sehr kleinen Durchtrittsröhren, statt. Aus der negativ geladenen MCP werden Elektronen durch das Auftreffen der Ionen auf diese herausgeschlagen, die in den Durchtrittsröhren anhand einer Kaskade vervielfacht und an einer Anode durch einen Spannungsabfall detektiert werden. So führt eine Veränderung der Ionenintensität zu einer Veränderung des gemessenen Signals. Ein Vorteil der Bestimmung der Ionenmassen über die Flugzeit ist, dass anhand eines Scanvorgangs ein komplettes Massenspektrum aufgenommen werden

3. Mess- und Auswertemethoden

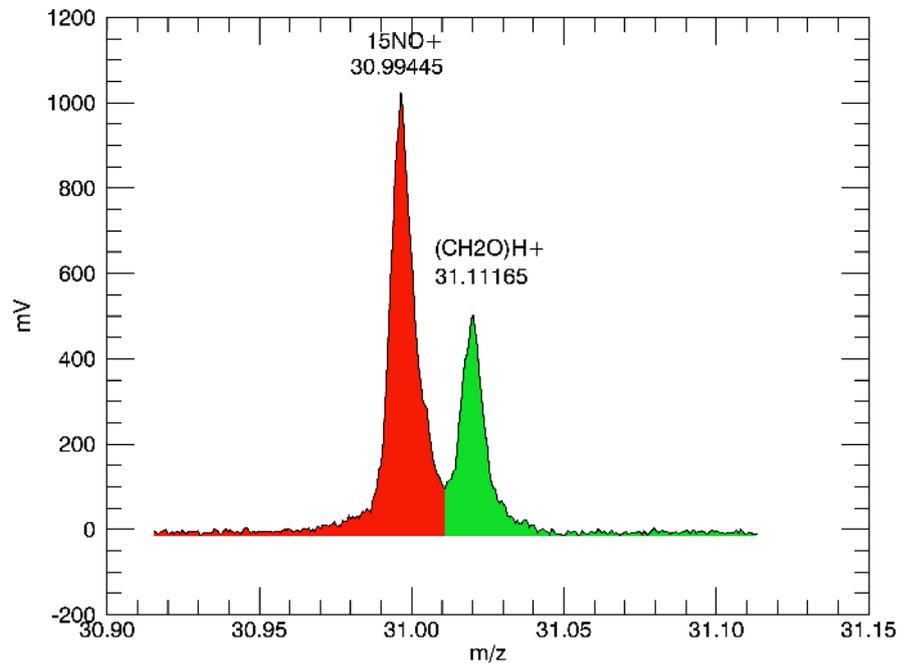


Abbildung 3.2.: Ausschnitt aus einem PTR-TOF-MS-Spektrum. Zu erkennen sind zwei Peaks auf der nominellen Masse 31. In rot ist der Peak für das Isotopensignal von $^{15}\text{NO}^+$ und in grün das Signal für Formaldehyd

kann. Ein weiterer Vorteil des TOF's ist die hohe Massenauflösung, die definiert ist über die Eigenschaft, isobare Moleküle, also Moleküle mit der gleichen nominellen Masse voneinander zu trennen. Der in Abbildung 3.2 gezeigte Ausschnitt eines Massenspektrums verdeutlicht die hohe Auflösung des PTR-TOF-MS, das im Bereich von $m/\Delta m \sim 5000$ (full width at half maximum = FWHM) liegt. Weiterhin ist als Vorteil zu verzeichnen, dass anhand der Verlinkung der Flugzeit zur exakten Masse, die Summenformeln bestimmt werden können.

Die Effizienz des Transfers, der in der Driftröhre generierten Ionen in die Detektionseinheit über die Flugzeit bis zum Detektor, wird über die Transmission bemessen und ist abhängig vom m/z . Die Transmissionskurve wurde für das vorliegende PTR-TOF-MS erneut bestimmt, da Unterschiede bis zu 25% zwischen der gemessenen und der vom Hersteller zur Verfügung gestellten Transmissionskurve beobachtet wurden [Steinbacher *et al.*, 2004].

3.1.2. Auswertung der Massenspektren

Die Aufzeichnung der Massenspektren mit einer Zeitauflösung von 30 s geschah mit dem Programm *TofDAQRec* der Firma *TOFWERK AG*. Diese Aufzeichnungen werden als

3. Mess- und Auswertemethoden

HDF5-Dateien (hierarchical data format) gespeichert und mit Hilfe eines, in der Programmiersprache *IDL* (*Interactive data language*) entwickelten Programms, eingelesen. Sie werden soweit verarbeitet, dass je nach Voreinstellung, Zeitreihen der gewünschten Massen in Zählraten ($cps = counts\ per\ second$), in normierten Zählraten ($ncps = normcounts\ per\ second$) oder in Mischungsverhältnissen ($ppbv = parts\ per\ billion\ by\ volume$) ausgegeben werden. Dem Programm wird ein Info-File übergeben, aus dem hervorgeht, welche Rohdatei bearbeitet und welche Massenliste zur Auswertung genutzt werden soll. Die eingelesenen Rohdaten werden zunächst anhand von Ionenmassen, die im Spektrum vorhanden sind, kalibriert, da sich die Massenachse durch Temperaturschwankungen, von Scan zu Scan verschieben kann. Würde die Massenachse nicht korrigiert, könnten die Peaks falsch identifiziert werden. Anschließend wird für jedes Spektrum, mit Hilfe eines linearen Fits durch die Punkte vor und hinter jeder nominellen Masse, der Hintergrund bestimmt und um diesen korrigiert. Diese Korrektur des Hintergrunds ist nötig, da die Fläche unter einem Peak proportional seiner Konzentration ist und es anderenfalls zu einer fehlerhaften Konzentrationsbestimmung kommt. Die so erhaltenen Massenspektren können mit den Informationen aus der Massenliste weiter verarbeitet werden. Die zur Auswertung benötigte Massenliste besitzt folgende Einträge: der auszuwertende Mode (Ionisierungsmethode: H_3O^+ oder NO^+ oder O_2^+), falls bekannt der Molekülname, die Summenformel, die exakte Masse, die Integrationsgrenzen, die Massen zur Primärionenbestimmung, die anzufittende Funktion an das Signal, den Auswertetyp (cps , $ncps$, $ppbv$) und eine Empfindlichkeit oder eine Reaktionsgeschwindigkeit für den Protonentransfer zur Berechnung eines Mischungsverhältnisses. Somit geht aus der Massenliste hervor, welche Massen ausgewertet und in welcher Form ihre Zeitreihen dargestellt werden sollen. Bei der Bestimmung der Fläche unter einem Massensignal (Peak), welche proportional zur Konzentration ist, besteht die Möglichkeit zwischen drei Varianten auszuwählen: dem Lorentz-Fit, dem Gauss-Fit oder den „withinlimits“ (Bestimmung der Peakfläche anhand von definierten Integrationsgrenzen). Die aufgezeichneten Peaks weisen kein ideales Verhalten auf, dass durch einen Lorentz-Fit bzw. Gauss-Fit beschrieben werden kann. Aus diesem Grund wurde die Auswertung der Peakflächen mit der dritten Variante „withinlimits“ durchgeführt. Diese Auswertung funktioniert sehr gut für einzelne nicht-überlappende Peaks. Sobald Peaks überlappen, wird ein Teil des Peaks durch das Setzen einer vordefinierten Integrationsgrenze abgeschnitten. Dies führt zu einer Unterbestimmung der Peakfläche und somit zur Unterbestimmung der Mischungsverhältnisse. Weisen Peaks eine „Schulter“ auf, deutet dies auf einen Peak hin, der durch einen darüber liegenden überdeckt wird und somit nicht mit dieser Auswertung korrekt erfasst werden kann. Als Beispiel soll hier das Schultern des Peaks für die nominelle Masse 57 erklärt werden. Auf diesem Massensignal überlappen sich die Ionensignale des Isotopenpeaks des

3. Mess- und Auswertemethoden

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ -Peaks und des Acroleins $[(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})\text{H}^+]$. Durch die hohe Signalintensität des Isotopenpeaks wird das Signal des Acroleins nahezu komplett überlagert und die Integrationsgrenzen können nicht exakt genug gesetzt werden. Diese Problematik ist schematisch in der Abbildung 3.3 dargestellt. Die grüne gestrichelte Linie stellt den Acrolein-Peak und die rote gestrichelte Linie den Isotopenpeak $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ dar. Die Summe dieser beiden Peaks liefert den blauen Peak, aus dem das Schulter des Peaks sehr gut zu erkennen ist.

Aus den einzelnen Massenspektren lässt sich mit dem oben beschriebenen Auswerteprozedere zu jedem gemessenen Zeitpunkt die gemessene Signalintensität, und damit die Zählraten bzw. die Mischungsverhältnisse bestimmen und als Zeitreihe darstellen. Die Zeitreihen in *cps* sind die Signalintensitäten pro Sekunde, wohingegen die Zeitreihen in *ncps* transmissionskorrigiert und anschließend auf einen Driftröhrendruck von 2.3 mbar und einem Primärionensignal von 10^6 counts/s normiert werden, da diese Parameter aufgrund von Temperatur-, Druck- und Spannungsunterschieden einer Schwankung unterliegen können. Zur Umrechnung der Zeitreihen in Mischungsverhältnisse kann sowohl eine Empfindlichkeit übergeben werden als auch die Geschwindigkeitskonstante für den Protonentransfer. Die Umrechnung mittels Geschwindigkeitskonstanten wurde in dieser Arbeit auf Grund der möglichen unbekannt Fragmentierung nicht genutzt, und es wird hier nicht näher darauf eingegangen. Abschließend werden die Zeitreihen im *Network Common Data Format* (NetCDF) gespeichert und zur Weiterverarbeitung zur Verfügung gestellt. Die Bestimmung von Empfindlichkeiten wird im nächsten Abschnitt behandelt.

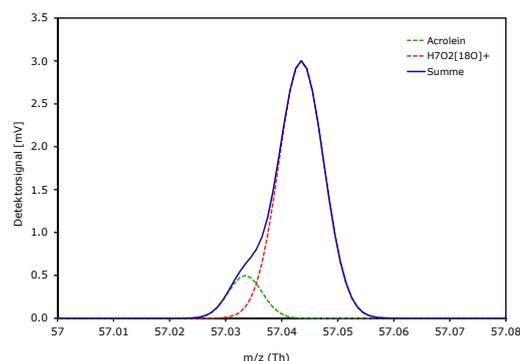


Abbildung 3.3.: Schematische Veranschaulichung der Überlappung von Acrolein und des Isotopenpeaks des $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ -Peaks. Die grüne gestrichelte Linie stellt Acrolein und die rote gestrichelte Linie stellt den Isotopenpeak $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ dar. Die Summe dieser beiden Peaks ist mit der blauen Linie dargestellt.

3.1.3. Kalibrierung

Atmosphärenchemische Prozesse können zeitlich gesehen einer starken Schwankung unterliegen, was zur Bevorzugung von Instrumenten mit hoher zeitlicher Auflösung wie das PTR-TOF-MS führt. Die Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses (VMR) basiert

3. Mess- und Auswertemethoden

auf der Empfindlichkeit einer bestimmten Substanz im PTR-TOF-MS. Die Bestimmung der Empfindlichkeit des Instruments gegenüber einer Substanz kann sowohl rechnerisch (Gl. 2.15 aus *de Gouw and Warneke* [2007]) als auch durch Kalibrierung ermittelt werden. Die Bestimmung der theoretischen Empfindlichkeit mit der Gleichung 2.15 aus *de Gouw and Warneke* [2007] kann aufgrund von ungenauen Geschwindigkeitskonstanten des Protonentransfers, erheblich von den gemessenen Werten abweichen. Diese ungenauen Ergebnisse machen eine Kalibrierung mittels Standardsubstanzen zur bevorzugten Arbeitsmethode, da bei der Messung von atmosphärenchemischen Prozessen eine weitaus höhere Richtigkeit benötigt wird. Zur Kalibrierung des PTR-TOF-MS standen im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Methoden zur Verfügung: Kalibrierung mittels Diffusionsquellen, Gasstandard und Flüssigkalibriereinheit (LCU).

3.1.3.1. Diffusionsquellen

Die verwendete Diffusionsquelle basiert auf dem Prinzip von *Gautrois and Koppmann* [1999], jedoch werden statt einem thermostatisiertem Diffusionsraum der mehrere Diffusionsquellen enthält, vier thermostatisierte Diffusionsräume verwendet, die jeweils mit einem Diffusionsgefäß bestückt werden und einzeln oder gleichzeitig in die Mischkammer zugeschaltet werden können (Abb. 3.4). Dieser Aufbau ermöglicht eine flexiblere Zusammensetzung des zur Kalibrierung notwendigen Gasgemisches und vermeidet, dass sich Substanzen aus der Gasphase in der flüssigen Phase der Diffusionsquellen lösen können. In das Diffusionsgefäß, bestehend aus einem Glasvial und einem aufgesetzten Diffusionswiderstand (Edelstahlkapillare + Verschraubung), wird die Reinsubstanz bis kurz vor die Verjüngung des Glasvials ($\sim 3\text{ ml}$) gefüllt. Durch die Länge der Edelstahlkapillare und die Thermostatisierung des Diffusionsraumes kann die Diffusionsrate der Standardsubstanz beeinflusst werden. Die Einstellung der Diffusionsrate hängt von der Flüchtigkeit, und somit vom Dampfdruck der Substanz ab. Bei der Kalibrierung von Substanzen waren die Diffusionsräume auf $20 - 30^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Zur Anwendung kamen Edelstahlkapillaren von $\sim 2 - 4\text{ cm}$ Länge. Die Diffusionsrate r_{diff} ist ein Verhältnis von Massenverlust Δm zur verstrichenen Zeit Δt und kann somit aus der gravimetrischen Differenzwägung der Reinsubstanz in einem definierten Zeitintervall bestimmt werden ($r_{\text{diff}} = \Delta m / \Delta t$). Zur Gewährleistung einer konstanten Diffusionsrate werden die Diffusionsräume mit jeweils einem Spülstrom von $\dot{V} = 500\text{ sccm N}_2$ anhand eines Massenflussreglers durchströmt. Die Konzentration c im Spülstrom lässt sich aus dem Verhältnis der Diffusionsrate und des Volumenstroms berechnen ($c = r_{\text{diff}} / \dot{V}$). Der Gasgemischfluss aus den Diffusionsräumen wird an einem T-Stück auf jeweils ein Rotameter und ein Nadelventil aufgeteilt. Die Rotameter dienen der Überwachung der Spülströme durch die Diffusionsräume, wohingegen das Nadelventil zur Einstellung der Menge des Gasgemischflusses in die Mischkammer

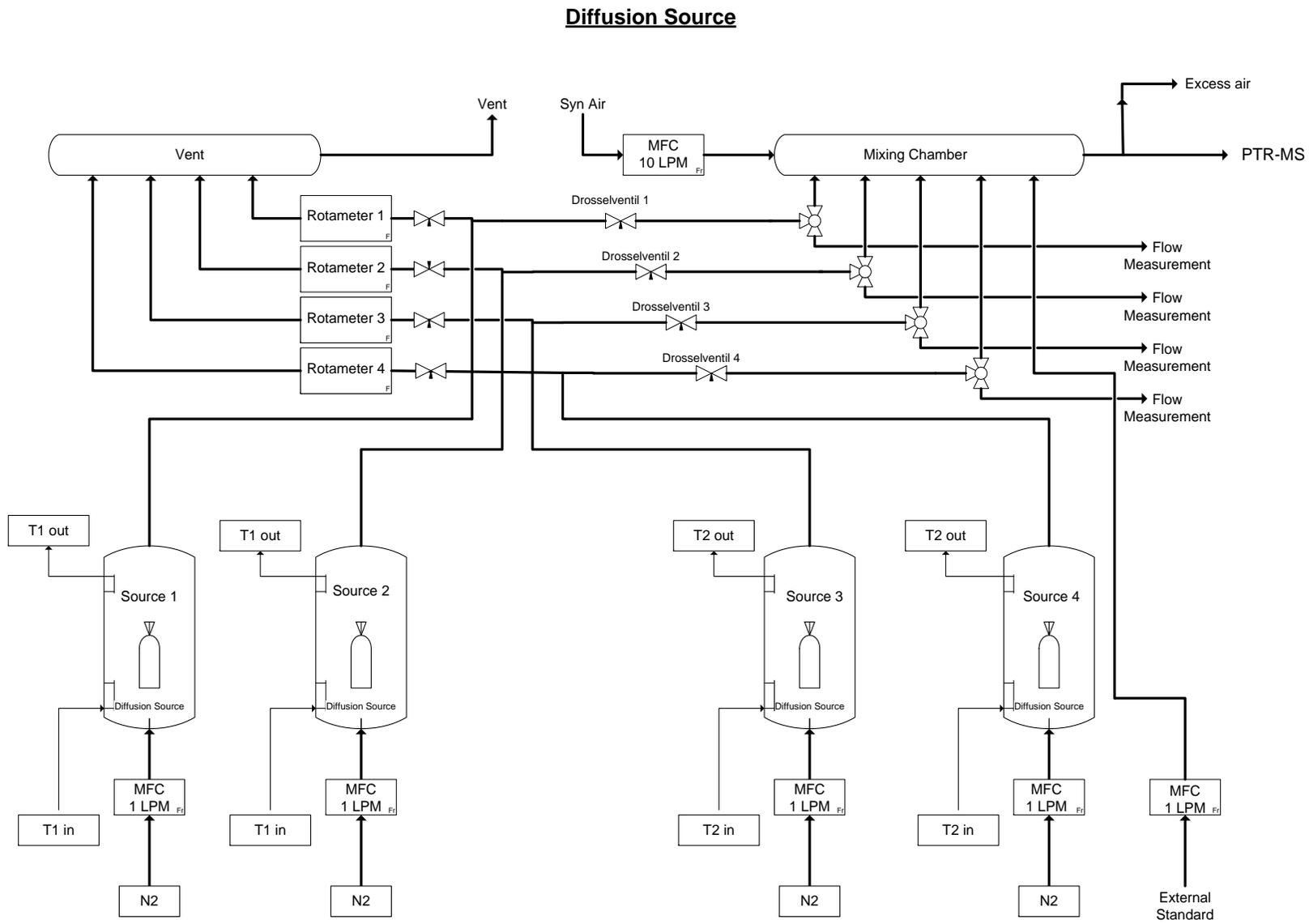


Abbildung 3.4.: Skizze der Diffusionsquelle

3. Mess- und Auswertemethoden

dient. Zur Kontrolle des eingestellten Flusses über das Nadelventil ist ein 3-Wege-Hahn zwischen Nadelventil und Mischkammer eingebaut. So kann der Hahn in die Stellung gesetzt werden, an der eine Verbindung zu einem Durchflussmesser besteht. Zur Durchflussmessung wurde ein *Gilian Gilibrator 2* der Firma *SENSIDYNE* mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ des Messwertes genutzt. Anhand der Messung des Flusses über das Nadelventil kann die Konzentration möglichst exakt eingestellt und durch Aufnahme von Druck und Temperatur in Standardbedingungen ($T = 0^\circ\text{C}$ & $p = 1013\text{ hPa}$) umgerechnet werden. In der Mischkammer wird das Gasgemisch mit einem variablen Volumenstrom von $1 - 10\text{ L}$ aus synthetischer Luft (syn. Luft) verdünnt, um so das gewünschte Mischungsverhältnis einstellen zu können. An dieser Stelle wird syn. Luft genutzt, um das gleiche N_2/O_2 -Verhältnis zu haben, das in atmosphärischen Proben vorherrscht. Durch die Einstellmöglichkeiten am Nadelventil und dem variablen Volumenstrom in der Mischkammer können Mischungsverhältnisse eingestellt werden, die atmosphärisch relevant sind (wenige pptv - mehrere ppbv). Die Konzentration des Gasgemisches kann mit folgender Gleichung berechnet werden [*Gautrois and Koppmann, 1999*]:

$$c = 10^6 \cdot \frac{r_{\text{Diff}} \cdot \lambda \cdot N_A}{M \cdot N} \quad (3.3)$$

mit c = Konzentration im Gasgemisch in [ppbv], r_{Diff} = Diffusionsrate in [$\mu\text{g}/\text{min}$], λ = Verdünnungsfaktor in [min/mL], N_A = Avogadrozahl mit 6.02214 mol^{-1} , M = molare Masse der Reinsubstanz in [g/mol] und N = Teilchenzahldichte in [mL^{-1}]. Der Verdünnungsfaktor λ ist kein konstanter Faktor, sondern wird durch den eingestellten Fluss am Nadelventil definiert. Die zur Messung mit dem PTR-TOF-MS benötigte Gasmenge wird aus dem Mischkammerfluss entnommen, wobei der Rest des Gasflusses verworfen wird. Die gemessenen Zählraten der Verdünnungsreihe in ncps werden gegen die eingestellten Konzentrationen der Reinsubstanz aufgetragen. Die Steigung der erhaltenen Kalibriergeraden ergibt die Empfindlichkeit in ncps/ppbv . Diese Analyse wird für das Quasimolekülion und jedes identifizierte Fragment durchgeführt, um ein möglichst detailliertes Bild der Fragmentierung und der Empfindlichkeiten zu erhalten. Eine komplette Kalibrierung mittels Diffusionsquellen ist stark vom Dampfdruck der jeweiligen Reinsubstanz abhängig und kann von zwei Tagen bis hin zu vier Wochen dauern, da möglichst ein signifikanter Massenverlust an Kalibriersubstanz zur Bestimmung der Diffusionsrate benötigt wird. Der Fehler dieser Methode wird anhand einer Fehlerfortpflanzung der fehlerbehafteten Werte (r_{Diff} , λ und die Fehler der Flussmessungen in den Diffusionsräumen und der Mischkammer) berechnet und geht in die Regressionsanalyse ein. Aus der Regressionsanalyse wird der $1\text{-}\sigma$ -Fehler der Steigung als Genauigkeit des PTR's für eine spezifische Substanz ausgegeben und liegt je nach Substanz bei $\sim 6 - 11\%$.

3. Mess- und Auswertemethoden

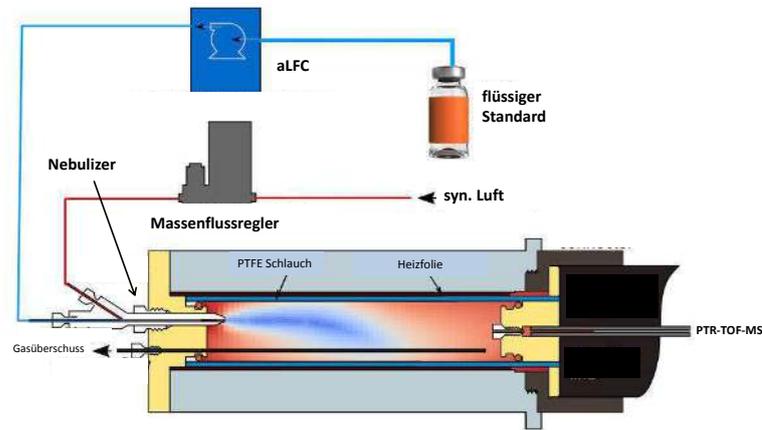


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau der LCU (adaptiert von der *IONICON* Webseite)

3.1.3.2. Flüssigkalibriereinheit (LCU)

Die LCU ist ein kommerziell erhältliches Gerät der Firma *IONICON Analytik Ges.m.b.H.*, Innsbruck. Es dient der Kalibrierung von VOC-Messinstrumenten, im Besonderen für das PTR-TOF-MS. Die hier verwendete LCU besitzt zwei aktive Flüssigkeitsflussregler (aLFC), an denen ein Fluss von $0 - 50 \mu\text{L}/\text{min}$ eingestellt werden kann. Diese aLFC's können aus einem zuvor vorbereiteten flüssigen Standard konstant Flüssigkeit entnehmen und in die Vernebelungseinheit (Nebulizer) überführen. Der flüssige Standard wird im Nebulizer mit einem Trägergasfluss (syn. Luft $1000 \text{ sccm}/\text{min}$) versprüht und anschließend in einer Heizkammer vaporisiert. Um eine möglichst effiziente Überführung des Standards in die Gasphase zu erreichen, wird die Heizkammer, in die der Nebulizer hineinragt, auf 100°C aufgeheizt. Der Fluss des Trägergases wird durch einen Massenflussregler eingestellt (Abb. 3.5). Durch die Nutzung von beiden aLFC's während einer Kalibrierung, kann entweder die absolute Feuchte der Probe verändert werden, während die Konzentration des Standards konstant gehalten wird oder die Konzentration wird variiert, während die Feuchte konstant gehalten wird. So können feuchteabhängige Kalibrierungen mit der LCU zügig durchgeführt werden. Die Konzentration des Analyten im Gasgemisch kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$[A] = [A_L] \cdot \frac{F_L}{F_G + F_L} \quad (3.4)$$

3. Mess- und Auswertemethoden

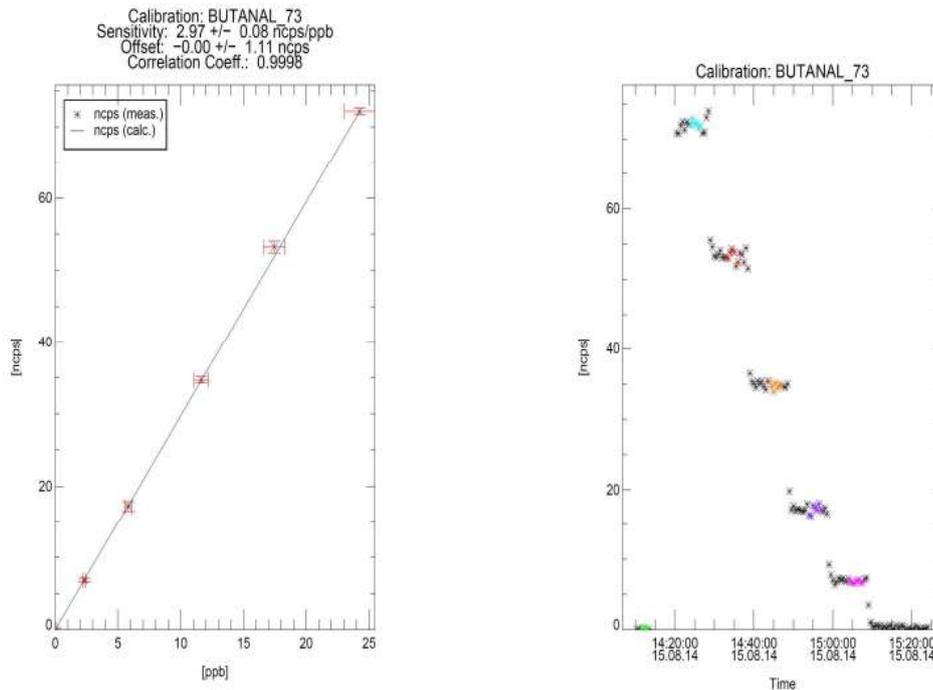


Abbildung 3.6.: Kalibrierung von Butyraldehyd mittels LCU bei einer relativen Feuchte von 85 % bezogen auf 25 °C . Rechts ist der zeitliche Verlauf des Butyraldehydsignals auf der m/z 73 in $ncps$ aufgezeigt, die farblich markierten Bereiche sind die zur Bestimmung der Empfindlichkeit genutzten Daten; links ist die Ausgleichsgerade gezeigt, aus der sich die Empfindlichkeit aus der Steigung bestimmen lässt. Die Fehler der x-Achse sind durch die Genauigkeit der Standardlösung gegeben. Die Fehler der y-Achse geben die Standardabweichung, der zur Berechnung hinzugezogenen Signalintensitäten in $ncps$ wieder.

- [A] Konzentration des Analyten im Gasmisch [ppbv]
- [A_L] Konzentration des Analyten in der Standardlösung [ppbv]
- F_L Fluss des Analyten durch den aLFC [$sccm/min$]
- F_G Fluss des Trägergases [$sccm/min$]

Besitzt die Standardlösung eine Konzentration von 1000 ppbv, so können Mischungsverhältnisse von ~ 1 ppbv – ~ 60 ppbv eingestellt werden, um den atmosphärisch relevanten Konzentrationsbereich abzudecken. Es ist jedoch mit der LCU möglich, Konzentrationsbereiche vom pptv- bis hin zum Promill-Bereich abzudecken, abhängig von der Konzentration des Analyten in der Standardlösung. Ein typischer Verlauf einer Kalibrierung ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

3. Mess- und Auswertemethoden

Die LCU besitzt darüberhinaus einen weiteren Einlass für Gase, um (zertifizierte) Gasstandards feuchteabhängig kalibrieren zu können. Die Präzision und Genauigkeit der LCU ist mit $< 5\%$ angegeben, wobei die Genauigkeit der LCU auf der Genauigkeit der Standardlösung basiert. Eine Reproduzierbarkeitsmessung wurde mit Propionaldehyd in zwei unterschiedlichen Arbeitsweisen durchgeführt. Die erste Variante sah vor, dass der Standard in den Messkolben mit vorgelegtem Wasser möglichst schnell injiziert wird, wohingegen die zweite Variante es vorsah, dass der Standard langsam injiziert und die Spritzenspitze am Gefäßrand abgestreift wird. Nach diesen Arbeitsweisen wurden jeweils sechs Standardlösungen mit einem VMR von ~ 1000 ppbv hergestellt und nacheinander gemessen. Unter Variante 1 wurde ein relativer Fehler von 3.3% und unter Variante 2 ein Fehler von 4.9% ermittelt. Somit ist die erste Arbeitsweise mit einem geringeren Fehler behaftet und sollte hiernach durchgeführt werden.

Die LCU ermöglicht eine Kalibrierung von Substanzen, die wasserlöslich sind und einen sehr geringen Dampfdruck besitzen, für die mit der Diffusionsquelle ein erheblicher Zeitaufwand verbunden wäre. Es ist hierbei ausreichend, dass die Substanzen eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen, um die Standardlösung herzustellen.

Die Auswertung der aufgezeichneten Verdünnungsreihe geschieht analog dem Verfahren, das in Kapitel 3.1.3.1 aufgeführt wurde. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.6 die aufgezeichnete Verdünnungsreihe auf der rechten Seite, zusammen mit der Regressionsanalyse auf der linken Seite, zu sehen. Aus der Regressionsanalyse für das Quasimolekülion von Butyraldehyd wurde nach diesem Verfahren eine Empfindlichkeit von 2.97 ± 0.08 ncps/ppbv bei $\sim 85\%$ relativer Feuchte bestimmt.

Kalibrierte Substanzen und bestimmte Empfindlichkeiten

Mit der Diffusionsquelle und auch mit der LCU wurden verschiedene Substanzen kalibriert, wie zum Beispiel die GLV's und die erwarteten und verfügbaren Produkte. Einige der erwarteten Abbauprodukte der GLV's sind kommerziell nicht erhältlich, weswegen darauf zurückgegriffen wurde, chemisch ähnliche Substanzen zu kalibrieren und eine eventuelle Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der chemischen Struktur abzuleiten. Die kalibrierten Substanzen sind in der Tabelle 3.2 und 3.3 aufgelistet. Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, dass sich für einige Verbindungsgruppen (Aldehyde, Ketone, Säuren usw...) eine Empfindlichkeit abschätzen lässt. So zeigt sich, dass für Verbindungen mit einer COOH-Gruppe Empfindlichkeiten auf den Quasimolekülionsignalen von 8.0 ncps/ppbv eine ausreichende Abschätzung liefern, wohingegen Aldehyde und Ketone eine Empfindlichkeit von ca. 15 ncps/ppbv aufweisen. Werden Verbindungen mit ihren ungesättigten Äquivalenten verglichen, weisen die ungesättigten Verbindungen eine um ~ 2 ncps/ppbv höhere Empfindlichkeit auf. Eine etwas anschaulichere Darstellung der Zusammenhänge

Tabelle 3.2.: Kalibrierte Substanzen mittels Diffusionsquellen bzw. LCU (Teil 1)

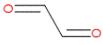
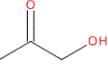
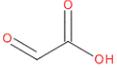
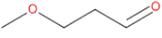
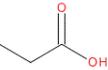
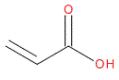
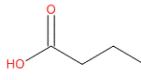
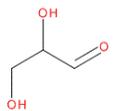
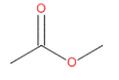
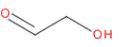
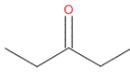
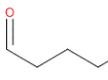
| Substanz | Strukturformel | Empfindlichkeit [ncps/ppbv] | Substanz | Strukturformel | Empfindlichkeit [ncps/ppbv] |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Propionaldehyd |  | 12.3 ± 1.0 | Glyoxal |  | 1.1 ± 0.01 |
| Aceton |  | 18.0 ± 2.1 | Essigsäure |  | 7.7 ± 0.7 |
| Hydroxyaceton |  | 14.4 ± 1.2 | Glyoxalsäure |  | 1.1 ± 0.04 |
| Acrolein |  | 13.7 ± 1.1 | Ameisensäure |  | 4.3 ± 0.3 |
| Methoxypropionaldehyd |  | 7.7 ± 0.02 | Butyraldehyd |  | 3.9 ± 0.3 |
| Propionsäure |  | 11.1 ± 0.2 | Crotonaldehyde |  | 17.8 ± 1.5 |

Tabelle 3.3.: Kalibrierte Substanzen mittels Diffusionsquellen bzw. LCU (Teil 2)

| Substanz | Strukturformel | Empfindlichkeit [ncps/ppbv] | Substanz | Strukturformel | Empfindlichkeit [ncps/ppbv] |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Acrylsäure |  | 10.8 ± 0.9 | Buttersäure |  | 13.5 ± 0.7 |
| Glyceraldehyd |  | 10.8 ± 0.5 | Methacrolein |  | 9.9 ± 1.5 |
| Methylacetat |  | 12.0 ± 1.0 | Methylvinylketon |  | 12.1 ± 1.4 |
| Acetaldehyd |  | 16.2 ± 2.2 | 1-Butanol |  | 11.0 ± 1.3 |
| Glycolaldehyd |  | 13.7 ± 1.0 | 2-Butanon |  | 11.5 ± 1.4 |
| 3-Pentanon |  | 14.5 ± 1.6 | Valeraldehyd |  | 16.5 ± 0.3 |

3. Mess- und Auswertemethoden

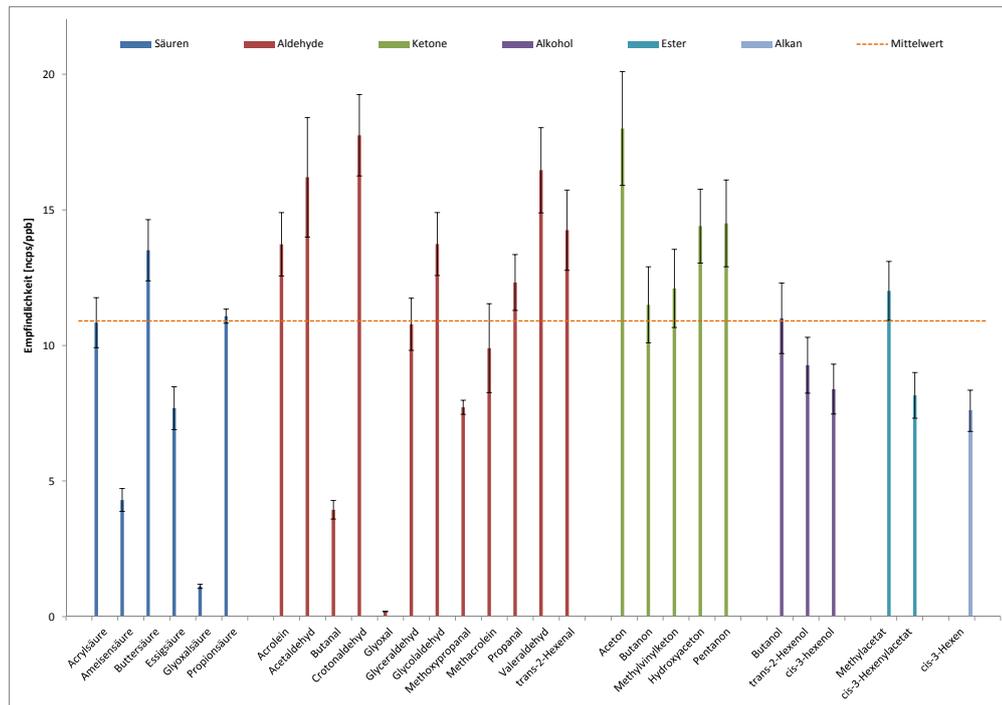


Abbildung 3.7.: Empfindlichkeiten der kalibrierten Substanzen, unterteilt in jeweilige Stoffgruppen; Die Gerade gibt den Mittelwert aller Empfindlichkeiten wieder

der Substanzen mit ihren jeweiligen chemischen Strukturen ist in Abbildung 3.7 gegeben. Viele der kalibrierten Verbindungen weisen eine Empfindlichkeit zwischen 8–15 ncps/ppbv auf. Dies macht es möglich, Mischungsverhältnisse zu berechnen, auch wenn die Substanzen nicht kalibriert bzw. identifiziert werden können. Für diese Substanzen wurde eine mittlere Empfindlichkeit von 10 ncps/ppbv angenommen. Weitere Informationen zu den bestimmten Empfindlichkeiten können dem Anhang entnommen werden.

3.1.3.3. Gasstandard

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Gasstandard selbst hergestellt werden, der sowohl zur Kalibrierung des PTR-TOF-MS als auch zur Überprüfung der Langzeitstabilität der Empfindlichkeiten dienen sollte. Zunächst wurden Substanzen ausgewählt, die eine atmosphärenchemische Bedeutung bzw. Häufigkeit in der Atmosphäre aufweisen und deren Ionensignal im PTR-TOF-MS interferenzfrei ist (siehe Tabelle 3.4). Die ausgewählten Substanzen lassen sich in fünf Kategorien einteilen: Alkohole, Aldehyde, Ketone, Aromaten und ungesättigte BVOC's. Eine zuvor evakuierte herkömmliche 10 L Gasflasche wurde als Gasstandardflasche genutzt. Zur vollständigen Entfernung von eventuellen Kontaminaten innerhalb der Gasflasche, wurde diese dreimal mit einer Scrollpumpe der Firma *LEYBOLD Vakuum GmbH* evakuiert und anschließend bis auf ~ 50 bar erneut mit syn. Luft

3. Mess- und Auswertemethoden

Tabelle 3.4.: Ausgewählte Substanzen für den Gasstandard

| Substanz | exakte Masse [g/mol] | Konzentration [ppbv] | Δ Konzentration [%] |
|------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|
| Isopren | 68.0632 | 677.6 | 6.5 |
| α -Pinen | 136.1264 | 673.3 | 6.3 |
| Methanol | 32.0310 | 677.2 | 8.5 |
| Butanol | 74.0784 | 671.0 | 6.6 |
| Acetaldehyd | 44.0310 | 632.6 | 7.6 |
| Acetonitril | 41.0304 | 675.4 | 7.6 |
| Aceton | 58.0468 | 769.3 | 6.7 |
| Methylvinylketon | 70.0468 | 669.8 | 6.7 |
| 2-Butanon | 72.0626 | 671.6 | 6.6 |
| 3-Pentanon | 86.0784 | 683.9 | 6.5 |
| Nopinon | 138.1100 | 668.2 | 6.3 |
| Benzol | 78.0474 | 673.7 | 6.6 |
| Toluol | 92.0632 | 671.5 | 6.5 |
| o-Xylol | 106.0790 | 675.5 | 6.4 |
| Chlorbenzol | 112.4925 | 685.2 | 6.5 |

befüllt. Abschließend wurde die Gasflasche auf einen Enddruck von ~ 30 mbar evakuiert. Vor der Injektion der Standardsubstanzen aus Tab. 3.4 wurde die evakuierte Gasflasche mit einer Gasflasche an syn. Luft über eine $1/4''$ -Edelstahlleitung verbunden. An die Verbindung der Gasflaschen wurden ein Massenflussregler zur Überwachung des Flusses in die evakuierte Gasflasche sowie das Septum zur Injektion der Standardsubstanzen eingebaut. Der Fluss aus der Gasflasche mit syn. Luft betrug ca. $250 \text{ mL}/\text{min}$ während des Injektionsvorgangs. Die Leitung zwischen dem Injektionspunkt und der evakuierten Gasflasche wurde mit einem Heizband auf $\sim 60^\circ\text{C}$ geheizt, um Kondensationen der Substanzen an kühlen Stellen zu vermeiden.

Anschließend wurde jeweils $1,7 - 6,6 \mu\text{L}$ der Substanzen in die Gasflasche nacheinander injiziert. Es wurde sichergestellt, dass die Standardsubstanzen mittels Eis gekühlt waren. Für sehr flüchtige Verbindungen wurden die $5 - 10 \mu\text{L}$ Spritzen der Firma *Hamilton* vor der Injektion in einem Gefrierbeutel im Tiefkühlfach gekühlt, um Verluste durch Verdampfung der Substanzen zu minimieren. Nach Beendigung des Injektionsvorgangs ist die Edelstahlleitung für ca. 30 min weiterhin mit syn. Luft gespült worden, um alle Substanzen quantitativ in die Gasflasche zu überführen. Abschließend wurde die Gasflasche mit syn. Luft auf einen Enddruck von 149 bar eingestellt.

Ein Beispiel der Langzeitstabilitätskontrolle ist in der Grafik 3.8 aufgeführt. Die Grafik zeigt die berechneten Empfindlichkeiten in einem Zeitraum von acht Monaten für die Quasimolekülonen der Substanzen im Gasstandard. Die erste Reihe der jeweiligen Substanz

3. Mess- und Auswertemethoden

in der Grafik fasst den Mittelwert der Empfindlichkeit über die acht Monate zusammen. Innerhalb der Genauigkeit des Gasstandards zeigt das PTR-TOF-MS keine signifikante Änderung der Empfindlichkeiten gegenüber einer der Substanzen auf. Für Chlorbenzol weicht die berechnete Empfindlichkeit am 04.11.2014 erheblich von den Vormonaten ab, wofür bisher keine Erklärung verfügbar ist. Die Genauigkeiten der Konzentrationen berücksichtigen den Fehler des Spritzenvolumens, des Gasflaschenvolumens, der Temperaturmessung und der Druckmessung in der Gasflasche.

3.1.4. Generierung von Nullluft

Ein wichtiges Kriterium für PTR-TOF-MS Messungen ist die exakte Bestimmung des Hintergrundsignals. Diese Hintergrundsignale werden durch unbekannte Faktoren ausgelöst und bewirken erhöhte Zählraten für bestimmte m/z , die jedoch nicht von der untersuchten m/z hervorgerufen werden müssen.

VOC-freie Luft für die Bestimmung des Hintergrunds kann (i) durch die Verwendung von synthetischer Luft zur Verfügung gestellt werden oder durch Reinigung der Probenluft mittels (ii) Aktivkohlefilter bei Raumtemperatur bzw. (iii) durch einen Katalysator bei erhöhter Temperatur erzeugt werden. Die Methoden (i) und (ii) verändern jedoch die Probenmatrix, im Wesentlichen die absolute Feuchte der Probe. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 diskutiert, ist die Feuchte der Probe ein wichtiger Faktor bei der Protonierung der Analyten. Daher wurde für die Generierung von VOC-freier Luft im Rahmen dieser Arbeit ein Katalysator gebaut und charakterisiert, der im Idealfall alle VOC's zu CO_2 oxidieren soll, wohingegen die Probenfeuchte unverändert bleibt. Die auf diese Weise generierte Luft ist VOC-frei bzw. ist die Nullluft, da der VOC-Anteil in der Probenluft bei Null liegt.

Die Hintergrundintensitäten, bezogen auf die jeweilige Masse, können erheblichen Schwankungen unterliegen, was Einfluss auf die Bestimmung der VMR hat. In diesen Spektren können Signale auf der zu untersuchenden Masse auftreten, die jedoch nicht von dem untersuchten Analyten herrühren muss. Um korrekte Mischungsverhältnisse in den Proben bestimmen zu können, muss das gemittelte Hintergrundsignal von den Signalen der Probe subtrahiert werden.

3.1.4.1. Funktionsweise des Nullluftgenerators

Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Nullluftgenerator (NLG) dient der Erzeugung von Luft, die frei von organischen Verbindungen ist. Hierzu wird eine Luftprobe bei 350°C über Platinwolle geleitet, um alle VOC's in der Probe im Idealfall zu CO_2 zu oxidieren. Die PA von CO_2 ist mit $540,5 \text{ kJ/mol}$ deutlich geringer als die des Wassers und somit

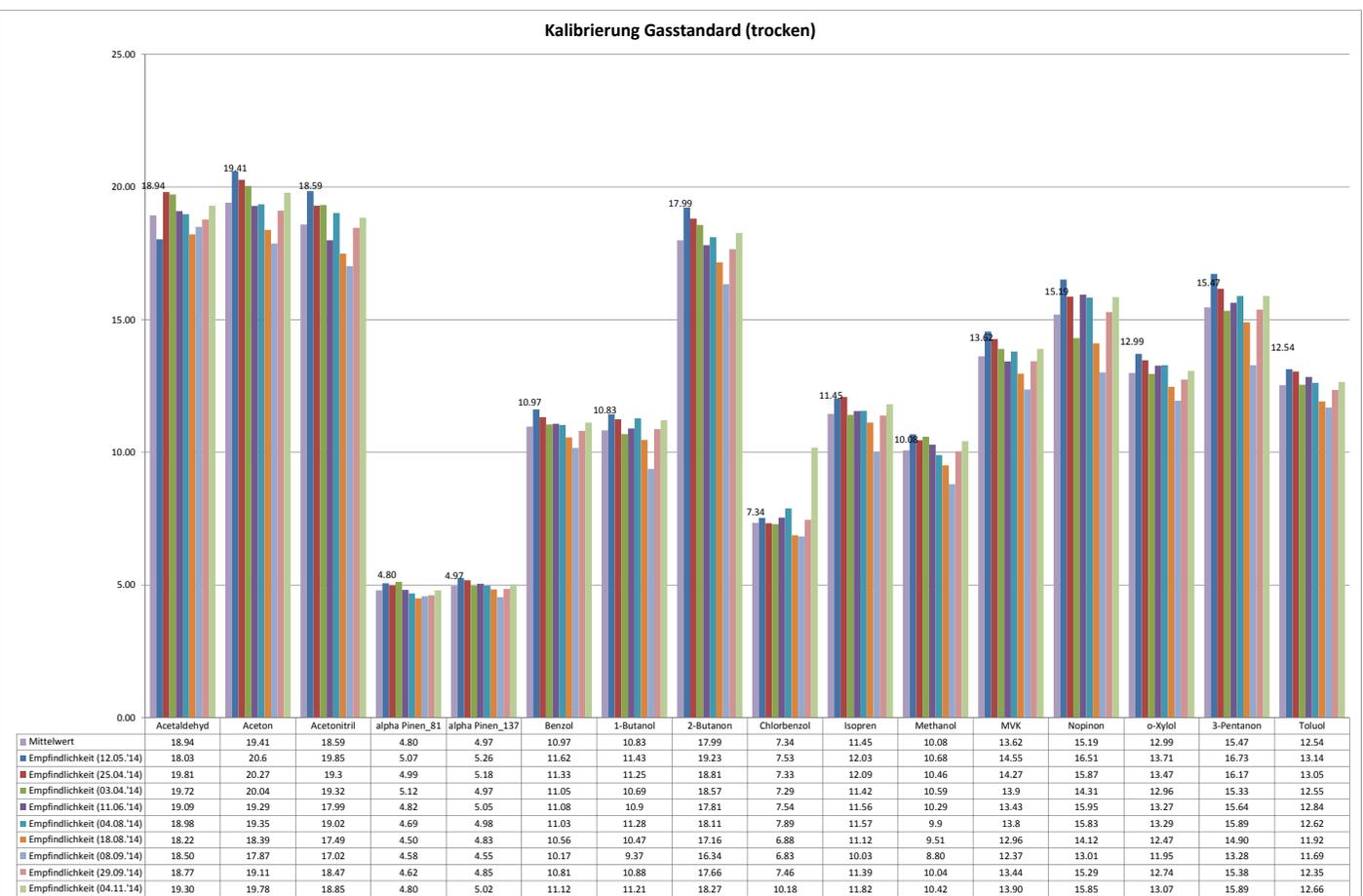


Abbildung 3.8.: Langzeitstabilitätskontrolle des PTR-TOF-MS mittels Gasstandard unter trockenen Messbedingungen

3. Mess- und Auswertemethoden

nicht mittels PTR-MS messbar. Nach der Entfernung der VOC's aus der Probe kann das Hintergrundsignal der jeweiligen Masse bestimmt werden.

3.1.4.2. Aufbau des NLG's

Der NLG (Abb. 3.9) besteht aus einem rostfreien Edelstahlgehäuse. Die Außenhülle ist ein verschlossenes 40 mm dickes Rohr mit 2 mm Wandstärke und einer Länge von 200 mm. Ein Rohrende ist mit einem Flanschanschluss versehen, der einen Probeneinlass (1/8"-Edelstahlleitung), einen Auslass bzw. Anschluss für das PTR-TOF-MS (1/8"-Edelstahlleitung) und eine Durchführung für einen Heizleiter und ein Thermoelement (10 mm Öffnung) besitzt. In dem Rohr befindet sich ein 13 mm dickes Innenrohr, das sich zu einem 1/8"-Edelstahlrohr verjüngt. Die Platinwolle (*Shimadzu*) ist spezifiziert für Temperaturen über 680 °C. Der Heizleiter und das Thermoelement werden durch eine 10 mm Öffnung durchgeführt und mit einer Silikonpaste von *LOCTITE* abgedichtet, die bei Temperaturen von maximal 300 °C beständig ist. Höhere Temperaturen sind in diesem Bereich des NLG's nicht zu erwarten, da die Probe einen kühlenden Effekt hat. Im unteren Bereich der Verjüngung des Innenrohres wird die Temperatur mit Hilfe des Thermoelementes gemessen. Zur Regelung des Heizleiters wird ein Controller der Firma *Omega* genutzt: *MICROMEGA CN77000 Series Controller*.

Die Probe wird durch das PTR-TOF-MS angesaugt, sodass die Probenluft durch den Einlass in das äußere Rohr gelangt, in der die Probenluft vorgewärmt und anschließend über die 12 cm lange Pt-Wolle gezogen wird. In der Theorie sollte am Ende eine VOC-freie Probe generiert worden sein.

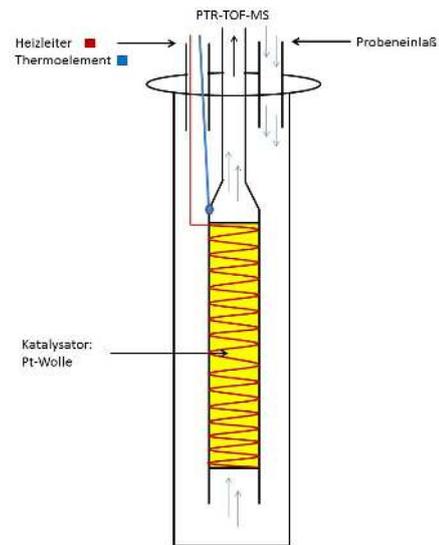


Abbildung 3.9.: Skizze des Nullluftgenerators; in Gelb ist der beheizte Bereich mit der Pt-Wolle, mit Rot der Heizleiter und mit Blau das Thermoelement markiert; die Pfeile symbolisieren die Flussrichtung der Probenluft

3.1.4.3. Charakterisierungsmessungen des NLG's

Zur Charakterisierung des NLG's sind folgende Parameter untersucht worden:

- Optimale Temperatureinstellung, um vollständige Oxidation der VOC's zu gewähr-

3. Mess- und Auswertemethoden

leisten

- Einfluss von Feuchte auf die Effizienz des NLG´s
- Ansprechverhalten des NLG´s

Für die Charakterisierungsmessungen wurden ca. 500 ppbv Methacrolein (MACR) und ca. 500 ppbv Benzol in die Probenluft gemischt. Das gesamte Mischungsverhältnis von ca. 1 ppmv an VOC´s ist gewählt worden, da die Linearität des PTR-TOF-MS nur bei < 10 ppmv gewährleistet ist. Zudem sind Mischungsverhältnisse > 1 ppmv nicht zu erwarten. Benzol und MACR wurden als Vertreter von relativ inerten Verbindungen (Benzol) und reaktiven Verbindungen (MACR) zur Bestimmung der Oxidationseigenschaften des NLG´s gewählt. Ob störende Signale auf den jeweiligen Massen zu erkennen sind, wurde anhand des Vergleiches mit VOC-freier synthetischer Luft (*Linde*) ausgeschlossen.

Optimale Temperatureinstellung des NLG´s

Mit dem Heizleitermodul können Temperaturen von bis zu 500°C eingestellt werden. Zur Bestimmung der optimalen Temperatur wurde diese unter trockenen Bedingungen bei folgenden Temperaturstufen 50°C , 150°C , 250°C , 350°C , 400°C und 450°C vermessen. Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, erfolgt bei Temperaturen ab 350°C ein vollständiger Abbau des Benzols. Im Vergleich zu Benzol wird MACR bereits bei 50°C nahezu komplett oxidiert. Es wurden ebenfalls Zeitreihen von Acetaldehyde, Aceton / Propanal und Essigsäure untersucht. Insbesondere Essigsäure kann aus dem zur Dichtung eingesetzten Silikon freigesetzt werden. Jedoch weist keine dieser Verbindungen gegenüber der Messung von synthetischer Luft erhöhte Signale auf. Die optimale Betriebstemperatur des NLG´s wurde somit mit 350°C bestimmt. Alle weiteren Charakterisierungsexperimente wurden bei dieser Temperatur durchgeführt.

Feuchteabhängigkeit und Ansprechverhalten des NLG´s

Die Feuchteabhängigkeit und das Ansprechverhalten des NLG´s wurde unter der Verwendung von 500 ppbv Benzol bei einer relativen Feuchte von 80% und einer Proben temperatur von 27°C bestimmt. Die Feuchte hat keine Auswirkung auf die Nullluft-Generierung (Abb. 3.11). Um die Ansprechzeit des Katalysators zu bestimmen, wird 500 ppbv Benzol über den NLG geleitet und die Zeit bestimmt, bis das Hintergrundsignal erreicht wird (Abb. 3.11). Zunächst wurde der Mittelwert und der 1σ -Fehlerbereich des Hintergrundsignals bestimmt. Anschließend wurde die Zeit bestimmt, die benötigt wird wenn der NLG zwischengeschaltet wird und das VOC-Signal das Hintergrundsignal (Mittelwert + 1σ -Fehler) erreicht. Dieser lag bei 8.5 Minuten und sagt aus, dass innerhalb von

3. Mess- und Auswertemethoden

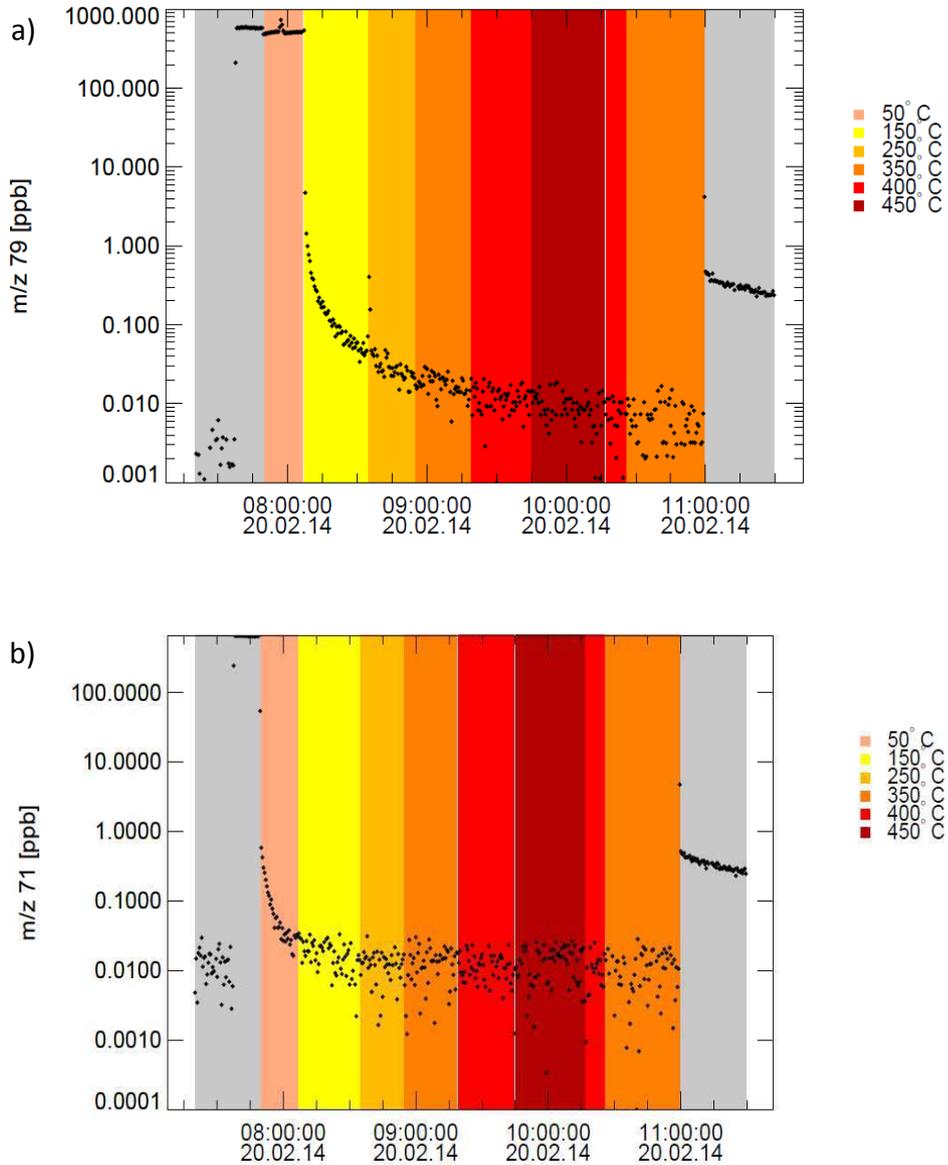


Abbildung 3.10.: a) Zeitverlauf der m/z 79 (Benzol) und b) der m/z 71 (MACR) unter trockenen Bedingungen; Grau markierte Bereiche zeigen Direktmessungen, d.h. Messungen ohne Katalysator; Farblich markierte Bereiche zeigen die unterschiedliche Temperatur des Katalysators während die Probe über den NLG geleitet wird

3. Mess- und Auswertemethoden

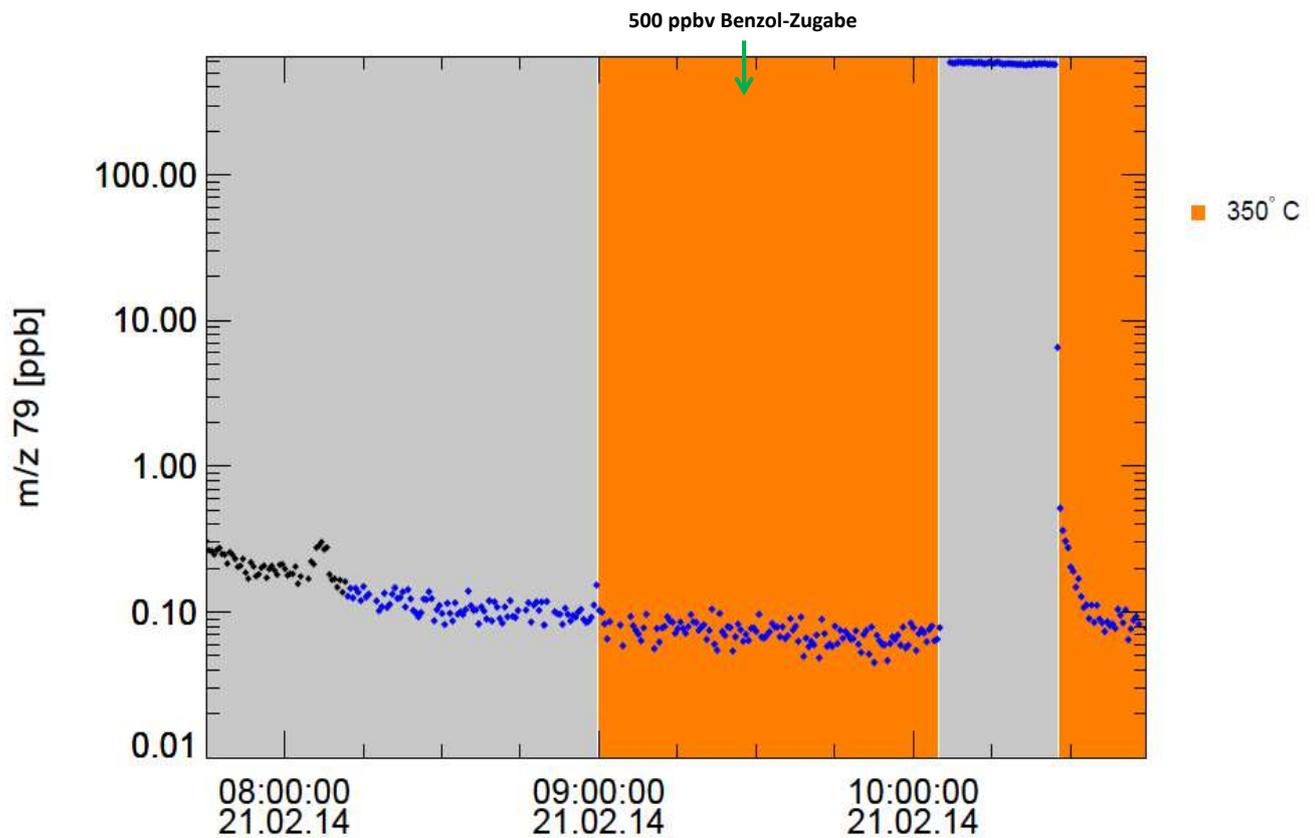


Abbildung 3.11.: Zeitverhalten der Oxidation von 500 ppbv Benzol bei 80 % relativer Feuchte; Schwarze Punkte sind Messungen mit trockener, blaue mit feuchter Probenluft; Grau unterlegte Bereiche sind Messungen ohne NLG, orange unterlegte Bereiche mit NLG; Der grüne Pfeil symbolisiert die Zugabe von 500 ppbv Benzol zu der Probenluft.

3. Mess- und Auswertemethoden

8.5 Minuten die vorhandenen 500 ppbv an Benzol zu CO₂ oxidiert werden und dass ein stabiles Hintergrundsignal erreicht worden ist. Für MACR wurde eine Ansprechzeit von 9.5 Minuten ermittelt. In diesem Zusammenhang wurden die m/z 45, 59 und 61 beobachtet und ausgewertet. Die Feuchte spielt auch für diese m/z keine Rolle und die Ansprechzeiten liegen weit unter fünf Minuten. Zusammengefasst ist zu sagen, dass die Feuchte für alle untersuchten m/z keinen Einfluss hat und davon ausgegangen werden kann, dass innerhalb von 10 Minuten eine VOC-freie Probe generiert wird.

3.2. Berechnung des Kohlenstoffbudgets

Zur Erstellung des Kohlenstoffbudgets (C-Budget) gilt bei einem vollständigen Abbau eines VOC's in einem geschlossenen System:

$$C_{\text{VOC injiziert}} = \sum C_{\text{Produkte}} \quad (3.5)$$

mit $C_{\text{VOC injiziert}}$ als Kohlenstoffäquivalent des injizierten VOC's und C_{Produkte} als Kohlenstoffäquivalent der Summe der Produkte. Diese Annahme ist für Experimente in der SAPHIR-Kammer erfüllt, da diese als ein geschlossenes System angesehen werden kann. Anhand dieser Annahme ist es möglich, ein zeitabhängiges C-Budget aufzustellen. Das zeitabhängige C-Budget während eines Experimentes ist das Verhältnis der Summe der Produkte und dem umgesetzten Edukt zu jedem Zeitpunkt t in Kohlenstoffäquivalenten:

$$\text{C-Budget}(t) = \frac{\sum \text{Produkt}[ppbC](t)}{(\text{Edukt}[ppbC](t_0) - \text{Edukt}[ppbC](t))} \quad (3.6)$$

Das Ergebnis der Gleichung 3.6 kann drei mögliche Wertebereiche einnehmen:

- Werte < 1 , also eine Unterschätzung des Kohlenstoffbudgets kann mehrere Ursachen haben. Es können zu wenige Produkte bei der Bildung des Summenparameters berücksichtigt worden sein oder die injizierte VOC-Konzentration wurde überschätzt bzw. die Konzentration der Produkte unterschätzt.
- Werte ~ 1 weisen auf ein ausgeglichenes Kohlenstoffbudget hin. Die Konzentration der gemessenen Produkte spiegelt den VOC Abbau wieder. Jedoch können auch sich kompensierende Fehler bei der Bestimmung der VOC's oder der Produkte zu einem ausgeglichenen Kohlenstoffbudget führen.
- Werte > 1 deuten auf eine Überschätzung des C-Budgets hin. Mögliche Ursachen sind eine zusätzliche Bildung von VOC's während der Belichtungs- und Befeuchtungsphasen in der SAPHIR-Kammer durch Wandeffekte sowie die Überschätzung der Produktkonzentrationen oder eine Unterschätzung des Abbaus des injizierten VOC's.

Die Bestimmung des C-Budgets während der ersten paar Minuten eines Experimentes ist mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet, da der Umsatz der Reaktion noch sehr gering ist und somit in der Größenordnung der Präzision der Messungen liegt. Die Bestimmung

3. Mess- und Auswertemethoden

des Kohlenstoffbudgets wird mit fortlaufender Reaktionszeit immer genauer. Der Vorteil der zeitabhängigen Kohlenstoffbudgetierung liegt in der Visualisierung des Verlaufes von Primär- und Sekundärprodukten bzw. späteren Oxidationsprodukten, da diese während des photochemischen Abbaus abgebaut bzw. gebildet werden. Weiterhin kann aus dem zeitlich aufgelösten C-Budget aufgrund des Erreichens bzw. Übersteigens der Nachweisgrenze abgebauter bzw. gebildeter Produkte die Detektierbarkeit der Produkte abgelesen werden. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde das Kohlenstoffbudget bis zu dem Zeitpunkt verfolgt, bei dem $\sim 95\%$ des Reaktanten verbraucht worden sind.

Die Berechnung des C-Budgets berücksichtigt die Konzentrationsmessungen einer Vielzahl von Produkten. Da diese Konzentrationsmessungen mit Fehlern behaftet sind, wurde eine Monte-Carlo-Simulation für die Berechnung der Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Für die Durchführung und den Quellcode der Monte-Carlo-Simulation sei auf den Anhang A.2.1 verwiesen.

Die Mischungsverhältnisse der Produkte und Edukte in der Kammer unterliegen, neben dem chemischen Abbau bzw. der Bildung, einem signifikanten Verlust durch die Verdünnung über den Nachfüllvolumenstrom (Experimentfluss). Da der Experimentfluss gemessen wird, ist eine Korrektur dieses Verlustterms möglich. Ein weiterer wichtiger Einfluss auf das C-Budget sind die VOC-Kammerquellen (Kapitel 3.2.3) bei Belichtung und Befuchtung der SAPHIR-Kammer. Für die Bestimmung des C-Budget der GLV's ist eine zeitaufgelöste Korrektur für die Kammerquellen und die Verdünnung notwendig.

3.2.1. Bestimmung des Kammervolumens

Die Bestimmung des Kammervolumens spielt sowohl für das Aufstellen des Kohlenstoffbudgets als auch für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und den Produktausbeuten eine wichtige Rolle, da die aufgezeichneten Zeitreihen um den Beitrag der Verdünnung korrigiert werden müssen und das Kammervolumen mit in die Berechnung eingeht (siehe Gl. 2.6). In früheren Experimenten wurde ein Kammervolumen von $268 \pm 25 \text{ m}^3$ berechnet [Rodriguez Bares, 2003]. Die Neuberechnung des Kammervolumens wurde durchgeführt, da zwischenzeitlich die PFA-Folie der Kammer ausgetauscht worden ist.

Mit Hilfe des inerten Tracers Acetonitril wird anhand von Gleichung 2.6 das Kammervolumen bestimmt. Hierbei wird der Zeitraum betrachtet, bei dem ein Ausspülfluss mit $> 100 \text{ m}^3/\text{h}$ vorliegt. Durchschnittlich lag die Startkonzentration des Acetonitrils beim Spülvorgang bei $\sim 5 \text{ ppbv}$ und wird für ca. 8 h verfolgt, da bei längerer Betrachtung die Konzentration des Acetonitrils die Nähe der Nachweisgrenze erreicht und der absolute Fehler zu groß wird. Das Auftragen von $\ln[A(t)]/\ln[A(0)]$ gegen $\int_0^t \dot{V}_e \cdot dt$ liefert eine Gerade (Abb. 3.12).

Die Steigung der Ausgleichsgeraden liefert den folgenden Zusammenhang: $-1/v$ mit V als Kammervolumen. Das Kammervolumen ist somit durch den reziproken Wert der Steigung gegeben. Für die Experimente wird ein mittleres Kammervolumen von $266 \pm 13 \text{ m}^3$ bestimmt. Die Genauigkeit der Ausgleichsgeraden ist durch die Dauer des Spülvorganges, der Messung des Flusses und die Messung des Tracers gegeben. Der für das Kammervolumen angegebene Fehler setzt sich aus der Summe des Fehlers der Flussmessung von 5% und der 3σ -Ungenauigkeit der Fitfunktion an die Daten zusammen. Im Rahmen der Fehler stimmen die Kammervolumina vor und nach dem Austausch der Folie überein.

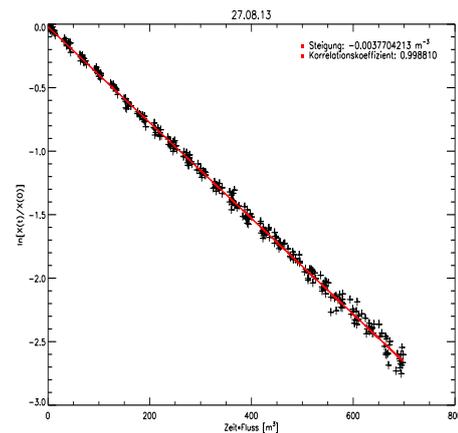


Abbildung 3.12.: Ausgleichsgerade des inerten Tracers Acetonitril. Die schwarzen Punkte repräsentieren die gemessenen Werte und die rote Linie die Ausgleichsgerade nach Gleichung 2.6

3.2.2. Verdünnungskorrektur

Die Verdünnung von Substanzen in SAPHIR durch den Experimentfluss lässt sich mit einer Reaktion erster Ordnung beschreiben. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante ist durch den Quotienten aus Experimentfluss und Kammervolumen gegeben. Unter diesen Voraussetzungen kann, wie für die Berechnung des Kammervolumens, die Differentialgleichung 2.6 angewendet werden (Kapitel 2.1.3). Die Differentialgleichung wird nicht als solche gelöst, sondern das Mischungsverhältnis der jeweiligen Verbindungen (Produkt/Edukt) wird zu jedem Zeitpunkt, auf Basis der verdünnten Verbindung im betrachteten Zeitintervall, mit Hilfe der Differentialgleichung zurückgerechnet. Wird das zuvor bestimmte Mischungsverhältnis von dem Mischungsverhältnis der verdünnten Verbindung subtrahiert und anschließend integriert, so ist das Ergebnis die durch Verdünnung verlorene Konzentration der jeweiligen Verbindung. Die Anwendung dieser Korrektur nach Beendigung der Reaktion führt zu konstanten Mischungsverhältnissen und verdeutlicht somit die Richtigkeit dieses Ansatzes. Durch Anwenden der Korrektur auf die Datenreihen ist ein konstantes Signal nach Beendigung der Reaktion zu erwarten. In Abbildung 3.13 wird dies anhand der Datenreihen von des *trans*-(2)-Hexenals (Edukt) und des Aceton/Propionaldehyd (Produkte) deutlich. In schwarz ist der zeitliche Verlauf der jeweiligen Substanz wiedergegeben, wie er vom PTR-TOF-MS detektiert wurde. Die roten Datenpunkte geben die verdünnungskorrigierten Daten wieder. Im Fall des Aceton/Propionaldehyd-Signals ist auch nach Beendigung der Reaktion noch ein geringer Anstieg der verdünnungskorrigierten Daten zu beobachten. Dies weist auf eine Quelle hin, die auch ohne Belichtung der Kammer vorhanden ist, allerdings von geringer Bedeutung zu sein scheint. Der Betrag der Quellen wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Mögliche Senken wären Verlustprozesse an den Kammerwänden, die in den durchgeführten Experimenten nicht zu beobachten waren.

Zu den experimentell gewonnen Daten wurde eine numerische Modellierung durchgeführt, um die Vorhersage der Modellierung mit den bisher bekannten photochemischen Abbau-mechanismen zu überprüfen (Kapitel 3.5). Da dem Modell teilweise experimentelle Daten übergeben werden und diese einer Korrektur bedürfen, ist es ebenfalls nötig die durch die Modellierung gewonnenen Daten einer Korrektur zu unterwerfen. So wird die Verdünnungskorrektur auch auf die vom Modell vorhergesagten Datenreihen angewendet. Die korrigierten Modelldaten weisen für einige der Verbindungen bei geschlossener Kammer einen leicht steigenden Trend auf. Dies deutet darauf hin, dass die Verdünnungskorrektur nicht optimal auf die Modelldaten anwendbar ist und es so zu einer Überschätzung

3. Mess- und Auswertemethoden

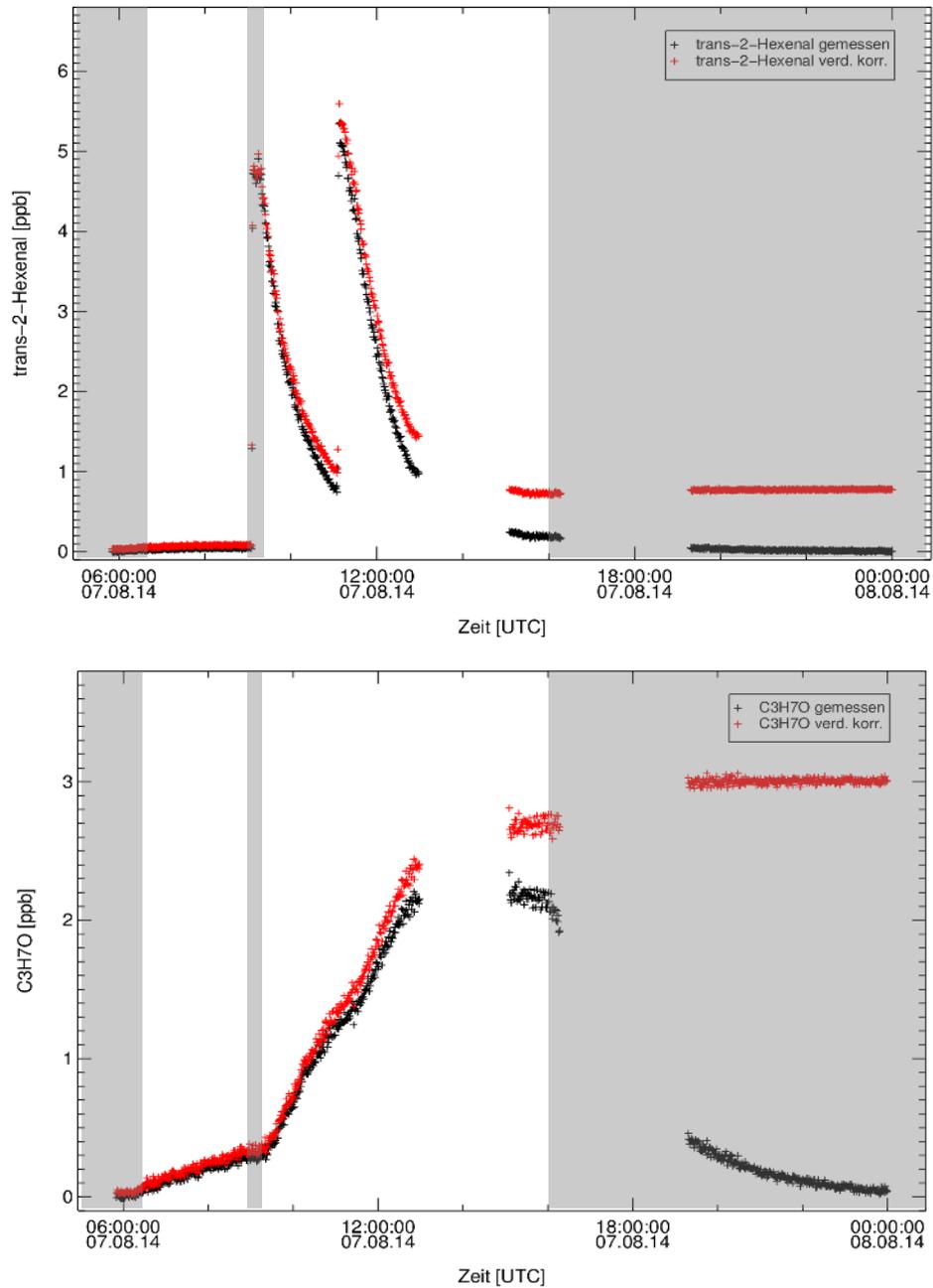


Abbildung 3.13.: Zeitlicher Verlauf des *trans*-(2)-Hexenals (Edukt) und des Propionaldehyds/Acetons (Produkt). In schwarz sind die Rohdaten und in rot sind die verdünnungskorrigierten Daten dargestellt. Die grau markierten Bereiche indizieren die Zeitintervalle, mit geschlossenem Kammerdach, d.h. in denen kein chemischer Umsatz zu erwarten war.

3. Mess- und Auswertemethoden

des Kohlenstoffbudgets aus den Modelldaten führt. Jedoch ist die Abweichung von einem konstanten Signal im Bereich von $\leq 5\%$ im betrachteten Zeitraum von ca. 8 Stunden, weswegen auf eine andere Korrekturmethode verzichtet wurde.

3.2.3. Kammerquellenkorrektur

Die SAPHIR-Kammer bildet nach einer Befeuchtung und anschließender Belichtung in unterschiedlicher Stärke verschiedene Kammerquellen aus (Rohrer *et al.* [2005]). Die anorganischen Kammerquellen wie HONO machen es erst möglich, photochemische Abbauprobe in SAPHIR durchführen zu können. Neben den anorganischen Quellen sind auch organische Kammerquellen zu verzeichnen, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton (2.1). Diese Kammerquellen verfälschen das Ergebnis der Kohlenstoffbudgetanalyse gemäß den Erläuterung in Kapitel 3.2. In den hier durchgeführten Experimenten spielen Kammerquellen, die zu einem zusätzlichen Signal auf der Massenspur des jeweiligen Abbauproduktes führen, eine wichtige Rolle, da dies zu einer Überschätzung der Produktkonzentrationen führen würde. Die ermittelten Produkte müssen folglich um den Einfluss der Kammerquelle korrigiert werden. In Standardexperimenten, d.h. Experimente mit einer befeuchteten und belichteten Kammer ohne den Zusatz von VOC's, kann der zeitliche Verlauf von Kammerquellen unter Standardexperimentbedingungen ohne den Einfluss des reagierenden VOC's studiert werden. Die Kammerquellen zeigen eine Abhängigkeit von der rel. Feuchte, Temperatur und Lichtintensität. Der zeitliche Verlauf der Kammerquellen wird durch die empirische Formel 3.7 im Modell im Rahmen der Präzision gut wiedergegeben.

$$[S_{HCHO/Aceton}] = a_{HCHO/Aceton} \cdot j(\text{NO}_2) \cdot \left(0.21 + 2.6 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{RH}{\%}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2880K}{T}\right) \quad (3.7)$$

$[S_x]$ Quellstärke des Analyten x in SAPHIR $[\text{moleküle}/\text{cm}^3]$

a_x Skalierungsfaktor des Analyten x

$j(\text{NO}_2)$ Photolysefrequenz von NO_2 $[\text{1}/\text{s}]$

RH relative Feuchte in SAPHIR $[\%]$

T Temperatur in SAPHIR $[K]$

Gemäß der empirischen Formel wurden die Quellterme an die Messwerte der Standardexperimente (Injektion von CO in die SAPHIR-Kammer) angepasst. Zur Modellierung dieser Standardexperimente wurden dem Modell Parameter wie Wasserkonzentration, Temperatur, Lichtintensität, NO_x^- , O_3^- , OH- und, wenn vorhanden, die HONO-Konzentration

3. Mess- und Auswertemethoden

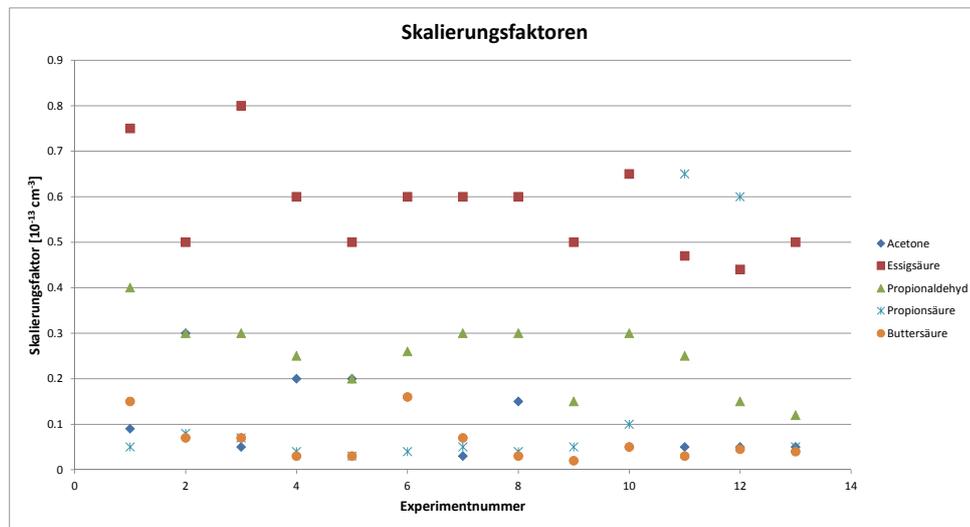


Abbildung 3.14.: Skalierungsfaktoren für bestimmte Kammerquellen in den Jahren 2013 und 2014

vorgegeben, da so dem chemischen Boxmodell die Randbedingungen anhand von gemessenen Daten definiert werden. Die Kammerquellen in den Standardexperimenten werden durch das Modell wiedergegeben. Mit Hilfe der Zeitreihen der modellierten Kammerquellen in den Standardexperimenten können diese an die Nullluftphase der Experimente (zwei Stunden befeuchtete und belichtete Kammer ohne Zugabe des VOC's) skaliert und auf das Gesamtexperiment extrapoliert werden. Die Variation der Skalierungsfaktoren für bestimmte Verbindungen ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die prozentuale Standardabweichung der Skalierungsfaktoren von Tag zu Tag als auch von Jahr zu Jahr variiert von ca. 20 – 80 %.

Die Subtraktion der Modellverläufe von den PTR-Daten liefert die um die Kammerquellen korrigierten Zeitverläufe. Diese Zeitverläufe werden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben verdünnungskorrigiert und können so zur Berechnung des C-Budgets herangezogen werden. Das angewendete Korrekturverfahren soll anhand von Abbildung 3.15 veranschaulicht werden. Im oberen Plot sind in schwarz die VMR der PTR-Messung des Ions $C_3H_7O^+$ (m/z 59) und in rot der Zeitverlauf der Modellvorhersage für Propionaldehyde zu erkennen. In der unteren Grafik ist in blau das Ergebnis aus der Subtraktion der Rohdaten (schwarz) und des Modellverlaufes (rot) abgebildet und in grün ist das verdünnungskorrigierte Ergebnis dargestellt. Der blaue Zeitverlauf veranschaulicht die gute Anwendbarkeit der hier

3. Mess- und Auswertemethoden

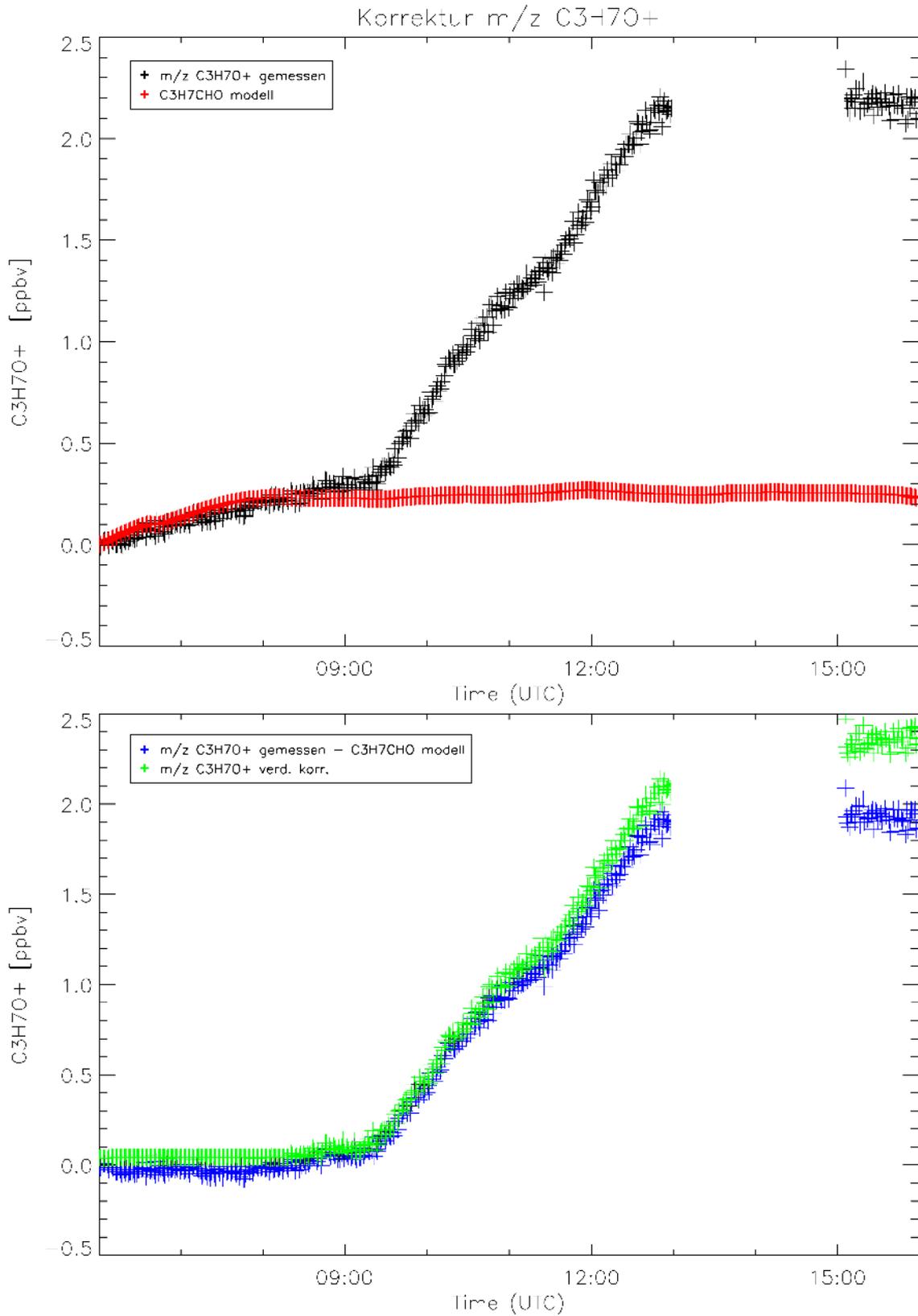


Abbildung 3.15.: Veranschaulichung der Kammerquellenkorrektur. Erläuterung siehe Text

3. Mess- und Auswertemethoden

vorgestellten Korrektur der gemessenen Daten, da aus diesem Zeitverlauf deutlich zu erkennen ist, dass das Produkt erst nach der Injektion des Eduktes gebildet wird und das Hintergrundsignal aus der Nullluftphase herausgerechnet worden ist. Die gemessenen Daten sind mit interpolierten Daten zwischen ~13 Uhr - ~15 Uhr dargestellt.

Im Fall der Acetaldehydquelle wurde ein Verhalten abweichend von Gl. 3.7 beobachtet. Acetaldehyd wird durch eine Parametrisierung entsprechend Gl. 3.8 beschrieben (Rohrer *et al.*, 2005), wohingegen alle anderen untersuchten Kammerquellen der Parametrisierung nach Gleichung 3.7 [Rohrer *et al.*, 2005] folgten. Für Tage, an denen der Spülvorgang im Anschluss des Experiments gestartet wurde, beschreibt die folgende Parametrisierung die Acetaldehydquelle:

$$[S_{Acetaldehyd}] = a_{Acetaldehyd} \cdot j(\text{NO}_2) \cdot \left(1 + \frac{RH}{5\%}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{1650K}{T}\right) \quad (3.8)$$

mit $a_{Acetaldehyd}$ als Skalierungsfaktor, RH relative Luftfeuchte in SAPHIR, T Temperatur und $j(\text{NO}_2)$ Photolysefrequenz von NO_2 . Diese Parametrisierung kann die Abhängigkeit von der Lichtintensität, Temperatur und rel. Feuchte (quadratische Abhängigkeit) der Acetaldehydquelle wie auch alle anderen untersuchten Quellen auf empirischem Wege wiedergeben. An Tagen, an denen kein Spülvorgang unmittelbar an das Experiment gestartet wurde, kann die Acetaldehydquelle mit folgender Parametrisierung beschrieben werden:

$$[S_{Acetaldehyd}] = a_{Acetaldehyd} \cdot 3.2 \cdot 10^7 \cdot \frac{RH^3}{RH_{MW}^2} \cdot j(\text{NO}_2) \quad (3.9)$$

mit RH_{MW}^2 als Quadrat des Mittelwertes der relativen Luftfeuchte in SAPHIR. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität und rel. Feuchte der Acetaldehydquelle an diesen Tagen kann mit der Parametrisierung 3.9 wiedergegeben werden, indem ein temperaturabhängiger Term wegfällt. Die rel. Feuchte geht in die Parametrisierung jedoch mit einer Potenz dritten Grades ein. Durch eine erhöhte Verweilzeit aufgrund des geringeren Flusses in der Kammer, kann eine Anlagerung des Acetaldehyds an die Kammerwände in einem höheren Maße stattfinden. Ein schnelleres Erreichen des Konzentrationsmaximums am darauffolgenden Experimenttag durch Befeuchtung der Kammer wäre die Folge.

Für Formaldehyd ist eine Parametrisierung des Quellterms nicht nötig, da bei genauer Beschreibung der Acetaldehydquelle auch die Formaldehydkonzentration genau beschrieben wird. Acetaldehyd wird vornehmlich durch Photolyse zu Methylperoxyradikal, CO und HO_2 gespalten:



Aus dem Methylperoxyradikal wird unter anderem Formaldehyd gebildet.

3.2.4. Korrektur der Zeitverläufe zur Berechnung von Produktausbeuten

Durch den stetigen Experimentfluss von ca. $9 \text{ m}^3/\text{h}$ in SAPHIR werden sowohl Edukt- als auch Produktkonzentrationen während eines Experiments ausgespült und somit verdünnt. Dieser zusätzliche Verlustprozess in SAPHIR macht eine Korrektur der gemessenen Konzentrationen notwendig (3.2.2). Weiterhin muss zur exakten Berechnung der Produktausbeuten eine Korrektur auf die Zeitreihen angewendet werden, um den Umsatz der Produkte mit OH und durch Photolyse mit einzubeziehen [Galloway *et al.*, 2011]. Produkte, die während der Nullluftphase eines Experimentes gebildet werden, werden um diesen Einfluss korrigiert. Die Korrektur erfolgt gemäß der hier als Beispiel für die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ aufgeführten Gleichung 3.10. Sowohl Propionaldehyd als auch Aceton besitzen die gleiche exakte Masse und liefern ein Signal auf dieser Massenspur. Somit stellt Aceton bei der Bestimmung der Propionaldehydkonzentration eine Interferenz dar, welche zunächst einer Korrektur bedarf. Der Aceton-Hintergrund wurde nach der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Vorgehensweise modelliert und dieser vom Propionaldehyd-Signal subtrahiert.

$$c_{\text{Prop corr}}[i] = c_{\text{Prop}}[i-1] + \Delta c_{\text{Prop}} + \Delta c_{\text{OH-Verlust}} + \Delta c_{\text{ph.-Verlust}} + \Delta c_{\text{Verd.}} - \Delta c_{\text{Acet-quelle}} \quad (3.10)$$

$$\Delta c_{\text{OH-Verlust}} = c_{\text{Prop}}[i-1] \cdot \Delta c_{\text{OH}}[i-1] \cdot \Delta t \cdot k_{\text{OH+Prop}} \quad (3.11)$$

$$\Delta c_{\text{ph.-Verlust}} = c_{\text{Prop}}[i-1] \cdot \Delta t \cdot J_{\text{Prop}}[i-1] \quad (3.12)$$

$$\Delta c_{\text{Verd.}} = \frac{c_{\text{Prop}}[i-1]}{\exp(-k_{\text{Verd.}}[i-1] \cdot \Delta t)} \quad (3.13)$$

$$\Delta c_{\text{Acet-quelle}} = \Delta Q_{\text{Acet-quelle}} \cdot \Delta t \quad (3.14)$$

Δc_{Prop} gemessenes Propionaldehyd-VMR im Zeitintervall Δt

$\Delta c_{\text{OH-Verlust}}$ Verlust von Propionaldehyd durch die Reaktion mit OH

$\Delta c_{\text{ph.-Verlust}}$ photolytischer Verlust von Propionaldehyd

$\Delta c_{\text{Verd.}}$ empirische Beschreibung des Verdünnungsverlustes anhand einer Reaktion 1. Ordnung

3. Mess- und Auswertemethoden

| | |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta c_{\text{Acet-quelle}}$ | Interferenz-VMR von Aceton im Zeitintervall Δt |
| $c_{\text{Prop corr}}[i]$ | korrigiertes Propionaldehyd-VMR zum Zeitpunkt i |
| $c_{\text{Prop}}[i - 1]$ | gemessenes Propionaldehyd-VMR zum Zeitpunkt $i - 1$ |
| Δt | betrachtetes Zeitintervall zwischen $i - 1$ und i |
| $\Delta c_{\text{OH}}[i - 1]$ | gemessene OH-Konzentration zum Zeitpunkt $i - 1$ |
| $J_{\text{Prop}}[i - 1]$ | aus einer Parametrisierung abgeschätzte Photolysefrequenz von Propionaldehyd zum Zeitpunkt $i - 1$ |
| $k_{\text{OH+Prop}}$ | Geschwindigkeitskonstante der Reaktion Propionaldehyd + OH |
| $\Delta Q_{\text{Acet-quelle}}$ | Quelle an Aceton aus den Modellberechnungen |

Verlustprozesse, wie durch die Verdünnung, Umsatz durch OH-Radikale oder Photolyse, würden zu einer Unterschätzung der Produktausbeuten führen und werden aufgrund dessen eingeführt. Die korrigierten Zeitverläufe werden zur Berechnung der Produktausbeuten mit den umgesetzten VOC's korreliert. Weist die Korrelation einen linearen Zusammenhang auf, kann davon ausgegangen werden, dass es sich entweder um ein Primärprodukt oder ein Sekundärprodukt mit einem kurzlebigen Zwischenprodukt handelt.

3.3. Messung von OH-, HO₂- und RO₂-Radikalen

Die Detektion der OH-, HO₂- und RO₂-Radikale wurde mit dem laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)-Messgerät durchgeführt. Dieses Instrument basiert auf der FAGE-Technik (fluorescence assay by gas expansion [Hard *et al.*, 1984]). Die OH-Radikale werden durch einen gepulsten UV-Laser zur Fluoreszenz angeregt und die resultierende Strahlung anhand eines Photomultipliers detektiert. Die Kalibrierung des LIF-Instrumentes ist nötig, da es sich um keine absolute Messmethode handelt. Dies geschieht mit Wasserdampf in syn. Luft, der mit einer 185 nm Quecksilberdampflampe (Hg-Lampe) photolysiert wird. Durch die Strahlung der Hg-Lampe wird neben dem Wasserdampf auch der Sauerstoff in der syn. Luft photolysiert, was zu einer Bildung von Ozon führt. Anhand der gebildeten Ozonkonzentration kann die gebildete OH-Konzentration berechnet werden. Die Richtigkeit der OH-Konzentrationsbestimmung liegt bei 13 % [Fuchs *et al.*, 2014]. Es können auch die HO₂- und RO₂-Radikale mit dem LIF-Instrument detektiert werden. Diese Radikale sind jedoch nicht direkt messbar und müssen zunächst in das messbare OH-Radikal überführt werden. HO₂-Radikale können mit NO zu OH-Radikalen umgewandelt werden, wohingegen RO₂-Radikale mit NO nach den Gleichungen in Kapitel 1.1.1 zu OH reagieren [Fuchs *et al.*, 2008]. Die Detektion der HO₂-Radikale kann nicht interferenzfrei durchgeführt werden, da teilweise die RO₂-Radikale ebenfalls zu OH konvertiert werden können. Um diese Interferenz möglichst zu vermeiden, ist die Reaktionszeit für das HO₂ so gewählt, dass dieses ausreichend in das OH-Radikal konvertiert wird, wobei die Konversion des RO₂ möglichst vermieden wird. Die RO₂-Interferenz auf dem HO₂-Messsignal ist mit 25 % abgeschätzt (persönliche Kommunikation Dr. H. Fuchs). Das gemessene HO₂-Signal ist eine Differenzmessung aus OH- und HO₂-Radikalen.

Um die RO₂-Radikale in OH umzusetzen, verfügt die RO₂-Messzelle über einen Konversionsreaktor, in dem die Probe für 0.6 s mit NO reagiert. Die schnelle Reaktion einiger RO₂-Spezies zu OH kann dazu führen, dass das gebildete OH an den Wänden des Reaktors verloren geht. Um diesen Verlust zu vermeiden, wird CO zugeführt und das gebildete OH reagiert zurück zu HO₂. Vor der Messung wird erneut NO zugegeben, um das gebildete HO₂ zu OH zu konvertieren. Somit ist das gemessene RO₂-Signal die Summe der OH-, HO₂ und RO₂-Konzentrationen.

3.4. OH-Reaktivitätsmessung

Aufgrund der hohen Reaktivität des OH-Radikals reagiert es mit VOC's in der Atmosphäre. Die OH-Reaktivität (k_{OH}) wird als die inverse OH-Lebensdauer (τ_{OH}) definiert und entspricht einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung (Gl. 3.15).

$$k_{OH} = \frac{1}{\tau_{OH}} = \sum k_{X_i+OH} \cdot [X_i] \quad (3.15)$$

mit $[X_i]$ = Konzentration des reaktiven VOC's und k_{X_i+OH} = dazugehöriger Geschwindigkeitskonstante. Die OH-Reaktivitätsmessung kann als Maß für die Menge und Reaktivität an VOC's, die mit OH reagieren, in der Probenluft betrachtet werden. Die genaue Messmethode kann der Literatur entnommen werden (*Lou et al.* [2010]).

Die gleichzeitige Messung der OH-Reaktivität und der OH-Konzentration ermöglicht die Berechnung der OH-Verlustrate D_{OH} (in ppbv/s) aus rein experimentellen Größen:

$$D_{OH} = k_{OH} \cdot [OH] \quad (3.16)$$

Die OH-Produktionsrate P_{OH} (in ppbv/s) steht aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer des OH-Radikals ($< 1 \text{ s}^{-1}$) mit der Verlustrate D_{OH} im quasi-stationären Gleichgewicht [*Hofzumahaus et al.*, 2009].

$$D_{OH} \approx P_{OH} \quad (3.17)$$

Dieser Zusammenhang erlaubt es, das OH-Budget durch Hinzunahme aller bekannten OH-Produktionsterme aufzustellen. Ein geringfügig unterschiedlicher Ausdruck für das Gleichgewicht ist der Folgende:

$$\text{OH-Budget} = D_{OH}/P_{OH} \quad (3.18)$$

Das OH-Budget lässt sich somit als Verhältnis von Destruktion zur Produktion beschreiben (Gl. 3.18) und ist bei einem Verhältnis von 1 im Gleichgewicht. Abweichungen können folgende Gründe haben:

- < 1 deutet auf nicht gemessene OH-Produktionsterme hin, die nicht mit in die Rechnung einbezogen wurden
- > 1 deutet auf eine größere Bildungsrate als Verlustrate hin; dieses Ergebnis wäre jedoch sehr unerwartet, da durch die OH-Reaktivitätsmessung alle OH-Verlustprozesse

3. Mess- und Auswertemethoden

erfasst werden sollten.

Durch Zuhilfenahme dieser Analyse gelang es Fuchs *et al.* experimentell zusätzliche OH-Rezyklierungsmechanismen im Isopren- und Methacrolein-Abbaumechanismus aufzuzeigen [Fuchs *et al.*, 2013, 2014].

Betrachten wir die Gleichungen aus Kapitel 1.1.1, sind die Hauptquellen für OH die Ozon- und die HONO-Photolyse sowie Reaktionen von HO₂ mit NO bzw. O₃. Zusammen mit der indirekten OH-Radikalbildung aus der Reaktion des untersuchten VOC's mit O₃ stellen diese Reaktionen den Produktionsterm dar. Das Produkt der inversen Lebensdauer mit der OH-Konzentration liefert den Destruktionsterm (Gl. 3.16) und mit Hilfe der folgenden Gleichungen kann das OH-Budget berechnet werden:

$$P_{\text{OH}} = P_{\text{O}_3} + P_{\text{HONO} + h\nu} + P_{\text{HO}_2 + \text{NO}} + P_{\text{HO}_2 + \text{O}_3} + P_{\text{O}_3 + \text{VOC}} \quad (3.19)$$

$$P_{\text{O}_3} = 2 \cdot j(\text{O}^1\text{D}) \cdot [\text{O}_3] \cdot \varphi_{\text{OH}} \quad (3.20)$$

$$\varphi_{\text{OH}} = \frac{k_{\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{k_{\text{O}^1\text{D} + \text{N}_2} \cdot [\text{N}_2] + k_{\text{O}^1\text{D} + \text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] + k_{\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.21)$$

$$P_{\text{HONO} + h\nu} = j(\text{HONO}) \cdot [\text{HONO}] \quad (3.22)$$

$$P_{\text{HO}_2 + \text{NO}} = k_{\text{HO}_2 + \text{NO}} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] \quad (3.23)$$

$$P_{\text{HO}_2 + \text{O}_3} = k_{\text{HO}_2 + \text{O}_3} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] \quad (3.24)$$

$$P_{\text{O}_3 + \text{VOC}} = k_{\text{O}_3 + \text{VOC}} \cdot [\text{VOC}] \cdot [\text{O}_3] \cdot \nu_{\text{OH}} \quad (3.25)$$

In Gleichung 3.25 wird die indirekte Bildung von OH-Radikalen mit einberechnet, wobei ν_{OH} als die OH-Ausbeute der Reaktion des untersuchten VOC's mit Ozon definiert ist.

Die Fehlerbetrachtung dieser Analyse ist ein wichtiger Punkt, um die Ergebnisse richtig zu interpretieren. Zur Berechnung des systematischen Fehlers von Produktion und Destruktion wird die 1 σ -Richtigkeit der genutzten Messdaten der Instrumente aus 2.1 addiert. Die Summe der systematischen Fehler der einzelnen OH-Produktionsterme, multipliziert mit dem Anteil des jeweiligen Produktionsterms an der gesamten OH-Produktion, liefert den Gesamtfehler des OH-Produktionsterms. Mit dieser Betrachtung ergeben sich durchschnittliche Fehler für Produktion und Destruktion von 20 %.

Ein weiterer Vorteil der OH-Reaktivitätsmessung ist, dass eine Berechnung der Geschwin-

3. Mess- und Auswertemethoden

digkeitskonstanten der VOC's mit OH-Radikalen, unter Zuhilfenahme der VOC-Messungen, möglich ist. Die Geschwindigkeitskonstante berechnet sich aus dem sprunghaften Anstieg der Reaktivität Δk_{OH} dividiert durch das VMR des injizierten VOC's $\Delta \text{VMR}_{\text{VOC}}$ multipliziert mit der Teilchendichte M (Gl.3.26).

$$k_{\text{OH+VOC}} = \frac{\Delta k_{\text{OH}}}{\Delta \text{VMR}_{\text{VOC}} \cdot M} \quad (3.26)$$

Diese Beziehung lässt sich aus der Gleichung 3.15 herleiten und ist innerhalb der ersten paar Minuten der Injektion gültig, da das Reaktionssystem zu diesem Zeitpunkt durch die Anwesenheit des injizierten VOC's dominiert wird und nur die Reaktion $\text{VOC} + \text{OH}$ eine bedeutende Rolle spielt.

Für die Messungen im Jahr 2014 wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der SAR-Methode (*engl. structure-activity relationship*) berechnet [Atkinson, 1987; Kwok and Atkinson, 1995], da die Daten der OH-Reaktivitätsmessung aufgrund eines Laserfehlers stark verrauscht sind, und somit die Datenqualität zu gering für die Berechnung von $k_{\text{OH+VOC}}$ ist. Zur Berechnung wurden die von Cometto *et al.* [2008] neu bestimmten Faktoren genutzt und neben der Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung auch die H-Abstraktion durch das OH-Radikal mit einbezogen.

3.5. Numerische Modellierung

Das eindimensionale photochemische Boxmodell von *Jenkin et al.* [1997] und *Saunders et al.* [2003] beinhaltet verschiedene Reaktionen organischer und anorganischer Verbindungen. In dieser Arbeit wurde das Modell des Master Chemical Mechanism (MCM) in der Version 3.3 genutzt¹. Der Vorteil dieses Modells ist, die möglichen chemischen Reaktionen durch bestimmte Annahmen so einzugrenzen, dass die hauptsächliche Chemie nicht vernachlässigt wird. Die drei wichtigsten Annahmen sind (i) die Begrenzung der möglichen Reaktionsprodukte des VOC's mit OH, in dem Produkte mit geringer Wahrscheinlichkeit unbeachtet bleiben, (ii) Permutationsreaktionen der RO₂-Radikale werden in einem Summenparameter zusammengefasst und (iii) der Abbau von Produkten, insbesondere Nebenprodukten, ist signifikant vereinfacht, vor allem für Organonitrate, Peroxynitrate, Hydroperoxide, Percarbonsäuren, Carbonsäuren und Alkoholen [*Jenkin et al.*, 1997]. Für detailliertere Informationen zu den Annahmen sei auf die Arbeit von *Jenkin et al.* [1997] und *Saunders et al.* [2003] verwiesen. Es soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für einige Produkte bisher nicht bestimmt sind und somit die durch *Atkinson* [1987] eingeführte und von *Kwok and Atkinson* [1995] fortgeführte SAR-Methode zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten anhand von Strukturabhängigkeiten, Anwendung findet. Weiterhin wird CO₂ in Eliminierungsreaktionen nicht in der Reaktionsgleichung aufgeführt. Bei diesen Reaktionen wurde nachträglich der fehlende Kohlenstoff als „MissingC“ eingefügt.

Die numerische Lösung der Differentialgleichungen wurde unter Nutzung des Löser FACSIMILE (*AEA Technologies*) unter Zuhilfenahme des Modellinterfaceprogrammes EASY (Brauers und Rohrer, 1999)², geschrieben in der Programmiersprache IDL, gelöst. Alle physikalischen Randbedingungen (T, p, Verdünnung, Photolysefrequenzen, relative Feuchte) werden durch Übergabe der Messdaten an das Modell berücksichtigt. Photolysefrequenzen sind nach der Methode von *Bohn and Zilken* [2005] auf die Bedingungen in der Simulationskammer umgerechnet. Da nicht für alle Substanzen die Photolysefrequenzen aus Messdaten zur Verfügung stehen, wird für diese Substanzen aus Parametrisierungen für wolkenfreie Bedingungen die Photolysefrequenz abgeschätzt. Mit Zuhilfenahme der gemessenen Photolysefrequenz von NO₂ ($j(\text{NO}_2)$) werden diese Photolysefrequenzen skaliert, um den Bewölkungsgrad zu berücksichtigen.

¹via website: <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM>

²http://www.fz-juelich.de/iek/iek-8/EN/Expertise/Infrastructure/SAPHIR/Easy/Easy_.pdf.pdf?__blob=publicationFile

3. Mess- und Auswertemethoden

Die GLV's als auch das *cis*-3-Hexen sind im MCM nicht aufgeführt. So wurde deren Abbau mit OH-Radikalen als auch mit O₃ in das Modell mit aufgenommen. Der photochemische Abbau durch OH-Radikale sieht nur den Abbau an der Doppelbindung der untersuchten Verbindungen vor und liefert jeweils zwei Produkte mit Aldehydfunktion, gemäß dem allgemeinen Beispiel in Abbildung 1.5. Die Ozonolyse hingegen liefert jeweils ein Produkt mit Aldehydfunktion und ein Criegee-Biradikal, wie es in Abbildung 1.1 am Beispiel des *cis*-3-Hexenols gezeigt ist. Diese „Basischemie“ ist soweit geführt, bis die Abbauprodukte sich in den MCM einpflegen lassen. Somit spiegelt die eingeführte Photochemie einen sehr vereinfachten Abbau der untersuchten Verbindungen wieder.

Zur Überprüfung der korrekten Beschreibung durch das Modell sind die Standardexperimente in gleicherweise modelliert worden. Es wurde darauf geachtet, dass die empirischen Parametrisierungen (Gl. 2.2 und 3.7) die Hintergründe, d.h. die Chemie, die während der Phase vor der Injektion von VOC's aufgrund von Kammerquellen abläuft (3.2.3), ausreichend wiedergeben werden. Zur Simulation der Hintergründe werden dem Modell die Messparameter O₃, OH, NO, NO₂ und falls gemessen, die HONO-Konzentration übergeben, um dem Boxmodell anhand von Messdaten Grenzen zu definieren. An Experimenttagen werden die Hintergründe an die Nullluftphase, d.h. an den Zeitraum in dem die Kammer befeuchtet und belichtet ist, angepasst.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der GLV's mit OH-Radikalen

Mit Hilfe der Gleichung 3.26 können die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten GLV's experimentell bestimmt werden. Die Genauigkeit, der anhand dieser direkten Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, setzt sich aus den Genauigkeiten der OH-Reaktivitätsmessung und der VOC-Messung zusammen und liegt bei 18 %. Der in M aus Gl. 3.26 enthaltene Fehler von Temperatur und Druck kann vernachlässigt werden.

Die hier aus den OH-Reaktivitätsmessungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die Messungen im Jahr 2013, aufgrund der in Kapitel 3.4 aufgeführten Probleme. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten wurden in das eindimensionale Boxmodell, basierend auf dem MCM Version 3.3, eingesetzt und die modellierten Daten mit den experimentellen Daten verglichen. Bei der Modellierung der Daten wurden die gemessenen Parameter O_3 , NO_2 , NO , $HONO$ und OH dem Modell als Inputparameter übergeben, um die Genauigkeit der über die SAR-Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zu vergleichen. Eine Auflistung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten und den Literaturwerten zeigt Tabelle 4.1.

Bei den in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten über die OH-Reaktivitätsmessung für *cis*-3-Hexen und *cis*-3-Hexenylacetat handelt es sich um die ersten direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, soweit bekannt. Für *cis*-3-Hexenol wurde bereits von *Jiménez et al.* [2009] und *Davis and Burkholder* [2011] die Geschwindigkeitskonstante über das Direktverfahren mittels OH-Reaktivitätsmessung bestimmt.

In der Literatur wurde bisher keine Geschwindigkeitskonstante für *cis*-3-Hexen dokumentiert. Auch wenn diese Verbindung atmosphärenchemisch nicht relevant ist, kann aus dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zwischen *cis*-3-Hexen und *cis*-2-Hexen (aus MCM) auf die Anwendbarkeit dieser Methode geschlossen werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit (C_6 -Grundgerüst, eine Doppelbindung mit gleicher Ausrichtung) zwischen diesen Verbindungen sollten sich die Geschwindigkeitskonstanten nicht wesentlich unterscheiden. Aus der Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass die berechnete Geschwindigkeits-

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1.: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten anhand der Reaktivitätsmessung und der SAR-Methode im Vergleich mit Literaturwerten; angegebene Temperaturen der berechneten k sind Medianwerte über den Messzeitraum

| Reaktant | Experimentell bestimmte k_{OH} -Werte | | Mit der SAR-Methode berechnete k_{OH} -Werte | |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| | $k_{\text{berechnet}}$ [$10^{-11} \text{ cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$] | $k_{\text{Literatur}}$ [$10^{-11} \text{ cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$] | k_{SAR} [$10^{-11} \text{ cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$] | $k_{\text{SAR-Literatur}}$ [$10^{-11} \text{ cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$] |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 7.3 ± 1.3 bei 302 K | 7.84 ± 1.64^1 bei 296 ± 2 K | 6.1 bei 298 K | 5.98^1 bei 296 ± 2 K |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 9.3 ± 1.7 bei 305 K | - | - | - |
| <i>cis</i> -3-Hexen | 6.4 ± 1.2 bei 300 K | 6.00^2 | 5.9 bei 298 K | - |
| <i>cis</i> -3-Hexen | 6.8 ± 1.22 bei 302 K | - | - | - |
| <i>cis</i> -3-Hexenol | 9.6 ± 1.7 bei 297 K | 10.8 ± 2.2^1 bei 296 ± 2 K 9.57 ± 2.42^4 bei 298 K 10.6 ± 1.2^5 bei 297 K | 11.9 bei 298 K | 6.20^1 bei 296 ± 2 K 11.28^6 bei 298 K $7.2^{3,a}$ |
| <i>cis</i> -3-Hexenol | 10.0 ± 1.9 bei 298 K | - | - | - |
| <i>trans</i> -2-Hexenal | - | 4.41 ± 0.94^1 bei 296 ± 2 K | 7.6 bei 298 K | 3.50^1 bei 296 ± 2 K |
| <i>trans</i> -2-Hexenol | - | 6.15 ± 0.75^5 bei 297 K | 11.5 bei 298 K | 10.88^6 bei 298 K |

¹Atkinson et al. [1995], ²*cis*-2-Hexen aus MCM Version3.3, ³Grosjean et al. [1993], ⁴Jiménez et al. [2009], ⁵Davis and Burkholder [2011], ⁶Peirone et al. [2014], ^aberechneter Wert basierend auf der „linear free-energy relationship“-Methode

4. Ergebnisse und Diskussion

konstante für *cis*-3-Hexen gerade mal 10 % von der *cis*-2-Hexen-Geschwindigkeitskonstante abweicht. Weiterhin ist der Vergleich zwischen der berechneten Geschwindigkeitskonstanten anhand der SAR-Methode möglich, wobei dieser etwa 6 % unter dem Wert des MCM's und etwa 11 % unter dem berechneten Wert liegt. Die Werte weisen keinen signifikanten Unterschied auf.

Das berechnete k_{OH} für die Reaktion *cis*-3-Hexenylacetat + OH stimmten mit der von *Atkinson et al.* [1995] bestimmten, innerhalb ihrer Fehlergrenzen von maximal 18 %, sehr gut überein. Die Differenz zwischen den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten aus den hier durchgeführten Experimenten liegt an der schlechteren Bestimmung der maximalen VMR des VOC's aus einem der Experimente, aufgrund der aufgeführten Problematik aus Kapitel 2.2. Die Unterbestimmung der VMR führt zur Bestimmung höherer Werte der Geschwindigkeitskonstante.

Werden die sowohl berechneten als auch über die SAR-Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion *cis*-3-Hexenol + OH verglichen, ist innerhalb der Fehler kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten von *Jiménez et al.* [2009] und der hier bestimmten, weichen um 2 % voneinander ab. Etwas höhere Geschwindigkeitskonstanten wurden von *Davis and Burkholder* [2011] über die direkte Methode (8 %) und von *Atkinson et al.* [1995] über die Referenzmethode (*trans*-2-Buten) bestimmt (9 %).

Die Modellberechnungen wurden mit den in Tabelle 4.1 vorliegenden Geschwindigkeitskonstanten für *trans*-2-Hexenol und *trans*-2-Hexenal durchgeführt und untereinander verglichen. Für *trans*-2-Hexenal ist die berechnete Geschwindigkeitskonstante über die SAR-Methode viel zu groß, sodass der Abbau des VOC's zu schnell beschrieben wird und nicht mit dem gemessenen Abbau übereinstimmt. *Atkinson et al.* [1995] bestimmte über eine relative Methode (Referenzsubstanz: *trans*-2-Buten) eine experimentelle Geschwindigkeitskonstante von $4.4 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$. Diese Geschwindigkeitskonstante von *Atkinson et al.* [1995] beschreibt den Abbau des *trans*-2-Hexenal nach der ersten Injektion nahezu ideal, jedoch ist der Abbau nach der zweiten Injektion etwas zu schnell. Wird das Ergebnis der Modellrechnung mit dem berechnete SAR-Wert von $3.5 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$ und der Messergebnisse verglichen, ist der Abbau des *trans*-2-Hexenal mit dieser Geschwindigkeitskonstanten zu langsam wiedergegeben.

Die Optimierung der Geschwindigkeitskonstante in der Modellierung liefert einen k_{OH} -Wert von $4.0 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{moleküle}\cdot\text{s}$, der den gemessenen Abbau des VOC's sowohl nach der ersten als auch nach der zweiten Injektion nahezu exakt beschreibt. Das Verhältnis von $k_{\text{SAR}}/k_{\text{Atkinson}}$ beträgt 1.7. Diese Abweichung vom ermittelten Wert und dem über SAR bestimmten, beobachtete *Peirone et al.* [2014] in seiner Arbeit ebenfalls. Es zeigt sich, dass *trans*-Verbindungen eine bis zu 60 % geringere Geschwindigkeitskonstante aufweisen, im

4. Ergebnisse und Diskussion

Vergleich zu den über die SAR-Methode bestimmten.

Für *trans*-2-Hexenol wurde dieses Verhalten jedoch nicht beobachtet. Hierbei zeigte sich, dass die von *Peirone et al.* [2014] bestimmte Geschwindigkeitskonstante, über die SAR-Methode ohne die H-Abstraktion, den Abbau der Verbindung im Vergleich „Modell zu Messung“ am besten wieder gibt. Wird hingegen die Geschwindigkeitskonstante von *Davis and Burkholder* [2011] dem Modell übergeben, ist der Abbau fast um einen Faktor 2 zu langsam. Eine mögliche Erklärung wäre eine rasche Isomerisierung zur *cis*-Verbindung [*Morrison*, 1965; *Plagens*, 2001; *Adhikary et al.*, 2011].

Die hier ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten für die GLV's als auch für das *cis*-3-Hexen stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die Abweichungen sind nahezu vernachlässigbar, können jedoch aufgrund einer verzögerten Homogenisierung oder eines teilweise begonnenen Umsatzes des injizierten VOC's in der Kammer auftreten.

4.2. Produktausbeuten der GLV-Oxidationsversuche

Einblicke in den mechanistischen Abbau von GLV's liefert die Betrachtung der Ausbeuten von Primärprodukten bei der Oxidation dieser Verbindungen mit OH. Durch Korrelation des VMR's der primären Abbauprodukte mit dem VMR des umgesetzten VOC's, kann aus der Steigung die Produktausbeute bestimmt werden. Eine Abweichung vom linearen Verhalten kann verschiedene physikalische oder chemische Gründe haben (z.B. Druck, Temperatur, NO- oder O₃-Konzentration). Die Hauptquelle von OH-Radikalen in der SAPHIR-Kammer ist die Photolyse von HONO (Gl. R1.3). Somit ist es nicht möglich, in der vollständigen Abwesenheit von NO Versuche durchzuführen. Jedoch kann das VOC/NO-Verhältnis durch die Zugabe von O₃ variiert werden, da NO durch O₃ zu NO₂ und O₂ umgesetzt wird. So variieren die NO-VMR von 400 pptv ohne vorheriger Ozonzugabe (high NO-Experiment) bis ~ 200 pptv, mit vorheriger Ozonzugabe (low NO-Experiment) bei einer durchschnittlichen VOC-VMR von ~ 4 ppbv. Diese Einteilung in high und low NO-Experimente ist wichtig, da je höher das NO-VMR ist, umso mehr ist auch die Bildung von Nitraten begünstigt (Kap. 1.1.1) und damit ein unterschiedliches Produktspektrum. Durch die Zugabe von Ozon, bzw. durch dessen Bildung während des VOC-Abbaus, kann ein Teil des Edukts mit Ozon reagieren. Dieser Abbau lag maximal bei $\sim 28\%$ für *cis*-3-Hexen bei vorheriger Zugabe von max. 20 ppbv O₃ und einer zusätzlichen Bildung während des Experimentes von ~ 3 ppbv O₃. Bei den GLV's hingegen lag der Einfluss durch die Ozonolyse maximal bei 7%.

Da durch die fortlaufende Reaktion des injizierten VOC's und der Abbauprodukte Interferenzen bei der Messung der Primärprodukte aufgrund von Sekundärprodukten auf den Edukt- und Produktmassen auftreten können, wurde die Korrelationsanalyse nur bis zu dem Zeitpunkt betrachtet, an dem das injizierte VOC bis zu 70% umgesetzt worden ist. Bis zu diesem Zeitpunkt dominiert weitestgehend die Reaktion von VOC+OH im System. Die Daten wurden entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.5 für Kammerquellen korrigiert.

Der Fehler der Produktausbeuten ist durch die Ungenauigkeit der angefitteten Gerade an die Daten gegeben. Da die Daten aus dem Jahr 2013 durch die besondere Messführung einer etwas höheren Schwankung unterlagen, liegt die Ungenauigkeit der Geraden erheblich höher als bei den Messungen von 2014. Die hier bestimmten Produktausbeuten sind, bis auf die Vorläufersubstanz *cis*-3-Hexenol, die ersten bestimmten Ausbeuten, soweit aus der Literatur bekannt. Die Analyse wurde mit den gemessenen Produkten mittels

4. Ergebnisse und Diskussion

PTR-TOF-MS durchgeführt. Als Veranschaulichung der Produktausbeutenanalyse sei auf die Abbildung 4.1 verwiesen, aus der der lineare Zusammenhang zwischen Produkt und umgesetztem VOC, in diesem Fall *trans*-2-Hexenol gegenüber Butyraldehyd und Glycolaldehyd, deutlich zu sehen ist.

Für alle der GLV's wurden die aus den theoretischen Überlegungen abgeleiteten Primärprodukte auch als solche in der Produktausbeutenanalyse identifiziert. Eine Übersicht der jeweiligen Produkte und ihre Ausbeuten liefert Tabelle 4.2. Für das *trans*-2-Hexenal konnte das erwartete Primärprodukt Glyoxal nicht bestimmt werden. Eine Kalibrierung von Glyoxal lieferte geringe Empfindlichkeiten von ~ 0.2 ncps/ppbv. Ein Verlust des Glyoxals an der durchgehend beheizten Leitung (80°C) kann ausgeschlossen werden. Glyoxal besitzt in Wasser eine gute Löslichkeit (600 g/L bei 20°C) und einen genügend hohen Dampfdruck (293 hPa bei 20°C), um in dem Nebulizer der LCU effizient genug in die Gasphase überführt werden zu können. Somit kann auch ein uneffizienter Transfer in die Gasphase ausgeschlossen werden. Dies führt zu Betrachtung der Protonenaffinität des Glyoxals. In der Literatur ist bisher keine Protonenaffinität für das Glyoxal gemessen worden. Jedoch geht aus theoretischen Berechnungen von *Wróblewski et al.* [2007] hervor, dass Glyoxal eine PA von $674\text{--}690\text{ kJ/mol}$ aufweist, und damit eine geringere Protonenaffinität als Wasser. Wird eine maximale Differenz von 9% zwischen experimentellen und berechneten PA's angenommen (Wroblewski 2007), so würde die Protonenaffinität in der Größenordnung von Benzol liegen. Diese Differenz ist jedoch eher unwahrscheinlich, da die durchschnittliche Differenz zwischen $1\text{--}2\%$ beträgt. Mit dieser Grundlage würde die maximale PA in der Größenordnung des Formaldehyds liegen und hier ist bekannt, dass die Rückreaktion der Reaktion R3.26 nicht vernachlässigbar ist. Somit würde es zu keiner effizienten Protonierung des Glyoxals und Detektion kommen.

Die Ausbeuten an Propionaldehyd aus dem Abbau des *cis*-3-Hexens liegen bei durchschnittlich 1.75 ± 0.17 und zeigen, dass aus der Reaktion von *cis*-3-Hexen mit OH annähernd zwei Propionaldehydmoleküle gebildet werden. Ähnliche Ausbeuten werden auch aus theoretischen Überlegungen erwartet, gemäß des Reaktionsverlaufes in Abbildung 1.5. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass mit ausreichender Konzentration an NO und O_2 aus einem *cis*-3-Hexen-Molekül zwei Propionaldehyd-Moleküle entstehen können. Dies ist aber nicht der Fall, da die entstandenen Hydroxyalkyloxyradikale unter geringen NO-Konzentrationen gemäß der Reaktionen R1.19-R1.20 unterschiedliche Reaktionen eingehen können. Auch Reaktionen zu Hydroxyacylperoxynitrat (R1.16) oder Hydroxyacylnitrat (R1.11-R1.12) sind möglich, was eine ideale Ausbeute von 2.0 schmälern würde. Weiterhin kann es sein, dass sich Produkte bilden, die auf der selben Masse wie Propionaldehyd detektiert werden, jedoch eine unterschiedliche Empfindlichkeit besitzen. Das VMR, berechnet aus diesen Daten, wäre somit nicht richtig und könnte unter

4. Ergebnisse und Diskussion

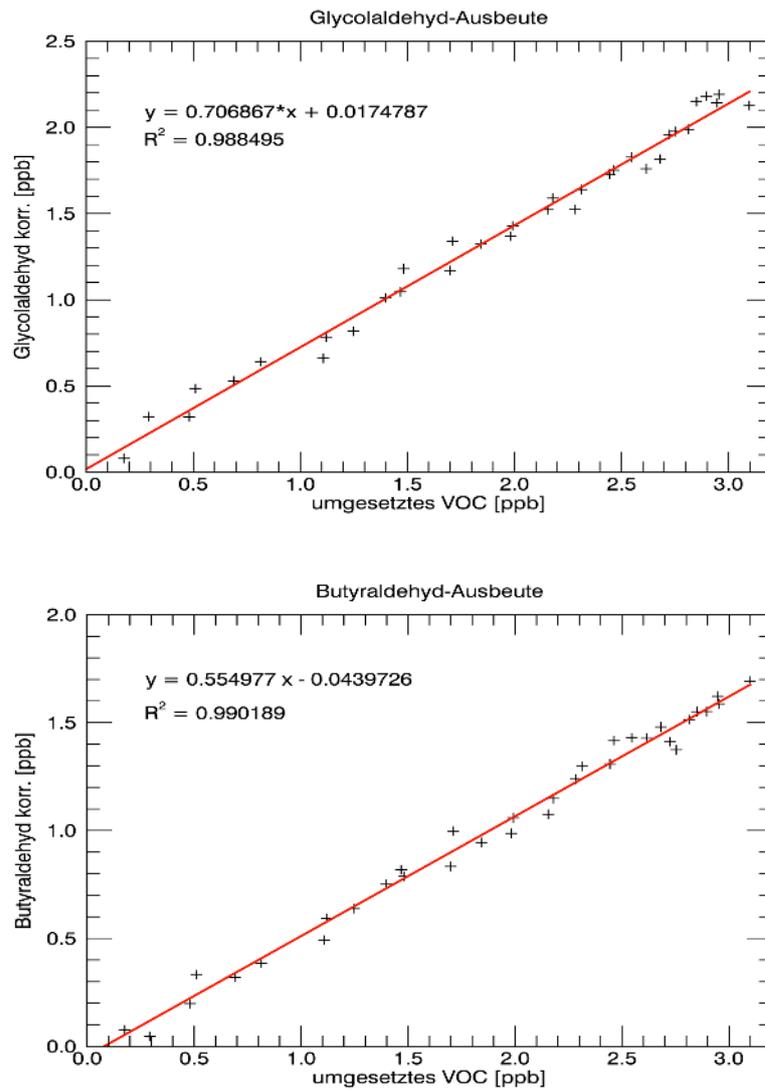


Abbildung 4.1.: Produktausbeuten von Butyraldehyd und Glycolaldehyd aus dem Abbau von *trans*-2-Hexenol

4. Ergebnisse und Diskussion

anderem zur Berechnung von zu niedrigen Produktausbeuten führen.

Propionaldehyd wurde sowohl bei der Reaktion *cis*-3-Hexenol + OH als auch bei der Reaktion *cis*-3-Hexenylacetat + OH als Primärprodukt gemessen. Die Ausbeuten an diesem Primärprodukt liegen alle im Bereich von 0.59 ± 0.05 unter low NO-Bedingungen. Diese Ausbeute steigt auf durchschnittlich 0.93 ± 0.17 unter high NO-Bedingungen. Die niedrigeren Ausbeuten unter low NO-Bedingungen sind auf die Bildung eines unterschiedlichen Produktspektrums zurückzuführen. So können sich unter low NO-Bedingungen eher Hydroperoxide bilden, wie es auch in der Literatur beschrieben wird [Fuchs et al., 2013], welche aufgrund der Ionisierung im PTR-TOF-MS zerfallen und auf den identischen Massenspuren gemessen werden wie unter high NO-Bedingungen. Aschmann et al. [1997] bestimmte eine Propionaldehydausbeute in der Reaktion *cis*-3-Hexenol + OH von 0.76 ± 0.067 und Reisen et al. [2003] eine von $0.56 - 0.72 \pm 0.8 - 0.18$ beide unter high NO-Bedingungen. Allgemein waren die gewählten Bedingungen von Aschmann et al. [1997] und auch von Reisen et al. [2003], unter denen die Produktausbeuten bestimmt wurden, nicht von atmosphärenchemischer Relevanz, jedoch stimmen die hier bestimmten Ausbeuten innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut mit den bestimmten Werten überein. Ein weiteres Primärprodukt des Hexenolabbaus mit OH ist das Hydroxypropionaldehyd. Die unter erhöhten Stickoxidkonzentrationen bestimmte Ausbeute an Hydroxypropionaldehyd von 0.26 ± 0.16 liegt innerhalb der Fehler mit dem von Aschmann et al. [1997] bestimmten Wert ($0.48_{-0.24}^{+0.48}$). Die Hydroxypropionaldehydausbeute unter stickoxidarmen Bedingungen hingegen beträgt 0.15 ± 0.03 . Die durch Reisen et al. [2003] bestimmten Hydroxypropionaldehydausbeuten unter stickoxidreichen Bedingungen schwanken sehr stark, jedoch ist die Ausbeute, die mit Hilfe der API-MS bestimmt worden ist, innerhalb des positiven maximalen Fehlers nahezu identisch. Reisen et al. [2003] schreibt die fehlenden ca. 25 % an molarer Ausbeute den Dihydroxycarbonyl bzw. Dihydroxynitraten zu. Auch in den hier durchgeführten Experimenten zum *cis*-3-Hexenolabbaus wurden C₆-Dihydroxycarbonylverbindungen in gemittelten Spektren identifiziert, jedoch konnte aufgrund von fehlenden Standards zur Kalibrierung und der schlechten Detektion aufgrund von Verlusten durch die geringere Volatilität dieser Verbindungen auf der m/z 115.0754 (C₆H₁₁O₂ = protoniertes Dihydroxycarbonyl-H₂O) keine Quantifizierung durchgeführt werden. Somit kann die fehlende Ausbeute auf diese Verbindungen zurückgeführt werden.

Der Abbau von *cis*-3-Hexenylacetat ergibt Oxopropylacetat als ein weiteres Primärprodukt. Die Ausbeuten schwanken stark von 0.17 – 0.85 und können aufgrund der unterschiedlichen Messmethodik in den Jahren hervorgerufen worden sein. So kann Oxopropylacetat ebenfalls wie die GLV's durch den Wechsel zwischen H₃O⁺- und NO⁺-Modus beeinflusst worden sein. Da an Ermangelung eines Oxopropylacetat-Standards keine Kalibrierung durchgeführt und damit das Verhalten dieser Substanz in den unterschiedlichen

4. Ergebnisse und Diskussion

Messmodi verfolgt werden konnte, ist keine eindeutige Interpretation der Oxopropylausbeuten zu treffen.

Bei der Analyse der *trans*-Verbindungen wird sowohl bei *trans*-2-Hexenol als auch bei *trans*-2-Hexenal Butyraldehyd als Primärprodukt identifiziert. Im Fall von *trans*-2-Hexenal wird eine Butyraldehydausbeute von 0.34 ± 0.06 (low NO), bzw. 0.42 ± 0.15 (high NO) bestimmt. Ähnliche Ausbeuten von 0.41 ± 0.12 (low NO) und 0.57 ± 0.12 (high NO) sind auch für *trans*-2-Hexenol zu beobachten. Glycolaldehyd wurde als weiteres Primärprodukt des *trans*-2-Hexenolabbaus identifiziert. Die Ausbeute unter stickoxidarmen Bedingungen wurde mit 0.58 ± 0.1 und unter stickoxidreichen Bedingungen mit 0.72 ± 0.17 bestimmt. Die Produktausbeuten der GLV's weisen eine Abhängigkeit von dem VOC/NO-Verhältnis auf. So werden höhere Ausbeuten berechnet, wenn die Reaktionen unter high NO-Bedingungen geführt wurden. Aufgrund der höheren NO-Konzentrationen kann die in Abbildung 1.5 gezeigten Reaktionspfade eingeschlagen werden, was dazu führt, dass mehr aldehydische Verbindungen gebildet werden und die weiteren Reaktionen der Hydroxyalkyloxyradikale geringer ins Gewicht fallen. Ähnliches Verhalten wurde bereits für andere Stoffe beobachtet, z.B. α - und β -Pinen [Kaminski, 2014]. Unter stickoxidarmen Bedingungen spielen die Reaktionen R1.19 und R1.20 hingegen eine wichtige Rolle, welches zur Bildung von Hydroperoxid-Verbindungen und weiteren sehr diversen Produkten führt. Dies geht dann mit einer geringeren Ausbeute an dem primären aldehydischen Produkt einher.

Die entstehenden Produkte aus dem GLV-Abbau können in zwei Gruppen unterschieden werden: (i) aldehydische Produkte (Propionaldehyd & Butyraldehyd) und (ii) aldehydische Produkte mit funktioneller Gruppe (Oxopropylacetat, Hydroxypropionaldehyd & Glycolaldehyd). Somit werden die Produkte i aus dem Molekülteil gebildet, die die funktionelle Gruppe nicht trägt und für die Produkte ii gilt genau das Gegenteil. Im direkten Vergleich der Produktausbeuten der *cis*-Verbindungen, weisen diese keine großen Unterschiede auf, trotz unterschiedlicher funktioneller Gruppen (Alkohol & Ester). So liegen die Ausbeuten der Gruppen i und ii sowohl unter high NO wie auch unter low NO Bedingungen in der gleichen Größenordnung. Die Tendenz ist, dass die Gruppe i mit einer höheren Ausbeute gebildet wird als die Gruppe ii. Diese Tendenz spiegelt sich ebenfalls unter high und low NO-Bedingungen wieder. Werden die Ausbeuten der *trans*-Verbindungen betrachtet, so werden ähnliche Ausbeuten unter high als auch unter low NO-Bedingungen für die Gruppe i untereinander ermittelt. Die Gruppe ii der *trans*-Verbindungen können leider nicht miteinander verglichen werden aufgrund der fehlenden Messung des Glyoxals. Wird *trans*-2-Hexenol als Grundlage genommen, so zeigt sich bei den *trans*-Verbindungen ein umgekehrtes Verhältnis der Ausbeuten der Gruppen i und ii im Vergleich mit den *cis*-Verbindungen. Hier scheint die Gruppe ii in etwas höheren Ausbeuten gebildet zu

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.2.: Produktausbeuten der untersuchten VOC's

| Reaktant | NO-Verhältnis | Produkt | molare Ausbeute | molare Ausbeute (Literatur) |
|-----------------------------|---------------|------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|
| <i>cis</i> -3-Hexen | low NO | | 1.93 ± 0.04 | |
| | | Propionaldehyde | 1.58 ± 0.05 | - |
| | high NO | | 1.75 ± 0.05 | |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | low NO | | 0.61 ± 0.14 | |
| | | Propionaldehyde | 0.59 ± 0.15 | - |
| | high NO | | 1.01 ± 0.08 | |
| | low NO | | 0.85 ± 0.1 | |
| | | Oxopropylacetat | 0.17 ± 0.51 | - |
| | high NO | | 0.38 ± 0.23 | |
| <i>cis</i> -3-Hexenol | low NO | | 0.64 ± 0.09 | - |
| | | Propionaldehyde | 0.52 ± 0.68 | - |
| | high NO | | | 0.75 ± 0.07^1 |
| | | | 0.81 ± 0.22 | 0.56 ± 0.8^2 |
| | | | | 0.72 ± 0.18^2 |
| | low NO | Hydroxypropionaldehyde | | 0.17 ± 0.51 |
| | | | 0.13 ± 0.67 | - |
| high NO | | 0.26 ± 0.33 | $0.48^{+0.48}_-0.24^1$ 1.01 ± 0.24^2 0.44^2 | |
| <i>trans</i> -2-Hexenol | low NO | Butyraldehyd | 0.41 ± 0.21 | - |
| | high NO | | 0.56 ± 0.15 | - |
| | low NO | Glycolaldehyd | 0.58 ± 0.15 | - |
| | high NO | | 0.71 ± 0.12 | - |
| <i>trans</i> -2-Hexenal | low NO | Butyraldehyd | 0.34 ± 0.25 | - |
| | high NO | | 0.42 ± 0.20 | - |

¹Aschmann et al. [1997], ²Reisen et al. [2003]

4. *Ergebnisse und Diskussion*

werden.

Die hier bestimmten Produktausbeuten können aufgrund positiver Interferenzen durch photochemisch gebildete Verbindungen, die auf den hier quantifizierten Produktmassen ebenfalls ein Signal liefern können überschätzt werden. Da für die meisten Verbindungen keine Kalibrierstandards vorhanden sind und es somit auch nicht möglich ist, deren Fragmentierung zu bestimmen, kann keine Korrektur angewendet werden.

4.3. OH-Budget

Die Untersuchung des experimentellen OH-Budgets wurde nur für die Daten aus dem Jahr 2013 durchgeführt, da keine auswertbaren OH-Reaktivitätsmessungen aus dem Jahr 2014 vorliegen (Kap. 3.4). Die zur Berechnung des OH-Budgets nötigen Geschwindigkeitskonstanten und OH-Ausbeuten sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Zur Budgetanalyse wird die HO₂-Konzentration benötigt. Da diese jedoch nicht interferenzfrei ist, wird die HO₂-Konzentration um den Beitrag der RO₂-Interferenz aus dem Modell korrigiert (Kap. 3.3). Zur besseren Darstellung der beiden Terme wurden die Daten in einem Zeitintervall von 10 *min* gemittelt.

Unter Berücksichtigung der Fehler ist das OH-Budget für die untersuchten Verbindungen geschlossen (siehe Abbildung 4.2). Hier sind die OH-Budgets der *cis*-Verbindungen und des Referenzexperiments dargestellt. Im oberen Plot ist das Verhältnis von D_{OH} zu P_{OH} (siehe Gl. 3.16 und 3.19) in rot aufgeführt; mit dem dazugehörigen Fehlerbereich in grau. Im unteren Plot sind farblich die OH-Produktionsterme aufgeschlüsselt und in schwarz der OH-Destruktionsterm. Die Primärquelle von OH-Radikalen ist die Photolyse von salpetriger Säure (HONO). Nach Injektion des VOC's ist die Rezyklierung von OH durch die Reaktion von HO₂ mit NO der dominierende OH-Produktionsterm, sodass die Generierung von OH-Radikalen durch die HONO-Photolyse zweitrangig wird. Im Fall von *cis*-3-Hexen ist die OH-Produktion aus der Ozonolyse des VOC's ein weiterer wichtiger Prozess, der bis zu 20 % der OH-Produktion ausmachen kann. Der Grund für den großen, systematischen Fehler in der Nullluftphase (befeuchtete, belichtete Kammer für zwei Stunden) liegt an dem Absolutfehler des FP/LIF-Instruments von 0.5 s⁻¹. An den untersuchten Experimenttagen wurden OH-Reaktivitäten von 1.0 – 3.0 s⁻¹ in der Nullluftphase gemessen, was zu einem systematischen Fehler von 17 – 50 % führt.

Die untersuchten VOC's zeigen somit keinen zusätzlichen OH-Produktionsterm, der nötig wäre, um die gemessene OH-Destruktion zu erklären. Hieraus geht hervor, dass kein zusätzlicher OH-Beitrag, der nicht durch die Berechnungen beachtet worden ist, verzeichnet wird.

Die Abbildung 4.2 zeigt deutlich, dass OH wesentlich durch die HONO-Photolyse und die Reaktion R1.5 gebildet wird. Im *cis*-3-Hexen-Experiment spielt neben den genannten OH-Bildungswegen noch die Bildung über den Abbau des VOC's durch Ozon eine wichtige Rolle. Dieser Term fällt aufgrund der abnehmenden Konzentration des VOC's mit Doppelbindung immer weniger ins Gewicht, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist. Geringe

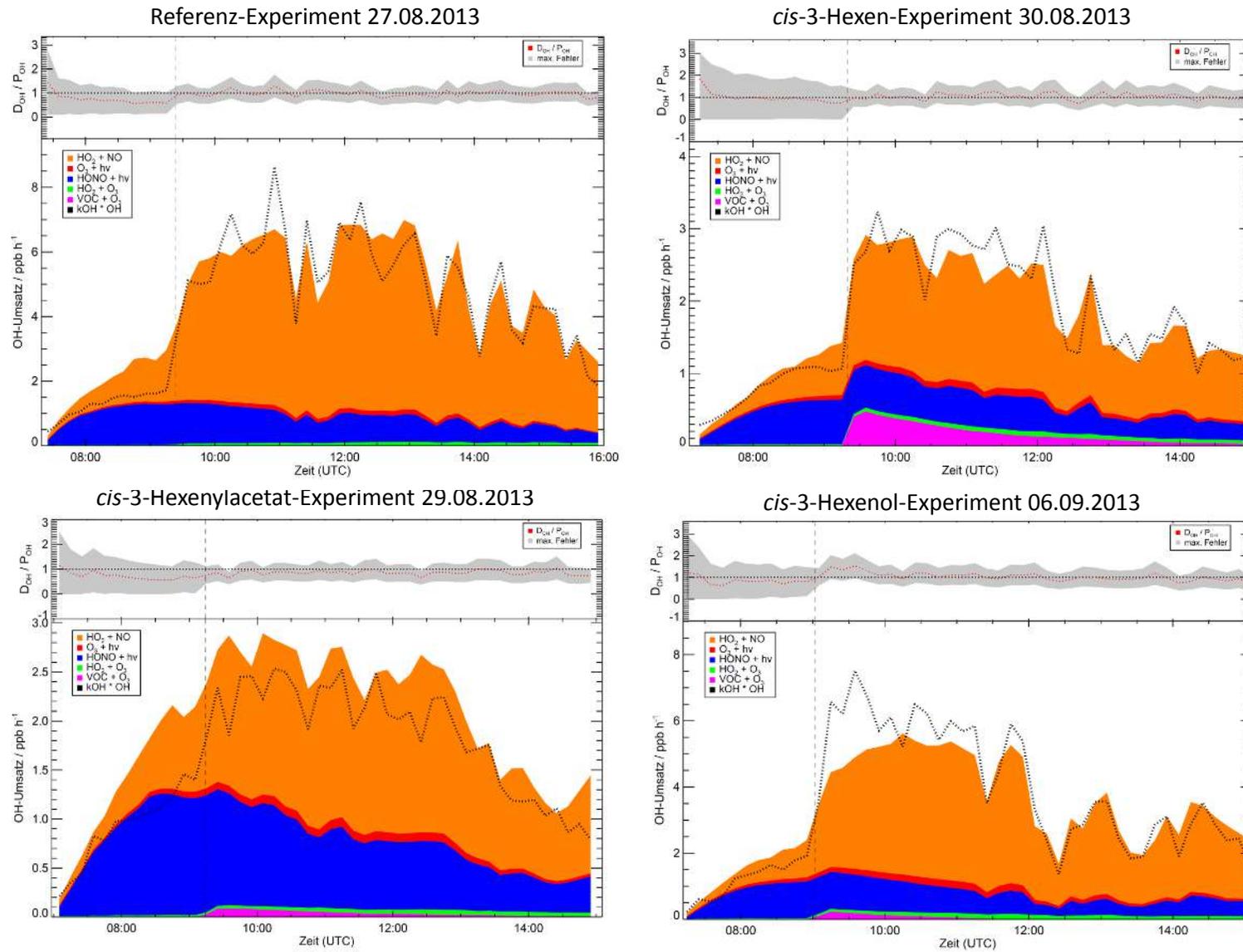


Abbildung 4.2.: OH-Budgets für *cis*-3-Hexen, *cis*-3-Hexenol und *cis*-3-Hexenylacetat und zum Vergleich das Referenzexperiment unter low NO-Bedingungen. Im unteren Plot sind die Anteile der OH-Produktionsterme farblich markiert und der OH-Destruktionsterm in schwarz dargestellt; im oberen Plot ist der Quotient von D_{OH}/P_{OH} in rot und der systematische Fehler als grauer Fehlerbereich angegeben

4. Ergebnisse und Diskussion

OH-Produktionsterme sind die Ozonphotolyse (Reaktion R1.1 & R1.2) und die Reaktion von HO₂ mit O₃ (Reaktion R1.6). Weiterhin kann zum Zeitpunkt der VOC-Injektion (gekennzeichnet durch die vertikale gestrichelte Linie), der schlagartige Anstieg der OH-Produktion und -Destruktion entnommen werden, da durch die Injektion des VOC's die Photolyseaktionen initiiert werden. Mit fortschreitender Reaktionszeit nimmt der OH-Umsatz immer weiter ab, jedoch ist der Quotient von D_{OH}/P_{OH} durchgehend bei einem Wert von 1.

Für Verbindungen mit ähnlichen funktionellen Gruppen, wie z.B. Methacrolein, wurde mit dieser Methode an SAPHIR gezeigt, dass diese Verbindungen durch Umlagerungsreaktionen von RO₂-Radikalen zusätzlich OH freisetzen können [Fuchs *et al.*, 2014]. Die von Fuchs *et al.* untersuchte Substanz Methacrolein ist eine C₄-Verbindung mit einer aldehydischen Funktion und einer endständigen Doppelbindung in α -Position. Die untersuchten GLV's weisen ebenfalls eine Doppelbindung und eine oxygenierte, endständige Funktion auf. Durch Variation der oxygenierten Funktion (Alkohol, Aldehyd, Acetat) und der Position der Doppelbindung ($\alpha \rightarrow \beta$) sollte dieser Einfluss auf das OH-Budget untersucht werden. Trotz ähnlicher funktioneller Gruppen der GLV's konnte kein zusätzlicher Rezyklierungsprozess durch GLV-RO₂-Radikale nachgewiesen werden, wie sie für Methacrolein beschrieben wurden [Peeters *et al.*, 2009; Crownse *et al.*, 2011; Fuchs *et al.*, 2013, 2014]. Falls zusätzliche OH-Produktionsterme existieren, spielen diese eher eine untergeordnete Rolle.

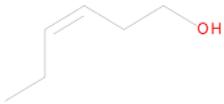
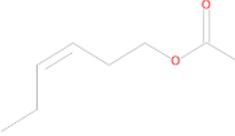
4.4. Kohlenstoffbudget

Abbildung 2.1 zeigt die Zeitverläufe eines typischen, photochemischen Abbauxperiments. Aus dieser ist erkenntlich, dass aus der HONO-Photolyse sowohl OH-Radikale als auch NO-Radikale gebildet werden. Sobald jedoch die Kammer geschlossen wird, nehmen die Konzentrationen dieser Radikale ab. Weiterhin ist der Beitrag der Kammerquellen anhand des PTR-TOF-MS's und des Hantzsch-Instruments während der Nullluftphase bereits detektierbar. Der Abbau dieser Kammerquellen führt aufgrund der Reaktionen R1.7-R1.10 zur Bildung von HO₂-Radikalen und NO₂, was ebenfalls der genannten Abbildung entnommen werden kann. Nach dem Öffnen der Kammer und Injektion des VOC's steigt die OH-Konzentration nicht mehr auf das Level der Nullluftphase, da die Reaktion des VOC's mit den OH-Radikalen diese wegtitriert, wohingegen die NO-Konzentration das Level der Nullluftphase erreicht. Durch die Reaktion des VOC's mit OH steigen die Konzentration des HO₂-Radikals, die NO₂-Konzentration, und auch die Konzentration von Abbauprodukten wie anhand des Acetaldehydverlaufes zu erkennen. Aufgrund der Reaktionsabfolge R1.23 → R1.21 → R1.22 wird Ozon durch den Abbau des VOC's gebildet, was ebenfalls aus Abbildung 2.1 entnommen werden kann. Zur Unterscheidung der Experimente in zwei Kategorien: high NO- und low NO-Experimente, ist das Verhältnis von VOC zu NO ein entscheidender Faktor. So gilt in diesem Zusammenhang für high NO-Experimente ein VOC/NO-Verhältnis von 2.8 und geringer, wohingegen die low NO-Experimente ein VOC/NO-Verhältnis von 8.4 und größer aufweisen. Diese Unterscheidung ist nötig, da die Reaktion R1.23 aufgrund der erhöhten NO-Konzentration immer mehr ins Gewicht fällt und dies einen Einfluss auf das Produktspektrum aufweist.

In Tabelle 4.3 sind die m/z , seien es nun Isotopen- bzw. Fragmentmassen der Reaktanten als auch der identifizierten Produkte aufgelistet. Dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass die m/z 59 und 45 in allen Experimenten zu beobachten sind und diese den Molekülen Acetaldehyd und Propionaldehyd zugeordnet werden. Weitere identifizierte m/z sind die m/z 75 als Propionsäure, m/z 61 als Glycolaldehyd und m/z 73 als Butyraldehyd. Bei dem Abbau der GLV's zeigen sich jedoch weitere m/z (5-11), deren Zuweisung zu einem bestimmten Molekül sich als schwierig gestaltet und bei denen es sich größtenteils um unkalibrierte Abbauprodukte handelt.

Die Kohlenstoffbudgets wurden als Funktion der Zeit berechnet (siehe Abb. 4.3) und mit den Ergebnissen der Kohlenstoffbudgets aus den Modellläufen ebenfalls als Funktionen der Zeit verglichen. Zur Aufstellung der C-Budgets wurden die in Tabelle 4.3 identifizierten

Tabelle 4.3.: Identifizierte Reaktant-Produkt-Signale anhand des PTR-TOF-MS, die mit in die Berechnung des C-Budgets einfließen

| Reaktant | m/z (mass + 1) | Summenformel | Erklärung |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| cis-3-Hexen  | 41, 43, 57, 69, 85, 86 | $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_6H_{13}^+$ | Reaktant, Fragmente und Isotope |
| | 41, 59 | $C_3H_7^+$ | *Propionaldehyd und Fragment |
| | 57, 75, 76 | $C_3H_7O_2^+$ | *Propionsäure, Fragment und Isotop |
| | 45, 46, 61, 63 | $C_2H_5O^+$ | *Acetaldehyd, Wassercluster und Isotope |
| cis-3-Hexenol  | 83, 84, 99, 101 | $C_6H_{11}^+$ | Reaktant, Fragmente und Isotope |
| | 41, 59 | $C_3H_7O^+$ | *Propionaldehyd und Fragment |
| | 45, 46, 61, 63 | $C_2H_5O^+$ | *Acetaldehyd, Wassercluster und Isotope |
| | 57, 73, 75, 77, 85 | | nicht kalibrierte Abbauprodukte und Fragmente |
| cis-3-Hexenylacetat  | 83, 84, 99, 143 | $C_6H_{11}^+$ | Reaktant, Fragmente und Isotope |
| | 41, 59 | $C_3H_7O^+$ | *Propionaldehyd und Fragment |
| | 45, 46, 61, 63 | $C_2H_5O^+$ | *Acetaldehyd, Wassercluster und Isotope |
| | 43, 57, 75, 77, 87, 89, 103, 117 | | nicht kalibrierte Abbauprodukte und Fragmente |
| trans-2-Hexenol  | 41, 83, 84, 99, 101 | $C_6H_{11}^+$ | Reaktant, Fragmente und Isotope |
| | 41, 59 | $C_3H_7O^+$ | *Propionaldehyd und Fragment |
| | 45, 46, 61, 63 | $C_2H_5O^+$ | *Acetaldehyd, Wassercluster und Isotope |
| | 43, 61, 62, 79 | $C_2H_3O^+$, $C_2H_5O_2^+$ | *Glycolaldehyd, Fragmente, Wassercluster und Isotope |
| | 43, 73, 74, 91 | $C_4H_9O^+$, $C_4H_{11}O_2^+$ | *Butyraldehyd, Fragmente, Wassercluster und Isotope |
| | 47, 71, 77, 85, 89, 97, 99, 101, 103, 113, 115 | | nicht kalibrierte Abbauprodukte und Fragmente |
| trans-2-Hexenal  | 57, 81, 97, 98, 99, 100, 115, 117 | $C_3H_5O^+$, $C_6H_9^+$, $C_6H_{11}O^+$ | Reaktant, Fragmente und Isotope |
| | 41, 59 | $C_3H_7O^+$ | *Propionaldehyd und Fragment |
| | 45, 46, 61, 63 | $C_2H_5O^+$ | *Acetaldehyd, Wassercluster und Isotope |
| | 43, 73, 74, 91 | $C_4H_9O^+$, $C_4H_{11}O_2^+$ | *Butyraldehyd, Fragmente, Wassercluster und Isotope |
| | 71, 73, 75, 77, 85, 87, 89, 101, 103, 113, 115 | | nicht kalibrierte Abbauprodukte und Fragmente |

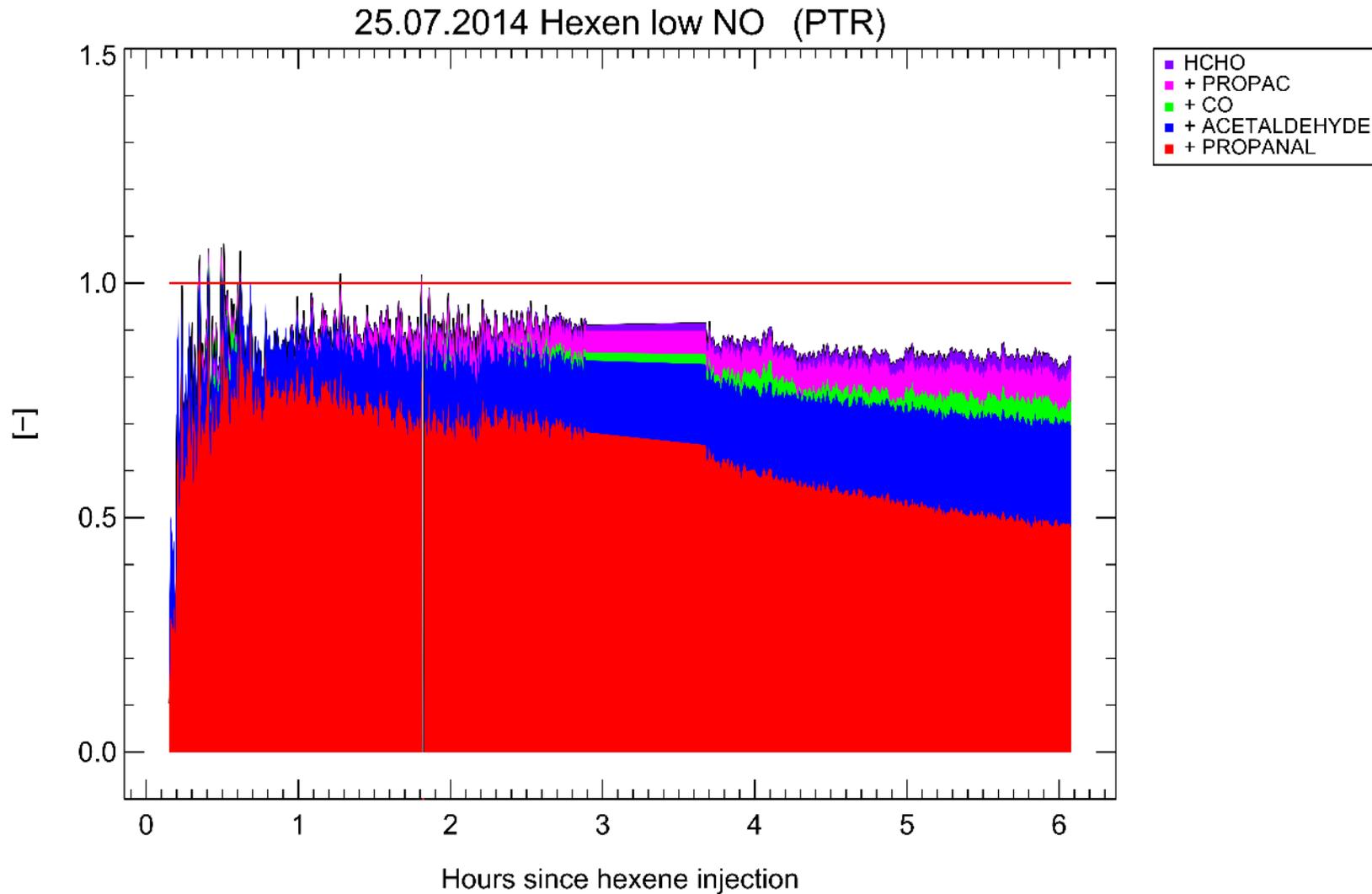


Abbildung 4.3.: Verlauf des C-Budgets des *cis*-3-Hexens. Farblich markiert sind die Anteile des jeweiligen Produktes nach dem Zeitpunkt der Zugabe des Reaktanten *cis*-3-Hexen. Identifizierte Produkte sind Formaldehyd = HCHO (lila), Propionsäure = PROPAC (rosa), Kohlenstoffmonoxid = CO (grün), Acetaldehyd = ACETALDEHYDE (blau) und Propionaldehyd = PROPANAL (rot)

4. Ergebnisse und Diskussion

m/z -Signale sowie die Signale des CO- und Hantzsch-Instruments genutzt. Die Kohlenstoffbudgets weisen gegen Ende der Experimente, meist zwischen 4-6 Stunden (Umsatz von $\sim 95\%$ des Reaktanten), Werte zwischen 0.32 ± 0.1 und 0.9 ± 0.08 auf. Betrachten wir die C-Budgets der Modellierungen zum gleichen Zeitpunkt, weisen diese Werte von 0.67 ± 0.23 bis 0.93 ± 0.12 auf. In den C-Budgets der Modellierungen sind die Konzentrationen des CO₂ nicht mit eingerechnet, da diese auch in den C-Budgets der Messungen fehlen. Aufgrund des hohen Hintergrundes des CO₂ von ~ 1.8 ppmv ist es leider nicht möglich gewesen, dieses mit in die C-Budgetbetrachtung einzubeziehen. Im direkten Vergleich der C-Budgets (Abb. 4.4) sind diese für die *cis*-3-Hexen-Experimente innerhalb ihrer Fehler geschlossen. Die GLV-Experimente hingegen können unter high NO-Bedingungen innerhalb ihrer Fehler als geschlossen betrachtet werden, jedoch zeigen die Budgets unter low NO-Bedingungen eine Unterschätzung. Diese unterschiedlichen Budgets zwischen low und high NO-Experimenten können durch den Unterschied der NO-Konzentrationen erklärt werden, wonach es gemäß der Reaktion R.1.23 zu einer vermehrten Bildung von Alkoxyradikalen kommt und damit zu aldehydischen Produkten unter high NO-Bedingungen. Eine erhöhte Bildung an aldehydischen Produkten wird durch die erhöhten Produktausbeuten unter high NO-Bedingungen unterstützt. Viele der aldehydischen Produkte weisen eine ähnliche Empfindlichkeit im PTR-TOF-MS auf und wurden kalibriert, so dass die Umrechnung der normierten Zeitverläufe auf Mischungsverhältnisse bzw. Kohlenstoffäquivalente exaktere Ergebnisse liefert. Neben den aldehydischen Produkten sind sowohl Säuren als auch Nitrate bzw. Peroxynitrate als mögliche Produkte beim photochemischen Abbau unter Anwesenheit von NO zu erwarten, was auch durch die Modellierungen vorhergesagt wird. So werden auch hier die m/z 61, 75 und 89 detektiert, die auf Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure schließen lassen. Nitrate bzw. Peroxynitrate unterliegen einer Fragmentierung in der Dirfröhre, bei der die Nitratfunktion als HNO₂ oder als HNO₃ gespalten wird [Hansel and Wisthaler, 2000; D'Anna et al., 2005; Aoki et al., 2007]. Die Modellvorhersagen geben eine maximale Nitratausbeute (Nitrate + Peroxynitrate) von $\sim 10\%$ wieder. Aus theoretischen Berechnungen sind bis zu 15% Ausbeute an Nitraten für C₆-Verbindungen möglich [Arey et al., 2001]. Diese Ausbeuten konnten in den Massenspektren nicht beobachtet werden. In sehr stark gemittelten Massenspektren sind Peaks zu erkennen, die auf Nitrate hindeuten, jedoch ist deren Beitrag geringer als 1%. Dies lässt darauf schließen, dass die Nitratverbindungen entweder an Oberflächen verloren gehen, zu NO₂⁺ und einem ungeladenen organischen Rest zerfallen oder in den Experimenten nicht mit den vorhergesagten Ausbeuten gebildet werden.

Im Falle der low NO-Experimente werden aufgrund der geringen Konzentration an NO-Radikalen scheinbar weniger aldehydische Produkte gebildet, was wiederum durch die geringeren Produktausbeuten im Kapitel A.1 unterstützt wird. Die gebildeten Alkylperoxy-

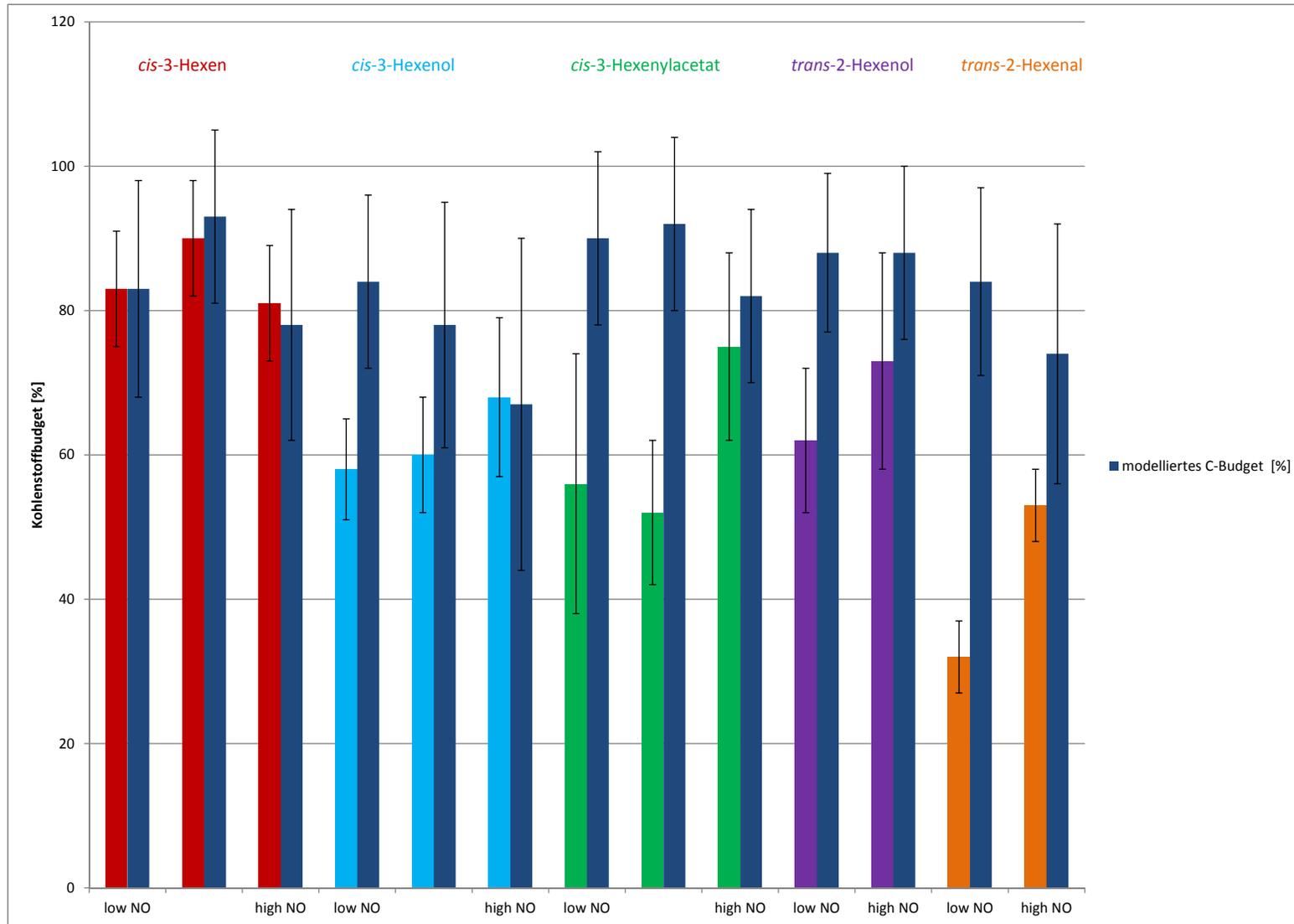


Abbildung 4.4.: Vergleich der C-Budgets von gemessenen und modellierten Daten. In dunkelblau sind die C-Budgets aus der Modellierung ohne CO₂ und farbig sind die C-Budgets aus den gemessenen Daten für jeden der Experimenttage aufgeführt. Säulen ohne Beschriftung auf der x-Achse sind ebenfalls low NO-Experimente.

4. Ergebnisse und Diskussion

radikale reagieren unter low NO-Bedingungen somit zu Hydroperoxiden gemäß Reaktion R1.19 oder können aufgrund von Umlagerungsreaktionen mehrfach oxidierte Verbindungen liefern. Da entsprechende Standards für die Kalibrierung nicht zur Verfügung standen, führte dies dazu, dass die Diversität der Verbindungen durch die Annahme von zu hohen Empfindlichkeiten nicht exakt genug in die jeweiligen VMR umgerechnet werden. Weiterhin können diese Verbindungen einer Fragmentierung im PTR-TOF-MS unterliegen, was ebenfalls zu einer hohen Empfindlichkeitsannahme für die jeweiligen Fragmente führt und somit zu einer Unterbestimmung des C-Budgets. Aufgrund des höheren O/C-Verhältnisses können die entstandenen Verbindungen eine stärkere Wechselwirkung mit Oberflächen aufweisen und an diesen verloren gehen, was wiederum zu einer Unterbestimmung des C-Budgets führt. Der Verlust von flüchtigen Verbindungen an den Kammerwänden ist meist abhängig von der relativen Feuchte und der Vorgeschichte der genutzten Kammerfolie [Loza *et al.*, 2010].

Im Nachfolgenden soll auf die einzelnen Verbindungen und ihr photochemischer Abbau eingegangen werden, unter Bezugnahme ihres Kohlenstoffbudgets im Vergleich zu den Modellierungen. Der photochemische Abbau der jeweiligen Verbindungen wird auf Grundlage des MCM durchgeführt und ihre Nomenklatur in den modellierten Kohlenstoffbudgets entspricht dem des MCM's.

4.4.1. *cis*-3-Hexen

Der photochemische Abbau des *cis*-3-Hexens liefert hohe Produktausbeuten an Propionaldehyd, welches aufgrund der Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung eingeleitet wird und in weiteren Reaktionsschritten zu Propionaldehyd reagiert. Diese Bildung kann in den PTR-TOF-MS-Spektren auf der m/z 59 verfolgt werden, da dieses m/z -Verhältnis einer Summenformel von $C_3H_7O^+$ entspricht und somit das protonierte Propionaldehyd repräsentiert. Weitere m/z -Verhältnisse, die als Produkte aus den PTR-Spektren identifiziert wurden, sind 45 und 75. Diese m/z werden den Produkten Acetaldehyd und Propionsäure zugeordnet, beides Abbauprodukte des Propionaldehyds eingeleitet durch die Reaktion mit OH. Hierzu kommen noch die Produkte Formaldehyd (HCHO) und Kohlenstoffmonoxid (CO), die jedoch nicht mit dem PTR gemessen wurden und beide jeweils aus dem Abbau des Acetaldehyds gebildet werden. Wird der zeitliche Verlauf dieser m/z betrachtet, so ist erkennbar, dass zunächst Propionaldehyd gebildet wird. Mit zeitlicher Verzögerung wird Propionsäure und Acetaldehyd (~ 1 h), und danach HCHO und CO (~ 2 h) gebildet. Diese Verläufe deuten bereits darauf hin, dass es sich um sekundäre bzw. tertiäre Produkte handelt.

In den Massenspektren des PTR's sind Ionen auf den folgenden m/z zu beobachten: 83,

4. Ergebnisse und Diskussion

99, 101 und 115 mit den Summenformeln $C_6H_{11}^+$, $C_6H_{11}O^+$, $C_6H_{13}O^+$ und $C_6H_{11}O_2^+$. Zusammen betrachtet, machen diese Massen maximal 2 – 3 % Kohlenstoffäquivalente aus und sind somit nicht signifikant für die Kohlenstoffbudgetierung. Anhand des vereinfachten Reaktionsschemas in Abbildung 4.5 sollen Summenformeln der möglichen Produkte, deren Signale auf diesen Massen detektiert wurden, erläutert werden. Im Reaktionsschema ist zu erkennen, dass das Alkylperoxyradikal mit einem HO_2 -Radikal zu einem Hydroperoxymolekül reagieren kann bzw. das Alkylperoxyradikal reagiert mit einem weiteren RO_2 -Radikal zu einem Diol. Sowohl das Diol als auch das Hydroperoxymolekül können durch die Protonierung je eine Hydroxyfunktion verlieren bzw. das Hydroperoxymolekül kann anstelle der Hydroxyfunktion die Hydroperoxyfunktion verlieren, was dazu führt, dass ein Signal auf m/z 101 (Summenformel: $C_6H_{13}O^+$) zu detektieren ist. Reagieren diese beiden Moleküle weiter mit OH-Radikalen, so kann ein Hydroxyketon entstehen, das bei der Protonierung in der Driftröhre die Hydroxyfunktion verlieren kann und so ein Signal auf m/z 99 (Summenformel: $C_6H_{11}O^+$) liefert. Sollte das Hydroxyketon mit einem OH-Radikal weiter reagieren, so kann ein Diketon gebildet werden, das ein Signal auf m/z 115 (Summenformel: $C_6H_{11}O_2^+$) auslöst. Je nach Bedingungen (low oder high NO) kann sich das Produktspektrum unterscheiden, da aufgrund der unterschiedlichen Mischungsverhältnisse einige Reaktionspfade bevorzugt werden (siehe Abb 4.5).

In der Kohlenstoffbudgetbetrachtung sind fünf unterschiedliche Massen mit in die Berechnung aufgenommen, die nach ca. 5–6 Stunden photochemischen Abbaus noch $\sim 81–90$ % des Kohlenstoffbudgets widerspiegeln. Zur besseren Vergleichbarkeit und um eventuelle Produktüberlagerungen (Produkte mit der selben exakten m/z) zu identifizieren, sind aus den Modellierungen ebenfalls die Kohlenstoffbudgets aufgestellt. Vergleichen wir nun das C-Budget aus der PTR-TOF-MS-Messung (C-Bud-PTR) mit dem C-Budget aus der Modellierung (C-Bud-Mod), fällt unter high NO-Bedingungen auf, dass durch das C-Bud-PTR ca. 81 % und durch das C-Bud-Mod ca. 78 % wiedergegeben werden. Zum Anfang des Experiments wird das Budget durch das Propionaldehyd bestimmt und wird innerhalb der 6 Stunden des Experiments bis auf ca. 32 % C-Äquivalente abgebaut. Dieser Verlauf wird auch in dem C-Bud-Mod so wiedergegeben. Während des Abbaus des Primärproduktes, steigt der Anteil der Sekundärprodukte Acetaldehyd und Propionsäure. Der Beitrag des Acetaldehyds zum C-Bud-PTR macht nach 6 Stunden bereits ca. 30 % C-Äquivalente und der Propionsäure ca. 8 % C-Äquivalente aus. Im Vergleich zum C-Bud-Mod sind es ca. 24 % C-Äquivalente durch das Acetaldehyd und lediglich ca. 2 % C-Äquivalente durch die Propionsäure. Mit ca. 1 $\frac{1}{2}$ stündiger Verzögerung werden Formaldehyd und CO gebildet und tragen nach 6 Stunden 5 % und 8 % C-Äquivalenten dem C-Bud-PTR bei. Ähnliche Anteile werden durch Formaldehyd (ca. 6 % C-Äquivalente) und CO (ca. 6 % C-Äquivalente) dem C-Bud-Mod hinzugerechnet. Zu beachten ist, dass das C-Bud-Mod

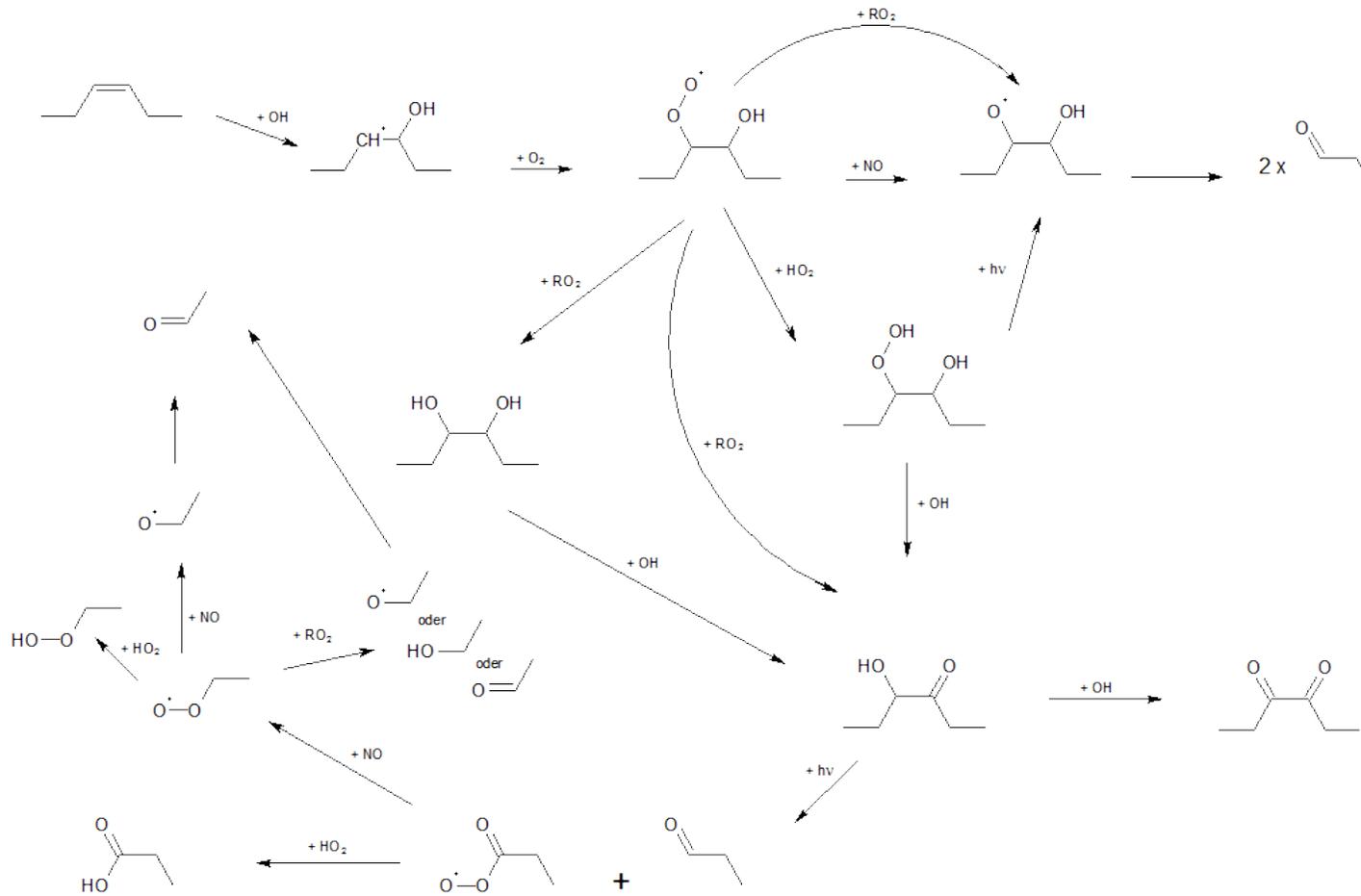


Abbildung 4.5.: Partiieller photochemischer Abbau des *cis*-3-Hexens.

4. Ergebnisse und Diskussion

auch noch Nitrate (Peroxypropylnitrat = PPN, Peroxyacetylnitrat = PAN, Ethylnitrat = $C_2H_5NO_3$) und zu einem geringen Anteil Hydroperoxide (Perpropylsäure = PERPROACID, Ethylhydroperoxid = C_2H_5OOH , Ethylperoxyradikal = $C_2H_5O_2$) beinhaltet, die zusammen ca. 10 – 13 % (C-Äquivalente) ausmachen (siehe Abb. 4.4). Die Korrelation der vermeintlichen Produkte auf den gemessenen m/z , und die der Produkte aus den Modellierungen, können der Grafik 4.6 entnommen werden. Wie zu erkennen, korrelieren sowohl das Edukt (*cis*-3-Hexen) als auch die Abbauprodukte Propanal, Acetaldehyd, Formaldehyd und CO aus den PTR-TOF-MS-Messungen gut mit den Daten der Modellierung. Nur das Produkt Propionsäure weist ein unterschiedliches Verhalten auf. Während das Mischungsverhältnis der Propionsäure bei der PTR-Messung weiter steigt, erreicht diese ein Plateau in der Modellierung. Dieser Verlauf deutet darauf hin, dass auf derselben exakten Masse der Propionsäure eine weitere Verbindung gemessen wird. Bei dieser Verbindung kann es sich um das 3-Nitrooxypropanol handeln. Ein postulierter Fragmentierungsmechanismus zeigt die Abspaltung einer Nitratfunktion als HNO_2 oder als HNO_3 [D'Anna et al., 2005], wobei das Fragment auf der m/z 75 mit der Summenformel $C_3H_7O_2^+$ detektiert werden kann. Somit ist die Korrelation anfangs noch ideal, jedoch wird diese immer schlechter, je mehr das Signal durch eine weitere Substanz überlagert wird. Der MCM sagt eine Bildung von 3-Nitrooxypropanol aus Propanol voraus, welches weiter zu 3-Hydroxypropionaldehyd abgebaut wird. Das 3-Nitrooxypropanol taucht nicht in der Aufstellung des C-Budgets aus den Modellen auf, da weniger als 10 pptv gebildet worden sind. Somit ist es unwahrscheinlich, dass es sich um das 3-Nitrooxypropanol handelt, da der Beitrag nicht signifikant sein kann. Eine Interferenz durch 3-Hydroxypropionaldehyd könnte ebenfalls denkbar sein, jedoch wurden in den *cis*-3-Hexenol-Experimenten, in denen das 3-Hydroxypropionaldehyd ein primäres Abbauprodukt ist, nicht auf dieser m/z detektiert. Weiterhin ist es möglich, dass aufgrund der Kammerquellenkorrektur auf dieser m/z es zusätzlich zu einer Verfälschung des Ergebnisses kommen kann.

Die C-Budgets der low NO-Experimente des *cis*-3-Hexens sind ebenfalls in guter Übereinstimmung zwischen den PTR-TOF-MS-Messungen und den Modellierungen ($\sim 90\%$ [PTR-TOF-MS] & $\sim 93\%$ [Modell] am 30.08.2013 und $\sim 83\%$ [PTR-TOF-MS] & $\sim 83\%$ [Modell] am 25.07.2014 nach ca. 6 Stunden). Das Verhalten der Abbauprodukte ist mit dem im high NO-Experiment nahezu identisch, so wird das C-Bud-PTR anfangs durch das Propionaldehyd bestimmt und trägt nach ca. 6 Stunden noch 48 – 56 % C-Äquivalente bei (Vergleich C-Bud-Mod 46 – 63 % C-Äquivalente). Wie auch im high NO-Experiment werden die sekundär Produkte Acetaldehyd und Propionsäure aus dem Propionaldehydabbau gebildet und anschließend die tertiär Produkte Formaldehyd und CO. Den C-Bud-Mod ist zu entnehmen, dass Nitrate (PPN, PAN, $C_2H_5NO_3$) und Peroxide (PERPROACID, C_2H_5OOH , $C_2H_5O_2$) zusammen einen Kohlenstoffbeitrag von 10 – 12 % C-

4. Ergebnisse und Diskussion

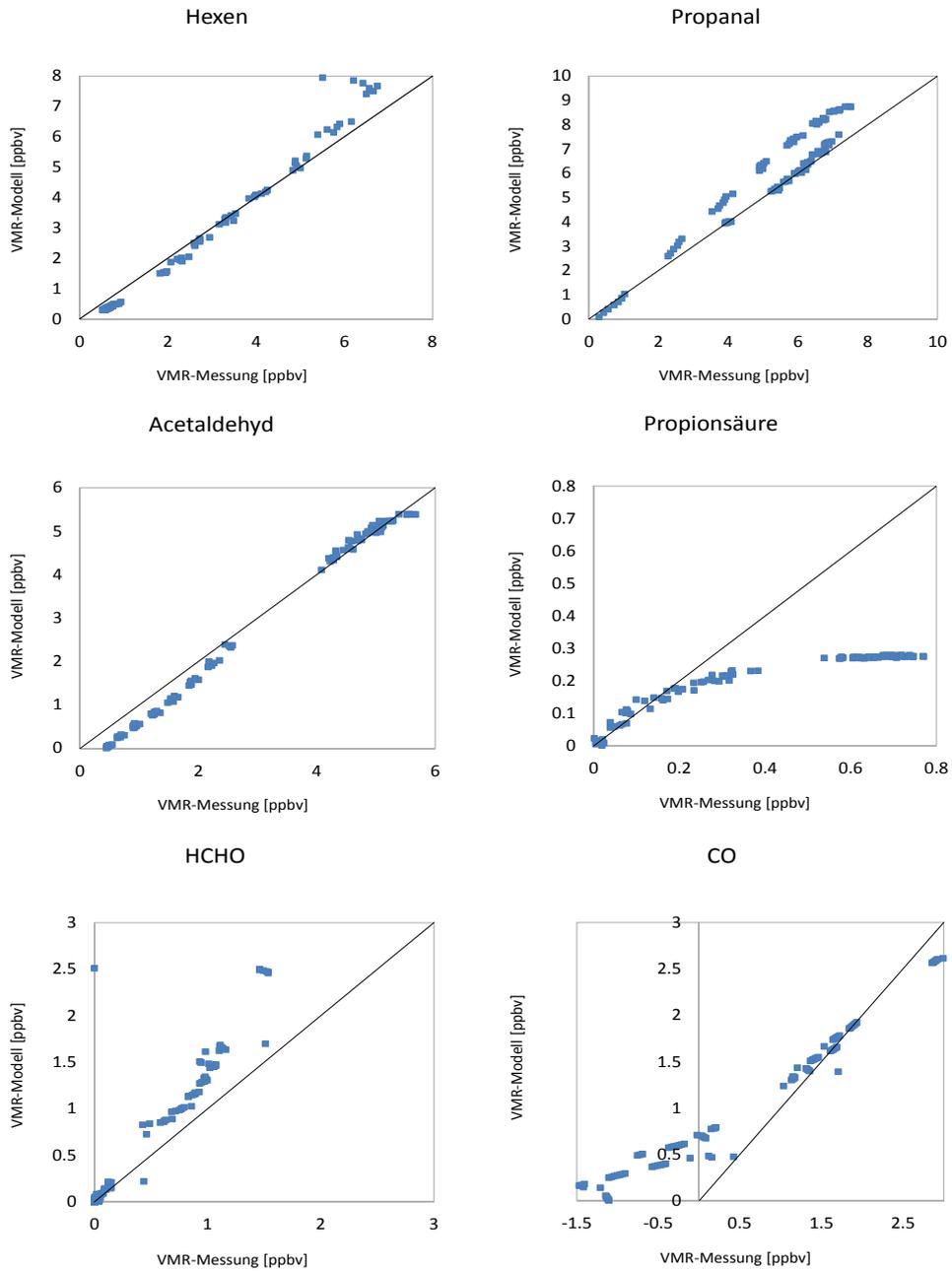


Abbildung 4.6.: Korrelation der PTR-TOF-MS und Modelldaten des Abbaus von *cis*-3-Hexens am 03.09.2013 unter high NO_x-Bedingungen. Die Achsenhalbierenden spiegeln eine ideale 1:1-Korrelation wieder.

4. Ergebnisse und Diskussion

Äquivalenten liefern und somit in gleicher Größenordnung, wie im high NO-Experiment liegen. Die Unterschiede zwischen PTR-TOF-MS-Messung und Modellierung zeigen sich erneut in der Korrelationsanalyse. Nur noch das Edukt und das primäre Abbauprodukt (Propionaldehyd) zeigen eine ideale Korrelation. Alle weiteren Abbauprodukte (Acetaldehyd, Propionsäure, Formaldehyd, CO) weichen vom idealen Verhalten leicht bzw. stark ab (5 – 50 %). So wird in den PTR-TOF-MS-Messungen höhere Mischungsverhältnisse gemessen, als diese von dem Modell vorhergesagt werden. Wird das C-Budget nur mit den gemessenen PTR-TOF-MS-Produkten aus den Modelldaten gebildet, ist zu verzeichnen, dass Produkte wie Hydroperoxide und in geringem Maße Nitrate in der Betrachtung fehlen, um auf ein vergleichbares C-Budget wie in den PTR-TOF-MS-Messungen zu kommen. Wie bereits bei der Betrachtung der high NO-Experimente erwähnt, können Nitrate in der Driftröhre diese funktionelle Gruppe verlieren und auf m/z -Spuren gemessen werden, die nicht ihrer eigentlichen Molekülmasse entsprechen oder spalten einen neutralen organischen Rest ab, der nicht detektiert wird. Als Beispiel soll hier das 3-Nitrooxypropanol dienen, da bei Fragmentierung dieser Verbindung, die Wahrscheinlichkeit groß ist, dass es auf der m/z der Propionsäure gemessen wird. Der Verlust von Nitratverbindungen an Kammerwänden bzw. der Probenleitung muss ebenfalls beachtet werden. Diese Fragmentierung würde auch die Diskrepanz zwischen den C-Budgets von Modell und Messung erklären, da PAN und PPN zusammen ca. 7 % (low NO) bzw. 10 % (high NO) zum C-Budget laut Modell beisteuern. Eine Fragmentierung tritt ebenfalls bei Hydroperoxiden auf, die dazu führt, dass die Produkte die m/z 34 in Form von H_2O_2 verlieren und so nicht auf ihren Molekülmassen gemessen werden [Spanel *et al.*, 2003]. Außerdem ist Analog zu dem Zerfall von ISOPOOH [Rivera-Rios *et al.*, 2014], der Verlust eines Kohlenstoffs denkbar, so dass ein entsprechendes Produkt auf der m/z des Carbonyls detektiert wird, was im Fall des C_2H_5OOH auf der m/z des Formaldehyds wäre. Allgemein führen Fragmentierungen im Vergleich zur Modellierung zur Erfassung von erhöhten oder erniedrigten Mischungsverhältnissen in den PTR-TOF-MS-Messungen, und damit zu Unterschieden in der Korrelationsanalyse (siehe Abbildungen im Anhang A.15). Der Verlust der funktionellen Gruppe hat keinen direkten Einfluß auf das Kohlenstoffbudget sondern der Verlust vom Kohlenstoff, jedoch wird die Genauigkeit durch die variierenden Empfindlichkeiten beeinflusst.

Die Kohlenstoffbudgets aus den PTR-TOF-MS-Messungen des *cis*-3-Hexens, sowohl unter high als auch low NO-Bedingungen, sind innerhalb ihrer Fehler geschlossen (Abb. 4.4). Werden die high und low NO-Experimente miteinander verglichen, so zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen diesen. Das Produktspektrum ist nach dem Modell unter den jeweiligen Bedingungen leicht unterschiedlich (Abb. 4.4; wie höhere Nitratanteile unter high NO-Bedingungen und geringfügig höhere Peroxidanteile unter low NO-Bedingungen),

4. Ergebnisse und Diskussion

jedoch sind die Empfindlichkeiten der jeweiligen Produkte scheinbar ähnlich in den Messungen bzw. fallen nicht so stark ins Gewicht, was zu einem vergleichbaren C-Budget führt. Unter den gleich bleibenden Bedingungen aus den Arbeiten von *Duncan et al.* [2017] ist zu erkennen, dass unterschiedliche Nitrate ähnliche Gesamtempfindlichkeiten aufweisen. Auch die Annahme der Basischemie im Modell gibt die zeitlichen Verläufe der Produkte innerhalb ihrer Fehler gut wieder.

4.4.2. *cis*-3-Hexenol

Die Messungen aus dem photochemischen Abbau des *cis*-3-Hexenols liefern Signale auf den m/z 59, 75 & 57 mit den Summenformeln $C_3H_7O^+$ (Propionaldehyd) und $C_3H_7O_2^+$ bzw. $C_3H_5O^+$ (Hydroxypropionaldehyd) als primäre Abbauprodukte (siehe Anhang A.11), was bereits von *Aschmann et al.* [1997] durch GC-FID-Analysen und *Grosjean et al.* [1993] durch HPLC-UV-Analysen bestätigt wurde. Die Quantifizierung des Hydroxypropionaldehyds lieferte Schwierigkeiten aufgrund der Überlappung des Isotopenpeaks des Wasserclusters und des Signals der Summenformel $C_3H_5O^+$ (siehe Kap. 3.1.2), da aufgrund der Fragmentierung das Hauptsignal auf dieser m/z liegt. In den hier durchgeführten Experimenten liefern diese Primärprodukte die in Kapitel 4.2 genannten Ausbeuten. Weitere m/z , die zu beobachten sind und erst mit einer zeitlichen Verzögerung gebildet werden, können den Summenformeln $C_2H_5O^+$ (Acetaldehyd), $C_3H_5O_2^+$ und $C_4H_7O_2^+$ zugeordnet werden. Der zeitliche Verlauf dieser m/z zeigt, dass es sich um sekundäre bzw. tertiäre Produkte handelt. Weiterhin spricht dafür, dass diese Produkte trotz des nahezu kompletten Abbaus des Reaktanten weiterhin gebildet werden. Bei $C_2H_5O^+$ (Acetaldehyd) handelt es sich um ein Abbauprodukt des Propionaldehyds und somit um ein sekundäres Produkt, welches während des photochemischen Propionaldehydabbaus immer weiter gebildet wird. $C_3H_5O_2^+$ scheint ein sekundäres Produkt zu sein, das im Verlauf des Experiments wieder abgebaut wird. Zwei mögliche Verbindungen können dieser Summenformeln zugeordnet werden: (i) Hydroxypropionsäure, die durch die Fragmentierung der Hydroxygruppe auf der m/z 73 gemessen wird, oder (ii) ein 3-Hydroxy-1,2-dioxolan (cyclisches Peroxid, Summenformel: $C_3H_8O_3$), das ebenfalls durch Fragmentierung die Hydroxygruppe verlieren kann und auf der m/z 73 gemessen wird. Die Bildung von (ii) findet nur statt, wenn im zweiten Reaktionsschritt nach der Addition von O_2 das gebildete Peroxyradikal zerfällt und das Vorläuferradikal zur Bildung des Hydroxycyclopentylperoxids führt. Da dieses cyclische Peroxid nicht stabil ist, zerfällt es oder wird weiter zu Carbonyl- und Säureverbindungen abgebaut [*Jalan et al.*, 2013].

In geringem Maße werden auch die folgenden m/z der Summenformeln $C_6H_9O^+$, $C_6H_{11}O^+$,

4. Ergebnisse und Diskussion

$C_6H_9O_2^+$ und $C_6H_{11}O_2^+$ beobachtet. Umgerechnet in Kohlenstoffäquivalente machen diese lediglich 3 – 4 % aus und sind somit nicht signifikant. Bereits *Aschmann et al.* [1997] beobachtete mit API-MS-Messungen Hydroxynitrate der m/z 179 und Hydroxyverbindungen der m/z 132 unter high NO-Bedingungen. Diese Verbindungen würden durch den Verlust der Hydroxy- bzw. der Nitratfunktionen im PTR-Spektrum ein Signal auf der m/z 115 ($C_6H_{11}O_2^+$) auslösen, welches auch als solches beobachtet wird. Die m/z 99 kann das *cis*-3-Hexenal sein, da bereits *Aschmann et al.* [1997] darauf hinweisen das die Reaktion des Hydroxyradikals zu $\sim 94\%$ an der Doppelbindung stattfindet. Somit besteht die Möglichkeit, dass das Hydroxyradikal zu $\sim 6\%$ an der Hydroxyfunktion reagiert. Zusammen mit Sauerstoff wird das α -Hydroxy-substituierte Alkylradikal gebildet und zerfällt im Anschluß zur Aldehydverbindung und HO_2 [*Orlando and Tyndall*, 2012]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, für die gebildeten β -Hydroxyalkoxyradikale drei unterschiedliche Reaktionswege einzuschlagen: (i) Dekomposition, (ii) Isomerisation oder (iii) Reaktion mit O_2 . Im Falle der Dekomposition entstehen die Produkte Propanal und Hydroxypropionaldehyd. 3,4-Dihydroxyhexenal bzw. 1,4,6-Trihydroxy-3-hexanon entstehen während einer Isomerisation und 1,3-Dihydroxy-4-hexanon bzw. 1,4-Dihydroxy-3-hexanon entstehen in der Reaktion mit O_2 [*Aschmann et al.*, 1997]. Nach den Berechnungen von *Aschmann et al.* [1997] ist die dominierende Reaktion die Dekomposition, gefolgt von der Isomerisation, welche 25 % des Produktspektrums liefern soll. Auch die Berechnungen von *Peeters et al.* [2004] zeigen, dass die Dekomposition der bestimmende Reaktionspfad ist. Dieses wird auch durch hier gezeigte Messungen bestätigt, da größtenteils Propionaldehyd und Hydroxypropionaldehyd, Produkte der Dekompositionsreaktion, gemessen werden. Betrachten wir die Kohlenstoffbudgets des *cis*-3-Hexenols, so zeigt sich ein geschlossenes Budget unter high NO-Bedingungen, wenn dem C-Bud-PTR die CO_2 -Kohlenstoffäquivalente aus den Modellierungen zugrunde gelegt werden. Ohne CO_2 wird in dem C-Bud-PTR 68 % des Kohlenstoffes durch Propionaldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd, CO, Hydroxypropionaldehyd, $C_3H_5O_2^+$ und $C_4H_7O_2^+$ nach 6 Stunden wiedergegeben. Im C-Bud-Mod machen diese Verbindungen nach 6 Stunden 62 % C-Äquivalente aus und werden die Kohlenstoffäquivalente aus den Nitrat- (PPN, 2-Hydroxyperoxyacetylnitrat = PHAN, PAN, 2-Hydroxyethylnitrat = ETHOHNO3, 3-Hydroxyperoxypropylnitrat = C3PAN1, C2H5NO3) 3 % C-Äquivalente, Peroxid- (PERPROACID, Hydroxyperoxyethan = HYETHO2H, C2H5OOH) < 1 % C-Äquivalente und weiteren Verbindungen (n-Propanol = NPROPOL, Glycoaldehyd = HOCHCHO, Glyoxal = GLYOX) 2 % C-Äquivalente mit hinzugezählt erhöht sich das Budget auf 67 % C-Äquivalente (siehe Anhang A.11). Dem C-Bud-PTR ist zu entnehmen, dass zu Beginn das C-Budget zu $\sim 70\%$ durch Propionaldehyd bestimmt wird und der restliche Kohlenstoff durch Hydroxypropionaldehyd beige-steuert wird. Zu erwarten wäre eine 1:1 Verhältnis von Propionaldehyd und Hydroxypro-

4. Ergebnisse und Diskussion

pionaldehyd, jedoch könnte der Anteil des Hydroxypropionaldehyds unterschätzt worden sein, da die Quantifizierung dieses Produkts durch den Isotopenpeak des Wasserclusters nicht interferenzfrei gelingt, und so zu einer Abweichung vom 1:1-Verhältnis führen kann. Der Beitrag sinkt innerhalb von 6 Stunden auf 13 % C-Äquivalente (Propionaldehyd), jedoch steigt der Anteil der Abbauprodukte des Propionaldehyds (Propionsäure, Acetaldehyd, Formaldehyd, CO) und zusammen mit dem Propionaldehyd liefern diese Verbindungen ~ 60 % C-Äquivalente am Ende des Experimentes. Ähnliches Verhalten wird auch vom C-Bud-Mod vorhergesagt, nur ist der Kohlenstoffanteil des Propionaldehyds zu Beginn bei 50 % C-Äquivalenten. Wird hier ebenfalls der Anteil des Propionaldehyds und dessen Abbauprodukte ausser Formaldehyd zusammenaddiert, wie in dem C-Bud-Mod, so tragen diese Verbindungen zum Experimentende etwas mehr als 40 % C-Äquivalente bei.

Im Vergleich der C-Äquivalente zum Beginn und zum Ende des Experimentes liegt die Differenz für diese Verbindungen etwa bei 10 % C sowohl bei der Messung als auch beim Modell. Der niedrigere Kohlenstoffanteil des Propionaldehyds könnte durch Empfindlichkeitsprobleme begründet sein. Hydroxypropionaldehyd wird in den Messungen nicht in dem Maße detektiert, wie es das Modell vorhersagt. Nach dem MCM wird Hydroxypropionaldehyd größtenteils zum Formaldehyd abgebaut, welches einen signifikanten Beitrag liefert. Bereits zu Beginn des Experimentes wird Hydroxypropionaldehyd mit geringeren Kohlenstoffausbeuten gemessen als es vom Modell vorhergesagt wird. Dies führt auch zu einer geringeren Kohlenstoffausbeute des Formaldehyds. Während Hydroxypropionaldehyd und Formaldehyd im C-Bud-PTR am Ende des Experimentes ~ 15 % C-Äquivalente liefert, sagt das C-Bud-Mod etwas mehr als 20 % C-Äquivalente voraus. In den Messungen wird eine C₄-Verbindung detektiert mit der Summenformel: C₄H₇O₂⁺. Die Bildung der C₄-Verbindung ist unerwartet, wird vom Model nicht vorhergesagt und kann nur über die Reaktionen

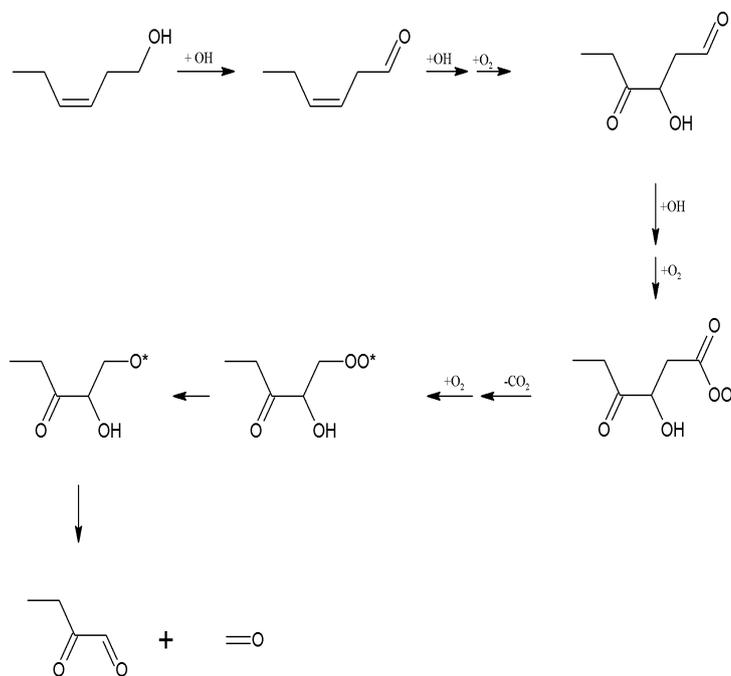


Abbildung 4.7.: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung der C₄-Verbindung während des Abbaus von *cis*-3-Hexenol

4. Ergebnisse und Diskussion

zum *cis*-3-Hexenal [Aschmann *et al.*, 1997], das hier als stabiles Produkt detektiert wurde, Verlust von CO₂ und Abspaltung von Formaldehyd erklärt werden (siehe Abb. 4.7, in Analogie aus dem MCM entnommen). Diese Reaktionen würden dann zum Endprodukt 2-Oxobutyraldehyd führen. Der Beitrag dieser Verbindung ist sehr gering und nicht signifikant.

Die geringen Unterschiede in den C-Budgets zwischen Messung und Modell unter high NO-Bedingungen, ausgelöst durch die Nitratverbindungen, zeigen, dass die Annahmen der Empfindlichkeiten ausreichend sind um hier das Budget zu schließen.

Unter low NO-Bedingungen zeigt sich, dass das Ergebnis nicht ganz eindeutig ist. Die Primärprodukte Propionaldehyd und Hydroxypropionaldehyd tragen zu Beginn mit 30 % und 20 % C-Äquivalenten dem C-Bud-PTR bei und werden innerhalb der nächsten 6 Stunden auf 12 – 20 % C-Äquivalente abgebaut. Auch hier unter low NO-Bedingungen wird ein Kohlenstoffverhältnis der Primärprodukte von 1:1 erwartet, jedoch scheint aufgrund der Quantifizierungsproblematik des Hydroxypropionaldehyd das Ergebnis von diesem erwarteten Verhältnis abzuweichen. Sekundär- und Tertiärprodukte werden bereits 10 – 20 Minuten nach der Injektion des Reaktanten gebildet. So werden neben Acetaldehyd, Formaldehyd und CO auch Produkte mit den Summenformeln C₃H₅O₂⁺, C₃H₇O₂⁺, C₃H₉O₂⁺ und C₄H₅O₂⁺ gebildet. Zusammen mit den Primärprodukten werden so noch 53 % des Kohlenstoffs nach 6 Stunden detektiert. Im Vergleich zu den C-Bud-Mod tragen Propionaldehyd, Hydroxypropionsäure, Propionsäure, Acetaldehyd, Formaldehyd und CO am Ende des Experimentes ~ 71 % C-Äquivalente zum Budget bei. Aus den C-Bud-Mod ist zu entnehmen, dass Nitrate 6 % C-Äquivalente (PPN, PHAN, PAN, ETHOHNO₃, C₃PAN₁, C₂H₅NO₃), Peroxidverbindungen 4 % C-Äquivalente (PERPROACID, HYETHO₂H, Hydroxyperoxyethylradikal = HOCH₂CH₂O₂, Hydroxyperoxypropylsäure = HOC₂H₄CO₃H, Hydroxyperoxypropan = HO₁C₃OOH, C₂H₅OOH, C₂H₅O₂) gebildet werden und zusammen mit den aldehydischen und Säureverbindungen können so 84 % des Kohlenstoffes nach 6 Stunden wiedergegeben werden. So weisen die C-Budgets zwischen Messung und Modell eine Differenz von 31 % auf (siehe Abb. 4.4). Wird jedoch die Kohlenstoffausbeute zwischen Beginn und Ende jeweils im Modell und der Messung verglichen, fällt auf, dass die Differenzen (16 – 17 % C-Äquivalente) in den jeweiligen Kohlenstoffbudgets nahezu identisch sind. Der Verlauf aller Verbindungen aus dem C-Bud-PTR und C-Bud-Mod (CO₂ ausgenommen) weisen über den betrachteten Zeitraum einen sehr ähnlich Trend auf, nur dass das C-Bud-PTR mit einem Faktor ~ 0.2 multipliziert werden müsste. Dieser Vergleich zeigt, dass es hier bei der Bilanzierung ein Empfindlichkeitsproblem auftritt. Wie bereits in den high NO-Experimenten wird auch in den low NO-Experimenten die Kohlenstoffausbeute von Propionaldehyd und besonders Hydroxypropionaldehyd unterschätzt und führt

4. Ergebnisse und Diskussion

somit zu einem geringeren Kohlenstoffbudget, welches auf Empfindlichkeitsprobleme zurückzuführen ist. Ein weiter Grund könnte sein, dass Hydroxypropionaldehyd aufgrund der geringeren Flüchtigkeit an den Kammerwänden bzw. in der Probeleitung kondensiert, da Untersuchungen von *Jain et al.* [2014] zeigten, dass Hydroxypropionaldehyd in der Partikelphase gemessen wurde. Da die hier gemessenen Partikelkonzentrationen vernachlässigbar sind, wäre die Kondensation an den Kammerwänden oder der Probenleitung ein möglicher Verlustterm. Weiteren Einfluß auf das niedrigere C-Budget haben auch die Nitrat- und Peroxid-Verbindungen, da diese durch ihre Fragmentierung nicht genau genug detektiert werden können und ebenfalls zu einem Empfindlichkeitsproblem führen. Es werden unter diesen Reaktionsbedingungen zwar keine unterschiedlichen Produktmassen im Vergleich zu dem high NO-Experiment detektiert, jedoch ändert sich die Zusammensetzung des Massensignals, beispielsweise aufgrund der erhöhten Bildung von Hydroperoxiden unter low NO-Bedingungen und anschließender Fragmentierung dieser Produkte, welche zu einer Unterbestimmung der Produktmischungsverhältnisse und letztendlich zu einer Unterbestimmung des C-Budgets führt. Dies ist deshalb der Fall, da die Konzentration an NO gering ist und die gebildeten Peroxyradikale nicht mehr nach Gl. R1.23 mit NO reagieren können, und so die Reaktionen R1.19-R1.20 die Bildung der Produkte dominieren [*Vereecken and Francisco*, 2012], was auch durch das Modell wiedergegeben wird. Bereits bei Isopren, einer zweifach ungesättigten C₅-Verbindung [*Crounse et al.*, 2011; *Fuchs et al.*, 2013], als auch Methacrolein, einer einfach ungesättigten C₄-Aldehydverbindung [*Fuchs et al.*, 2014], wurde gezeigt, dass unter geringen Konzentrationen an Stickoxiden, die Bildung von Hydroperoxiden begünstigt ist. Diese werden durch Isomerisationsreaktionen (Wasserstoffwanderung = H-Shift) gebildet und können bei den hier vorliegenden geringen Konzentrationen an NO stattfinden [*Peeters et al.*, 2009]. Jedoch werden die gebildeten Hydroperoxide in den Messinstrumenten wie GC und PTR-MS zu ihren Carbonylanalogen umgesetzt, sodass auf den Massenspuren der Carbonylverbindungen die Hydroperoxidverbindungen detektiert werden [*Liu et al.*, 2013; *Rivera-Rios et al.*, 2014]. Weiterhin kann es aber auch sein, dass es sich bei den gebildeten Produkten um schwerflüchtige Verbindungen handelt, die leicht an den Kammerwänden verloren gehen können aufgrund des höheren Oxidationsgrades. Somit geht Kohlenstoff verloren, welcher nicht mehr mit in das Kohlenstoffbudget einfließt. Diese Gründe führen dazu, dass die C-Budgets unter low NO nicht geschlossen sind.

Im Vergleich durch Korrelation zwischen Modellierung und gemessenem C-Budget zeigen die zeitlichen Verläufe der primären Abbauprodukte Propionaldehyd und Hydroxypropionaldehyd ein interessantes Verhalten (Anhang A.16). So wird im Modell im ersten Reaktionsabschnitt (ca. ersten 3 Stunden) die Anfangskonzentration der Primärprodukte höher vorhergesagt als sie gemessen wird, gegen Ende des Experimentes hingegen ist das

4. Ergebnisse und Diskussion

Verhalten umgekehrt. Dies lässt die Vermutung zu, dass auf den m/z der Primärprodukte Propionaldehyd und Hydroxypropionaldehyd (m/z 59, 57, 75) nicht nur die primären Abbauprodukte detektiert, werden sondern noch weitere Abbauprodukte, die ein Signal auf diesen m/z auslösen, wie zum Beispiel Propionsäure auf der Masse des Hydroxypropionaldehyds. Eine weitere Erklärung für dieses Verhalten könnte auch die nicht-exakte Wiedergabe der Verlustterme zum Abbau dieser Verbindungen sein. Der Vergleich der sekundären und tertiären Produkte Acetaldehyd und Formaldehyd zeigt, dass die Acetaldehydkonzentration durch das Modell leicht unterschätzt wird, wohingegen die Formaldehydkonzentration zwischen 3-5 mal zu hoch vorhergesagt wird. Auch auf der Acetaldehydmassenspür kann somit eine Interferenz durch andere Produkte aufgetreten sein. Der Vergleich der Formaldehydkonzentrationen zeigt, dass die im Modell angenommenen Formaldehydausbeuten so nicht den realen Bedingungen entsprechen (siehe Abbildungen im Anhang A.16). Dieser Reaktionsmechanismus bedarf einer intensiveren Betrachtung, ob durch die Implementierung des von *Jalan et al.* [2013] vorhergesagten Abbaus, die Reaktionsausbeuten von Formaldehyd im Modell den Gemessenen angepasst werden können. Aus zeitlichen Gründen konnten diese Untersuchungen nicht durchgeführt werden. Im Hinblick auf das Kohlenstoffbudget spielt der Einfluß des Formaldehyds eine geringe Bedeutung, da eine falsche Bestimmung des Formaldehyd-VMR's nur einen geringen Beitrag in Kohlenstoffäquivalenten liefert.

4.4.3. *cis*-3-Hexenylacetat

Durch den Angriff des OH-Radikals an der Doppelbindung entstehen in mehreren Reaktionsschritten die Abbauprodukte Propionaldehyd und Oxopropylacetat (siehe Anhang Abb. A.12). Diese sind in den PTR-Spektren mit der Summenformel $C_3H_7O^+$ (Propionaldehyd) und $C_5H_9O_3^+$ (Oxopropylacetat) auf den m/z 59 und 117 zu detektieren. Bereits beim Reaktanten kommt es zu einem Verlust der Acetatfunktion in der Driftröhre, was den Kalibrierungen entnommen werden kann. Auch in der Literatur wird unter leicht geänderten Messbedingungen [*Sovova et al.*, 2011; *Iachetta et al.*, 2010] der Reaktant auf der m/z 83 ($C_6H_{11}^+$) detektiert. Dies kann ebenfalls bei der Detektion des Oxopropylacetats auftreten, was ein Signal auf der m/z 57 ($C_3H_5O^+$) liefert. Die Produktausbeuten des Oxopropylacetats schwanken, welches durch die geringe Signalintensität auf der m/z 117 ($C_5H_9O_3^+$) zurückzuführen ist, da die m/z 57 ($C_3H_5O^+$) mit der hier verwendeten Auswertungsmethode aus Gründen, die in Kapitel 3.1.2 erläutert wurden, nicht in die Berechnung einging. Die geringe Signalintensität des Oxopropylacetats lässt die Kohlenstoffbudgets aus den Messungen sehr verrauscht aussehen. Der Verlust der Acetatgruppe ($C_2H_4O_2$) und das Signal der Summenformel $C_3H_5O^+$ beeinflusst das Kohlenstoffbudget,

4. Ergebnisse und Diskussion

da so 5 Kohlenstoffäquivalente nicht bzw. nicht exakt mit in die Budgetanalyse aufgenommen werden. Beim Verlust der Acetatfunktion ist so ein kontinuierlicher Verlust von 2 Kohlenstoffäquivalenten während des gesamten Experimentes zu verzeichnen. Neben diesen Primärprodukten werden die m/z 43, 45, 75, 77, 87, 89 und 103 mit ihren folgenden Summenformeln $C_2H_3O^+$, $C_2H_5O^+$, $C_3H_7O_2^+$, $C_2H_5O_3^+$, $C_4H_7O_2^+$, $C_4H_9O_2^+$ und $C_4H_7O_3^+$ detektiert. Bei diesen Produkten handelt es sich um sekundäre oder tertiäre Produkte, da sie mit einer zeitlichen Verzögerung von einer halben bis $1\frac{1}{2}$ Stunden gebildet und auch weiterhin gebildet werden, nachdem der Reaktant nahezu komplett abgebaut wurde. Die m/z 45, 75 und 87 werden den Molekülen Acetaldehyd, Propionsäure und Acetyloxyacetaldehyd zugeordnet, welche Abbauprodukte des Propionaldehyds und Oxopropylacetats sind. Theoretische Studien von *Li et al.* [2013] zeigen die Ozonolyse von *cis*-3-Hexenylacetat, bei der nach der Spaltung des C_6 -Kohlenstoffgrundgerüst an der Doppelbindung die gleichen Peroxyradikale gebildet werden wie bei dem Abbau mittels OH-Radikalen. Prinzipiell wäre somit möglich, dass es sich bei der m/z 75 ($C_3H_7O_2^+$) um 2-Hydroxypropanal/Hydroxyaceton oder Hydroperoxypropen handelt [*Li et al.*, 2013], jedoch würde durch die Protonierung die Hydroxyfunktion oder Hydroperoxidfunktion abgespalten werden. Nichtsdestotrotz kommt es so zu einer positiven Interferenz auf dieser m/z , da es zu einer Abweichung kommt, wenn der zeitliche Vergleich der Propionsäure zwischen Messung und Modell gezogen wird. Aufgrund von niedrigen NO-Konzentrationen kann 3-Hydroperoxy-3-hydroxypropylacetat oder durch Isomerisation 2-Hydroxy-3-oxopropylacetat (Iso1) bzw. 2-Oxoethylacetat (Iso2) gebildet werden [*Li et al.*, 2013]. Das 3-Hydroperoxy-3-hydroxypropylacetat wird aufgrund des hohen Oxidationsgrad nicht mehr so flüchtig sein, aber auch aufgrund der mehreren funktionellen Gruppen nicht mehr leicht detektierbar sein. Bei Iso1 wird eine Fragmentierung stattfinden, bei der es ungewiss ist, welche Fragmente gebildet werden. Iso2 würde ein Signal, falls es nicht fragmentiert, auf der m/z 103 ($C_4H_7O_3^+$) auslösen. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass Iso2 nicht fragmentiert, da die Acetatfunktion leicht abgespalten werden kann. Bei dieser Fragmentierung ist es möglich, dass die m/z 43 und 45 mit den Summenformeln $C_2H_3O^+$ und $C_2H_5O^+$ gebildet werden. Aus dem Abbau des 3-Peroxypropylacetatradikals über eine Isomerisationsreaktion und anschließendem Verlust von CO_2 wird Ethylacetat gebildet, welches die detektierte Summenformel $C_4H_9O_2^+$ erklären würde. *Li et al.* [2013] sagt zwar, dass die Bildung von Ethylacetat vernachlässigbar sei, jedoch wird in den Messungen $C_4H_9O_2^+$ (ca. 1 – 2% C-Äquivalente, siehe Anhang Abb. A.12) detektiert, was eine Erklärung für dieses Signal wäre.

Dem C-Bud-PTR unter high NO-Bedingungen ist zu entnehmen, dass zu Beginn des Experiments der umgesetzte Kohlenstoff im Wesentlichen durch das Propionaldehyd und Oxopropylacetat geliefert werden, den Primärprodukten des *cis*-3-Hexenylacetates. Zu Beginn

4. Ergebnisse und Diskussion

sind die Kohlenstoffausbeuten der Primärprodukte relativ schlecht abzulesen aufgrund einer ungenauen Hintergrundkorrektur und der Detektion des Oxopropylacetats. Durch Abbau der Primärprodukte tragen diese nach einer Experimentdauer von ca. 4 Stunden noch 26 % (Propionaldehyd) und 8 % (Oxopropylacetat) C-Äquivalente bei (Vergleich C-Bud-Mod: 15 % (Propionaldehyd) und 20 % (Oxopropylacetat) C-Äquivalente). Weitere Abbauprodukte, die mit ins C-Bud-PTR einfließen sind die Primär-, Sekundär- und Tertiärabbauprodukte des Propionaldehyds: Propionsäure, Acetaldehyd, CO; die Primär-, Sekundär und Tertiärabbauprodukte des Oxopropylacetats: Keten, $C_2H_5O_3^+$, $C_4H_7O_2^+$, $C_4H_9O_2^+$ und $C_4H_7O_3^+$. Der Anteil den diese Produkte im C-Bud-PTR ausmachen, steigt kontinuierlich über die Experimentdauer und erreicht zusammen nach 4 Stunden Reaktionszeit in der SAPHIR-Kammer 75 % C-Äquivalente. Werden im C-Bud-Mod die Beiträge der Carbonylverbindungen CO, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acetyloxyacetaldehyd und Oxopropylacetat aufsummiert, entspricht dies ca. 72 % C-Äquivalenten nach 4 Stunden Reaktionszeit. Insgesamt liegt der Beitrag aller Produkte ohne CO_2 im C-Bud-Mod bei 82 % C-Äquivalenten. Die Differenz von 10 % C-Äquivalenten wird größtenteils durch Nitrat-Verbindungen (8 % C-Äquivalente: PPN, PAN, METACETNO3, $C_2H_5NO_3$, ACETMEPAN, ACETC2PAN, ACEC2H4NO3) ausgemacht und der Rest ist auf peroxidische und oxidische Verbindungen zurückzuführen. Die Nitrat-Verbindungen zerfallen meist unter Abspaltung von NO_2^+ , RO^+ , R^+ und $ROH \cdot H^+$ und die Detektion von größeren Alkylnitraten ist auf ihren protonierten Massen nicht möglich [Aoki et al., 2007]. Dieses Verhalten könnte somit die etwas höheren C-Äquivalente auf den Carbonylmassen erklären, da so die Fragmente der Nitratverbindungen zu einer Interferenz auf den jeweiligen Massen führen. Dies hat zur Folge, dass die angenommen Empfindlichkeiten nicht korrekt sind und es so zu einer Unterbestimmung des Kohlenstoffes kommt. Das Experiment unter high NO-Bedingungen kann nichtsdestotrotz innerhalb des Fehlerbereichs als geschlossen angesehen werden.

Die Kohlenstoffbudgets für das *cis*-3-Hexenylacetat unter low NO-Bedingungen liefert die Primärprodukte Propionaldehyd und Oxopropylacetat, diese steuern jeweils ~ 30 % bzw. ~ 70 % C-Äquivalente dem C-Bud-PTR bei. Durch fortschreitenden Abbau dieser Produkte liegt der Beitrag nach ca. 5^{1/2} Stunden noch bei 15 % bzw. 22 % C-Äquivalenten. Im Vergleich zu den C-Bud-Mod liefert das Propionaldehyd zu Beginn 40 % C-Äquivalente und das Oxopropylacetat 60 %. Gegen Ende sinkt der Beitrag auf immernoch 25 % (Propionaldehyd) und 33 % (Oxopropylacetat) C-Äquivalente. Auch in den low NO-Experimenten sind die weiteren Abbauprodukte: Propionsäure, Acetaldehyd, CO, Keten, $C_2H_5O_3^+$, $C_4H_7O_2^+$, $C_4H_9O_2^+$ und $C_4H_7O_3^+$ detektiert worden. Insgesamt weisen die C-Bud-PTR unter low NO-Bedingungen einen Wert von 56 % auf. Werden die Beiträge der Carbonylverbindungen (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Oxopropylacetat, Oxoe-

4. Ergebnisse und Diskussion

thylacetat und CO) im C-Bud-Mod betrachtet, so tragen diese Verbindungen 79 % C-Äquivalente nach 5¹/₂ Stunden bei. Insgesamt kommt das C-Bud-Mod auf 90 % C-Äquivalente nach 5¹/₂ Stunden ohne CO₂ mit einberechnet. Die Differenz am Ende des Experimentes von 34 % C-Äquivalenten zwischen Modell und Messung verringert sich durch Nitrate mit einem Beitrag von 8 % C-Äquivalente (PPN, PAN, METACETNO₃, C₂H₅NO₃, ACETMEPAN, ACETC₂PAN, ACEC₂H₄NO₃) und den peroxidischen Verbindungen mit 3 – 4 % C-Äquivalente (PERPROACID, METACETO₂H, C₂H₅OOH, C₂H₅O₂, ACETMECO₃H, ACETC₂H₄O₂, ACETC₂CO₃H, ACEC₂H₄OOH) auf ~ 23 % C-Äquivalente (siehe Abb. 4.4). Im direkten Vergleich der C-Budgets zwischen Messung und Modell ist zuerkennen, dass über die gesamte Experimentdauer ein vergleichbarer zeitlicher Verlauf zu verzeichnen ist wenn CO₂ nicht mit in die Betrachtung gezogen wird. Der Unterschied liegt in der geringeren Kohlenstoffausbeute in den Messungen, die darin begründet liegt, dass die detektierten Verbindungen nicht alle mit der ihnen zugeordneten Empfindlichkeit korrekt umgerechnet wurden. Einige der identifizierten Produkte weisen nicht die ihnen zugewiesenen Empfindlichkeiten auf oder Verbindungen gehen an den Kammerwänden verloren. Wie bereits im vorangegangenen Absatz erwähnt, sind *m/z* detektiert worden, die nicht durch den MCM wiedergegeben werden. Da es sich bei diesen Verbindungen um unkalibrierte Produkte handelt, kommt es zu einer Fehlbestimmung der Konzentrationen und folglich zu einem unterbestimmten C-Budget. Die Bestimmung der Konzentrationen wird zusätzlich durch die Fragmentierung erschwert und stark beeinflusst. Vor allem die Abspaltung der Acetatfunktion trägt zu einem erheblichen Verlust von Kohlenstoff bei und würde dafür sprechen, dass einige der detektierten Verbindungen um diesen Faktor korrigiert werden müssten. Die Korrelationsanalysen zwischen Messung und Modell zeigen, dass fast alle Produkte durch das Modell mit höheren VMR´s wiedergegeben werden, so dass die Konzentrationen der Messungen zum Teil unterschätzt werden (siehe im Anhang Abb. A.17).

Das Vorhandensein der Acetatfunktion macht die Interpretation der Massenspuren und auch die Aufstellung des C-Budgets viel schwieriger, da es im Vergleich zum *cis*-3-Hexenolabbau zu einer vermehrten Fragmentierung also zu einem Verlust von Kohlenstoffäquivalenten kommen kann, welches die exakte Umrechnung in VMR erschwert und so das C-Budget beeinflusst.

4.4.4. *trans*-2-Hexenol

Als Primärprodukte sind die *m/z* 73 und 61 mit den Summenformeln C₄H₉O⁺ und C₂H₅O₂⁺ beim photochemischen Abbau des *cis*-3-Hexenols identifiziert (siehe Anhang Abb. A.13). Wie bereits anhand der Produktausbeuten erwähnt, werden diese *m/z* den Molekülen Bu-

4. Ergebnisse und Diskussion

tyraldehyd und Glycolaldehyd zugeordnet, da durch den radikalischen OH-Abbau die Reaktion an der Doppelbindung bevorzugt stattfindet. In Analogie zum *cis*-3-Hexenolabbau entstehen nach der Addition des Hydroxyradikals an die Doppelbindung β -Hydroxyalkoxyradikale die einer Dekompositions-, Isomerisations- oder O_2 -Reaktion unterliegen können. Auch in diesem Experiment ist die Dekompositionsreaktion der dominierende Abbauweg, der zu den Produkten Butyraldehyd und Glycolaldehyd führt, wie die Messungen es zeigen. In den Isomerisationsreaktionen, je nachdem welches β -Hydroxyalkoxyradikal gebildet wurde, werden theoretisch Trihydroxyhexanon-Verbindungen mit der Summenformel $C_6H_{12}O_4$ gebildet. Diese Verbindungen sind nicht mit dem PTR-TOF-MS detektiert worden, was einer unbekanntem Fragmentierung dieser Verbindungen geschuldet sein kann oder einer Kondensation dieser höher oxidierten Verbindungsklasse an den Kammerwänden bzw. der Probenleitung. Andererseits sind Verbindungen mit der unprotonierten Summenformel $C_6H_{10}O_2$ bzw. $C_6H_8O_2$ detektiert worden. Diese können in der dritten Reaktion, der Reaktion von O_2 mit den β -Hydroxyalkoxyradikalen, gebildet worden sein, da hierbei Dihydroxyhexanon-Verbindungen mit einer Summenformel von $C_6H_{12}O_3$ theoretisch gebildet werden. Verlieren die Dihydroxyhexanon-Verbindungen eine der Hydroxyfunktionen in Form von Wasser während der Protonierung, so wird diese Verbindung auf der m/z 115 mit der Summenformel $C_6H_{11}O_2^+$ detektiert, welches auch so mit dem PTR-TOF-MS detektiert wurde jedoch nicht in signifikanten Mengen ($< 1\%$ C-Äquivalente). Die Primärprodukte Butyraldehyd und Glycolaldehyd werden weiter zu Propionaldehyd, Formaldehyd und CO abgebaut, deren Verläufe den C-Budgets entnommen werden können, da sie erst mit Verzögerung gebildet werden. Die Korrelationen der gemessenen VMRs mit den der modellierten VMRs zeigen, dass der Abbau der Primärprodukte und Propionaldehyd sowohl unter high als auch unter low NO-Bedingungen gut wiedergegeben werden. Jedoch wird in der Modellierung Formaldehyd unter high NO-Bedingungen überschätzt (bis 60%) und unter low NO-Bedingungen stark überschätzt (bis 300%). Bei der Korrelationsanalyse der Modellierung und der Messung des Acetaldehyd-VMRs unter high NO-Bedingungen weicht diese von einer idealen Achsenhalbierenden um ca. 30% ab und führt dazu, dass in der Messung ein höheres VMR als von der Modellierung wiedergegeben, bestimmt wird. Findet die gleiche Analyse mit den Daten aus dem low NO-Experiment statt, zeigt sich, dass die Modellierung die Acetaldehyd-VMR um bis zu 600% überschätzt und damit auch verknüpft die Formaldehyd-VMR, da Formaldehyd aus dem Abbau des Acetaldehyds gebildet wird (siehe Abbildungen im Anhang A.18). Die Abweichungen der Acetaldehyd-VMRs durch Überschätzung der Messungen können durch Interferenzen auf dieser Masse, sprich andere Abbauprodukte bzw. Fragmente von anderen Abbauprodukten, ausgelöst worden sein. Wohingegen die Abweichungen aus den Modellierungen dafür sprechen, dass der Reaktionsabbau durch das Modell nicht richtig

4. Ergebnisse und Diskussion

wiedergegeben wird. Dies zeigt auch Tabelle 4.3 mit den nicht-identifizierten Massenspuren, die keinen definierten Produkten sowohl in der Messung als auch in der Modellierung zugeordnet werden konnten.

Für *trans*-2-Hexenol sind die Kohlenstoffbudgets vergleichbar mit den *cis*-Verbindungen, so dass ein geschlossenes C-Budget innerhalb der Fehler unter high NO-Bedingungen zu beobachten ist, während unter low NO-Bedingungen dies nicht zutrifft. Dem C-Bud-PTR unter high NO-Bedingungen ist zu entnehmen, dass Glycolaldehyd und Butyraldehyd zum Anfang des Experiments den Kohlenstoff liefern (Glycolaldehyd: 40 %; Butyraldehyd 60 % C-Äquivalente), somit auch Primärprodukte sind, und innerhalb der nächsten 4 Stunden abgebaut werden. Ihr Beitrag zum C-Bud-PTR ist nach dieser Zeit noch jeweils 20 % (Glycolaldehyd & Butyraldehyd) C-Äquivalenten. Bereits nach 10 – 20 Minuten werden sekundäre bzw. tertiäre Produkte, wie Propionaldehyd, Formaldehyd, Acetaldehyd und CO gebildet. Diese tragen nach 4 Stunden ca. 25 % C-Äquivalente zum C-Bud-PTR bei. Weiterer Kohlenstoff stammt aus diversen m/z mit den protonierten Summenformeln $C_6H_{11}O_2^+$, $C_6H_9O_2^+$, $C_4H_7O_3^+$, $C_4H_5O_3^+$, $C_4H_9O_2^+$, $C_4H_7O_2^+$, $C_4H_5O_2^+$, $C_4H_7O^+$, $C_3H_9O_2^+$ und $C_2H_3O^+$ (siehe Anhang Abb. A.13), wobei alle diese Verbindungen gerade mal einen Beitrag von 9 % C-Äquivalenten beisteuern. Insgesamt wird so 75 % des Kohlenstoffes, der in SAPHIR injiziert wurde, nach 4 stündigem Experiment unter high NO-Bedingungen wiedergegeben. Im direkten Vergleich zum C-Bud-Mod unter high NO-Bedingungen sind die Verläufe der Primärprodukte sehr ähnlich jedoch ist der Anteil zu Beginn des Experimentes auf 70 : 30 C-Äquivalente (Butyraldehyd : Glycolaldehyd) aufgeteilt. Während des Abbaus der Primärprodukte steigt der Kohlenstoffbeitrag der Sekundär und Tertiärprodukte an, so dass am Ende des Experimentes ein Gesamtbeitrag an aldehydischen Verbindungen von 83 % C-Äquivalenten zu verzeichnen ist. Weitere 5 % C-Äquivalente stammen aus Nitratverbindungen (PPN, PHAN, PBN, PAN, NC3H7NO3, CO2C3PAN, BUTALNO3) und der Rest wird um das Budget zu schließen durch das CO₂ beigetragen. Somit weist das C-Bud-PTR eine Differenz von 13 % C-Äquivalente auf im Vergleich mit dem C-Bud-Mod (siehe Abb. 4.4), welcher zum Teil auf Nitratverbindungen zurückgeführt werden kann. Sollten die Nitratverbindungen zerfallen, werden diese auf den m/z der alkyl bzw. aldehydischen Verbindungen gemessen und es kommt so zu einer Interferenz [Aoki et al., 2007; Hansel and Wisthaler, 2000], gefolgt von einer Fehlbestimmung des VMR's oder es wird ein neutraler Alkylrest abgespalten während der Fragmentierung [Aoki et al., 2007], welches zu einem kompletten Verlust des Kohlenstoffes führt. Aber auch der Verlust dieser Nitratverbindungen an den Kammerwänden bzw. der Probenleitung ist denkbar. Wird das C-Bud-PTR unter high NO-Bedingungen im ganzen betrachtet, ist zu erkennen, dass zu Beginn aufgrund einer fehlerhaften Hintergrundkorrektur des CO- und Propionaldehyd-Signals, das Budget über 100 % C-Äquivalente liefert und wird die-

4. Ergebnisse und Diskussion

ser Betrag nun herausgerechnet liegt der Beginn bei ca. 90 – 95 % C-Äquivalenten. Gegen Ende des Experimentes sind es noch 75 % C-Äquivalente und somit müssten 15 – 20 % C-Äquivalente in das CO₂ abgebaut werden. Nachdem C-Bud-Mod sind es ca. 12 % C-Äquivalente an CO₂ die vorhergesagt werden. Diese Differenz macht deutlich, dass zu Beginn des C-Bud-PTR ein Empfindlichkeitsproblem auftritt, welches dazu führt, dass ein geringeres C-Budget bestimmt wird. Das C-Bud-PTR ist mit einem Faktor 1.2 multipliziert auf identischem Niveau wie es vom C-Bud-Mod vorhergesagt wird.

Unter low NO-Bedingungen sind aus dem C-Bud-PTR die Produkte Glycolaldehyd und Butyraldehyd als primäre zuerkennen. Sie tragen zu Beginn beide zusammen ca. 40 % C-Äquivalente bei und erreichen durch Abbau innerhalb von 6 Stunden einen Gesamtbeitrag von 29 % C-Äquivalenten. Auch unter low NO-Bedingungen werden sekundäre bzw. tertiäre Produkte, wie Propionaldehyd, Formaldehyd, Acetaldehyd und CO gebildet jedoch ist der Beitrag nach 6 Stunden geringer im Vergleich zu dem high NO-Experiment. Insgesamt machen diese Verbindungen ca. 22 % C-Äquivalente aus und mit den Primärprodukten 51 % C-Äquivalente. Weitere 11 % C-Äquivalente liefern die Verbindungen mit den protonierten Summenformeln C₆H₁₁O₂⁺, C₆H₉O₂⁺, C₄H₇O₃⁺, C₄H₅O₃⁺, C₄H₉O₂⁺, C₄H₇O₂⁺, C₄H₅O₂⁺, C₄H₇O⁺, C₃H₉O₂⁺ und C₂H₃O⁺ (siehe Anhang Abb. A.13) um so zu einem Gesamtbudget von 62 % C-Äquivalenten am Ende des Experimentes zu gelangen. Schauen wir uns die C-Bud-Mod an, ist zu erkennen, dass bereits nach wenigen Minuten ein Verhältnis von 65 % C-Äquivalente Butyraldehyd und 35 % C-Äquivalente Glycolaldehyd zu verzeichnen ist. Nach 6 stündiger Reaktionszeit liegt der Beitrag noch bei 23 % C-Äquivalenten Butyraldehyd und 24 % C-Äquivalente Glycolaldehyd und die restlichen aldehydischen Sekundär- und Tertiärprodukte liefern 25 % des Kohlenstoffes. Somit sind nach 6 Stunden 72 % des Kohlenstoff auf diese aldehydischen Produkte (primär, sekundär & tertiär) zurückzuführen. Nach dem Modell werden auch unter low NO-Bedingungen die gleichen Nitrate gebildet, die bereits im high NO-Experiment gebildet wurden. Im low NO-Experiment steuern diese Nitrate am Ende des Experimentes 7 % C-Äquivalente dem C-Bud-Mod bei und 1 – 2 % C-Äquivalente werden durch Ethen (C₂H₄) und Hydroxyessigsäure (HOCH₂CO₂H) geliefert. Das Modell sagt voraus, dass bis zu 5 % C-Äquivalente durch peroxidische Verbindungen (PERPROACID, PERBUACID, NC₃H₇OOH, HYPERRACET, C₂H₅OOH, BUTALO₂H) beigesteuert werden. Zusammen machen diese Verbindungen nach 6 Stunden einen Beitrag von ~ 14 % C-Äquivalenten aus um so auf einen Gesamtbeitrag von 86 % C-Äquivalenten zukommen (CO₂ nicht mit eingerechnet). Somit ergibt sich eine Differenz unter low NO-Bedingungen von C-Bud-PTR zu C-Bud-Mod von 24 % C-Äquivalenten und werden nur die aldehydischen Verbindungen betrachtet nur von 11 % C-Äquivalenten. Unter low NO-Bedingungen ist zuerkennen, dass ein Teil des Kohlenstoffes aus Peroxidverbindungen stammen wenn die C-Budgets aus Modell und

4. Ergebnisse und Diskussion

Messung verglichen werden. Diese Verbindungen weisen scheinbar nicht die angenommenen Empfindlichkeiten im PTR-TOF-MS auf, was zu einer Unterbestimmung des C-Budgets bei einer zu hoch angenommenen Empfindlichkeit führt. Weiterhin kann es aber auch sein, dass diese Produkte stark fragmentieren und auf Massen detektiert werden, die aldehydischen Verbindungen zugeschrieben werden *Rivera-Rios et al.* [2014] oder es kommt zu einem Verlust dieser Verbindungen an den Kammerwänden [*Loza et al.*, 2010]. Auch in diesen Experimenten zum photochemischen Abbau des *trans*-2-Hexenols wird deutlich, dass sich das Produktspektrum unter low NO-Bedingungen ändert und dies unter der hier angenommenen durchschnittlichen Empfindlichkeit zu einem nicht-geschlossenem C-Budget unter low NO-Bedingungen führt. Der allgemeine Verlauf der C-Budgets von Messung und Modell verlaufen relativ ähnlich, mit dem Unterschied, dass das C-Bud-PTR um $\sim 30\%$ niedriger ausfällt als es vom C-Bud-Mod vorhergesagt wird.

Die Bildung der C₆-Verbindungen in den C-Bud-PTR sind zwar gering jedoch sind sie ein Indiz dafür, dass der Abbau des *trans*-2-Hexenols nicht ausschließlich nach den klassischen photochemischen Reaktionen verläuft, da Isomerisationsreaktionen und damit einhergehend Wasserstoffverschiebungen stattfinden müssen, um die Bildung dieser Verbindungsklasse zu ermöglichen. Der Anteil dieser Verbindungen ist in den low NO-Experimenten höher als in den high NO-Experimenten, da aufgrund der geringeren NO-Konzentrationen Isomerisationsreaktionen bevorzugt sind. Die Bestimmung von C₆-Verbindungen wurden ins Modell nicht eingepflegt, da die vereinfachte Annahme, dass nur die aldehydischen Produkte im ersten Reaktionsschritt gebildet werden, als Basis gedient hat. Somit müsste in Zukunft zunächst die Bildung dieser Verbindungen geklärt werden um aus dem Modell ein exakteres C-Budget zugewinnen.

4.4.5. *trans*-2-Hexenal

Der bevorzugte Abbau des *trans*-2-Hexenals durch OH-Radikale geschieht an der Doppelbindung, wie für die zuvor erwähnten grünen Blattduftstoffe, und führt zu den zwei Primärprodukten Butyraldehyd und Glyoxal [*O'Connor et al.*, 2006]. Neben Butyraldehyd, dass auf der m/z 73 gemessen wurde, konnte Glyoxal als weiteres Primärprodukt nicht mit ausreichender Intensität detektiert werden aufgrund der in Abschnitt 4.2 erklärten Gründe. Aufgrund des nicht detektierten Primärprodukts Glyoxal fallen die C-Bud-PTR mit 33 % (low NO) und 53 % (high NO) niedrig aus, verglichen mit den C-Bud-Mod mit 84 % (low NO) und 74 % (high NO) (CO₂ ausgenommen). Butyraldehyd trägt nach ca. 5 min des Experimentes unter high NO-Bedingungen ca. 30 % C-Äquivalente dem C-Bud-PTR bei, wohingegen das C-Bud-Mod ca. 60 % C-Äquivalente zu Beginn des Experimentes vorhersagt. Durch fortschreitenden Abbau des Butyraldehyds nimmt der Anteil nach etwas

4. Ergebnisse und Diskussion

mehr als 6 Stunden auf 8 % C-Äquivalente ab. Zum Vergleich liegt der Anteil im C-Bud-Mod am Ende noch bei 12 % C-Äquivalenten. Der Unterschied zu Beginn des Experimentes könnte in der geringen Empfindlichkeit des Butyraldehyds begründet sein oder das Butyraldehyd geht an den Kammerwänden zum Teil verloren. In beiden Fällen würde das VMR des Butyraldehyds zu gering bestimmt werden und damit zu einem geringeren Anteil im C-Bud-PTR. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der angenommene Reaktionsmechanismus, welcher nur zu den aldehydischen Verbindungen Glyoxal und Butyraldehyd führt, nicht korrekt ist. Bereits zu Beginn des Experimentes ist eine Verbindung mit der protonierten Summenformel $C_6H_{11}O_2^+$ zu beobachten, welche einen Beitrag von 30 % C-Äquivalenten liefert. Am Ende des Experimentes beträgt dieser Beitrag noch 11 % C-Äquivalente. Die Detektion dieser C_6 -Verbindung ist ein klares Indiz dafür, dass der Abbau des *trans*-2-Hexenals nicht nur über die Dekompositionsreaktion führt, sondern ein erheblicher Anteil über Isomerisationsreaktionen zu C_6 -Verbindungen reagiert, die eine intensivere Betrachtung benötigen. In dem C-Bud-Mod ist die Bildung von C_6 -Verbindungen nicht impliziert. Weitere Abbauprodukte, bei denen es sich größtenteils um sekundäre und tertiäre Produkte handelt, werden bereits 5 – 10 Minuten nach der Injektion des Reaktanten gebildet. Sekundäre, tertiäre als auch quartäre Abbauprodukte, die aus dem Abbau des Butyraldehyds stammen (siehe MCM) und die mit dem PTR-TOF-MS detektiert worden sind, sind Buttersäure, Propionaldehyd, Propionsäure, Acetaldehyd, Formaldehyd und CO. Der Abbau des Glyoxals liefert im wesentlichen CO sowohl aus der Photolyse als auch der Reaktion mit OH und in geringeren Umfang Formaldehyd durch Photolyse. Diese Abbauprodukte tragen gemeinsam nach etwas mehr als 6 Stunden zu 24 % C-Äquivalenten bei. Weitere diverse Verbindungen mit den protonierten Summenformeln $C_3H_5O_2^+$, $C_3H_9O_2^+$, $C_4H_7O^+$, $C_4H_5O_2^+$, $C_4H_7O_2^+$, $C_4H_5O_3^+$, $C_4H_7O_3^+$ und $C_6H_9O_2^+$ liefern nochmals 10 % C-Äquivalente nach 6 Stunden, wobei $C_4H_7O_2^+$ den größten Beitrag mit ~ 4 % C-Äquivalenten beisteuert. Diese Verbindungen stammen größtenteils aus dem Abbau des Butyraldehyds und konnten bis auf zwei Verbindungen den in Tabelle 4.4 aufgeführten Produkten zugeordnet werden. Bereits in Ozonolyse-Experimenten konnte Grosjean *et al.* [1996] mittels HPLC-UV/VIS einige dieser Verbindungen detektieren und verifizieren. Insgesamt wird so unter high NO-Bedingungen 53 % des Kohlenstoffes am Ende des Experimentes im C-Bud-PTR wiedergegeben. Wird im Vergleich das C-Bud-Mod hinzugezogen, so kann durch die aldehydischen Verbindungen am Ende des Experimentes 68 % des Kohlenstoffes wiedergegeben werden. Weitere 6 % C-Äquivalente werden durch größtenteils Nitrat-Verbindungen geliefert und so steigt der Gesamtbeitrag am Ende des Experimentes auf 74 % C-Äquivalente ohne CO_2 . Unter high NO-Bedingungen beträgt so die Differenz zwischen C-Bud-PTR und C-Bud-Mod ca. 20 % obwohl Glyoxal nicht mit in die Berechnung genommen werden konnte. Wird nun davon ausgegangen, dass die

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4.: Zuordnung der gemessenen m/z aus den PTR-TOF-MS-Massenspektren zu den möglichen Abbauprodukten, die vorhergesagt wurden vom Modell anhand des MCM's

| Summenformel des gemessenen m/z (exakte Masse) | mögliches Abbauprodukt (Nomenklatur nach MCM) | mögliche Fragmentierung |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| $C_4H_5O_3^+$ | 3-Oxoperoxybutylnitrat (CO2C3PAN) | HNO_3 |
| $C_4H_7O_3^+$ | 3-Hydroxyperoxybutylnitrat (C4PAN3) | HNO_3 |
| $C_4H_5O_2^+$ | - | - |
| $C_4H_7O_2^+$ | 3-Oxobutanal (CO2C3CHO) 3-Hydroxyperoxybuttersäure (CO2C3CO3H) | - H_2O_2 |
| $C_4H_7O^+$ | 3-Hydroxybutanal (HO2C3CHO) | H_2O |
| $C_3H_5O_2^+$ | Methylglyoxal (MGLYOX) | - |
| $C_3H_9O_2^+$ | 1,3-Propandiol (HOC3H6OH) | H_2O |
| $C_6H_9O_2^+$ | - | - |

4. Ergebnisse und Diskussion

Glyoxalkohlenstoffausbeute keinen wesentlichen Unterschied aufweist wie sie vom Modell vorhergesagt wird und dem C-Bud-PTR addiert wird, so würde sich die Differenz auf ca. 10 % verringern. Unter diesen Annahmen wäre das C-Budget unter high NO-Bedingungen als geschlossen anzusehen, wie es auch der Abb. 4.4 entnommen werden kann. Die Differenz wird wahrscheinlich auf Empfindlichkeitsunterschiede der Nitrat-Verbindungen und einer unbekanntem Fragmentierung zurückzuführen sein. Das C-Bud-Mod kann das Budget aber auch nicht exakt genug vorhersagen, da die Isomerisationsreaktionen, die aufgrund der Detektion der C₆-Verbindungen stattfinden müssen, nicht ins Modell implementiert worden sind.

Im Experiment unter low NO-Bedingungen beträgt der Beitrag des Primärproduktes Butyraldehyd nach ca. 5 min maximal 30 % C-Äquivalente, welcher innerhalb der Experimentdauer auf 5 % C-Äquivalente abgebaut wird. Im Laufe des Experimentes werden diverse Produkte aus dem weiteren Abbau des Reaktanten und der Primärprodukte gebildet. Unter anderem sind es die selben *m/z*, wie im high NO-Experiment: Propionaldehyd, CO, Acetaldehyd, Formaldehyd und Essigsäure mit einem Beitrag von 16 % C-Äquivalenten nach ca 6 Stunden. Auch unter low NO-Bedingungen werden die folgenden protonierten Summenformeln C₃H₅O₂⁺, C₃H₇O₂⁺, C₃H₉O₂⁺, C₄H₇O⁺, C₄H₅O₂⁺, C₄H₇O₂⁺, C₄H₉O₂⁺, C₄H₅O₃⁺, C₄H₇O₃⁺, C₆H₉O₂⁺ und C₆H₁₁O₂⁺ detektiert. Ihr Beitrag ist nach 6 Stunden jedoch gerade bei 13 % C-Äquivalenten. Im Vergleich zum Experiment unter high NO-Bedingungen ist der Beitrag fast halbiert. Insgesamt wird nach 6 Stunden nur ~ 34 % des Kohlenstoffes bestimmt. Wird das C-Bud-Mod mit dem C-Bud-PTR verglichen, so zeigen sich erhebliche Unterschiede. Die Primärprodukte Glyoxal und Butyraldehyd tragen zu Beginn des Experimentes ca 40 % und 60 % an Kohlenstoff bei, der während des Experimentes abgebaut wird auf 18 % (Glyoxal) und 15 % (Butyraldehyd) C-Äquivalente. Werden alle aldehydischen Produkte wie Propionaldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd, 3-Oxobutanal und CO und ihr Beitrag zum C-Bud-Mod nach ca 6 Stunden aufsummiert, so liefern diese ~ 39 % C-Äquivalente. Zusammen mit den Primärprodukten werden 72 % des Kohlenstoffes durch diese Verbindungen beschrieben. 11 % C-Äquivalente werden durch Nitrate, Säuren und mit einem etwas höheren Anteil als im high NO-Experiment Peroxide geliefert und der fehlende Rest durch CO₂. Bei der Betrachtung des C-Bud-PTR und C-Bud-Mod des low NO-Experiments zeigt sich, dass die Differenz ca 50 % beträgt. Der Anteile der gebildeten C₃-, C₄- und C₆-Verbindungen im C-Bud-PTR unter low NO-Bedingungen halbiert sich im Vergleich zum C-Bud-PTR unter high No-Bedinungen. Diese beiden Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die angenommene Empfindlichkeit für diese Produkte nicht ausreichend repräsentativ ist und das Produktspektrum sich erheblich von einander unterscheidet. Isomerisationsreaktionen können bei Reaktanten mit einer Carbonylfunktion verstärkt stattfinden [Ehn et al., 2014; Crouse et al., 2011; Ver-

4. Ergebnisse und Diskussion

eecken and Peeters, 2010] und unter dem Aspekt einer geringen Konzentrationen an NO, ist die Bildung von Hydroperoxiden bevorzugt. Aus dem C-Bud-Mod sind die Bildung von 3 – 4 % C-Äquivalenten an Hydroperoxiden und Peroxiden zu entnehmen. Durch die Ionisation im PTR-TOF-MS können die Hydroperoxide fragmentieren und so wieder auf den Massenspuren ihrer Carbonylanaloga detektiert werden [Liu et al., 2013; Rivera-Rios et al., 2014], womit sie das C-Budget verringern, da ein Kohlenstoff pro Molekül verloren geht. Aber auch ein Verlust an den Kammerwänden ist möglich, sollte es sich um höher oxogenierte Produkte handeln.

Werden die Primärprodukte Butyraldehyd und Glyoxal abgebaut, so werden sekundäre bzw. tertiäre Produkte gebildet.

Dem MCM ist zu entnehmen, dass stabile Abbauprodukte des Butanals, Verbindungen wie Buttersäure, Propanal, Propanol, Acetaldehyd und Ethen sind. Diese Verbindungen sind auf den folgenden m/z zu detektieren: 89 (Buttersäure [C₄H₈O₂]), 59 (Propanal [C₃H₆O]), 61 bzw. 49 (Propanol [C₃H₈O]), 45 (Acetaldehyd [C₂H₄O]) und 29 (Ethen [C₂H₄]). Bis auf Ethen (zu niedrige Protonenaffinität) werden diese Produkte auch detektiert, jedoch ist im Vergleich zu den anderen Abbauxperimenten das

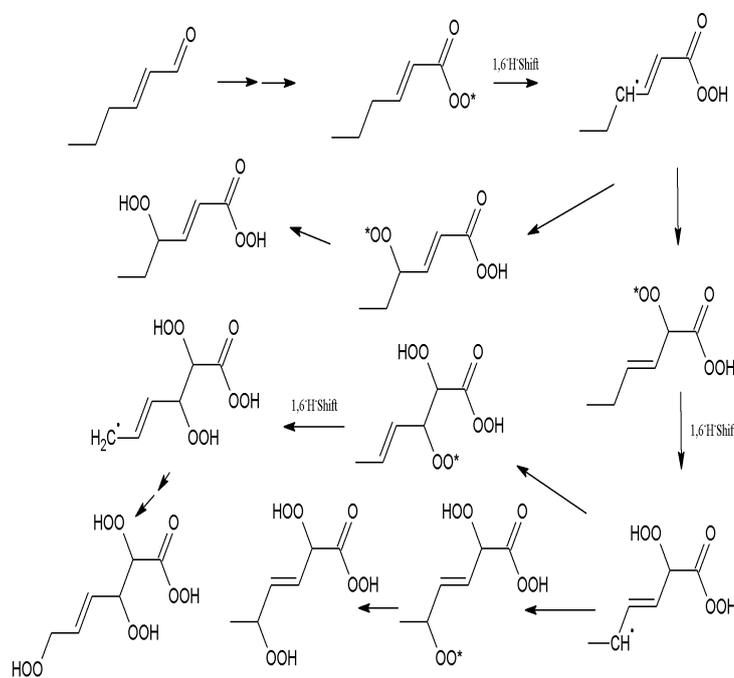


Abbildung 4.8.: Möglicher Reaktionsweg zur Autoxidation des *trans*-2-Hexenals

Massenspektrum sehr divers. So werden mehrere zwei- bis dreifach oxycenierte C₃- und C₄-

Verbindungen, die die protonierten Summenformeln von C₃H₅O₂⁺ (m/z 77), C₃H₇O₂⁺ (m/z 79), C₃H₉O₂⁺ (m/z 81), C₄H₇O⁺ (m/z 71), C₄H₅O₂⁺ (m/z 89), C₄H₇O₂⁺ (m/z 91), C₄H₉O₂⁺ (m/z 93), C₄H₅O₃⁺ (m/z 101) und C₄H₇O₃⁺ (m/z 103) besitzen als auch C₆-Verbindungen (C₆H₉O₂⁺ m/z 113, C₆H₁₁O₂⁺ m/z 115) detektiert. Eine Übersicht der Produkte, die dem photochemischen Abbau des *trans*-2-Hexenals zugeordnet werden, können der Tab. 4.4 entnommen werden. Die in α -Position befindliche Doppelbindung zeigt nach dem Angriff des OH-Radikals, der Addition des Sauerstoffmoleküls und der daraus folgenden Bildung des Hydroxyalkoxyradikals (CH₃CH₂CH₂CH(OH)C(Ö)CHO oder

4. Ergebnisse und Diskussion

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\dot{\text{O}})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$), dass das Hydroxyalkoxyradikal Isomerisationsreaktionen unterliegen muss, um die oben erwähnten C_6 -Verbindungen bilden zu können. Die Oxidation kann ebenfalls an dem aldehydischen Kohlenstoff stattfinden, in dem sich nach Addition des Sauerstoffes das Acrylperoxyradikal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CO}(\text{O}\dot{\text{O}})$ bildet (siehe Abb. 4.8). Findet in einer anschließenden Reaktion, über einen cyclischen Übergangszustand, eine 1,6-Wasserstoffverschiebung statt, kann eine Autoxidation initiiert werden analog zu den Untersuchungen von *Ehn et al.* [2014]. Untersuchungen von *Savee et al.* [2015] zeigen, dass durch unterschiedliche funktionelle Gruppen Radikale stabilisiert werden können z.B. Doppelbindungen, somit wäre das entstehende Radikal nach der 1,6-Wasserstoffverschiebung durch die Doppelbindung mesomeriestabilisiert. Weitere Wasserstoffverschiebungen, wie sie in Abbildung 4.8 gezeigt werden, könnten so die Bildung von extrem gering flüchtigen organischen Verbindungen (ELVOC) begünstigen [*Ehn et al.*, 2014]. Die geringe Flüchtigkeit dieser Verbindungsklasse könnte ihren Verlust an den Kammerwänden begünstigen und somit zu einem Verlust von Kohlenstoff und einem geringeren C-Budget führen. Sollte es sich bei diesen C_6 -Verbindungen um nicht cyclische, aliphatische Verbindungen handeln, müssen diese aufgrund der Summenformel ungesättigt sein, was durch den Verlust der Hydroxyfunktion durch die Protonierung auftreten kann. Interessanterweise zeigen diese Verbindungen keine großartigen Veränderungen während des gesamten Experimentverlaufs (Abb. A.14) und steuern dem C-Budget lediglich max. $\sim 10\%$ bei.

Die aus der Reaktion an der Doppelbindung gebildeten Hydroxyalkoxyradikale können nach einer Isomerisationsreaktion im Anschluß einer Dekompositionsreaktion unterliegen. Sollte es in diesem Fall zu einer Spaltung zwischen C_2 und C_3 kommen, bilden sich C_4 - und C_2 -Verbindungen. Sollte jedoch die Spaltung an C_3 und C_4 stattfinden so bilden sich C_3 -Verbindungen. *Ehn et al.* [2014] vermuten, dass bei linearen RO_2 -Radikalen die Wasserstoffverschiebung durch eine Carbonylfunktion verstärkt wird. Dieses Verhalten wird durch die Untersuchungen von *Crouse et al.* [2011] und *Vereecken and Peeters* [2010], in denen die Wasserstoffverschiebung des aldehydischen Kohlenstoffs schnell fortschreitet, unterstützt. Da das *trans*-2-Hexenal ebenfalls ein aldehydisches Wasserstoffatom aufweist, wäre eine Wasserstoffverschiebung begünstigt. Zu dem könnte durch die Doppelbindung das gebildete Radikal stabilisiert werden, falls der Angriff des OH-Radikals an der Aldehydgruppe stattfindet, was das größere Produktspektrum (Bildung von Autoxidationsprodukten) erklären würde. Die Bildung der Autoxidationsprodukte und damit höher oxygenierten Verbindungen ist unter low NO-Bedingungen begünstigt, wie es *Crouse et al.* [2011]; *Ehn et al.* [2014]; *Vereecken and Peeters* [2010] in ihren Berechnungen vorhersagen und Messungen bestimmen. In den low NO-Experimenten hier ist die Bildung von Autoxidationsprodukten bevorzugt und es kommt aufgrund von Fragmentierungen

4. Ergebnisse und Diskussion

dieser Verbindungen und einer zu niedrigen Empfindlichkeit zu einer Unterbestimmung des C-Budgets bzw. es kommt zu einem Verlust der Autoxidationsprodukte an den Kammerwänden und damit einhergehend zu einer Unterbestimmung des C-Budgets. Weiterhin ist es möglich, dass beide dieser Effekte akkumulieren und so gemeinsam zur Unterbestimmung des C-Budgets beitragen. Produkte aus der Photolyse des *trans*-2-Hexenals können vernachlässigt werden, da der Abbau durch OH kontrolliert wird [O'Connor et al., 2006]. Die Bildung dieser nicht-kalibrierten Verbindungen beeinflusst das C-Budget dahingehend, dass zu hohe Empfindlichkeiten angenommen werden und es so zu einer Unterbestimmung des C-Budgets kommt.

Die Korrelationsanalyse zwischen Messung und Modellierung zeigt, dass das detektierte Primärprodukt Butanal sowohl unter high als auch unter low NO-Bedingungen bis zu 50 % abweicht. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Butanals könnte es sein, dass die Umrechnung in das VMR niedrige Mischungsverhältnisse liefert und es dadurch zu dieser Abweichung in der Korrelationsanalyse kommt. Die Korrelationen des Propionaldehyd und Acetaldehyd, Abbauprodukte des Butanals, sind geringer und weisen eine Abweichung von max. 37 % auf. Die Analyse von weiteren Verbindungen, wie z.B. Propionsäure und Buttersäure, zeigen nahezu keine Korrelation. Für diese vermeintliche Substanz wird in den Messungen ein viel höheres VMR bestimmt als es vom Modell wiedergegeben wird (siehe Abbildungen im Anhang A.19). Dies liegt daran, dass bei der Messung auf diesen Massenspuren mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit weitere Abbauprodukte oder Fragmente detektiert werden. Nichtsdestotrotz kann das Modell den Abbau nicht genau wiedergeben, da die Bildung von C₆-Verbindungen, die durch das C-Bud-PTR bestätigt werden, nicht ins Modell eingepflegt sind. Um ein exakteres C-Bud-Mod zu erhalten, müsste der Abbau im Modell um die Bildung dieser Verbindungen erweitert werden.

Zusammenfassung des GLV-Abbaus

Wie für die meisten ungesättigten Verbindungen üblich, führt nach der Addition des OH-Radikals, des O₂-Moleküls und die Reaktion des so gebildeten Hydroxyperoxyradikals mit NO zur Bildung von Hydroxyalkoxy-Radikalen. Diese können drei unterschiedliche Reaktionswege einschlagen: Dekomposition, Isomerisation oder Reaktion mit O₂. Die Hauptabbauprodukte aus diesen Reaktionen sind Aldehyde, Hydroxyaldehyde oder Dihydroxycarbonyle, wie es auch hier in den photochemischen Abbauexperimenten der Fall ist. Um das Produktspektrum sprich die Bildung und den Abbau von Produkten während eines Experimentes zu verfolgen, ist die Bildung des C-Budgets über diesen Zeitraum ein gutes Hilfsmittel, da per Definition die Summe der Kohlenstoffmischungsverhältnisse kon-

4. Ergebnisse und Diskussion

stant ist. Ein wesentlicher Einfluss auf das Produktspektrum beim Abbau der GLV's ist durch die unterschiedlichen NO-Level gegeben, da aufgrund der geringeren Konzentration an NO, Isomerisationsreaktionen, d.h. die Bildung von Hydroperoxiden und Wasserstoffverschiebungen begünstigt sind. Dieser Einfluss resultiert darin, dass die Experimente unter low NO-Bedingungen ein geringeres C-Budget aufweisen als die Experimente unter high NO-Bedingungen. So können die high NO-Experimente innerhalb ihrer Fehler als geschlossen angesehen werden, wohingegen die low NO-Experimente der GLV's nicht geschlossen sind. Lediglich das low *NO cis*-3-Hexen-Experiment liefert ein geschlossenes C-Budget. Dieser Befund macht deutlich, dass der Eintrag einer funktionellen Gruppe mit einem Sauerstoffatom (Alkohol, Aldehyd, Ester) einen wesentlichen Einfluss auf das Produktspektrum beim photochemischen Abbau aufweist, da so Isomerisierungsreaktionen und die anschließende Addition eines Sauerstoffmoleküls stärker ins Gewicht fallen. Dieser Effekt ist am dominierensten bei dem aldehydischen Eddukt und nimmt ab über die Alkohole und am geringsten für den Ester. Diese Reihenfolge ist darin begründet, dass das Wasserstoffatom der Carbonylfunktion des Aldehyds eine geringe Bindungsenergie besitzt und damit leichter bei einer Isomerisationsreaktion abstrahiert werden kann. Dieser Einfluß fällt aufgrund der Acetatfunktion im Ester weg und der Isomerisationsreaktion steht kein leicht abstahierbares Wasserstoffatom zur Verfügung. Dies wird auch durch das C-Budgets aus dem *trans*-2-Hexenal-Experiment bestätigt, da hier ein signifikanter Anteil durch C₆-Verbindungen beigetragen wird. Ein weiterer wichtiger Faktor für die hier untersuchten GLV's ist die Position der Doppelbindung. Die Abbauexperimente mit den $\alpha \rightarrow \beta$ -ungesättigten GLV's liefern ein komplexeres Massenspektrum bzw. signifikante Anteile an C₆-Verbindungen als die $\beta \rightarrow \gamma$ -ungesättigten GLV's. Der Grund für die diverseren Produktspektren scheint darin zu liegen, dass aufgrund der Nähe der Doppelbindung an die funktionelle Sauerstoffgruppe Isomerisationsreaktionen und anschließende Dekompositionsreaktionen bzw. Autoxidationsvorgänge begünstigt sind. Hinzukommt, dass aufgrund der Nähe der Doppelbindung bei einem 1,6-H-Shift das entstandene Radikal mesomeriestabilisiert ist. Die Kohlenstoffbudgets der GLV's unter low NO-Bedingungen weisen alle niedrige Werte auf und konnten nicht geschlossen werden. Im Vergleich der gemessenen und der modellierten C-Budgets wird deutlich, dass das Modell unter low NO-Bedingungen einen höheren Anteil an peroxidischen Verbindungen vorhersagt. Da peroxidische Verbindungen einer Fragmentierung unterliegen, ist es schwierig diese Verbindungen mit dem PTR exakt zu messen, so dass Fehler aus drei Quellen stammen: 1) die Annahme einer falschen Empfindlichkeit, 2) starke Fragmentierung und Bestimmung auf einer falschen m/z , 3) der Verlust dieser Verbindungen an den Kammerwänden oder 4) chemische Umwandlung an Oberflächen wie es an ISOPOOH zu beobachten ist. Diese Fehlerquellen führen zu einer Unterbestimmung des C-Budgets. In den high NO-

4. *Ergebnisse und Diskussion*

Experimenten sind es eher Nitratverbindungen, die die Differenz zwischen Modell und Messung ausmachen, jedoch sind die Annahmen ausreichend, so dass die C-Budgets als geschlossen angesehen werden können.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sind photochemische Experimente an der Simulationskammer SAPHIR mit vier unterschiedlichen GLV's und einer ungesättigten C₆-Verbindung durchgeführt worden. Bei den GLV's handelte es sich um *cis*-3-Hexenol, *cis*-3-Hexenylacetat, *trans*-2-Hexenol und *trans*-2-Hexenal, wobei die ungesättigte C₆-Verbindung das *cis*-3-Hexen war. Diese Substanzklasse ist, aufgrund der lokal auftretenden hohen Emissionsraten und ihrer Reaktivität gegenüber Radikalen, von atmosphärenchemischer Relevanz. Hierbei wurde der Fokus auf das Kohlenstoffbudget während des photochemischen Abbaus gelegt. Zur Bestimmung der Kohlenstoffbudgets wurde eine Methode entwickelt, die alle zeitlich hochaufgelösten Gasphasenmessinstrumente, im speziellen Formaldehyd-, CO- und insbesondere das PTR-TOF-MS-Instrument, mit einbezieht.

Für die photochemischen Abbauexperimente wurde das PTR-TOF-MS anhand diversen Kalibrierverfahren (Diffusionsquellen, LCU und Gasstandard) mit einer Vielzahl von chemisch unterschiedlichen Verbindungen kalibriert. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Kalibrierungen ein möglichst breites Spektrum an atmosphärenchemisch relevanten Verbindungen und Bedingungen widerspiegeln. In diesem Rahmen war die Herstellung eines Gasstandards zur Kalibrierung und Langzeitstabilitätskontrolle eine weitere Aufgabe. Die Kalibrierungen von diversen C₁-C₅-Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen wiesen eine gewisse Tendenz bezüglich ihrer Empfindlichkeiten im PTR-TOF-MS auf. So konnte für jeweilige Verbindungsklassen (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester) durchschnittliche Empfindlichkeiten abgeschätzt werden, die zwischen 8 – 14^{ncps}/ppbv schwanken. Anhand dieser Untersuchungen konnten Empfindlichkeiten und eventuelle Fragmentierungen für nicht-kalibrierte Verbindungen systematisch abgeschätzt werden.

Zur effizienten Hintergrundbestimmung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Nullluftgenerator entwickelt und zur Anwendung mit dem PTR-TOF-MS, für zwei wichtige Verbindungsklassen, charakterisiert. So kann mit Hilfe des Nullluftgenerators der Hintergrund direkt aus der Probe, durch Entfernen der flüchtigen organischen Verbindungen - ohne die Feuchte der Probe zu beeinflussen, bestimmt werden. Eine effiziente Betriebsweise für den Nullluftgenerator lag, bei einer minimalen Messdauer von 10 min für die untersuchten Substanzen, bei 350 °C.

5. Zusammenfassung

Da für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten, Reaktionsausbeuten und der Kohlenstoffbudgets interferenzfreie Zeitverläufe der Reaktanten und Produkten ein essenzieller Faktor ist, war die Einführung von gewissen Korrekturen vonnöten. Um den Einfluss der Verdünnung zu korrigieren, wurde eine Korrektur eingeführt und getestet, die auf einer Reaktion 1. Ordnung basiert. Das in der Programmiersprache IDL geschriebene Programm liefert innerhalb der Fehler gute Ergebnisse bezüglich der Verdünnungskorrektur. Die Zeitreihen der Reaktanten und vor allem der Produkte bedürfen einer weiteren Korrekturmaßnahme um den Beitrag der Quellterme. Hierzu wurde ein eindimensionales Boxmodell genutzt, was aufgrund der Vorgabe der Messdaten einen Verlauf der Quellterme liefert. Anhand von Referenzexperimenten wurde festgestellt, dass fast alle untersuchten Kammerquellen, bis auf Acetaldehyd, einer zuvor bestimmten empirischen Beschreibung folgen. Da die Beschreibung des Acetaldehydquellterms nicht mit den bekannten empirischen Formeln gegeben war, wurden für diesen Quellterm zwei neue empirische Beschreibungen ermittelt. Diese gestatten es, den Quellterm Acetaldehyd, je nach Vorgeschichte der Kammer, wiederzugeben. Die Quelltherme sind abhängig von der relativen Feuchte, Lichtintensität und Temperatur.

Anhand der korrigierten Zeitverläufe wurden mit der Hilfe der OH-Reaktivitätsmessung die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Substanzen gegenüber von OH-Radikalen bestimmt. Die gute Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstante des *cis*-3-Hexenols und *cis*-3-Hexenylacetats mit vorhandenen Literaturdaten zeigt die Effizienz dieser Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten mit OH-Radikalen. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des *cis*-3-Hexenylacetats als auch des *cis*-3-Hexens handelt es sich um die Ersten, die über eine direkte Methode bestimmt wurden. Die *cis*-3-Hexen-Geschwindigkeitskonstante wurde erstmals experimentell bestimmt.

Weiterhin wurden die korrigierten Zeitverläufe der PTR-TOF-MS-Messungen zur Bestimmung der molaren Reaktionsausbeuten der untersuchten Substanzen genutzt. Die Reaktion der $\beta \rightarrow \gamma$ -ungesättigten Verbindungen mit OH-Radikalen lieferte als gemeinsames Primärprodukt Propionaldehyd. Für *cis*-3-Hexenol wurde Hydroxypropionaldehyd und für *cis*-3-Hexenylacetat Oxopropionaldehyd als weiteres Primärprodukt identifiziert. Die $\alpha \rightarrow \beta$ -ungesättigten Verbindungen hingegen lieferten Butyraldehyd als gemeinsames Primärprodukt. Zudem wurde für *trans*-2-Hexenol Glycolaldehyd als ein weiteres Primärprodukt identifiziert. Der Vergleich zwischen stickoxidarmen und -reichen Experimenten zeigte, dass eine höhere molare Produktausbeute unter stickoxidreichen Bedingungen berechnet werden konnte.

Die Untersuchung der OH-Budgets zeigte während des photochemischen Abbaus der untersuchten Verbindungen zu keiner Zeit ein unbalanciertes System innerhalb der Fehler dieser Methode. Eine zusätzliche OH-Rezyklierung oder primäre OH-Quelle kann nur von

5. Zusammenfassung

geringer Bedeutung beim photochemischen Abbau dieser Verbindungen sein. Es wurde hier ein Tool zur Bestimmung des Kohlenstoffbudgets anhand rein experimenteller Daten für den photochemischen Abbau in der Reaktionskammer SAPHIR entwickelt und erfolgreich auf den Abbau von *cis*-3-Hexen und den GLV's angewendet. Unter Berücksichtigung der Verdünnungskorrektur (Ausspülen) und der parametrisierten Kammerquellen wurden die Kohlenstoffbudgets der untersuchten Substanzen berechnet. Die Kohlenstoffbudgets wurden ebenfalls anhand der Daten des eindimensionalen Boxmodells zum Vergleich des zeitlichen Verlaufes dieser Budgets berechnet. Die gemessenen Budgetanalysen zeigen ein geschlossenes C-Budget innerhalb der Fehler unter stickoxidreichen Bedingungen, wohingegen die C-Budgets unter stickoxidarmen Bedingungen nicht geschlossen sind, das *cis*-3-Hexen-Experiment ausgenommen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich unter stickoxidarmen Bedingungen Produkte gebildet werden, welche einer Fragmentierung im PTR-TOF-MS unterliegen, wie zum Beispiel die Hydroperoxide und diese anschließend auf gleichen m/z detektiert werden wie ihre Carbonylanaloga. So ist die Bildung von Peroxiden, Hydroperoxiden und die Verschiebung von Wasserstoffen unter stickoxidarmen Bedingungen begünstigt wie es aus dem theoretischen Abbaumechanismen und aus den Kohlenstoffbudgets des Modells hervorgeht. Aufgrund des Verlustes der funktionellen Gruppe bei der Detektion werden diese Produkte auf den gleichen m/z gemessen, wie Produkte aus den Versuchen unter stickoxidreichen Bedingungen. Höhere Ausbeuten an Peroxiden werden auch in den Modell-C-Budgets für die stickoxidarmen Bedingungen vorhergesagt. Durch Annahme von zu hohen Empfindlichkeiten führt dies jedoch zu einer Unterbestimmung der C-Budgets. Aber auch eine unbekannte Fragmentierung der peroxidischen Verbindungen führt zu einer Unterbestimmung der C-Budgets. So kommt es dazu, dass aufgrund der Fragmentierung Kohlenstoff verloren gehen kann. Ein weiterer Faktor für eine Unterbestimmung der C-Budgets kann der Verlust von Produkten vor allem von höher oxygenierten an den Kammerwänden sein. Für die *trans*-Verbindungen wurden signifikanten Mengen C_6 -Verbindungen gemessen, die nicht aus dem klassischem Abbau stammen können und die nicht im MCM-Modell enthalten sind und einer weiteren Untersuchung bedürfen. Doch scheint es, dass das breitere Produktspektrum für die *trans*-Verbindungen auf die Lage der Doppelbindung ($\alpha \rightarrow \beta$ -Position) zurückzuführen ist im Vergleich zu den *cis*-Verbindungen ($\beta \rightarrow \gamma$ -Position), da Isomerisations- und anschließende Dekompositionsreaktionen aber vor allem Wasserstoffverschiebungen begünstigt werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die hier angewendeten Verfahren bisher zum ersten Mal in diesem Umfang für die grünen Blattduftstoffe durchgeführt wurden. Die hier bestimmten Reaktionsausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten liefern eine Grundlage zur Implementierung dieser Verbindungen in atmosphärenchemischer Modelle, da die

5. Zusammenfassung

Konzentration der GLV's zeitweise die Chemie in der Atmosphäre lokal dominieren können. Hierzu wurde der MCM um die Reaktion der GLV's bis zu ihren Primärprodukten erweitert und für die Interpretation der Daten herangezogen. Ein wichtiger Faktor sind die unter stickoxidarmen Bedingungen bestimmten C-Budgets. So sollte in Zukunft ein Fokus auf die unter diesen Bedingungen entstehenden Verbindungen, deren Kalibrierung und ihrer Verluste in der Reaktionskammer gelegt werden, um die C-Budgets akkurat zu bestimmen. Die C-Budget-Analysen aus den Messungen zeigt deutlich, dass insbesondere unter NO-armen Bedingungen das Produktspektrum mittels PTR-TOF-MS unterbestimmt ist. Zu dem sind aus den C-Budget-Analysen ersichtlich, dass der Abbau bei einigen Verbindungen nicht dem klassischen Oxidationsprozess folgt und weiterer Untersuchungen bedarf.

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung |
|------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Abb. | Abbildung |
| aLFC | aktiver Flüssigkeitsflussregler |
| C-Budget | Kohlenstoffbudget |
| cps | Zählrate pro Sekunde |
| EI | Elektronenstoßionisierung |
| FAGE | Fluorescence assay by gas expansion |
| FEP | Perfluorethylenpropylen |
| FWHM | Full width at half maximum |
| GLV | grüner Blattduftstoff (green leaf volatile) |
| HDF5 | Hierarchical data format 5 |
| HONO | salpetrige Säure |
| IDL | Interactive data language |
| LCU | Flüssigkalibriereinheit |
| LIF | laser-induzierte Fluoreszenz |
| m/z | Masse-Ladungs-Verhältnis |
| MACR | Methacrolein |
| MCM | Master Chemical Mechanism |
| MCP | Multikanalplatte |
| ncps | Normierte Zählrate pro Sekunde |
| NetCDF | Network Common Data Format |
| NLG | Nullluftgenerator |
| OVOC | oxygenierte volatile organische Verbindung |
| PA | Protonenaffinität |
| PAN | Peroxyacetylnitrat |
| PPN | Peroxypropylnitrat |
| PTR-TOF-MS | Protonen-Transfer-Reaktions-Flugzeit-Massenspektrometer |
| SAPHIR | Simulation atmosphärischer Photochemie in einer großen Reaktionskammer |
| SAR | Structure-activity relationship |
| SOA | sekundäres organisches Aerosol |
| SRI | Switchable reagent ion |
| syn. | synthetisch |

| Abkürzung | Bedeutung |
|------------------|--------------------------------|
| Tab. | Tabelle |
| Td | Townsend |
| TOF | Flugzeitmassenspektrometer |
| UV | Ultraviolett |
| VMR | Volumenmischungsverhältnis |
| VOC | volatile organische Verbindung |

Literaturverzeichnis

- Adhikary, R., C. A. Barnes, R. L. Trampel, S. J. Wallace, T. W. Kee, and J. W. Petrich, Photoinduced trans-to-cis isomerization of cyclocurcumin, *The Journal of Physical Chemistry B*, *115*(36), 10,707–10,714, doi:10.1021/jp200080s, PMID: 21815641, 2011.
- Aoki, N., S. Inomata, and H. Tanimoto, Detection of c1-c5 alkyl nitrates by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, *263*(1), 12–21, 2007.
- Arey, J., S. M. Aschmann, E. S. C. Kwok, and R. Atkinson, Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the nox-air photooxidations of c-5-c-8 n-alkanes, *Journal of Physical Chemistry A*, *105*(6), 1020–1027, 2001.
- Aschmann, S. M., Y. Shu, J. Arey, and R. Atkinson, Products of the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol with oh radicals and o₃, *Atmospheric Environment*, *31*(21), 3551–3560, 1997.
- Aschmann, S. M., J. Arey, and R. Atkinson, Oh radical formation from the gas-phase reactions of o₃ with a series of terpenes, *Atmospheric Environment*, *36*(27), 4347–4355, 2002.
- Atkinson, R., A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of oh radicals with organic compounds, *International Journal of Chemical Kinetics*, *19*(9), 799–828, 1987.
- Atkinson, R., and J. Arey, Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, *37*, Supplement 2(0), 197–219, 2003.
- Atkinson, R., J. Arey, S. M. Aschmann, S. B. Corchnoy, and Y. H. Shu, Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal, and linalool with oh and no₃ radicals and o-3 at 296+/-2 k, and oh radical formation yields from the o-3 reactions, *International Journal of Chemical Kinetics*, *27*(10), 941–955, 1995.

- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume i - gas phase reactions of ox, hox, nox and sox species, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*(6), 1461–1738, 2004.
- Bohn, B., and H. Zilken, Model-aided radiometric determination of photolysis frequencies in a sunlit atmosphere simulation chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*(1), 191–206, 2005.
- Calogirou, A., B. R. Larsen, and D. Kotzias, Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmospheric Environment*, *33*(9), 1423–1439, 1999.
- Calvert, J. G., R. Atkinson, J. A. Kerr, S. Madronich, G. K. Moortgat, T. J. Wallington, and G. Yarwood, The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes, *Oxford University Press*, 2000.
- Cometto, P. M., P. R. Dalmasso, R. A. Taccone, S. I. Lane, F. Oussar, V. Daële, A. Mellouki, and G. L. Bras, Rate coefficients for the reaction of oh with a series of unsaturated alcohols between 263 and 371 k, *The Journal of Physical Chemistry A*, *112*(19), 4444–4450, 2008.
- Croft, K. P. C., F. Juttner, and A. J. Slusarenko, Volatile products of the lipoxygenase pathway evolved from *Phaseolus-vulgaris* (l) leaves inoculated with *Pseudomonas-syringae* pv-*Phaseolicola*, *Plant Physiology*, *101*(1), 13–24, 1993.
- Crosson, E. R., A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Applied Physics B*, *92*(3), 403–408, 2008.
- Crouse, J. D., F. Paulot, H. G. Kjaergaard, and P. O. Wennberg, Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(30), 13,607–13,613, 2011.
- D’Anna, B., A. Wisthaler, Ø. Andreassen, A. Hansel, J. Hjorth, N. R. Jensen, C. J. Nielsen, Y. Stenstrøm, and J. Viidanoja, Atmospheric chemistry of c3-c6 cycloalkanecarbaldehydes, *The Journal of Physical Chemistry A*, *109*(23), 5104–5118, 2005.
- Davis, M. E., and J. B. Burkholder, Rate coefficients for the gas-phase reaction of oh with (z)-3-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol, (e)-2-penten-1-ol, and (e)-2-hexen-1-ol between 243 and 404 k, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(7), 3347–3358, 2011.
- de Gouw, J., and C. Warneke, Measurements of volatile organic compounds in the earths atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, *26*(2), 223–257, 2007.

- Duncanu, M., M. David, S. Kartigeyane, M. Cirtog, J.-F. Doussin, and B. Picquet-Varrault, Measurement of alkyl and multifunctional organic nitrates by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Atmospheric Measurement Techniques*, *10*(4), 1445–1463, doi:10.5194/amt-10-1445-2017, 2017.
- Ehn, M., et al., A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, *506*(7489), 476–479, 2014.
- Fall, R., T. Karl, A. Hansel, A. Jordan, and W. Lindinger, Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *104*(D13), 15,963–15,974, 1999.
- Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts Jr, *Chapter 1 - Overview of the Chemistry of Polluted and Remote Atmospheres*, pp. 1–14, Academic Press, San Diego, 2000.
- Fuchs, H., F. Holland, and A. Hofzumahaus, Measurement of tropospheric ro₂ and ho₂ radicals by a laser-induced fluorescence instrument, *Review of Scientific Instruments*, *79*(8), 1–12, 2008.
- Fuchs, H., et al., Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation, *Nature Geosci*, *6*(12), 1023–1026, 2013.
- Fuchs, H., et al., Oh regeneration from methacrolein oxidation investigated in the atmosphere simulation chamber saphir, *Atmos. Chem. Phys.*, *14*(15), 7895–7908, 2014.
- Galloway, M. M., A. J. Huisman, L. D. Yee, A. W. H. Chan, C. L. Loza, J. H. Seinfeld, and F. N. Keutsch, Yields of oxidized volatile organic compounds during the oh radical initiated oxidation of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein under high-nox conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(21), 10,779–10,790, 2011.
- Gautrois, M., and R. Koppmann, Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements, *Journal of Chromatography A*, *848*(1-2), 239–249, 1999.
- Goldstein, A. H., and I. E. Galbally, Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environmental Science & Technology*, *41*(5), 1514–1521, 2007.
- Grosjean, D., E. Grosjean, and E. L. Williams, Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols, *Environmental Science & Technology*, *27*(12), 2478–2485, 1993.
- Grosjean, E., and D. Grosjean, Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with 1,2-disubstituted alkenes, *International Journal of Chemical Kinetics*, *28*(6), 461–466, 1996.

- Grosjean, E., and D. Grosjean, The gas phase reaction of unsaturated oxygenates with ozone: Carbonyl products and comparison with the alkene-ozone reaction, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *27*(3), 271–289, 1997.
- Grosjean, E., D. Grosjean, and J. H. Seinfeld, Gas-phase reaction of ozone with trans-2-hexenal, trans-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one, *International Journal of Chemical Kinetics*, *28*(5), 373–382, 1996.
- Guenther, A. B., X. Jiang, C. L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L. K. Emmons, and X. Wang, The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (megam2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geoscientific Model Development*, *5*(6), 1471–1492, 2012.
- H. Ehhalt, D., Photooxidation of trace gases in the troposphere plenary lecture, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *1*(24), 5401–5408, 1999.
- Hansel, A., and A. Wisthaler, A method for real-time detection of pan, ppn and mpan in ambient air, *Geophysical Research Letters*, *27*(6), 895–898, 2000.
- Hansel, A., A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, and W. Lindinger, Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, *149–150*(0), 609–619, 1995.
- Hard, T. M., R. J. O'Brien, C. Y. Chan, and A. A. Mehrabzadeh, Tropospheric free radical determination by fluorescence assay with gas expansion, *Environmental Science & Technology*, *18*(10), 768–777, 1984.
- Heland, J., J. Kleffmann, R. Kurtenbach, and P. Wiesen, A new instrument to measure gaseous nitrous acid (hono) in the atmosphere, *Environmental Science & Technology*, *35*(15), 3207–3212, 2001.
- Hofzumahaus, A., et al., Amplified trace gas removal in the troposphere, *Science*, *324*(5935), 1702–1704, 2009.
- Holland, F., and M. Hessling, In situ measurement of tropospheric oh radicals by laser-induced fluorescence, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *52*(19), 3393, 1995.
- Hunter, E. P. L., and S. G. Lias, Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *27*(3), 413–656, 1998.

- Iachetta, L., L. Malek, and B. M. Ross, The reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with several flavourant esters studied using selected ion flow tube mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, *24*(6), 815–822, doi:10.1002/rcm.4439, 2010.
- Jain, S., J. Zahardis, and G. A. Petrucci, Soft ionization chemical analysis of secondary organic aerosol from green leaf volatiles emitted by turf grass, *Environmental Science & Technology*, *48*(9), 4835–4843, doi:10.1021/es405355d, PMID: 24666343, 2014.
- Jalan, A., I. M. Alecu, R. Meana-Pañeda, J. Aguilera-Iparraguirre, K. R. Yang, S. S. Merchant, D. G. Truhlar, and W. H. Green, New pathways for formation of acids and carbonyl products in low-temperature oxidation: The korcek decomposition of β -keto hydroperoxides, *Journal of the American Chemical Society*, *135*(30), 11,100–11,114, 2013.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders, and M. J. Pilling, The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmospheric Environment*, *31*(1), 81–104, 1997.
- Jiménez, E., B. Lanza, M. Antiñolo, and J. Albaladejo, Photooxidation of leaf-wound oxygenated compounds, 1-penten-3-ol, (z)-3-hexen-1-ol, and 1-penten-3-one, initiated by OH radicals and sunlight, *Environmental Science & Technology*, *43*(6), 1831–1837, 2009.
- Jordan, A., et al., An online ultra-high sensitivity proton-transfer-reaction mass-spectrometer combined with switchable reagent ion capability (PTR+SRI-MS), *International Journal of Mass Spectrometry*, *286*(1), 32–38, 2009.
- Kaminski, M., *Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus in der Atmosphären-simulationskammer SAPHIR*, Schriften des Forschungszentrums JÄELich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ; 2189783893369676, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, JÄELich, 2014.
- Kelly, T. J., and C. R. Fortune, Continuous monitoring of gaseous formaldehyde using an improved fluorescence approach, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *54*(4), 249–263, 1994.
- Kirstine, W. V., and I. E. Galbally, A simple model for estimating emissions of volatile organic compounds from grass and cut grass in urban airsheds and its application to two Australian cities, *Journal of the Air & Waste Management Association*, *54*(10), 1299–1311, 2004.

- Kroll, J. H., S. R. Sahay, J. G. Anderson, K. L. Demerjian, and N. M. Donahue, Mechanism of hox formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form oh, *The Journal of Physical Chemistry A*, *105*(18), 4446–4457, 2001.
- Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environmental Science & Technology*, *40*(6), 1869–1877, 2006.
- Kwok, E. S. C., and R. Atkinson, Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update, *Atmospheric Environment*, *29*(14), 1685–1695, 1995.
- Levine, J., and F. Allario, The global troposphere: Biogeochemical cycles, chemistry, and remote sensing, *Environmental Monitoring and Assessment*, *1*(3), 263–306, 1982.
- Li, J., Y. Sun, H. Cao, D. Han, and M. He, Mechanisms and kinetics of the ozonolysis reaction of cis-3-hexenyl acetate and trans-2-hexenyl acetate in atmosphere: a theoretical study, *Structural Chemistry*, *25*(1), 71–83, doi:10.1007/s11224-013-0226-0, 2013.
- Lindinger, W., A. Hansel, and A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (ptr-ms) medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, *173*(3), 191–241, 1998.
- Liu, Y. J., I. Herdinger-Blatt, K. A. McKinney, and S. T. Martin, Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(11), 5715–5730, doi:10.5194/acp-13-5715-2013, 2013.
- Lou, S., et al., Atmospheric oh reactivities in the pearl river delta - china in summer 2006: measurement and model results, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(22), 11,243–11,260, 2010.
- Loveland, T. R., B. C. Reed, J. F. Brown, D. O. Ohlen, Z. Zhu, L. Yang, and J. W. Merchant, Development of a global land cover characteristics database and igbp discover from 1 km avhrr data, *International Journal of Remote Sensing*, *21*(6-7), 1303–1330, 2000.
- Loza, C. L., A. W. H. Chan, M. M. Galloway, F. N. Keutsch, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Characterization of vapor wall loss in laboratory chambers, *Environmental Science & Technology*, *44*(13), 5074–5078, doi:10.1021/es100727v, PMID: 20527767, 2010.

- Morrison, H., cis-trans isomerization of olefins by intramolecular energy transfer, *Journal of the American Chemical Society*, *87*(4), 932–932, doi:10.1021/ja01082a055, 1965.
- O'Brien, J. M., E. Czuba, D. R. Hastie, J. S. Francisco, and P. B. Shepson, Determination of the hydroxy nitrate yields from the reaction of c(2)-c(6) alkenes with oh in the presence of no, *Journal of Physical Chemistry A*, *102*(45), 8903–8908, 1998.
- O'Connor, M. P., J. C. Wenger, A. Mellouki, K. Wirtz, and A. Muñoz, The atmospheric photolysis of e-2-hexenal, z-3-hexenal and e,e-2,4-hexadienal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *8*(44), 5236–5246, doi:10.1039/b611344c, 2006.
- Orlando, J. J., and G. S. Tyndall, Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance (vol 41, pg 6294, 2012), *Chemical Society Reviews*, *41*(24), 8213–8213, 2012.
- Peeters, J., G. Fantechi, and L. Vereecken, A generalized structure-activity relationship for the decomposition of (substituted) alkoxy radicals, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *48*(1), 59–80, 2004.
- Peeters, J., T. L. Nguyen, and L. Vereecken, Hox radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *11*(28), 5935–5939, 2009.
- Peirone, S. A., J. A. Barrera, R. A. Taccone, P. M. Cometto, and S. I. Lane, Relative rate coefficient measurements of oh radical reactions with (z)-2-hexen-1-ol and (e)-3-hexen-1-ol under simulated atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*, *85*(0), 92–98, 2014.
- Pfeiffer, T., O. Forberich, and F. J. Comes, Tropospheric oh formation by ozonolysis of terpenes, *Chemical Physics Letters*, *298*(4-6), 351–358, 1998.
- Piccot, S. D., J. J. Watson, and J. W. Jones, A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources, *Journal of geophysical research*, *97*(D9), 9897–912, 1992.
- Plagens, H., Untersuchungen zum atmosphärenchemischen abbau langkettiger aldehyde, Ph.D. thesis, University of Wuppertal, 2001.
- Poppe, D., T. Brauers, H. P. Dorn, M. Karl, T. Mentel, E. Schlosser, R. Tillmann, R. Wegener, and A. Wahner, Oh-initiated degradation of several hydrocarbons in the atmosphere simulation chamber saphir, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *57*(3), 203–214, 2007.

- Reisen, F., S. M. Aschmann, R. Atkinson, and J. Arey, Hydroxyaldehyde products from hydroxyl radical reactions of z-3-hexen-1-ol and 2-methyl-3-buten-2-ol quantified by spme and api-ms, *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4664–4671, 2003.
- Rivera-Rios, J. C., et al., Conversion of hydroperoxides to carbonyls in field and laboratory instrumentation: Observational bias in diagnosing pristine versus anthropogenically controlled atmospheric chemistry, *Geophysical Research Letters*, p. 2014GL061919, 2014.
- Rodriguez Bares, S., *Untersuchungen zur Ozonolyse einfacher Alkene in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR*, Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4040, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2003.
- Rohrer, F., and D. Brüning, Surface no and no2 mixing ratios measured between 30° N and 30° S in the atlantic region, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15(3-4), 253–267, 1992.
- Rohrer, F., B. Bohn, T. Brauers, D. Bruning, F. J. Johnen, A. Wahner, and J. Kleffmann, Characterisation of the photolytic hono-source in the atmosphere simulation chamber saphir, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2189–2201, 2005.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent, and M. J. Pilling, Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 161–180, 2003.
- Savee, J. D., et al., Direct observation and kinetics of a hydroperoxyalkyl radical (qooh), *Science*, 347(6222), 643–646, 2015.
- Schlosser, E., et al., Intercomparison of two hydroxyl radical measurement techniques at the atmosphere simulation chamber saphir, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56(2), 187–205, 2007.
- Schlosser, E., et al., Technical note: Formal blind intercomparison of oh measurements: results from the international campaign hoxcomp, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(20), 7923–7948, 2009.
- Sovova, K., K. Dryahina, and P. Spanel, Selected ion flow tube (sift) studies of the reactions of h3o+, no+ and o-2(+center dot) with six volatile phytogetic esters, *International Journal of Mass Spectrometry*, 300(1), 31–38, 2011.
- Spanel, P., A. M. Diskin, T. Wang, and D. Smith, A sift study of the reactions of h3o+, no+ and o-2(+) with hydrogen peroxide and peroxyacetic acid, *International Journal of Mass Spectrometry*, 228(2-3), 269–283, 2003.

- Steinbacher, M., J. Dommen, C. Ammann, C. Spirig, A. Neftel, and A. S. H. Prevot, Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (ptr-ms) derived from laboratory and field measurements, *International Journal of Mass Spectrometry*, 239(2-3), 117–128, 2004.
- Tani, A., S. Hayward, and C. N. Hewitta, Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (ptr-ms), *International Journal of Mass Spectrometry*, 223(1-3), 561–578, 2003.
- Vereecken, L., and J. S. Francisco, Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere, *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6259–6293, 2012.
- Vereecken, L., and J. Peeters, A structure-activity relationship for the rate coefficient of h-migration in substituted alkoxy radicals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(39), 12,608–12,620, 2010.
- Wegener, R., T. Brauers, R. Koppmann, S. Rodriguez Bares, F. Rohrer, R. Tillmann, A. Wahner, A. Hansel, and A. Wisthaler, Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D13), D13,301, 2007.
- Williams, J., and R. Koppmann, Volatile organic compounds in the atmosphere: An overview, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, pp. 1–32, Blackwell Publishing Ltd, doi:10.1002/9780470988657.ch1, 2007.
- Williams, J., U. Pöschl, P. J. Crutzen, A. Hansel, R. Holzinger, C. Warneke, W. Lindinger, and J. Lelieveld, An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest of surinam, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38(2), 133–166, 2001.
- Wróblewski, T., L. Ziemczonek, A. M. Alhasan, and G. P. Karwasz, Ab initio and density functional theory calculations of proton affinities for volatile organic compounds, *The European Physical Journal Special Topics*, 144(1), 191–195, doi:10.1140/epjst/e2007-00126-7, 2007.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. | Reaktion des Hexenols mit O ₃ | 4 |
| 1.2. | Schematischer Radikalkreislauf des OH-Radikals in Anwesenheit von NO-Radikalen | 8 |
| 1.3. | Struktur der untersuchten stressinduzierten Emissionen und <i>cis</i> -3-Hexen | 9 |
| 1.4. | Schematischer Biosyntheseweg der grünen Blattduftstoffe aus α -Linolensäure nach <i>Fall et al.</i> [1999] | 10 |
| 1.5. | Allgemeines Reaktionsschema der linearen <i>cis</i> -C ₆ -Kohlenstoffverbindungen mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO-Radikalen | 11 |
| 2.1. | Übersicht der gemessenen Radikal- und Spurengaskonzentrationen für das Experiment am 25.07.2014 | 24 |
| 3.1. | Aufbau des PTR-TOF-MS | 28 |
| 3.2. | Ausschnitt aus einem PTR-TOF-MS-Spektrum | 32 |
| 3.3. | Schematische Veranschaulichung der Überlappung von Acrolein und des Isotopenpeaks H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ | 34 |
| 3.4. | Skizze der Diffusionsquelle | 36 |
| 3.5. | Schematischer Aufbau der LCU | 38 |
| 3.6. | Kalibrierung von Butyraldehyd mittels LCU | 39 |
| 3.7. | Empfindlichkeiten der kalibrierten Substanzen | 43 |
| 3.8. | Langzeitstabilitätskontrolle des PTR-TOF-MS | 46 |
| 3.9. | Skizze des Nullluftgenerators | 47 |
| 3.10. | Zeitverlauf der <i>m/z</i> 79 (Benzol) und <i>m/z</i> 71 (MACR) unter trockenen Bedingungen | 49 |
| 3.11. | Zeitverhalten der Oxidation von 500 ppbv Benzol bei 80% relativer Feuchte | 50 |
| 3.12. | Ausgleichsgerade des inerten Tracers Acetonitril | 54 |
| 3.13. | Zeitlicher Verlauf des <i>trans</i> -(2)-Hexenals (Edukt) und des Propionaldehyds (Produkt) | 56 |
| 3.14. | Skalierungsfaktoren für bestimmte Kammerquellen | 58 |
| 3.15. | Veranschaulichung der Kammerquellenkorrektur | 59 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. Produktausbeuten von Butyraldehyd und Glycolaldehyd aus dem Abbau von <i>trans</i> -2-Hexenol | 75 |
| 4.2. OH-Budgets für <i>cis</i> -3-Hexen, <i>cis</i> -3-Hexenol und <i>cis</i> -3-Hexenylacetat und das Referenzexperiment unter low NO-Bedingungen | 81 |
| 4.3. Verlauf des C-Budgets des <i>cis</i> -3-Hexens | 85 |
| 4.4. Vergleich der C-Budgets von gemessenen und modellierten Daten | 87 |
| 4.5. Partieller Abbaumechanismus des <i>cis</i> -3-Hexens | 90 |
| 4.6. Korrelation der PTR und Modeldaten am 03.09.2013 | 92 |
| 4.7. Möglicher Reaktionsweg zur Bildung der C ₄ -Verbindung | 96 |
| 4.8. Möglicher Reaktionsweg zur Autoxidation des <i>trans</i> -2-Hexenals | 110 |
| | |
| A.1. Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 1) | 134 |
| A.2. Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 2) | 135 |
| A.3. Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 3) | 136 |
| A.4. Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 4) | 137 |
| A.5. Bestimmung der Transmission mit einem zertifizierten Standard | 138 |
| A.6. Monte-Carlo-Simulationscode zur Berechnung der Fehler der C-Budgets | 140 |
| A.7. OH-Budgets unter high NO-Bedingungen für <i>cis</i> -3-Hexen | 146 |
| A.8. OH-Budgets unter high NO-Bedingungen für <i>cis</i> -3-Hexenol | 146 |
| A.9. OH-Budgets unter high NO-Bedingungen für <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 146 |
| A.10.C-Budgets unter high & low NO-Bedingungen für <i>cis</i> -3-Hexen | 148 |
| A.11.C-Budgets unter high & low NO-Bedingungen für <i>cis</i> -3-Hexenol | 149 |
| A.12.C-Budgets unter high & low NO-Bedingungen für <i>cis</i> -3-Hexenylacetat | 150 |
| A.13.C-Budgets unter high & low NO-Bedingungen für <i>trans</i> -2-Hexenol | 151 |
| A.14.C-Budgets unter high & low NO-Bedingungen für <i>trans</i> -2-Hexenal | 152 |
| A.15.Korrelationsanalyse der <i>cis</i> -3-Hexen-Experimente unter high und low NO-Bedingungen | 154 |
| A.16.Korrelationsanalyse der <i>cis</i> -3-Hexenol-Experimente unter high und low NO-Bedingungen | 155 |
| A.17.Korrelationsanalyse der <i>cis</i> -3-Hexenylacetat-Experimente unter high und low NO-Bedingungen | 156 |
| A.18.Korrelationsanalyse der <i>trans</i> -2-Hexenol-Experimente unter high und low NO-Bedingungen | 157 |
| A.19.Korrelationsanalyse der <i>trans</i> -2-Hexenal-Experimente unter high und low NO-Bedingungen | 158 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.1. Tabellarische Auflistung der atmosphärischen Lebensdauern der untersuchten GLV's gegenüber von OH-Radikalen und O ₃ nach <i>Atkinson et al.</i> [1995] | 12 |
| 1.2. Abbauprodukte des <i>cis</i> -3-Hexenols mit OH-Radikalen und O ₃ | 13 |
| 1.3. OH-Ausbeuten der Ozonolyse der GLV's nach <i>Atkinson et al.</i> [1995] | 14 |
| 1.4. Abbauprodukte des <i>cis</i> -3-Hexenylacetats | 15 |
| 2.1. Verwendete Instrumente während der SAPHIR-Experimente | 20 |
| 2.2. Durchgeführte Experimente an SAPHIR | 25 |
| 3.1. Protonenaffinitäten ausgewählter Luftbestandteile nach <i>Hunter and Lias</i> [1998] | 29 |
| 3.2. Kalibrierte Substanzen: Teil 1 | 41 |
| 3.3. Kalibrierte Substanzen: Teil 2 | 42 |
| 3.4. Ausgewählte Substanzen für den Gasstandard | 44 |
| 4.1. Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten | 70 |
| 4.2. Produktausbeuten der untersuchten VOC's | 78 |
| 4.3. Identifizierte Reaktant-Produkt-Signale anhand des PTR-TOF-MS | 84 |
| 4.4. Zuordnung der m/z aus den Massenspektren zu den möglichen Abbauprodukten aus dem Modell | 108 |
| A.1. Verwendete Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung des OH-Budgets | 145 |

A. Anhang

A.1. Charakterisierungen

A.1.1. Kalibrierungsübersicht

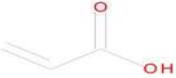
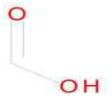
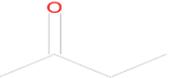
| Stoff | Struktur | Empfindlichkeit [ncps/ppb] | Fehler [ncps/ppb] | Protonenaffinität [kJ/mol] | Haupt-, Isotopen- & Fragmentionen |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acetaldehyd |  | 16.5 | ±2.2 | 768.5 | m45:C ₂ H ₅ O ⁺ (98%), m46: ¹³ CCH ₅ O ⁺ (2%) |
| Aceton |  | 18.5 | ±2.1 | 812 | m59:C ₃ H ₇ O ⁺ (97%), m60: ¹³ CC ₂ H ₇ O ⁺ (3%) |
| Acrolein |  | 13.7 | ±1.2 | 797 | m45:C ₂ H ₅ O ⁺ (3%), m57:C ₃ H ₅ O ⁺ (91.5%), m58: ¹³ CC ₂ H ₅ O ⁺ (3.2%), m75:C ₃ H ₇ O ₂ ⁺ (2.3%) |
| Acrylsäure |  | 10.5 | ±0.9 | - | m73:C ₃ H ₅ O ₂ ⁺ (95.4%), m74: ¹³ CC ₂ H ₅ O ₂ ⁺ (3%), m91:C ₃ H ₇ O ₃ ⁺ (1.6%) |
| Ameisensäure |  | 4.3 | ±0.4 | 742 | m47:CH ₃ O ₂ ⁺ (72.1%), m65:CH ₃ O ₃ ⁺ (27.9%) |
| 1-Butanol |  | 11.4 | ±1.4 | 789.2 | m57:C ₄ H ₉ ⁺ (96%), m58: ¹³ CC ₃ H ₉ ⁺ (4%) |
| 2-Butanon |  | 12 | ±1.5 | 827.3 | m73:C ₄ H ₉ O ⁺ (96%), m74: ¹³ CC ₃ H ₉ O ⁺ (4%) |
| Buttersäure (m89) |  | 13.5 | ±0.7 | - | m43:C ₃ H ₇ ⁺ (20.8%), m71:C ₄ H ₇ O ⁺ (13.5%), m72: ¹³ CC ₃ H ₇ O ⁺ (2.85%), m89:C ₄ H ₉ O ₂ ⁺ (58.1%), m90: ¹³ CC ₄ H ₉ O ₂ ⁺ (2.85%), m107:C ₄ H ₁₁ O ₃ ⁺ (1.9%) |

Abbildung A.1.: Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 1)

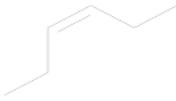
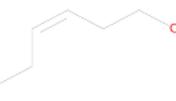
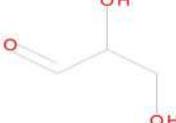
| Stoff | Struktur | Empfindlichkeit [ncps/ppb] | Fehler [ncps/ppb] | Protonenaffinität [kJ/mol] | Haupt-, Isotopen- & Fragmentionen |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Butyraldehyd |  | 3.9 | ±0.3 | 792.7 | m43:C ₃ H ₇ ⁺ (3%), m45:C ₂ H ₅ O ⁺ (8.4%), m73:C ₄ H ₉ O ⁺ (76.9%), m74: ¹³ CC ₃ H ₉ O ⁺ (3.6%), m89:C ₄ H ₉ O ₂ ⁺ (2.5%), m91:C ₄ H ₁₁ O ₂ ⁺ (5.6%) |
| <i>cis</i> -3-Hexen |  | 10.5 | ±0.8 | 805.2 (1-Hexen) | m41:C ₃ H ₅ ⁺ (20%), m43:C ₃ H ₇ ⁺ (36%), m57:C ₄ H ₉ ⁺ (4%), m69:C ₅ H ₉ ⁺ (1%), m85:C ₆ H ₁₃ ⁺ (34.2%), m86: ¹³ CC ₅ H ₁₃ ⁺ (5.8%) |
| <i>cis</i> -3-Hexenol |  | 8.4 | ±0.9 | - | m83:C ₆ H ₁₁ ⁺ (92%), m84: ¹³ CC ₅ H ₁₁ ⁺ (5.9%), m101:C ₆ H ₁₃ O ⁺ (2.1%) |
| <i>cis</i> -3-Hexenylacetat |  | 8.2 | ±0.8 | - | m61:C ₂ H ₅ O ₂ ⁺ (8%), m83:C ₆ H ₁₁ ⁺ (83%), m84: ¹³ CC ₅ H ₁₁ ⁺ (5.9%), m99:C ₆ H ₁₁ O ⁺ (4%), m143:C ₈ H ₁₅ O ₂ ⁺ (4%) |
| Crotonaldehyd |  | 17.8 | ±1.6 | - | m71:C ₄ H ₇ O ⁺ (95.7%), m72: ¹³ CC ₃ H ₇ O ⁺ (4.3%) |
| Essigsäure |  | 7.7 | ±0.7 | 783.7 | m43:C ₃ H ₇ ⁺ (2%), m61:C ₂ H ₅ O ₂ ⁺ (91.9%), m62: ¹³ CCH ₃ O ₂ ⁺ (2.1%), m79:C ₂ H ₇ O ₃ ⁺ (4%) |
| Glyceraldehyd |  | 10.8 | ±0.9 | - | m61:C ₂ H ₅ O ₂ ⁺ (43.6%), m73:C ₃ H ₅ O ₂ ⁺ (4.4%), m91:C ₃ H ₇ O ₃ ⁺ (49.2%), m92: ¹³ CC ₂ H ₇ O ₃ ⁺ (2.8%) |

Abbildung A.2.: Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 2)

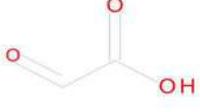
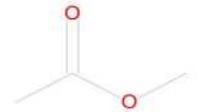
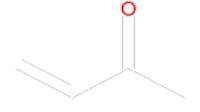
| Stoff | Struktur | Empfindlichkeit [ncps/ppb] | Fehler [ncps/ppb] | Protonenaffinität [kJ/mol] | Haupt-, Isotopen- & Fragmentionen |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Glyoxal |  | 0.19 | ±0.01 | - | m59:C ₂ H ₃ O ₂ ⁺ (97.9%), m60: ¹³ CCH ₃ O ₂ ⁺ (2.1%) |
| Glyoxalsäure |  | 1.1 | ±0.08 | - | m43:C ₂ H ₃ O ⁺ (13.4%), m61:C ₂ H ₅ O ₂ ⁺ (17%), m75:C ₃ H ₃ O ₃ ⁺ (48.1%), m76: ¹³ CCH ₃ O ₃ ⁺ (1.9%), m93:C ₂ H ₅ O ₄ ⁺ (19.6%) |
| Hydroxyaceton |  | 14.4 | ±1.5 | - | m57:C ₃ H ₅ O ⁺ (5.1%), m73:C ₃ H ₅ O ₂ ⁺ (6.3%), m75:C ₃ H ₇ O ₂ ⁺ (85.5%), m76: ¹³ CC ₂ H ₇ O ₂ ⁺ (3.1%) |
| Methacrolein |  | 10.8 | ±1.6 | 808.7 | m41:C ₃ H ₅ ⁺ (2.8%), m43:C ₃ H ₇ ⁺ (5.5%), m71:C ₃ H ₇ O ⁺ (88.9%), m72: ¹³ CC ₂ H ₇ O ⁺ (2.8%) |
| Methoxypropionaldehyd |  | 7.7 | ±0.9 | - | m45:C ₂ H ₅ O ⁺ (32%), m55:C ₃ H ₅ O ⁺ (12.8%), m87:C ₄ H ₇ O ₂ ⁺ (3.6%), m89:C ₄ H ₉ O ₂ ⁺ (6.2%), m91:C ₄ H ₁₁ O ₂ ⁺ (8.9%), m93:C ₄ H ₁₃ O ₂ ⁺ (3.1%), m119:C ₄ H ₇ O ₄ ⁺ (10.2%), m121:C ₄ H ₉ O ₄ ⁺ (23.1%) |
| Methylacetat |  | 12 | ±1.1 | 821.6 | m43:C ₂ H ₃ O ⁺ (8%), m75:C ₃ H ₇ O ₂ ⁺ (88.9%), m76: ¹³ CC ₂ H ₇ O ₂ ⁺ (3.1%) |
| Methylvinyl-keton |  | 12.5 | ±1.4 | 834.7 | m43:C ₂ H ₃ O ⁺ (3.2%), m71:C ₄ H ₇ O ⁺ (93%), m72: ¹³ CC ₃ H ₇ O ⁺ (3.8%) |
| 3-Pentanon |  | 14.5 | ±1.6 | 836.8 | m87:C ₅ H ₁₁ O ⁺ (94.8%), m88: ¹³ CC ₄ H ₁₁ O ⁺ (5.2%) |

Abbildung A.3.: Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 3)

| Stoff | Struktur | Empfindlichkeit [ncps/ppb] | Fehler [ncps/ppb] | Protonenaffinität [kJ/mol] | Haupt-, Isotopen- & Fragmentionen |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Propionaldehyd |  | 12.3 | ±1.1 | 786 | m41:C ₃ H ₅ ⁺ (2.4%), m59:C ₃ H ₇ O ⁺ (94.8%), m60: ¹³ C ₂ H ₇ O ⁺ (2.8%) |
| Propionsäure |  | 11.1 | ±0.3 | 797.2 | m57:C ₃ H ₅ O ⁺ (22.7%), m75:C ₃ H ₇ O ₂ ⁺ (72.5%), m76: ¹³ C ₂ H ₇ O ₂ ⁺ (2.4%), m93:C ₃ H ₇ O ₂ ⁺ (2.3%) |
| <i>trans</i> -2-Hexenal |  | 14.3 | ±1.5 | - | m57:C ₃ H ₅ O ⁺ (37.8%), m81:C ₆ H ₉ ⁺ (5%), m99:C ₆ H ₁₁ O ⁺ (48%), m100: ¹³ C ₅ H ₁₁ O ⁺ (6.2%) |
| <i>trans</i> -2-Hexenol |  | 9.3 | ±1.3 | - | m83:C ₆ H ₁₁ ⁺ (91.1%), m84: ¹³ C ₅ H ₁₁ ⁺ (5.9%), m85:C ₆ H ₁₃ ⁺ (2%), m99:C ₆ H ₁₁ O ⁺ (1%) |
| Valeraldehyd |  | 16.5 | ±0.9 | 796.6 | m41:C ₃ H ₅ ⁺ (9.5%), m45:C ₂ H ₅ O ⁺ (1.7%), m69:C ₅ H ₉ ⁺ (62.4%), m70: ¹³ C ₄ H ₉ ⁺ (3.6%), m87:C ₅ H ₁₁ O ⁺ (18.2%), m88: ¹³ C ₄ H ₁₁ O ⁺ (1%), m105:C ₅ H ₁₁ O ₂ ⁺ (1.5%), m155:C ₁₀ H ₁₉ O ⁺ (1.9%) |

Abbildung A.4.: Empfindlichkeiten bestimmter Substanzen und ihre Fragmente (Teil 4)

A.1.2. Transmissionsbestimmung

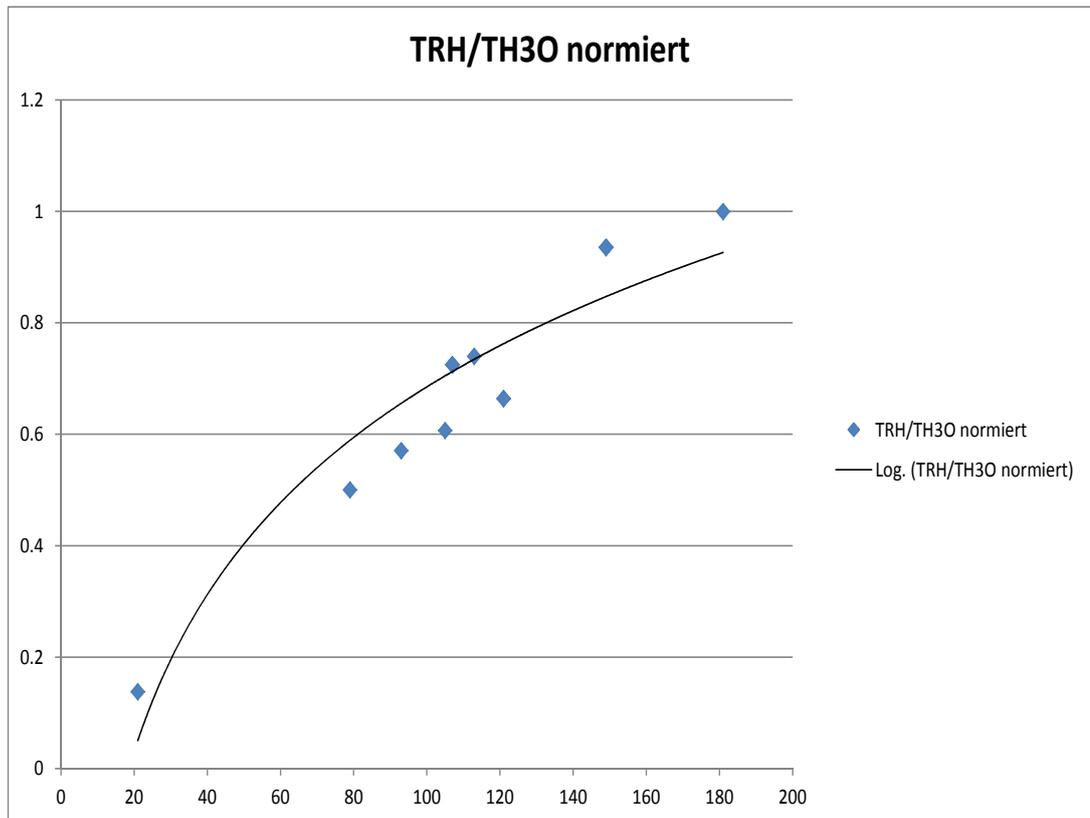


Abbildung A.5.: Bestimmung der Transmission mit einem zertifizierten Standard

A.2. Codes der Programmierung

A.2.1. Monte-Carlo-Simulationsrechnung zur Fehlerbestimmung

```
FUNCTION MonteCarloError_Cbud, tracer, reac_inj, err, cnumb, csum, conreacC

IF N_ELEMENTS(tracer[0,*]) NE N_ELEMENTS(err) AND N_ELEMENTS(tracer[0,*]) NE
N_ELEMENTS(cnumb) THEN BEGIN
  MESSAGE, 'Dilution corrected tracers must have the same size as the corresponding
errors'
ENDIF

Ctracer = DBLARR(N_ELEMENTS(tracer[*],0),N_ELEMENTS(tracer[0,*]))
FOR i=0, N_ELEMENTS(cnumb)-1 DO BEGIN
  Ctracer[*],i] = tracer[*],i]*cnumb[i]
ENDFOR

cbud = csum/conreacC

mcerr = DBLARR(N_ELEMENTS(tracer[*],0),10000)
aa1 = DBLARR(N_ELEMENTS(tracer[*],0),N_ELEMENTS(tracer[0,*]))
FOR i=0, 10000-1 DO BEGIN
  FOR j=0, N_ELEMENTS(tracer[0,*])-2 DO BEGIN
    er1 = randomu(seed, N_ELEMENTS(tracer[*],0), /NORMAL)*tracer[*],j]*err[j]
    aa1[*],j] = tracer[*],j]+er1
  ENDFOR
  er2 = randomu(seed, N_ELEMENTS(tracer[*],0), /NORMAL)*tracer[*],-1]*err[-1]
  aa2 = tracer[*],-1]-abs(er2)
  eb = total(aa1,2)/(reac_inj-aa2)
  mcerr[*],i] = eb-cbud
ENDFOR

std = DBLARR(N_ELEMENTS(tracer[*],0))
FOR i=0, N_ELEMENTS(tracer[*],0)-1 DO BEGIN
  std[i] = STDDEV(mcerr[i,*])
ENDFOR

Return, std
END
```

Abbildung A.6.: Monte-Carlo-Simulationscode zur Berechnung der Fehler der C-Budgets

A.2.2. Code der Modellierung

Der hier gezeigte Code ist als Beispiel der Modellierung für *trans*-2-Hexenol aufgeführt:

```
#include ../anorg.mcm32.dark.rate ; dark anorganic reactions
#include ../anorg.mcm32.dark.mech ; rate constants of dark reactions ;
#include ../anorg.mcm32.phot.rate ; anorganic photolysis reactions ;
#include ../anorg.mcm32.phot.mech ; anorganic photolysis frequencies
#include ../hexen2ol.ro2_new.incl ; RO2 species
#include ../all4cbud.mcm32.saphir.incl ; MCM3-spezifische constants and functions
#include ../c_budget.new.mech ; reaction mechanism for given VOC
#include ../c_budget.new.rate ; rate constants for given VOC reactions
#include ../all4cbud.mcm32.dil.mech ;dilution mechanism
#include ../all4cbud.mcm32.dil.rate ;dilution rate
#include ../mcm32_adds.mech ; #include ../mcm32_adds.rate ;
#include saphir.jmeasured_02.incl ; definitions for further use of jno2 ; and jo1d as sca-
ling factors of other ; photolysis frequencies
#include ../saphir.walldep.incl WALLDEP = CONST(1.0) ; Switch für die Wandverluste
WALL = CONST(1.0)
jscale = CONST(0.8) jscaleO1D=CONST(0.8)
; Funktion die die Wasserkonzentration in die relative ; Feuchtigkeit umrechnet WVC2RH
=FUNCTION[%1*100./(exp(21.36469-5339.66/T)/P*M)]
; Relative Feuchtigkeit RH = WVC2RH(H2O)
; HONO Quelle aus Paper Rohrer et al. SHONO = CONST(1.0)
; HCHO Quelle (licht abhängig, photochemie unabhängig) ;SHCHO = CONST(1.0)
; HCHO Quelle (licht abhängig, photochemie unabhängig) ;SACETONE = CONST(1.0)
;SACETOL=CONST(0.0)
; CH3CHO Quelle (licht abhängig, photochemie unabhängig) ;SCH3CHO = CONST(1.0)
WALL->OH k[WALL->OH]=CONST(1) ;XX = CONST(40*CH3COCH3in*1e-9*M) ;XX
= CONST(1.0)
SXX = CONST(0.0) ;XXO2 = CONST(1.0)
SACEC2CHO= CONST(1.0) ;
Qoxopropac = INPUT(qoxopropac) ;
Qoxopropac->ACEC2CHO ;
k[Qoxopropac->ACEC2CHO] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SACETONE= CONST(0.05)
Qacetone = INPUT(qacetone)
```

Qacetone→CH₃COCH₃
k[Qacetone→CH₃COCH₃] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SACACID= CONST(0.47)
QACACID = INPUT(qACACID)
QACACID→CH₃CO₂H
k[QACACID→CH₃CO₂H] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SPROP= CONST(0.25)
QPROP = INPUT(qPROP)
QPROP→C₂H₅CHO
k[QPROP→C₂H₅CHO] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SCH₃CHO= CONST(0.17)
QCH₃CHO = INPUT(qCH₃CHO)
QCH₃CHO→CH₃CHO
k[QCH₃CHO→CH₃CHO] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SHCHO= CONST(0.25)
QHCHO = INPUT(qhcho)
QHCHO→HCHO
k[QHCHO→HCHO] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SPROPACID= CONST(0.65)
QPropac = INPUT(qPropac)
QPropac→PROPACID
k[QPropac→PROPACID] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SBUTANAL = CONST(0.22)
QBUTANAL = INPUT(qButanal)
QBUTANAL→C₃H₇CHO
k[QBUTANAL→C₃H₇CHO] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

SBUTACID = CONST(0.03)
QBUTACID = INPUT(qButacid)
QBUTACID→BUTACID
k[QBUTACID→BUTACID] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

```

QHexen2ol = INPUT(qHexen2ol)
QHexen2ol-> HEX2OL
k[QHexen2ol-> HEX2OL] = CONST(1.0e-9 * M) ;Gesamte Zugabe unter 1min

FLOW = INPUT(flow) ; Experimetal flow in m3/h
DILUTE = CONST(FLOW/(270.*3600.))
DIL = CONST(1.0) ; Switch for dilution

DVO3 = CONST(1.0/30.0/3600.0)
O3 -> k[O3 -> ] = CONST(WALLDEP * DVO3 )

O3in = INPUT(M_O3)
O3 = CONST(O3in*1.0e-9 * M)
NO2in = INPUT(M_NO2)
NO2 = CONST(NO2in*1.0e-9 * M)
NOin = INPUT(M_NO)
NO = CONST(NOin*1.0e-9 * M)
OHin = INPUT(OH_M)
OH = CONST(OHin)
HONOin = INPUT(M_HONO)
HONO = CONST(HONOin*1.0e-12 * M)
T = INPUT(T) ; temperature in K
P = INPUT(P) ; pressure in hPa
H2Oin = INPUT(H2O)
H2O = CONST(H2Oin*1e-2*M)
SZA = INPUT(sza)
HEX2OL + OH -> HEX2OLO2A
HEX2OLO2A + NO -> HEX2OLOA + NO2
HEX2OLOA -> C3H7CHO + HO2 + HOCH2CHO
k[HEX2OL + OH -> HEX2OLO2A] = CONST(10.88e-11)
k[HEX2OLO2A + NO -> HEX2OLOA + NO2] = CONST(KRO2NO)
k[HEX2OLOA -> C3H7CHO + HO2 + HOCH2CHO] = CONST(KDEC)
HEX2OL + O3 -> HOCH2CHO + C3H7CHOOB
HEX2OL + O3 -> C3H7CHO + GAOOA
k[HEX2OL + O3 -> HOCH2CHO + C3H7CHOOB] = CONST(((6.4E-17)*0.5)
k[HEX2OL + O3 -> C3H7CHO + GAOOA] = CONST(((6.4E-17)*0.5)

```

```

OH + NO2 -/-> HNO3
CALCNO2 =FUNCTION[(%1*M/(1+%1*M/%2))*(0.6@((1+(LOG10(%1*M/%2))@2)@-
1))]
KMT08 = CALCNO2(2.4D-30*(T/300)@-3.1, 1.7D-11*(T/300)@-2.1)
OH + NO2 -> HNO3
k[OH+NO2->HNO3]=CONST(KMT08)
k[PPN->C2H5CO3+NO2]=
COMPRC(1.7D-03*EXP(-11280/T)*M,8.3D+16*EXP(-13940/T),0.36)
CH3CHO -/->
FILES[ENZ] = i140805.enz
FACS[HMAX] = 30 FACS[OUTSTEP]= 60
INITIAL[*] = CONST(1.)

```

A.3. Weitere Ergebnisse

A.3.1. Geschwindigkeitskonstanten zur OH-Budget-Berechnung

Tabelle A.1.: Verwendete Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung des OH-Budgets

| Reaktion | k [$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] | OH-Ausbeute | Quelle |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| $k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}$ | $2.14 \cdot 10^{-10}$ | $\varphi_{\text{OH}}(\text{Gl.3.21})$ | <i>Atkinson et al.</i> [2004] |
| $k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{N}_2}$ | $2.0 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(\frac{130K}{T})$ | $\varphi_{\text{OH}}(\text{Gl.3.21})$ | <i>Atkinson et al.</i> [2004] |
| $k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{O}_2}$ | $3.3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(\frac{67K}{T})$ | $\varphi_{\text{OH}}(\text{Gl.3.21})$ | <i>Atkinson et al.</i> [2004] |
| $k_{\text{HO}_2 + \text{NO}}$ | $3.45 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(\frac{270K}{T})$ | 1.0 | <i>Atkinson et al.</i> [2004] |
| $k_{\text{HO}_2 + \text{O}_3}$ | $2.03 \cdot 10^{-16} \cdot (\frac{T}{300K})^{4.57} \cdot \exp(\frac{693K}{T})$ | $\varphi_{\text{OH}}(\text{Gl.3.21})$ | <i>Atkinson et al.</i> [2004] |
| $k_{\text{O}_3 + \text{cis-3-He xen}}$ | $1.44 \cdot 10^{-16} \text{ (286 - 296K)}$ | 0.34 | <i>Grosjean and Grosjean</i> [1996] |
| $k_{\text{O}_3 + \text{cis-3-He xenol}}$ | $6.4 \cdot 10^{-17} \text{ (298K)}$ | 0.26 | <i>Atkinson et al.</i> [1995] |
| $k_{\text{O}_3 + \text{cis-3-He xenylacetat}}$ | $5.4 \cdot 10^{-17} \text{ (298K)}$ | 0.16 | <i>Atkinson et al.</i> [1995] |

A.3.2. OH-Budgets unter high NO-Bedingungen

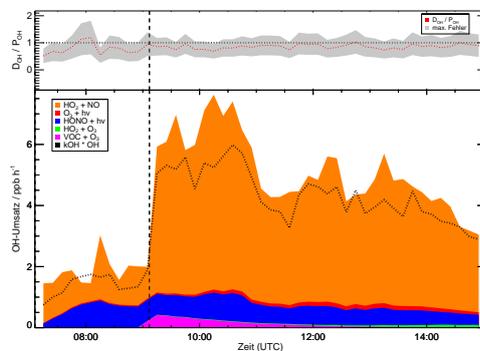


Abbildung A.7.: OH-Budgets unter high NO-Bedingungen für *cis*-3-Hexen

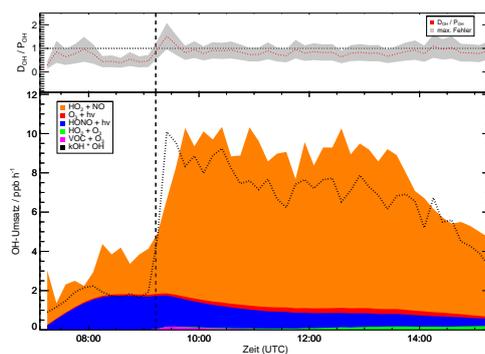


Abbildung A.8.: OH-Budgets unter high NO-Bedingungen für *cis*-3-Hexenol

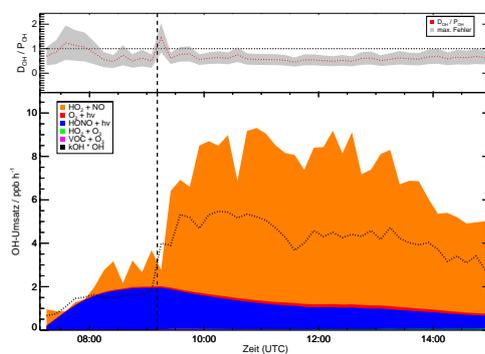


Abbildung A.9.: OH-Budgets unter high NO-Bedingungen für *cis*-3-Hexenylacetat

A.3.3. C-Budgets

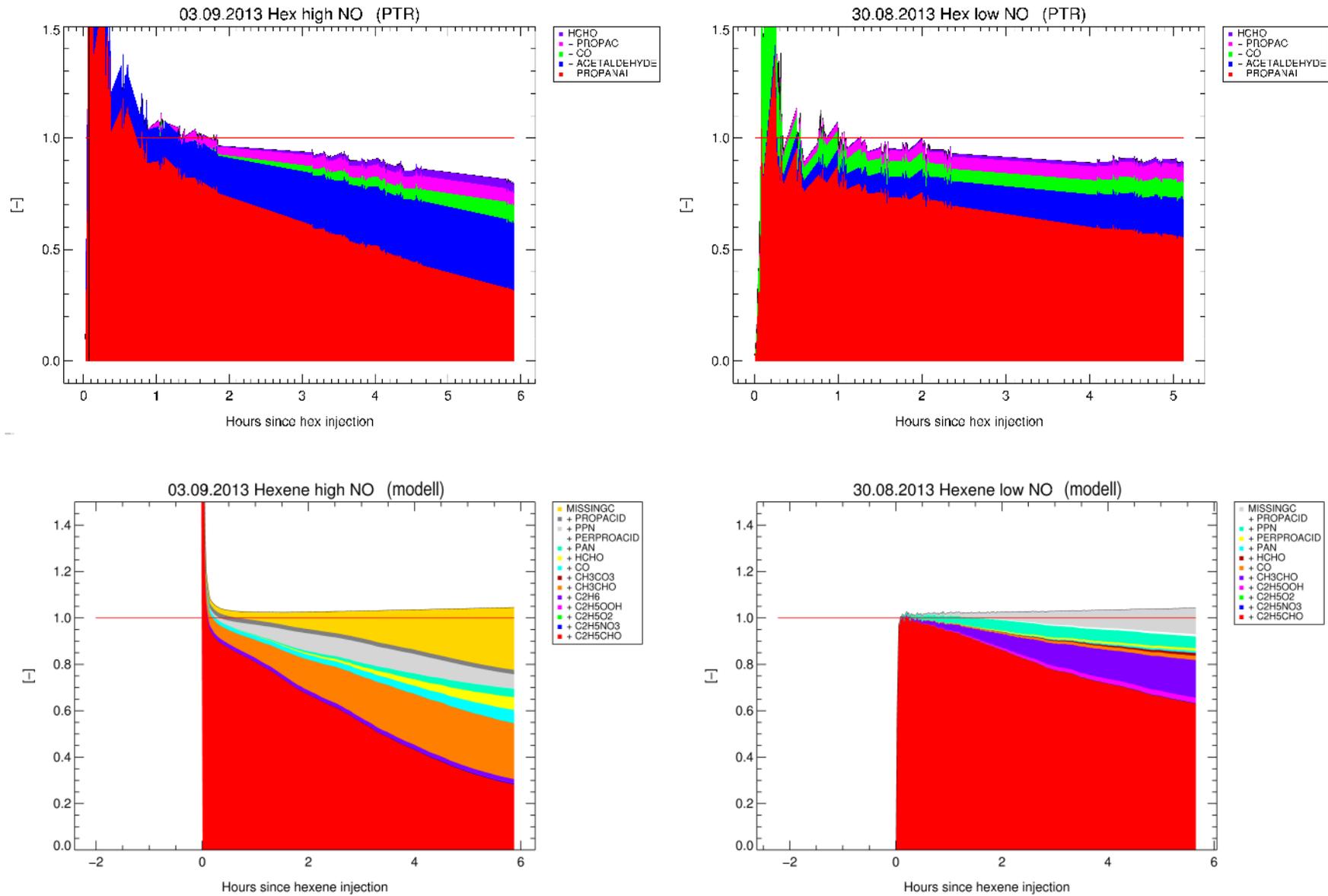


Abbildung A.10.: C-Budgets unter high (links) und low (rechts) NO-Bedingungen für *cis*-3-Hexen. Gezeigt ist in der oberen Hälfte das gemessene und unten das modellierte C-Budget

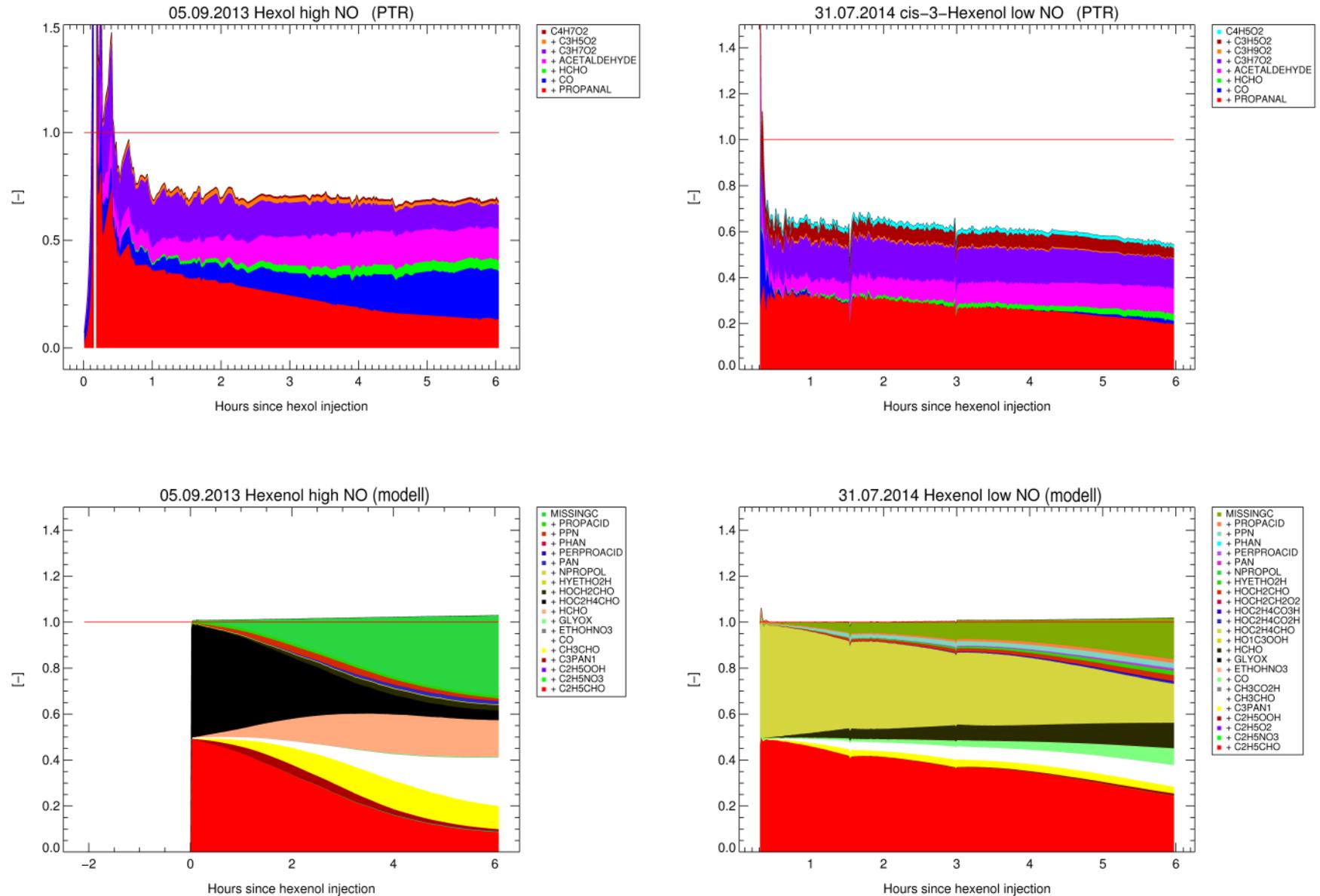


Abbildung A.11.: C-Budgets unter high (links) und low (rechts) NO-Bedingungen für *cis*-3-Hexenol. Gezeigt ist in der oberen Hälfte das gemessene und unten das modellierte C-Budget

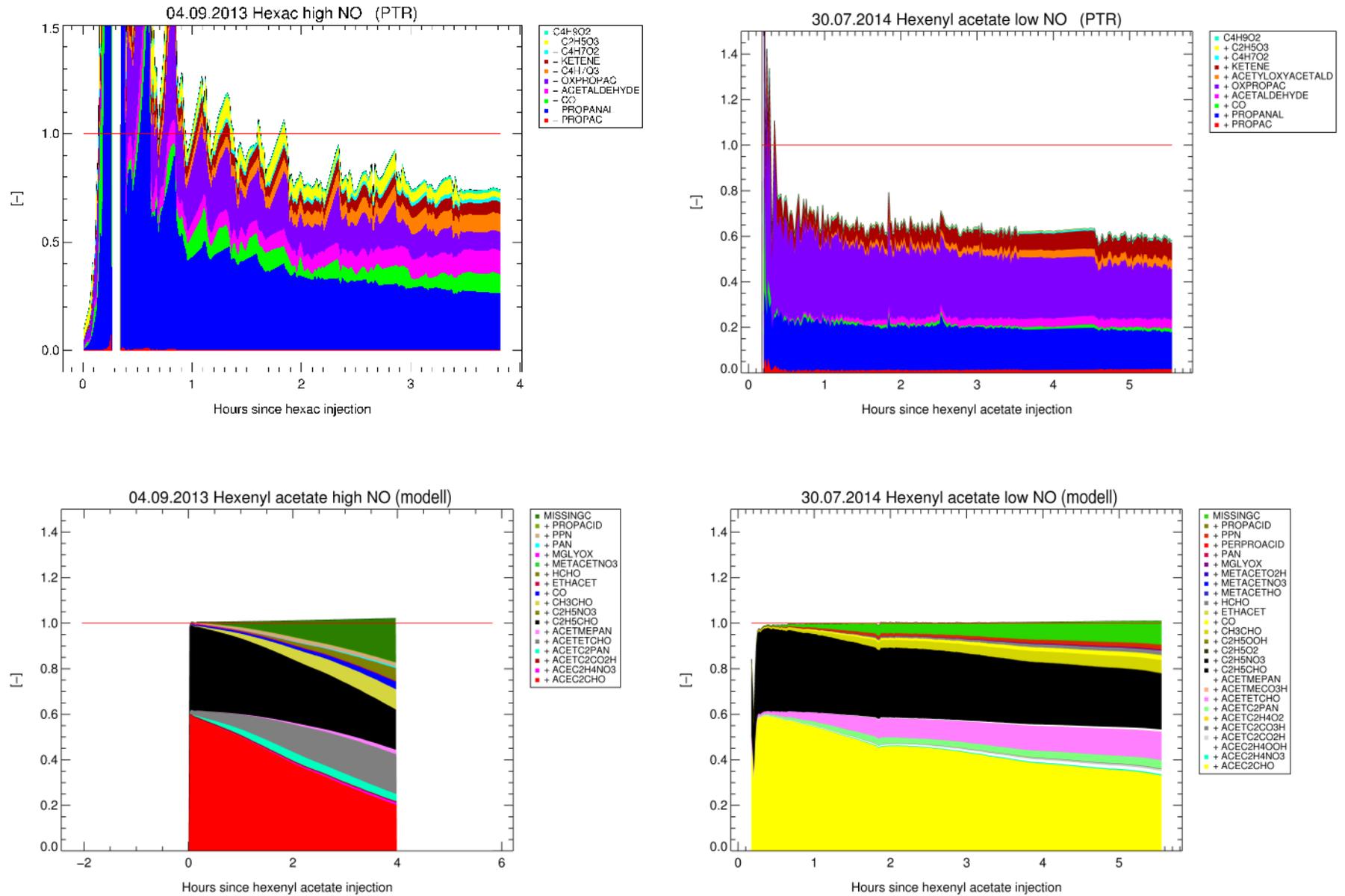


Abbildung A.12.: C-Budgets unter high (links) und low (rechts) NO-Bedingungen für *cis*-3-Hexenylacetat. Gezeigt ist in der oberen Hälfte das gemessene und unten das modellierte C-Budget

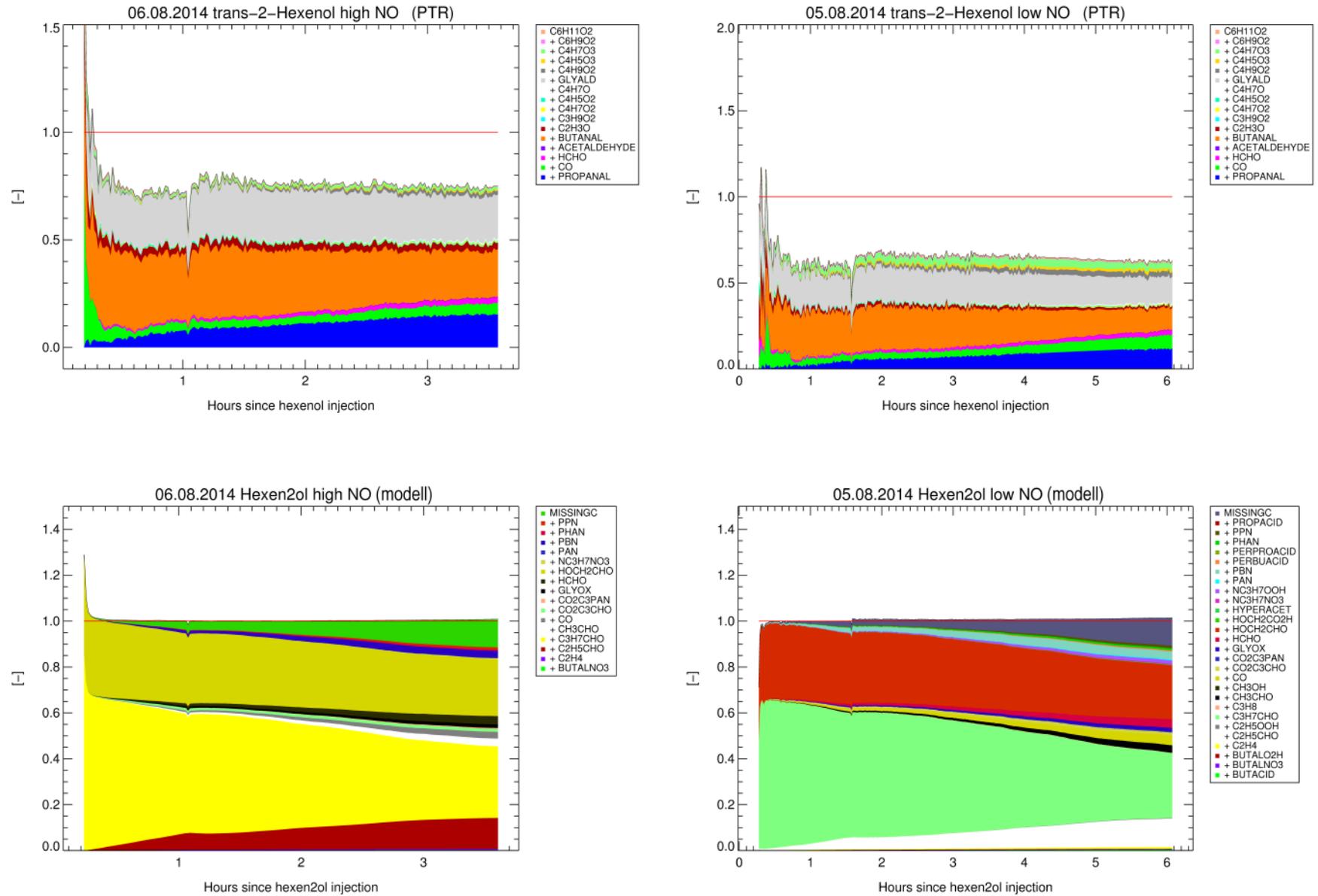


Abbildung A.13.: C-Budgets unter high (links) und low (rechts) NO-Bedingungen für *trans*-2-Hexenol. Gezeigt ist in der oberen Hälfte das gemessene und unten das modellierte C-Budget

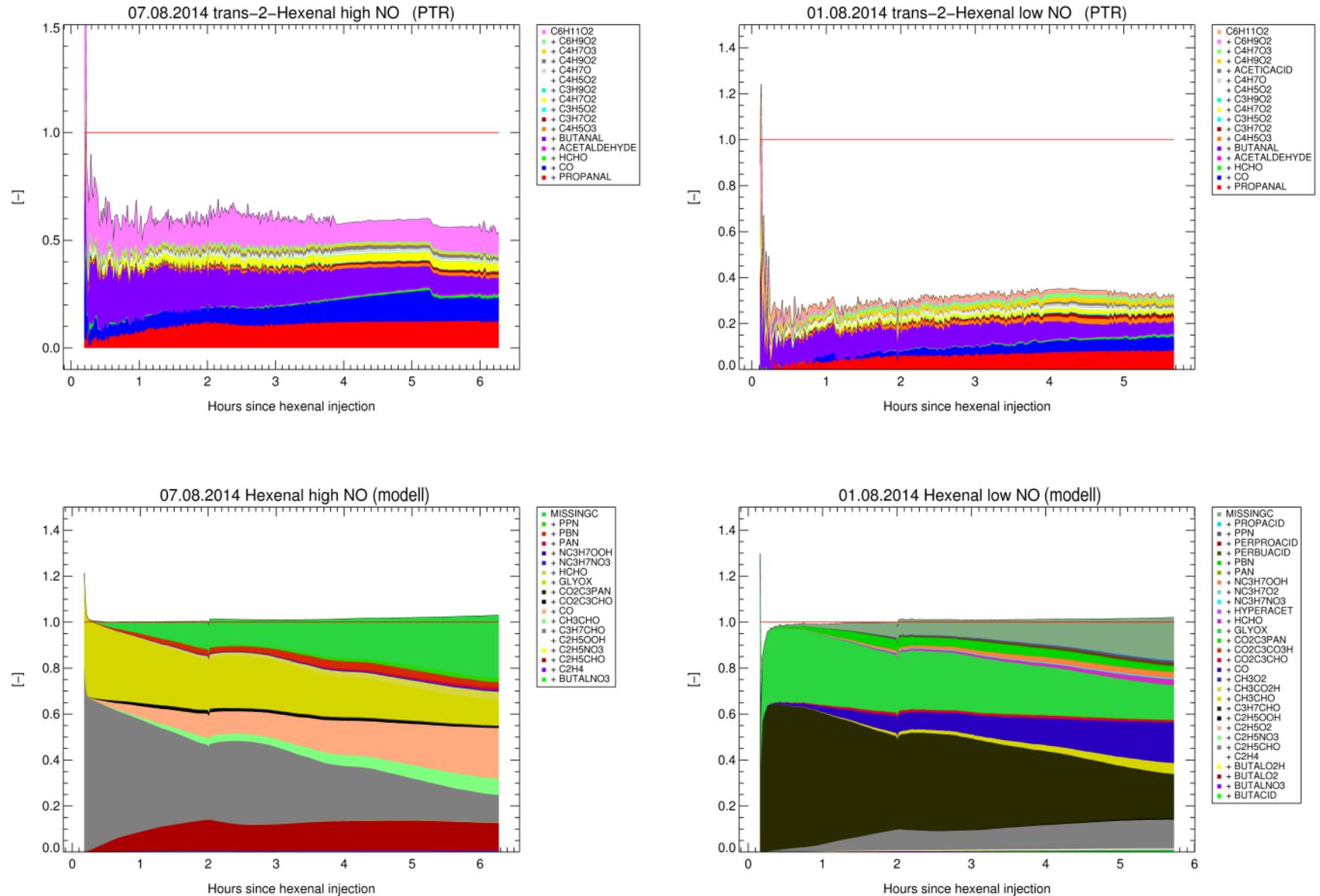
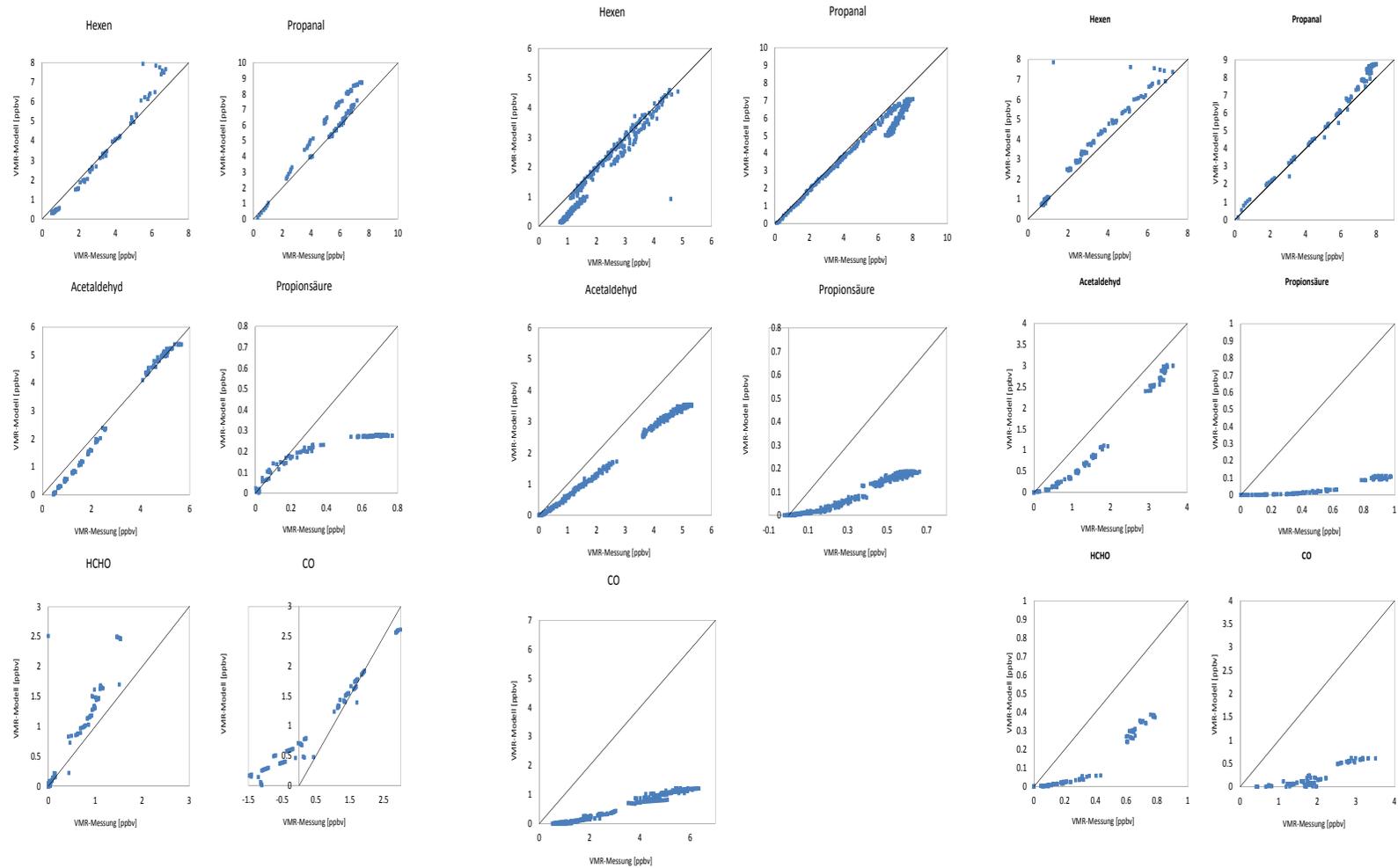
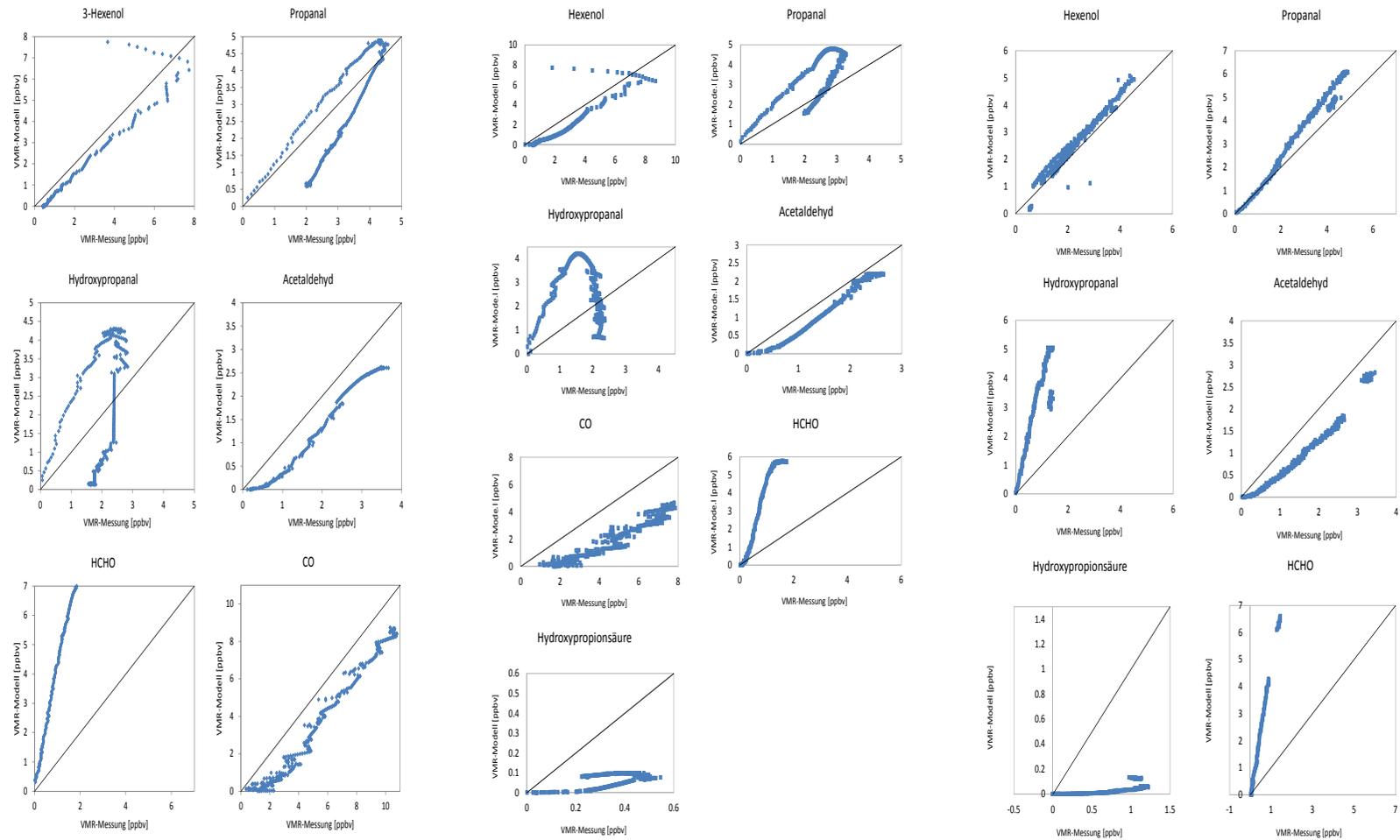
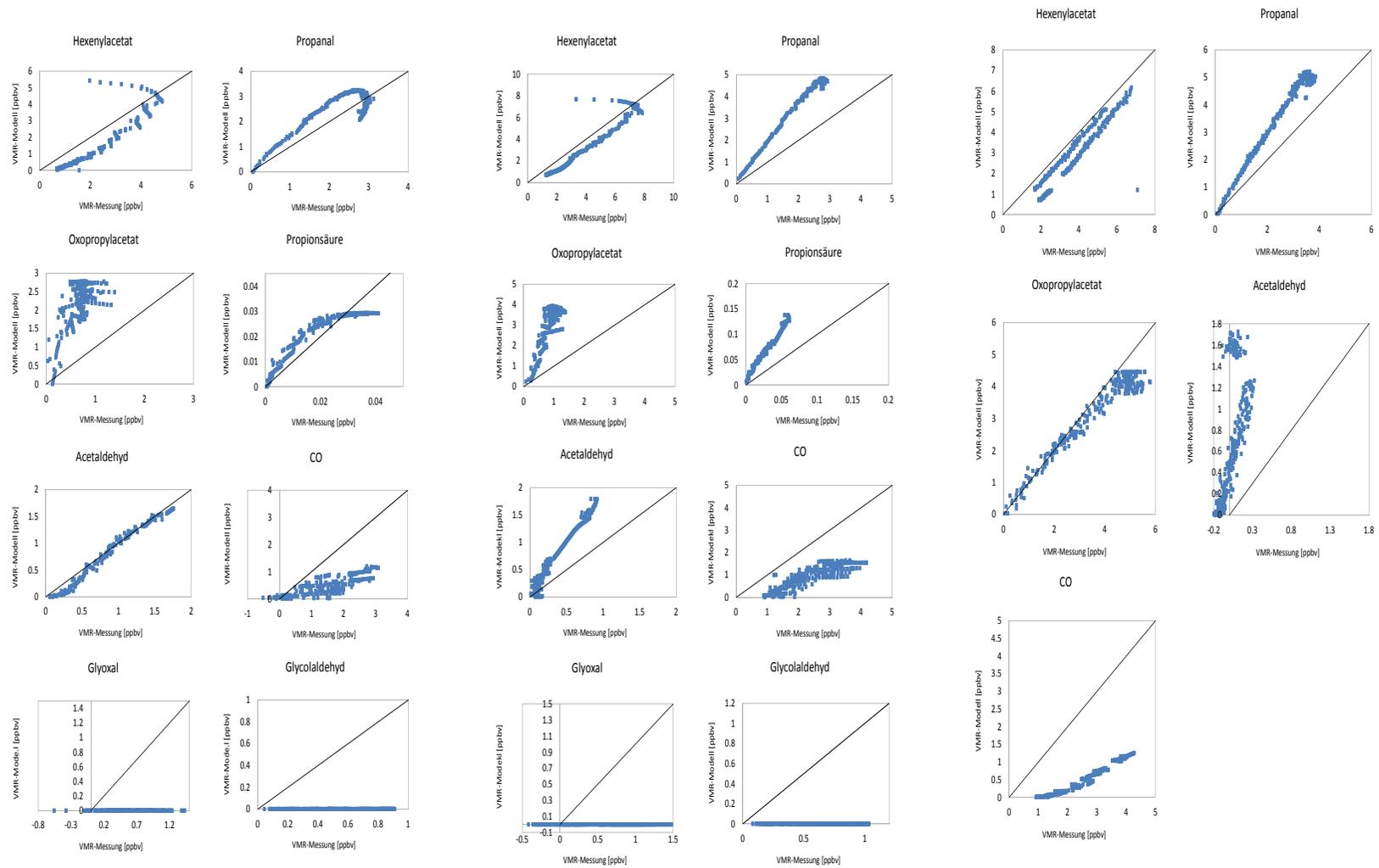


Abbildung A.14.: C-Budgets unter high (links) und low (rechts) NO-Bedingungen für *trans*-2-Hexenal. Gezeigt ist in der oberen Hälfte das gemessene und unten das modellierte C-Budget

A.3.4. Korrelationsanalysen

(a) *cis*-3-Hexen-Experiment am 03.09.2013(b) *cis*-3-Hexen-Experimente am 24.07.2014 und 30.08.2013Abbildung A.15.: Korrelationsanalyse der *cis*-3-Hexen-Experimente unter high (a) und low (b) NO-Bedingungen

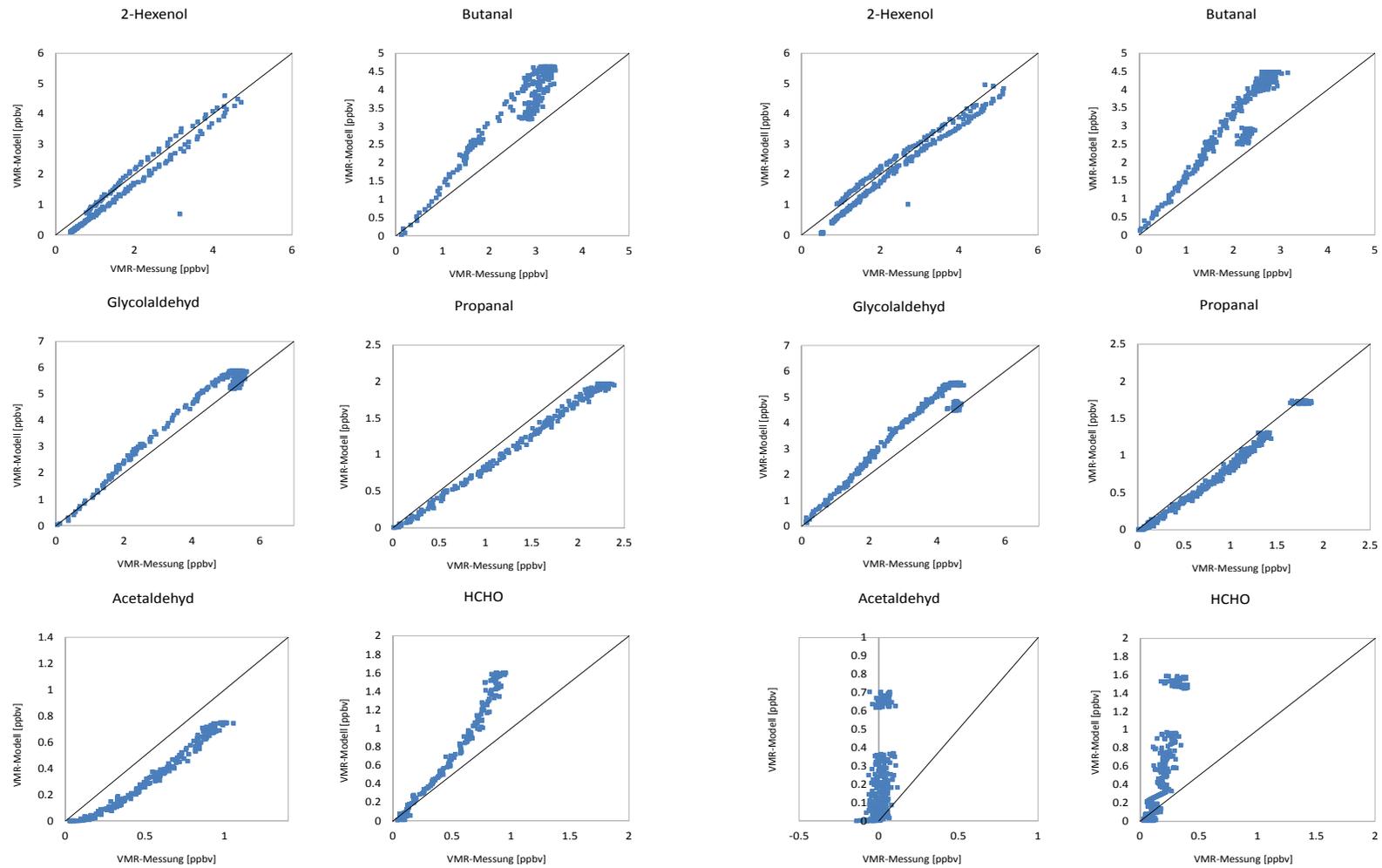
(a) *cis*-3-Hexenol-Experiment am 05.09.2013(b) *cis*-3-Hexenol-Experimente am 06.09.2013 und 31.07.2014**Abbildung A.16.:** Korrelationsanalyse der *cis*-3-Hexenol-Experimente unter high (a) und low (b) NO-Bedingungen

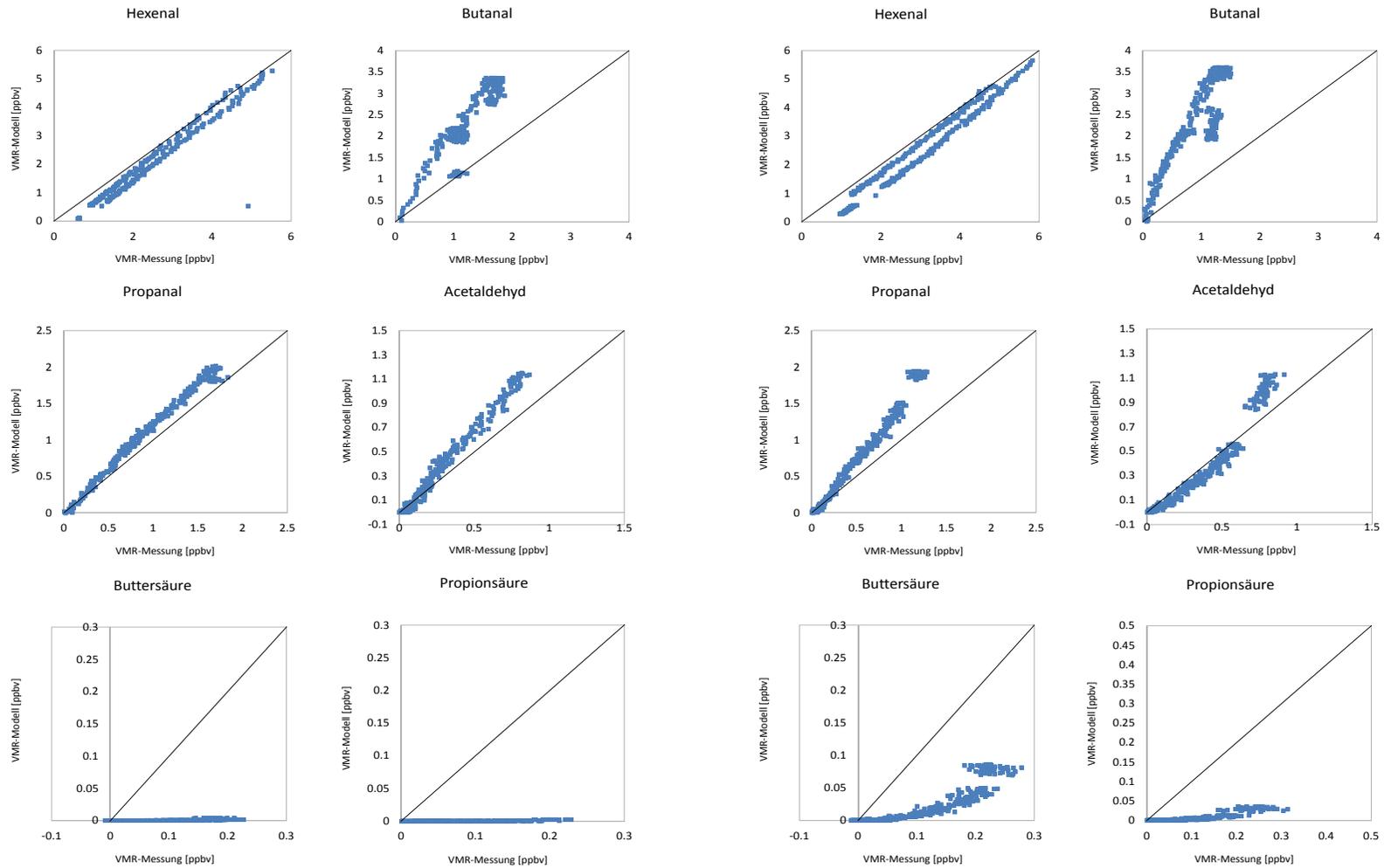


(a) *cis*-3-Hexenylacetat-Experiment am 04.09.2013

(b) *cis*-3-Hexenylacetat-Experimente am 29.08.2013 und 30.07.2014

Abbildung A.17.: Korrelationsanalyse der *cis*-3-Hexenylacetat-Experimente unter high (a) und low (b) NO-Bedingungen

(a) *trans*-2-Hexenol-Experiment am 06.08.2014(b) *trans*-2-Hexenol-Experiment am 05.08.2014Abbildung A.18.: Korrelationsanalyse der *trans*-2-Hexenol-Experimente unter high (a) und low (b) NO-Bedingungen

(a) *trans*-2-Hexenal-Experiment am 07.08.2014(b) *trans*-2-Hexenal-Experiment am 01.08.2014Abbildung A.19.: Korrelationsanalyse der *trans*-2-Hexenal-Experimente unter high (a) und low (b) NO-Bedingungen

Publikationsliste

1. Ehn, M., Thornton, J.A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurtén, T., Nielsen, L.B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H.G., Canagaratna, M., Maso, M.D., Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Wildt, J., Mentel, T.F., 2014. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* 506, 476–479. doi:10.1038/nature13032
2. Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.-P., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Kaminski, M., Li, X., Lu, K., Lutz, A., Nehr, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., 2014. OH regeneration from methacrolein oxidation investigated in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 7895–7908. doi:10.5194/acp-14-7895-2014
3. Fuchs, H., Kaminski, M., Nehr, S., Acir, I.-H., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.-P., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Li, X., Lu, K., Lutz, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., 2014. Closing the OH budget during VOC oxidation: New insights from chamber experiments in SAPHIR at low NO concentrations. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 248.
4. Kaiser, J., Li, X., Tillmann, R., Acir, I., Holland, F., Rohrer, F., Wegener, R., Keutsch, F.N., 2014. Intercomparison of Hantzsch and fiber-laser-induced-fluorescence formaldehyde measurements. *Atmospheric Meas. Tech.* 7, 1571–1580. doi:10.5194/amt-7-1571-2014
5. Kaminski, M., Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.-P., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Li, X., Lutz, A., Nehr, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Vereecken, L., Wegener, R., Wahner, A., 2017. Investigation of the β -pinene photooxidation by OH in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmospheric Chem. Phys.* 17, 6631-6650, <https://doi.org/10.5194/acp-17-6631-2017>, 2017
6. Zhao, D.F., Kaminski, M., Schlag, P., Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Häsel, R., Kiendler-Scharr, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wang, M.J., Wegener, R., Wildt, J., Wahner, A., Mentel, T.F., 2015. Secondary organic aerosol formation from hydroxyl radical oxidation and ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 991–1012. doi:10.5194/acp-15-991-2015

7. Zhao, D., Schmitt, S.H., Wang, M., Acir, I.-H., Tillmann, R., Tan, Z., Novelli, A., Fuchs, H., Pullinen, I., Wegener, R., Rohrer, F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Mentel, T.F., 2017. Effects of NO_x and SO₂ on the Secondary Organic Aerosol Formation from Photooxidation of α - pinene and Limonene. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–26. doi:10.5194/acp-2017-294

sonstige Publikationen

Acir, I.-H., Wüst, M., Guenther, K., 2016. Enantioselective separation of defined endocrine-disrupting nonylphenol isomers. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 5601–5607. doi:10.1007/s00216-016-9661-2

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei den Menschen bedanken, ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Prof. Dr. Andreas Wahner möchte ich für die Übernahme des Koreferats und die Möglichkeit, die hier dargestellten Arbeiten am Forschungszentrum Jülich: IEK-8 durchführen zu können, danken.

Ein besonders großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Matthias Wüst für die Übernahme der Betreuung und Begutachtung an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Ein großer Dank geht an Dr. Ralf Tillmann für die gute wissenschaftliche und auch experimentelle Betreuung, als auch für die Hilfe bei der IDL-Programmierung.

Dem gesamten SAPHIR-Team danke ich für die unermüdliche Arbeit während der Experimente und zur Verfügungstellung ihrer Daten.

Ein sehr großes Dankeschön geht an Dr. Martin Kaminski und Dr. Patrick Schlag als auch meiner Schwiegermutter Roswitha Bloch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

In diesem Rahmen möchte ich mich auch bei all meinen Freunden bedanken insbesondere Amrei und Marcel Baske, die es schafften, mich aus dem Doktorandenalltag zuentreißen.

Danken möchte ich auch meiner Fahrgemeinschaft mit Dr. Christian Drerup und Thomas Fink - ohne euch wären es die längsten zwei Stunden jeden Tag geworden.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie, insbesondere meiner Frau Eva Maria, danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht fertiggestellt worden wäre.

Sizleri cok ama cok seviyorum. Allah sizlerin dualarinizi kabul ve makamlarinizi cennet eylesin.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Arbeit – abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln – persönlich, selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht worden.

Die vorliegende Arbeit wurde an keiner anderen Hochschule als Dissertation eingereicht. Es sind keine früheren Promotionsversuche unternommen worden.

Datum

Unterschrift