

Aufbau eines Sonnensimulators an der Simulationskammer
AIDA und photochemische Experimente an Aerosolpartikeln
und Gasen

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Magdalena Vallon

1. Referent: Prof. Dr. Matthias Olzmann
 2. Referent: Prof. Dr. Thomas Leisner
- Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2021



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	3
2.1	Simulationskammer AIDA	3
2.2	Instrumente und Materialien	5
2.3	Massenspektrometrie	8
2.4	Experimentelle Verläufe	14
3	Konstruktion und Charakterisierung der AIDA-Lichtquelle	15
3.1	Hintergrund	15
3.2	Konstruktion und Steuerung der Lichtquelle	17
3.3	Spektrale Charakterisierung der Lichtquelle	20
3.4	Aktinometrische Charakterisierung der Lichtquelle	25
4	Photochemische Untersuchungen	30
4.1	Photolyse von 2,3-Pentandion	33
4.1.1	Grundlagen	33
4.1.2	Durchführung	34
4.1.3	Ergebnisse	35
4.2	Photolyse von Eisenoxalat unter Anwesenheit von Pinon- und Pinsäure	46
4.2.1	Grundlagen	46
4.2.2	Durchführung	48
4.2.3	Ergebnisse	50
4.3	Photochemie des 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl- 1,4-dihydropyridin	72
4.3.1	Grundlagen	72
4.3.2	Durchführung	73
4.3.3	Ergebnisse	74
5	Zusammenfassung und Ausblick	85
A	Zusätzliche Informationen	88
B	Verzeichnisse	103
C	Anlagen	121

1 Einleitung

Die atmosphärischen Prozesse sind vielfältig und komplex und auch deswegen in vielen Teilen noch unzureichend verstanden. Ein bedeutender Teil dieser Prozesse beinhaltet die Bildung von oder Wechselwirkung mit Aerosolen. Aerosole sind definiert als eine Suspension aus festen oder flüssigen Partikeln in einem Gas. Sie entstehen auf zahlreichen Wegen aus sowohl biogenen als auch anthropogenen Quellen. Dabei unterscheidet man zwischen primären und sekundären Aerosolen. Erstere werden direkt als Staub, Ruß, Tröpfchen oder biologische Partikel wie Pollen in die Atmosphäre emittiert, wohingegen letztere durch chemische Reaktionen von organischen und anorganischen Gasen und die anschließende Kondensation zu Partikeln entstehen. [1]

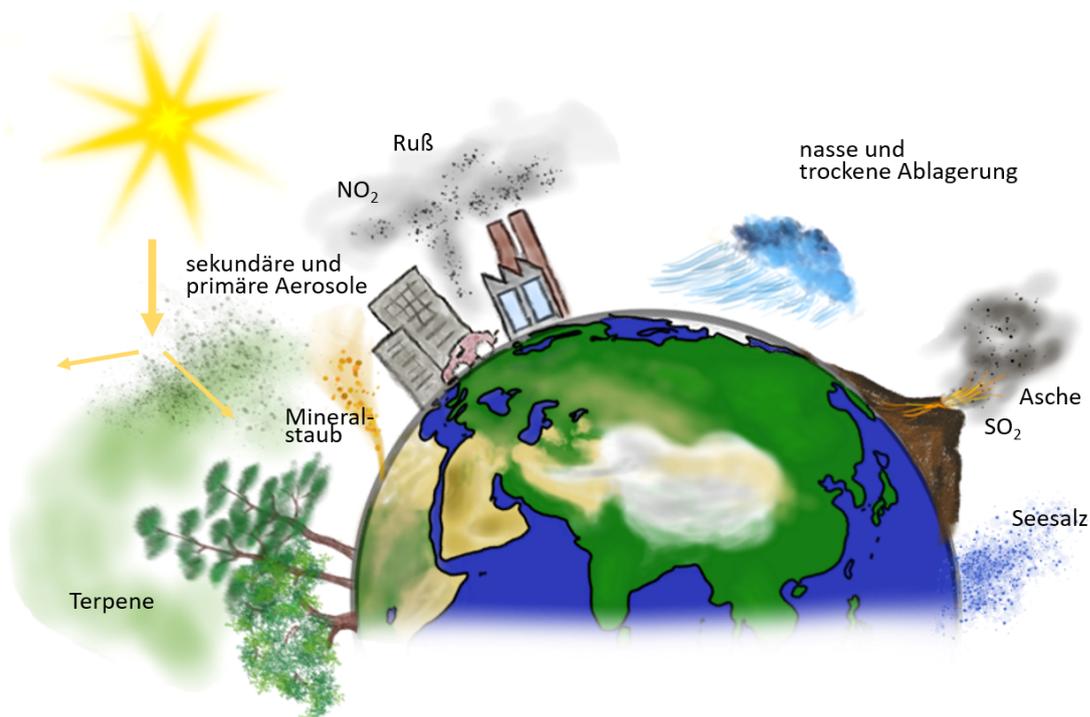


Abbildung 1.1: Schema der verschiedenen Prozesse, durch die Aerosole entstehen und denen Aerosole ausgesetzt sind.

Durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften beeinflussen sie die Wolkenbildung, die Energiebilanz der Erde, die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre und damit direkt die Luftqualität und Lebensqualität für uns Menschen [2, 1]. Während es für die Chemie der anorganischen Komponenten wie z.B. Wasser, Ozon, Stickoxide und SO₂ ein gutes Verständnis für die grundlegenden Zusammenhänge gibt, ist das Verständnis für die Rolle der geschätzt 10^4 - 10^5 unterschiedlichen

organischen Komponenten in der Atmosphäre noch sehr schwach ausgeprägt [3]. Dies zeigt sich insbesondere in der großen Unsicherheit beim Einfluss der Aerosole auf die Strahlungsbilanz [2]. Sonnenstrahlung kann jedoch auch die Aerosole selbst wesentlich verändern. Photochemische Prozesse können dabei in der Gas- oder Partikelphase, aber auch an der Grenzfläche der Partikel stattfinden. Je nach Größe und Zusammensetzung der Partikel können einzelne Stoffgruppen über Tage in der Atmosphäre verbleiben, über hunderte Kilometer transportiert werden und dadurch auch die Bildung von Wolken maßgeblich beeinflussen [4]. Diese vielfältigen Aspekte machen es notwendig zu verstehen, wie sich Aerosole unter den verschiedensten Bedingungen verhalten. Ein wichtiger Faktor dafür ist ihre Wechselwirkung mit der Sonnenstrahlung. In dieser Arbeit sollen daher die Voraussetzungen geschaffen werden, Aerosole unter realistischen Bestrahlungsbedingungen in der Simulationskammer AIDA (AIDA: Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere) am Institut für Meteorologie und Klimaforschung untersuchen zu können und erste repräsentative photochemische Experimente durchzuführen. Dafür ist eine Lichtquelle notwendig, deren Emissionsspektrum sowohl in Intensität als auch Wellenlängenbereich mit dem solaren Spektrum in der Tropo- und Stratosphäre vergleichbar ist. Durch die Arbeit der letzten drei Jahre wurde die Möglichkeit geschaffen, photochemische Prozesse der Atmosphäre unter kontrollierten Bedingungen in der AIDA-Kammer zu simulieren und dabei den riesigen chemischen Reaktor namens Atmosphäre mit tausenden chemischen Komponenten auf ein überschaubares System zu reduzieren. Um zu zeigen, dass dies nun möglich ist, wurde eine Reihe an exemplarischen Experimenten aus den unterschiedlichsten Bereichen der photochemischen Aerosolchemie durchgeführt, von denen ein Teil hier besprochen wird. Zu den untersuchten Systemen zählen sowohl typische Gasphasenphotochemie als auch die direkte Photolyse von Chromophoren in der Partikelphase sowie die indirekte Photolyse von Oxidationsprodukten des α -Pinens. Die Ergebnisse zeigen nicht nur, dass eine Simulation mit der Lichtquelle möglich ist, sondern bieten auch Erkenntnisse zu Photolysegeschwindigkeiten, Produktbildung und Temperaturabhängigkeit der Reaktionen. Bisherige Erkenntnisse konnten damit bestätigt und erweitert werden. Die Arbeit liefert den aktuellen Stand der Datenanalyse und zeigt auf, wo zusätzliche Analysen oder Experimente notwendig sind. Sie gliedert sich in zwei größere Abschnitte. Zum einen wird die Entwicklung, Installation und Charakterisierung einer Lichtquelle für die Simulationskammer vorgestellt. Zum anderen, verschiedene photochemische Systeme mit Erkenntnissen über die Photolyse einzelner Stoffe und die Bestimmung von Reaktionsprodukten diskutiert. Die theoretischen Grundlagen für jedes der Systeme werden für einen besseren Lesefluss direkt vor den jeweiligen Ergebnissen erläutert.

2 Methoden

2.1 Simulationskammer AIDA

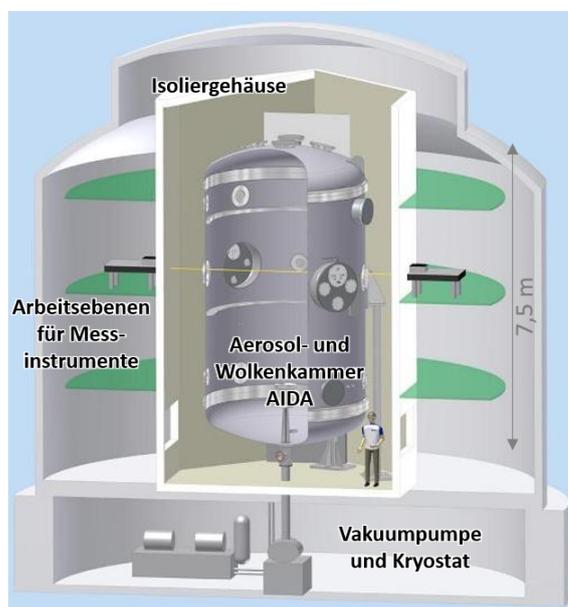


Abbildung 2.1: Schema der AIDA-Kammer mit den verschiedenen Arbeitsebenen für die Messinstrumentation (abgeänderte institutseigene Abbildung, <http://www.imk-aaf.kit.edu/deutsch/73.php>)

Die Simulationskammer AIDA (Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere) ist ein 7,5 m hoher Aluminiumzylinder mit Klöpperboden und -deckel und einem Volumen von $(84,5 \pm 0,5) \text{ m}^3$ [5]. Das isolierte Gehäuse erlaubt eine stabile Temperierung zwischen $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer zeitlichen und räumlichen Homogenität von $\pm 0,3 \text{ K}$. In der Kammer können Drücke zwischen $0,01 \text{ hPa}$ und 1500 hPa eingestellt werden. Das umfasst die atmosphärischen Bedingungen der tropischen Troposphäre bis zur polaren Stratosphäre. Für eine Simulation der Atmosphäre wird die Kammer mit synthetischer Luft (N_2, O_2) gefüllt, und die entsprechenden zu untersuchenden Substanzen werden entweder in Gasform zugeführt oder als Lösung vernebelt und über verschiedene Edeltahllanzen in die Kammer geleitet. Die Luftfeuchte wird eingestellt, indem in die evakuierte Kammer eine entsprechende Menge Wasser verdampft wird. Ein Ventilator, einen Meter über dem Kammerboden, mit 50 cm Durchmesser erreicht mit einer Drehgeschwindigkeit von 400 U min^{-1} eine homogene Durchmischung der gesamten Kammer in 1 - 2 min. Indem ein Teil des Gasgemischs abgepumpt wird, kann das System durch Reduzieren des Drucks

in der Kammer und entsprechende adiabatische Abkühlung des Gases eine Übersättigung der Gasphase bezüglich Wasser bzw. Eis erreichen, und Wolkenbildung tritt auf [6]. Zur Reinigung wird die Kammer mehrfach evakuiert und mit hohen Konzentrationen an Ozon gespült. Durch das große Volumen treten im Vergleich zu kleineren Kammern weniger Wandeffekte auf. Dadurch vereint die AIDA-Kammer die Vorteile der guten Temperaturstabilität und Reinigung von Metallkammern mit den Vorteilen großer Teflonkammern. Damit erlaubt die AIDA-Simulationskammer Forschung zu einem weiten atmosphärischen Feld, von Aerosolbildung über Aerosolalterung zu Wolkeninteraktionen in der gesamten atmosphärischen Bandbreite an Druck, Temperatur und Luftfeuchte. Durch die geringen Wandeffekte und das große Volumen sind Experimente über mehrere Stunden bis zu Tagen möglich. Dadurch eignet sie sich, um Erkenntnisse aus dem Labor unter realitätsnahen Bedingungen zu überprüfen oder Ergebnisse aus Feldmessungen nachvollziehen zu können, bzw. aus Studien Parameter für atmosphärische Modelle abzuleiten. Teil der vorliegenden Arbeit war es, die AIDA-Simulationskammer mit einer Lichtquelle auszustatten, die es erlaubt ein sonnenähnliches Spektrum im UV-Vis Bereich einzustrahlen, ohne die Homogenität der Thermostatisierung wesentlich zu beeinträchtigen (siehe Kapitel 3). Durch die Installation der Lichtquelle auf der AIDA-Kammer erschließen sich zusätzliche Forschungsbereiche, insbesondere auf dem Gebiet der Photochemie. [7, 8]

2.2 Instrumente und Materialien

Für die Durchführung der Experimente werden zahlreiche Messinstrumente benötigt (siehe Abb.2.2).

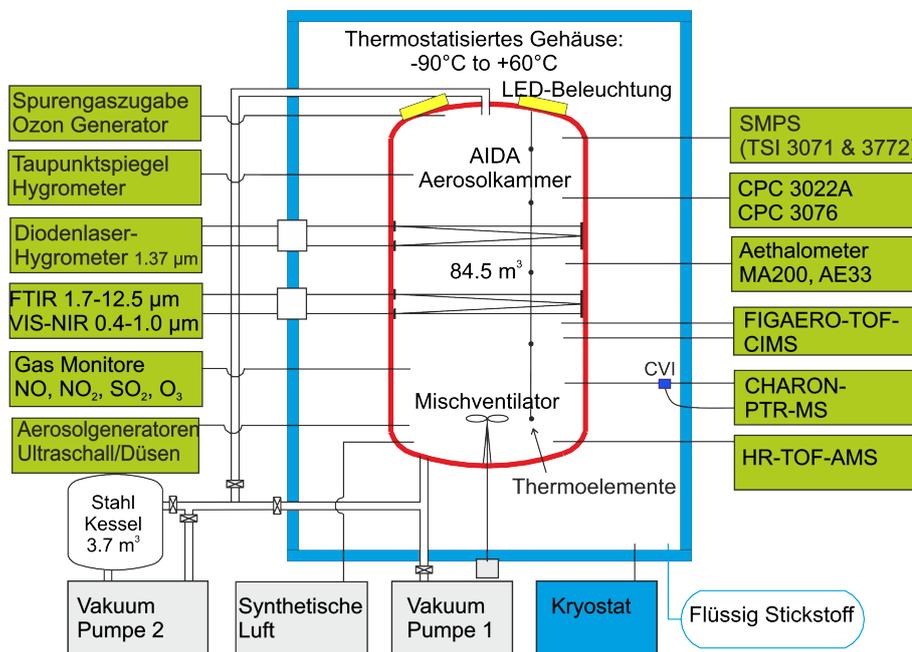


Abbildung 2.2: Typische Instrumentierung der AIDA-Simulationskammer (Instituts-eigene Abbildung).

Die für diese Arbeit wichtigsten Messinstrumente sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Für die Partikelanzahl und die Partikelgrößenverteilung wurden Kondensationspartikelzähler (CPC: Condensation Particle Counter) und Mobilitäts-Partikelmessgeräte (SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer) verwendet. CPCs zählen zu den optischen Bestimmungsmethoden. Ein kontinuierlicher Strom an Aerosol wird aus der AIDA-Kammer in das CPC geleitet und dort mit gefilterter Luft vermischt. Aus einem Vorratsgefäß wird ein Kondensationsmittel, in diesem Fall Butanol, mit dem Aerosolstrom vermischt und abgekühlt. Dadurch kondensiert das Butanol auf den Partikeln, wodurch diese wachsen. Der Nachweis erfolgt über die Messung des an den Partikeln gestreuten Lichts einer Laser-Diode mit einem Photo-Detektor. Das SMPS besteht aus einem CPC und einem Differential-Mobilitätsmessgerät (DMA: Differential Mobility Analyzer). Letzteres erlaubt, zusätzlich zur Partikelanzahl die Partikelgröße zu messen. Dafür werden die Partikel durch die radioaktive Strahlung (^{85}Kr) positiv ionisiert und durch ein elektrisches Feld je nach Größe des Partikels unterschiedlich stark abgelenkt. Dadurch erreichen immer nur Partikel einer bestimmten Größe das CPC. Durch Variation des elektrischen Feldes kann der gesamte Größenbereich vermessen werden. [9, S. 837–838] [10, S. 284–294] [11]

Für die Gasphase standen verschiedene Gassensoren zur Verfügung, von denen für die hier besprochenen Experimente nur die Messgeräte für NO_2 , NO und O_3 verwendet wurden. Die relative Feuchte wurde über ein Dioden-Laser-Spektrometer und ein Taupunktspiegelhygrometer bestimmt. Die spektrale Verteilung der Lichtquelle und einzelner LEDs wurde im Verlauf der gesamten Promotionszeit mit vier verschiedenen Spektrometern vermessen, wovon zwei dauerhaft genutzt werden und

Art des Messwerts	Instrument	Kommentar
NO ₂	Cavity Phase Shift NO ₂ Analyzer AS32M Environment S. A.	± 0,2 ppb
NO	Chemieluminescence NO Analysis CLD 77AM Eco Physics	± 0,3 ppb
O ₃	UV photometric ozone monitor O ₃ 41M Environment S. A.	± 0,5 ppb
Wasserdampf	Tunable diode laser hygrometer Eigenbau [12] Taupunktspiegel Hygrometer 373LX, MBW Calibration Ltd.	Genauigkeit ± 5 % Genauigkeit ± 1 %
Partikelanzahl	Kondensationskeimzähler Typ: 3022, 3010 und 3776 TSI Inc.	d _p > 7 nm (3022) d _p > 10 nm (3010) d _p > 2,5 nm (3776)
Partikelgrößenverteilung	Scanning mobility particle sizer SMPS inklusive Mobilitätsspektrometer 3772 TSI Inc. in Kombination mit CPC 3772 TSI Inc.	d _p = 10 nm–1000 nm (SMPS) d _p > 10 nm (3772)
Spektrale Verteilung	Thorlabs CCS UV-Vis Spektrometer Opsytec SR Pro UV-Vis Spektrometer	reguläre Kontrolle für kalib. Messungen
Vernebeln der Lösungen	Ultraschall-Vernebler Fa. Sinaptec Power Unit GA 2400 Aufsatz EGA 2400	Tröpfchengröße (3,40 ± 0,15) µm

Tabelle 2.1: Verwendete Messinstrumente an der AIDA-Kammer

in der Tabelle aufgeführt sind. Eines ist ein unkalibriertes UV-Vis Spektrometer (Thorlabs CCS), dessen Glasfaserkabel zu einem Aluminium-Parabolspiegel unterhalb der Kammer führt. Der Parabolspiegel ist an einem Quarzglasfenster montiert und bündelt das einfallende Licht auf das Glasfaserkabel des Spektrometers. Dieses Spektrometer wird während der Kampagnen dauerhaft für die Kontrolle des Lichtspektrums genutzt. Ein kalibriertes UV-Vis Spektrometer (Opsytec SR Pro) wurde zur Vermessung der Lichtintensität innerhalb der Kammer und zum Vergleich mit den Messungen des Thorlabs-Spektrometers genutzt. Die für die chemische Analyse der Aerosole verwendeten Massenspektrometer werden gesondert besprochen (siehe Abschnitt 2.3). Die verwendeten Gase und Chemikalien sind, sofern nicht selbst hergestellt, in Tabelle 2.2 aufgeführt. Ozon wird direkt in reinem Sauerstoff durch stille elektrische Entladung mit einem Ozongenerator (Semozon 030.3 discharge generator, Sorbios GmbH) erzeugt. Die synthetische Luft wird durch Mischen der Gase Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 21:79 erzeugt. Die entsprechenden Elemen-

Gas bzw. Chemikalie	Firma	Reinheit
NO ₂	Basi	1000,3 ppm NO ₂ 2.5 in N ₂ 5.0
2,3-Pentandion	AlfaAesar	97%
Eisen(III)oxalathexahydrat C ₆ Fe ₂ O ₁₂	Sigma-Aldrich	keine Angabe
Pinsäure	hergestellt durch die Universität Frankfurt	90+%
Pinonsäure	Acros Organics	98 %
3,5-diacetyl-2,4,6-trimethyl- 1,4-dihydropyridin C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	Sigma-Aldrich	97%
Ammoniumsulfat (NH ₄) ₂ SO ₄	Acros Organics	99,5%
Ammoniumnitrat NH ₄ NO ₃	Acros Organics	99+%
2,4-Pentandion (Acetylaceton) C ₅ H ₈ O ₂	Alfa Aesar	99%
Ethanal (Acetaldehyd) C ₂ H ₄ O	Acros Organics	99, 5 %

Tabelle 2.2: Verwendete Chemikalien.

te liegen als Flüssigstickstoff (Klasse 2.2 (C/E), AirProducts) und Flüssigsauerstoff (4.8 - 99,998 Vol.%, Basi) vor.

2.3 Massenspektrometrie

Um die chemische Zusammensetzung von Aerosolen untersuchen zu können, eignen sich Massenspektrometer auf Grund ihrer hohen Sensitivität und der Möglichkeit, sie online zu betreiben, besonders gut. Aerosolmassenspektrometer unterscheiden sich von anderen Massenspektrometern vor allem dadurch, dass zum Messen der Partikelphase die Komponenten der Partikel in die Gasphase übergehen müssen. Das Verdampfen der Partikel erfolgt je nach Aerosolmassenspektrometer unterschiedlich. Für diese Arbeit wurden die Messergebnisse von drei verschiedenen Massenspektrometern (HR-ToF-AMS, FIGAERO-CIMS, CHARON-PTRMS, siehe folgende Abschnitte) genutzt. Das CHARON-PTRMS wurde von Junwei Song betrieben und kalibriert. Die entstandenen Daten wurden, wenn nicht explizit anders angegeben, von der Autorin ausgewertet. Die Messmöglichkeiten der Massenspektrometer sind komplementär und werden im folgenden detaillierter besprochen.

Hochauflösendes Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS: High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer)

Das HR-ToF-AMS (ab hier AMS, Fa. Aerodyne Inc.) detektiert verdampfbare Stoffe mit einer Auflösung von bis zu 2 s in Echtzeit. Der eintretende Partikelstrahl wird durch eine aerodynamische Linse fokussiert, bevor er den Partikelflugbereich erreicht (PToF = Particle Time-of-Flight). Dabei können Partikel in einem Größenbereich von 35 nm bis 1,5 μm fokussiert werden. Durch Passieren eines rotierenden Portionierers (Chopper) wird der Partikelstrahl in Abschnitte zerlegt, deren Partikel durch ihre Masse in der PToF-Region getrennt werden. Beim Erreichen der beheizten Oberfläche (600 °C) verdampfen die einzelnen Partikel und gehen in die Gasphase über. Dadurch können nur Stoffe detektiert werden, die bei dieser Temperatur verdampfen. Das umfasst organische Moleküle sowie die meisten Nitrat- und Sulfatsalze. Nach der Elektronenstoßionisation (70 eV) werden die Ionen aus der Ionisierungskammer in das ToF-Massenspektrometer beschleunigt. Dort reflektieren sie entweder einmal am Reflektoren (V-Modus) oder dreimal (W-Modus) und erreichen die Mikrokanalplatte, durch die sie detektiert werden können. Der V-Modus bietet eine höhere Intensität und der W-Modus, durch die längere Flugzeit, eine bessere Auflösung. Das AMS kann keine Informationen über die molekulare Zusammensetzung der Partikel liefern, da die Moleküle durch die Elektronenstoßionisation zerstört werden. Jedoch liefert es Massenkonzentrationen der organischen und anorganischen Bestandteile der Partikelphase sowie Elementverhältnisse durch Analyse der Molekülbruchstücke.[13]

Die so generierten Daten wurden mit speziellen Software-Paketen für die Datenanalyse-Software Igor Pro analysiert. SQUIRREL (SeQUential Igor data RetRiEvaL, Version 1.60B) wurde dafür entwickelt, große Datenmengen zu verarbeiten. Ein zweites Paket mit dem Namen PIKA (Peak Integration by Key Analysis, Version 1.20B), wurde speziell für das AMS entwickelt [14, 15]. Für die Datenanalyse wird nach den folgenden Schritten vorgegangen: Laden der Rohdaten, m/z-Kalibrierung mit geeigneten Ionen, Festlegung des Hintergrundes und der Integrationsbreiten, Vorverarbeitung der Daten und mögliche Korrekturen der Parameter (z.B. Flussrate, Luftstrom, ...). Anschließend können erste Graphiken für Massenspektren und Zeitverläufe der Konzentrationen von organischen und anorganischen Bestandteilen erstellt werden.

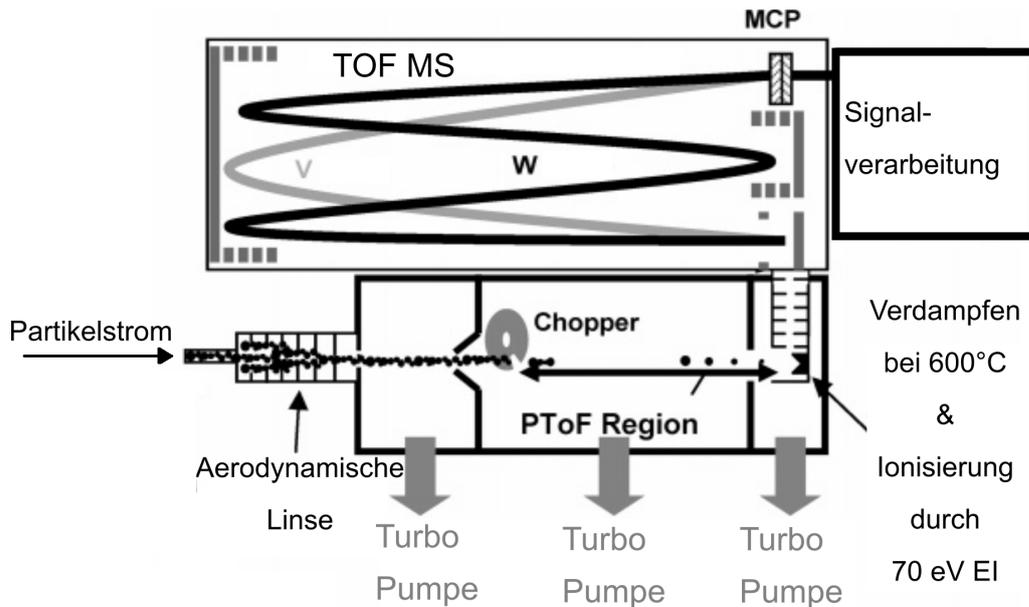


Abbildung 2.3: HR-TOF-AMS, angedeutet die zwei verschiedenen Arbeitsmodi (V- und W-Modus). Verwendet und adaptiert mit Erlaubnis von DeCarlo et al. [13], Copyright ©, American Chemical Society.

Für eine weitere Analyse, um z.B. Elementverhältnisse der Molekülbruchstücke zu bestimmen, sind weitere Analyseschritte notwendig, die für diese Arbeit allerdings nicht durchgeführt wurden.[14, 13, 15]

Damit es möglich ist, das Signal in Massenkonzentrationen umzurechnen, ist mindestens einmal pro Messzeitraum eine Kalibrierung des Instruments nötig. Die Größenkalibrierung und Ionisierungseffizienzkalibrierung des Massenspektrometers erfolgt jeweils mit standardisierten Substanzen. Für Ersteres werden sogenannte PSL-Standards (Polystyrolpartikel) verwendet und für Zweiteres Ammoniumnitrat. Bei den Angaben zur Massenkonzentration sollte grundsätzlich beachtet werden, dass sich gemischte Aerosolpartikel nicht vollständig wie diese Standards verhalten. Insbesondere hängt auch die Effizienz der Verdampfung vom Mischung- bzw. Phasen-zustand der Partikel ab.

Chemisches Ionisationsmassenspektrometer mit FIGAERO-Inlet (FIGAERO-CIMS: Chemical Ionization Mass Spectrometer)

Das FIGAERO-CIMS (ab hier CIMS, Fa. Aerodyne Inc.) ist ebenfalls ein Massenspektrometer, jedoch mit einigen deutlichen Unterschieden zum AMS. Das CIMS kann die chemische Zusammensetzung von sowohl Partikel- als auch Gasphase messen. Die Ionisierung erfolgt über I^- -Ionen und stellt eine sanftere Ionisierungsmethode da als die Elektronenstoßionisation, die im AMS verwendet wird. Dadurch wird eine Fragmentierung der Moleküle weitgehend vermieden und ermöglicht Aussagen über die molekulare Zusammensetzung des Aerosols. Allerdings ist die Ionisierungseffizienz abhängig von der chemischen Struktur der Moleküle. So werden höher oxidierte Substanzen leichter ionisiert, und z.B. Alkane können gar nicht detektiert werden. Ein weiterer Unterschied zum AMS ist, dass in der Regel die Gasphase online gemessen wird. Die Messung der Partikelphase hingegen erfolgt

über das sogenannte FIGAERO-Inlet (Filter Inlet for Gases and AEROsols) (siehe Abb.2.4). Dabei wird das Gasgemisch aus der AIDA in den Aerosol-Einlass des FIGAERO geleitet, und die Aerosolpartikel werden auf einem Teflonfilter abgeschieden.

Ist der Filter ausreichen beladen, bewegt sich die Leiste mit dem Filter unter den beheizten Stickstoffeinlass, wodurch der Gasphaseneinlass blockiert wird. Der Stickstoffstrom wird nun über eine Temperaturrampe innerhalb von 15 min auf 200 °C aufgeheizt, verbleibt für 20 min auf dieser Temperatur und desorbiert entsprechend des Dampfdrucks, einzelne Komponenten aus den gefilterten Partikeln, in die Gasphase. Der Konzentrationsverlauf einer jeden Komponente über die Temperatur wird als Thermogramm bezeichnet und ist, abgesehen vom Dampfdruck, auch von der Diffusion in den Partikeln und der Viskosität der Partikel abhängig [17]. Diese Effekte nennt man Matrixeffekte. Während der Filter durch den Stickstoffstrom erhitzt wird, kann keine Gasphase gemessen werden. Um einen Verlust an Messzeit während der Experimente zu vermeiden, wurden separat Filter über eine eigene Probenlanze genommen und sofort nach Probennahme dicht verpackt und bei -20 °C eingefroren. Sobald die Experimentphase vorbei war, wurden die Filter in das FIGAERO eingesetzt, für einige Minuten mit Stickstoff gespült und im folgenden wie zuvor beschrieben erhitzt.

Die eigentlich Detektion erfolgt im Massenspektrum. Dafür wird das Gas (aus der Gasphase oder verdampften Partikeln) in die Ionisierungskammer geleitet, wo es auf Iodid-Ionen trifft, welche durch radioaktive Strahlung von ^{210}Po aus CH_3I erzeugt werden. Durch Ionen-Molekül-Reaktionen entstehen organische Iodid-Cluster, welche durch Quadrupole und die Ionenoptik kollimiert und im ToF-Analysator mit einer Mikrokanalplatte detektiert werden. Nicht ionisierte Moleküle gehen verloren, jedoch können auch Ionen zum Detektor gelangen, die kein Iod enthalten. Aus den Messungen der Gasphase erhält man somit das Massenspektrum und die zeitlichen Verläufe einzelner Komponenten. Aus der Messung der Partikelphase erhält man die Thermogramme und das Massenspektrum, welches dem durchschnittlichen Zustand der Partikelphase über den Zeitraum der Filternahme entspricht.[16, 18, 15]

Die Auswertung der CIMS-Daten ist ähnlich zu der für das AMS, allerdings deutlich zeitaufwendiger. Sie erfolgte mit dem Igor Pro Software Paket Tofware Version 3.1.2 der Firma Tofwerk. Die generelle Vorgehensweise ist:

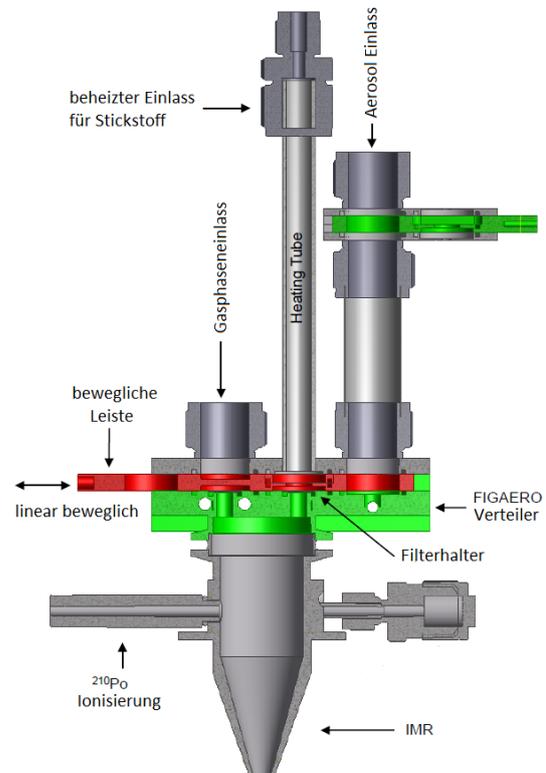


Abbildung 2.4: Das FIGAERO-Inlet erlaubt das Abscheiden und Verdampfen von Partikeln. Verwendet und adaptiert mit Erlaubnis von Lopez-Hilfiker et al. [16], Copyright ©Atmos. Meas. Tech. under the Creative Commons Attribution 3.0 License.

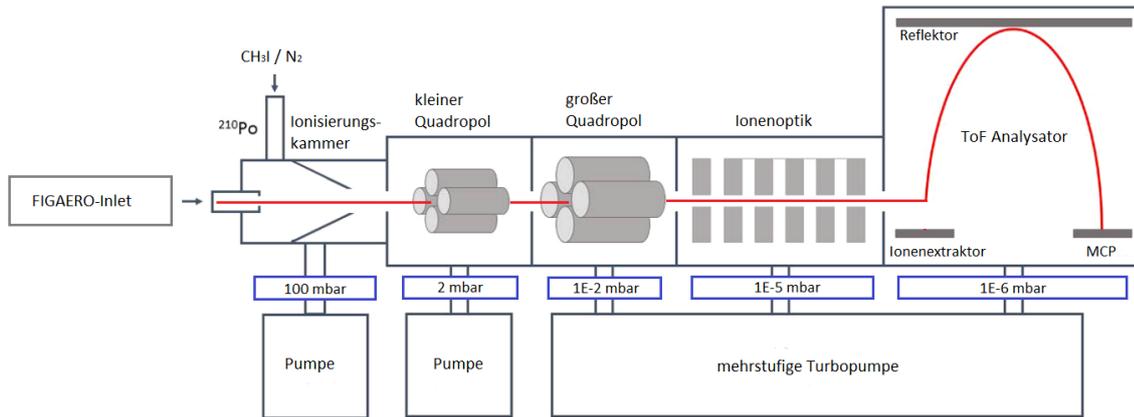


Abbildung 2.5: Aufbau eines HR-ToF-CIMS mit angedeutetem FIGAERO-Aufsatz. Verwendet und adaptiert mit Erlaubnis von Sanchez et al. [18], Copyright ©Atmos. Meas. Tech. under the Creative Commons Attribution 3.0 License.

1. Reduzierung der Datengröße durch Bildung des Mittelwerts von z.B. 10 sec-Intervallen.
2. Massenkalkulation mit leicht zuordnungsbaeren Peaks hoher Intensität, z.B. I^- , I_2^- , I_3^- , $I(H_2O)^-$, NO_3^- , IO^- ...
3. Bestimmung der Fitfunktion über Peakbreite und -form.
4. Zuordnung einer Summenformel oder einer Masse zu jedem Peak mit Hilfe der Software und chemischem Sachverständnis. Je nach Experiment zwischen 500 und 2000 Peaks.
5. Berechnung von Massenspektren und Zeitverläufen.

Die weitere Datenverarbeitung wurde mit für diese Arbeit speziell angefertigten Software-Routinen durchgeführt. Dazu zählt Subtraktion von Massenspektren (z.B. für Hintergrund), Mittelwertbildung, Berechnung der Summe organischer Komponenten und Umrechnung von counts s^{-1} in Massenkonzentration $\mu\text{g m}^{-3}$. Für die Umrechnung der Massenkonzentration wurde auch eine Temperaturkorrektur durchgeführt, die den Unterschied zwischen der Temperatur in der AIDA-Kammer und dem Labor berücksichtigt. Wenn nicht anders vermerkt, sind von allen Werten die Werte vor Beginn des Experiments abgezogen (Hintergrund). Bei der Partikelphase wurde dafür in der Regel ein Filter vor Aerosolzugabe genommen, für die Gasphase wird in diesem Zeitraum ein über 10 min gemittelttes Spektrum verwendet. Vor Abzug eines Hintergrundspektrums wird überprüft, ob sich größere Peaks während des Experiments ändern und damit eine Verunreinigung darstellen, die das System beeinflussen könnten. Beim Vergleich der organischen Massenkonzentration der Partikel in den Messungen von AMS und CIMS ergibt sich grundsätzlich eine Diskrepanz. Da das CIMS nur höher oxidierte Moleküle messen kann, ist die Massenkonzentration, der Summe der organischen Moleküle, der CIMS-Messungen deutlich niedriger als die Massenkonzentration der organischen Partikelbestandteile aus den AMS-Messungen. Zusätzlich ergeben sich weitere Abweichungen, da für die Umrechnung der CIMS-Daten in Massenkonzentration eine Standardsensitivität für alle Komponenten angenommen wird (22 cps pptv^{-1} [19]), die tatsächlichen Empfindlichkeiten aber über bis zu vier Größenordnungen variieren können.

Protonentransfermassenspektrometer (CHARON-PTRMS: Proton Transfer Mass Spectrometer)

Das CHARON-PTRMS (ab hier nur PTRMS)(CHARON-PTR-MS 4000, Fa. Ionicon) besteht aus einem Protonen-Transfer-Flugzeitmassenspektrometer und einem Partikel-Einlass (CHARON: CHEMical Analysis od AeRosol ON-line). Für diese Arbeit wurde das PTRMS vor allem für die Analyse der Gasphase der 2,3-Pentandion-Experimente verwendet und wird deswegen nur kurz erläutert. Es ist ein Massenspektrometer, das über H_3O^+ -Ionen, mittels Protonentransfer organische Moleküle ionisiert und sowohl Partikel- als auch Gasphase messen kann. Durch die Ionisierungsmethode ist es vor allem für nicht oder schwach oxidierte Moleküle sensitiv und ergänzt damit die Messungen des CIMS. Moleküle mit funktionellen Gruppen wie $-\text{OH}$ oder $-\text{ONO}_2$ werden auch protoniert, erschweren aber häufig durch Abspaltung von H_2O oder HNO_3 die Interpretation der Daten. Durch das CHARON-System wird die Gasphase aus dem Aerosolstrom entfernt, die Partikelkonzentration im Probenahmefluss wird erhöht, und die Partikel werden verdampft. Das ermöglicht online-Partikelmessungen ohne Filternahme und die verbundenen Matrixprobleme. [20, 21, 22]

	FIGAERO-CIMS	CHARON-PTRMS	HR-ToF-AMS
Ionisierung	chemisch, hier: I^-	chemisch, hier: H_3O^+	Elektronenstoß
Aerosolphase	Gas + Partikel (FIGAERO)	Gas + Partikel (CHARON)	Partikel
Empfindlichkeit	Organik, anorganische Säuren, ausgewählte Spurengase (z.B. O_3)	Organik (flüchtige bis halbflüchtig), NH_4NO_3	Organik, anorganische Salze wie $(NH_4)_2SO_4, NH_4NO_3$
Massenbereich	2 - 1023	15 - 250	1 - 321
Massenauflösung	3700-4400	4000	3000 (V-mode)
Zeitauflösung	1 s (Gas)	1 s	30 s
Informationen	Massenkonzentrationen, Elementverhältnisse, molekulare Zusammensetzung, Flüchtigkeit	Massenkonzentrationen, Elementverhältnisse, molekulare Zusammensetzung	Massenkonzentrationen, Elementverhältnisse, chemische Zusammensetzung, Partikelgröße

Tabelle 2.3: Vergleich der verschiedenen, hier genutzten, Massenspektrometer.

2.4 Experimentelle Verläufe

Alle photochemischen Experimente, die an der AIDA-Kammer durchgeführt wurden, haben eine ähnliche Struktur. Die AIDA-Kammer wird zuerst durch mehrfaches Evakuieren und Spülen mit synthetischer Luft bzw. Ozon gereinigt. Als letzter Schritt dieses Spülvorgangs wird die Kammer vollständig evakuiert. Die relative Feuchte kann jetzt in der Kammer eingestellt werden, indem ein Ventil zu einem gleichmäßig temperierten Wasserreservoir geöffnet wird. Durch den geringen Druck geht, dem Dampfdruck entsprechend, Wasser in die Gasphase über und strömt in die Kammer. Bei entsprechendem Wassergehalt in der Kammer wird das Wasserreservoir wieder von der Kammer getrennt und diese bis zum gewünschten Druck mit synthetischer Luft gefüllt. Durch Zugabe von synthetischer Luft wird in der Kammer ein konstanter Überdruck von 1 hPa gegenüber dem Außendruck gehalten. Probenziehende Geräte wie Partikelzähler oder Massenspektrometer können durch Ventile mit der Kammer verbunden werden. Damit kann die Atmosphäre in der Kammer vor Zugabe von Aerosolen oder Gasen gemessen werden (Hintergrundmessung) und mögliche Verunreinigungen werden sichtbar. In der Regel folgt dann das Einleiten von Gasen oder die Vernebelung von Aerosolen. Für die Bildung von sekundären organischen Aerosolen werden nach Zugabe der organischen Stoffe noch Oxidationsmittel wie Ozon, NO_2 oder Tetramethylethylen und Ozone zur Bildung von OH-Radikalen eingeleitet. Wenn sich die Gesamtmasse an z.B. organischen Partikeln in der Kammer nicht mehr oder nur noch durch Wandverluste ändert, wird die Lichtquelle angeschaltet. Als Referenz für die organische Partikelmasse werden die Echtzeitmessungen des AMS genutzt. Nach einer ersten Beleuchtungsphase wurde teilweise entweder eine Wolkenbildung durch Verringerung des Kammerdrucks durchgeführt, oder weitere Aerosole oder Gase wurden in die Kammer geleitet. In beiden Fällen wurde ein zweites Mal beleuchtet.

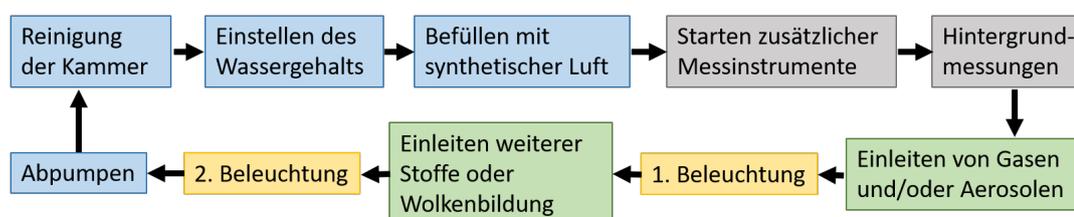


Abbildung 2.6: Verallgemeinerter Ablauf eines photochemischen Experiments an der AIDA-Kammer.

3 Konstruktion und Charakterisierung der AIDA-Lichtquelle

3.1 Hintergrund

Für die Beleuchtung von Simulationskammern zur kontrollierten Simulation photochemischer Prozesse in der Atmosphäre, gibt es im wesentlichen drei grundlegend verschiedene Ansätze, die bereits bei anderen Simulationskammern zum Einsatz kommen. Die erste Möglichkeit ist die Nutzung des realen Sonnenlichts, kombiniert mit einem kalibrierten Spektrometer und dem Einsatz aktinometrischer Systeme zur gleichzeitigen Bestimmung der Strahlungsstärke während des Experiments. Das wird vor allem bei großen Kammern genutzt, die in der Regel aus Teflon und einem Grundgerüst bestehen (siehe z.B. EUPHORE in Valencia [23] und SAPHIR in Jülich [24]). Der Vorteil in der Nutzung der tatsächlichen Sonneneinstrahlung ist eine gute Vergleichbarkeit mit atmosphärischen Bedingungen ohne die Installation einer Lichtquelle. Außerdem können die Simulationskammern sehr groß werden, ohne dass dafür zusätzlich Energie für die Beleuchtung aufgebracht werden muss. Nachteil ist die schlechte Kontrolle sowohl bezüglich Wetterbedingungen und fehlende Variationsmöglichkeit des Spektrums, um z.B. auch höhere atmosphärische Lagen mit größerer UV-Einstrahlung simulieren zu können.

Eine zweite Möglichkeit ist die Simulation des Sonnenlichts mit breitbandigen Lichtquellen wie z.B. Xenon-Bogenlampen. Diese sind allerdings problematisch in der Handhabung, da sie implodieren können, und das abgestrahlte Spektrum einen höheren UV-Anteil hat als für die Simulation des troposphärischen Sonnenlichts notwendig wäre (siehe z.B. CESAM-Kammer [25]). Als dritte Möglichkeit werden für viele Simulationskammern schmalbandige und zum Teil auch UV-LEDs (LED: Light Emitting Diodes [26]) verwendet (z.B. CLOUD-Kammer am CERN [27]). Auch Leuchtstoffröhren im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm werden genutzt (unter anderem PACS-C3 am Paul Scherrer-Institut [28]). Damit lassen sich leicht hohe Intensitäten im UV-Bereich erreichen. Allerdings ist ein Vergleich photochemischer Reaktionen bei einer solchen Beleuchtung mit solaren Strahlungsverhältnissen nur eingeschränkt möglich. Prozesse, die kürzere Wellenlängen benötigen, werden gar nicht angesprochen und Moleküle, die auch in längerwelligem Licht absorbieren können, werden in ihrer Reaktivität unterschätzt. Einen Überblick über verschiedene europäische Simulationskammern und ihrer Beleuchtungsmöglichkeiten, gibt das EU-Projekt EUROCHAMP 2020 [29]. Für die AIDA-Lichtquelle sollte in Anbetracht der bisherigen Nachteile, die künstliche Beleuchtung mit sich bringt, eine bessere Lösung gefunden werden, für die folgende Kriterien festgelegt wurden:

- Ein Spektrum ähnlich dem solaren Spektrum in Troposphäre und Stratosphäre
- Möglichst geringe Beeinflussung von Temperaturstabilität und Dichtigkeit der Kammer
- Kälteresistenz (bis -90 °C)
- Energieeffizienz
- Leichte Handhabung und Reparatur
- Variabilität von Beleuchtungsintensität und Wellenlängenbereich
- Flexibilität in der Anpassung an neue wissenschaftliche Anforderungen bzw. technische Verbesserungen

Durch die rasanten Entwicklungen, die sich in den letzten 5 Jahren in der LED-Technik ergeben haben, war es möglich, diese Anforderungen durch eine Kombination an LEDs mit verschiedenen schmalbandigen Emissionsspektren weitgehend zu erfüllen. LEDs bestehen im wesentlichen aus zwei Halbleiterschichten, die als Elektroden fungieren, einer Konversionsschicht und einer Linse. Die Halbleiterschichten sind üblicherweise Elemente der dritten und fünften Periode und n-dotiert (Überschuss an Elektronen) bzw. p-dotiert (Überschuss an Defektelektronen). Durch Anlegen einer Spannung können die überschüssigen Elektronen der n-dotierten Schicht mit den Defektelektronen der p-dotierten Schicht rekombinieren. Durch die Rekombination wird Energie in Form von Wärme und Licht frei. Die Wellenlänge des entstehenden Photons ist abhängig von den verwendeten Halbleitermaterialien und Dotierungen, allerdings kann der Wellenlängenbereich durch die Konversionsschicht verändert werden.[30, 31, 26]

Die Konstruktion und Charakterisierung der Lichtquelle wird in den folgenden Abschnitten besprochen.

3.2 Konstruktion und Steuerung der Lichtquelle

Für die AIDA-Lichtquelle wurden circa 3000 LEDs auf Aluminium-Platinen unterschiedlicher Größe aufgebracht und auf insgesamt drei Kühlkörpern ($68 \times 68 \text{ cm}^2$) (JK-2907-600-AL / Junior Kühlkörper GmbH) verschraubt. Die Auswahl der Wellenlängen und die Anzahl der jeweiligen LEDs wurde bestimmt, indem die Summe der spektralen Emission der einzelnen LEDs angepasst wurde, bis eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem solaren Spektrum erreicht wurde (siehe Abbildung 3.1). Die entsprechende Anzahl wurde dann auf die Grundfläche der AIDA ($12,6 \text{ m}^2$) skaliert. Eine Zusammenstellung der verwendeten LEDs findet sich in Tabelle 3.1. Da die Lichtquelle in zwei Stufen aufgebaut wurde und die Entwicklung der LED-Technik sehr schnell voranschreitet, sind für den gleichen oder ähnlichen Wellenlängenbereich teilweise LEDs unterschiedlicher Firmen verwendet worden um jeweils die LEDs mit der höchsten Lichtleistung verwenden zu können.

Für eine optimale Wärmeabfuhr wurde zwischen Platinen und Kühlkörpern Wärmeleitpaste aufgebracht, und die Kühlkörper wurden mit je fünf Lüftern (8218 JH4, Firma Ebmpapst) versehen, um den Luftstrom durch die Kühlrippen des Kühlkörpers zu verstärken. Auf den LED-Platinen wurden zusätzlich 28 Temperatursensoren (PT1000, Telemeter Elektronik) aufgebracht, die als Überwachung gegen eine Überhitzung der LEDs dienen. Die Kühlkörper wurden anschließend auf der AIDA-Kammer über drei Flanschen mit je 500 mm Durchmesser installiert, in denen jeweils drei Quarzfenster mit 200 mm Durchmesser (Transmissionsbereich 300 nm–2000 nm, CF-Schauglas DN200, VPCF200UVQ-L / Firma Vacom GmbH) eingesetzt sind (siehe Abb.3.2 und Abb.A.3). Um Kondensation von Wasser und Bildung von Ozon zu vermeiden, wird der Bereich zwischen den LEDs und den Quarzfenster konstant mit trockenem Stickstoff gespült (20l/min). Zusätzlich fördert dies den Abtransport der entstehenden Wärme. Durch die Installation außerhalb der Kammer wird verhindert, dass die Linsen der LEDs durch Ozon oder andere Gase angegriffen werden. Zusätzlich wäre es problematisch gewesen, die notwendige Stromversorgung in die Kammer zu legen, ohne die Dichtigkeit der Kammer negativ zu beeinflussen. Außerhalb der Isolierung wurden zwei Gestellrahmen aufgebaut, die alle notwendigen Netzteile sowie Module enthalten um die LEDs korrekt mit Strom zu versorgen und die Temperatursensoren auszulesen (Komponentenliste in Anhang A.1 und Abb.A.5).

Die Steuerung der Lichtquelle erfolgt mit einer durch Jens Nadolny im Programmiersystem LabVIEW (National Instruments) erstellten Software. Sie ermöglicht, jede einzelne Wellenlänge beliebig in ihrer Intensität anzupassen, und zeigt alle gemessenen Temperaturen der LEDs an (siehe Abb.A.1). Zusätzlich können Obergrenzen für elektrische Ströme und eine Maximaltemperatur eingestellt werden, bei deren Überschreiten die jeweiligen LEDs (elektrischen Ströme) oder die gesamte Lichtquelle (Temperatur) automatisch abgeschaltet werden. Dadurch kann eine Überhitzung einzelner LEDs oder das Zerstören der LEDs durch zu hohe Ströme verhindert werden. Das Spektrum innerhalb der Kammer wird während der gesamten Beleuchtungszeit durch ein UV-Vis-Spektrometer (CCS200-Thorlabs) im Bereich von 200–1000 nm gemessen. Dieses Spektrum wird regelmäßig gespeichert. Das Spektrometer blickt über eine Glasfaser, einen Off-axis-Parabolspiegel und ein Quarzfenster von unten in die Kammer. Damit lässt sich überprüfen, ob die Beleuchtung über den gesamten Messzeitraum konstant ist.

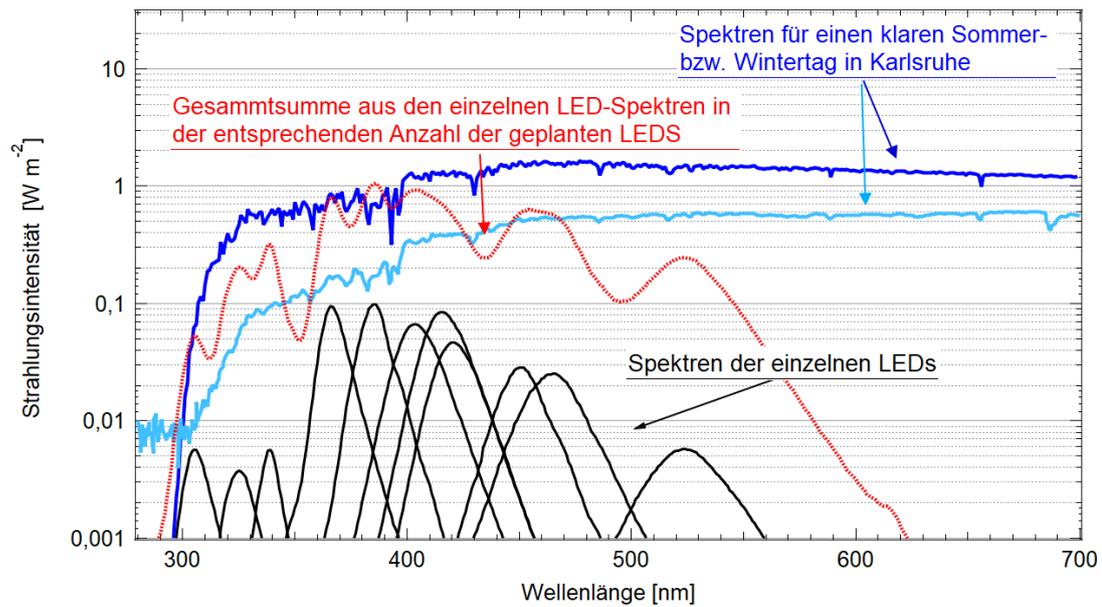
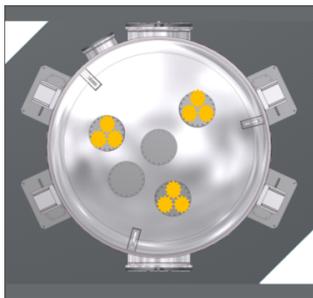


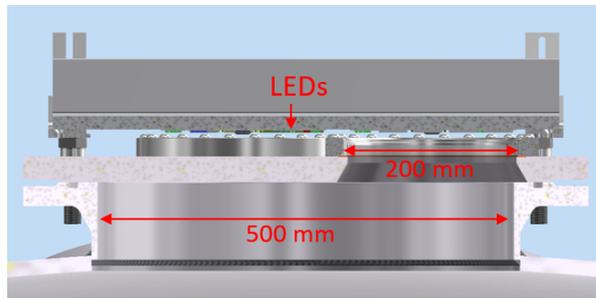
Abbildung 3.1: Emissionsspektren der einzelnen LEDs (schwarz); Gesamtsumme aller zu diesem Zeitpunkt geplanten und schließlich verwendeten LEDs (rot), solares Spektrum gemessen an einem klaren Wintertag vor dem IMK-AAF in Karlsruhe (hellblau) und eine Modellberechnung für das solare Spektrum an einem klaren Sommertag in Karlsruhe (dunkelblau). Für die Modellrechnung siehe Quick TUV Calculator im Anhang A [32].

Peakwellenlänge	Modell	Hersteller	optische Leistung [W]	Anzahl
305 nm	LEUVA77N50KU00 4in1	LG Innotek	0,3	6
	EOLS-310-637	EPIGAP	0,06	108
325 nm	EOLS-325-697	EPIGAP	0,56	802
340 nm	EOLS-340-697	EPIGAP	0,06	802
365 nm	LEUVA77Z80TV00 4in1	LG Innotek	5,0	32
	CUN66B1G	Seoul Viosys	1,8	50
385 nm	LEUVA77Z80TV00 4in1	LG Innotek	6,0	40
	CUN86B1G	Seoul Viosys	2,0	60
405 nm	LEUVA77Z80VV00 4in1	LG Innotek	6,0	40
	CUN06B1G	Seoul Viosys	2,0	80
415 nm	LEUVA33W70WL00	LG Innotek	1,9	27
420 nm	CUN26B1B	Seoul Viosys	1,04	54
455 nm	OSLON SSL GD CS8PM1.14	Osram	1,5	160
465 nm	OSLON SSL GB CS8PM1.13	Osram	1,06	224
528 nm	OSLON SSL GT CS8PM1.13	Osram	0,37	528

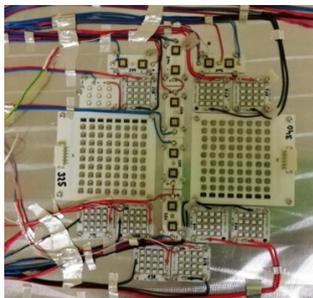
Tabelle 3.1: Für die Lichtquelle verwendete LEDs. Die LEDs für 305 nm von EPIGAP sind ursprünglich LEDs mit einer Peakwellenlänge von 310 nm. Sie wurden jedoch für unsere Anwendung von EPIGAP zu LEDs mit einer Peakwellenlänge von 305 nm geändert.



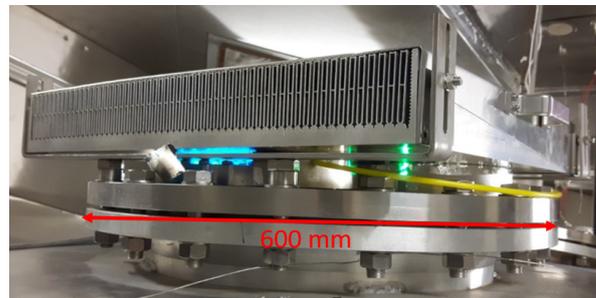
(a) Anordnung der Lichtquelle auf dem AIDA-Deckel.



(b) Modell der Aufbau des Kühlkörper auf den 500 mm-Flanschen und den 200 mm Fenstern.



(c) Platzierung der LEDs für eines der neun Fenster auf dem Kühlkörper.



(d) Tatsächliche Platzierung eines Kühlkörper auf den Flanschen.

Abbildung 3.2: Technischer Aufbau der AIDA-Lichtquelle. Weitere Abbildungen in Anhang A.

3.3 Spektrale Charakterisierung der Lichtquelle

Da das Spektrum, welches am Kammerboden aufgenommen wird, nur Licht abbilden kann, das durch das dafür installierte Quarzfenster am Kammerboden fällt, gibt es die tatsächlichen Strahlungsverhältnisse in der Kammer nur unzureichend wieder. Für eine bessere Charakterisierung wurde während des Entwicklungsprozesses der Lichtquelle mit zwei kalibrierten UV-Vis-Spektrometern (SR900HS / Opsytec und 1800S / LICOR) die spektrale Verteilung innerhalb der Kammer gemessen. Dafür wurden die Spektrometer auf einer Traverse befestigt, die in der Kammer nach oben gezogen werden konnte. Die maximale Messhöhe ist durch weitere Einbauten in der Kammer beschränkt. Die Sensoren beider Spektrometer befinden sich unter einem Diffusor, um eine möglichst richtungsunabhängige Detektion zu erhalten. Die jeweiligen Messpunkte sind in Abb. 3.3 dargestellt.

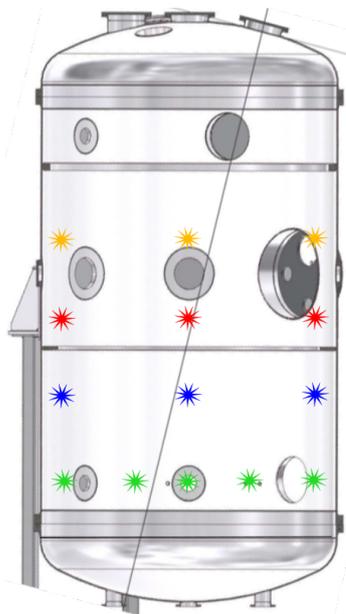
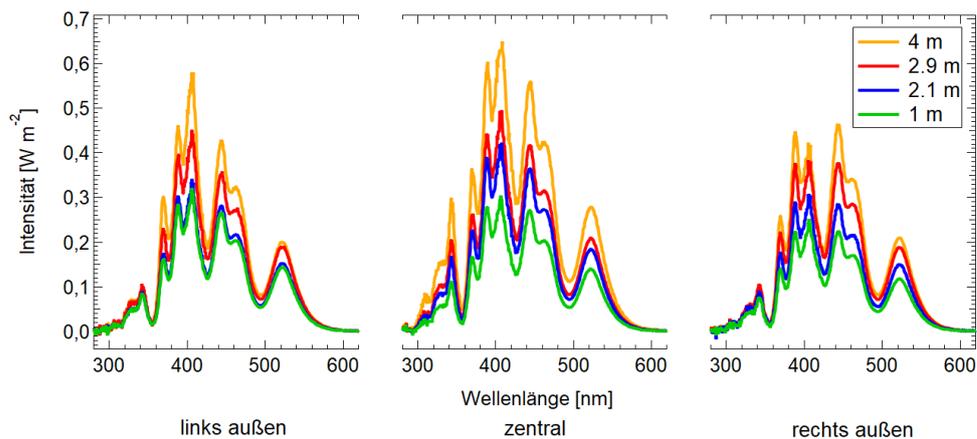
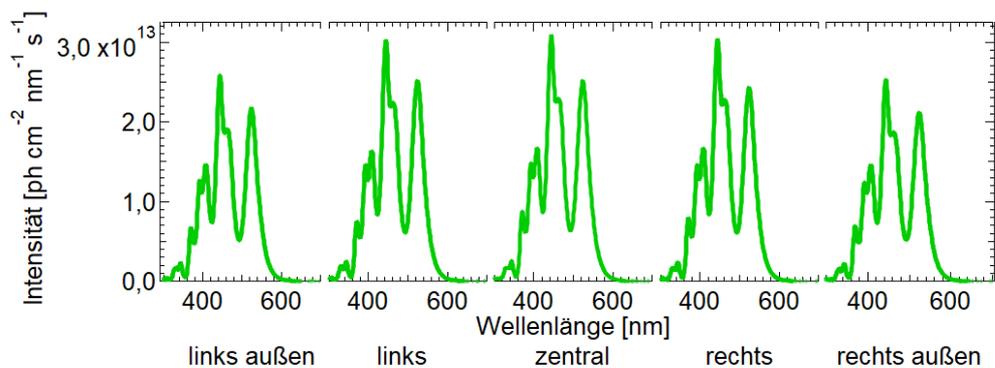


Abbildung 3.3: Messpunkte für spektrometrische Messungen in der AIDA-Kammer.

Die erhaltenen Spektren geben einen guten Überblick über die tatsächliche Strahlungsverteilung in der Kammer. In der Vertikalen zeigt sich ein starker Gradient in der Lichtintensität, der für die kürzeren Wellenlängen ausgeprägter ist als für die längeren. Im Zentrum des Zylinders beträgt die Strahlungsintensität auf 1 m Höhe im Vergleich zu 4 m Höhe nur noch 32% im UV-B-Bereich (280 - 315 nm), 43% im UV-A-Bereich (315 - 400 nm) und 47% im Bereich der sichtbaren Strahlung (400 - 620 nm). Die Abschwächung der Strahlung erklärt sich durch die Absorption der Kammerwände, deren Oberfläche aus oxidiertem Aluminium besteht. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme, dass die oxidierte Aluminiumoberfläche ca. 80% des Lichts reflektieren würde, absorbiert das Material einen erheblichen Anteil und trägt somit nicht zu einer homogenen Beleuchtung in der Kammer bei (zur Beleuchtung innerhalb der Kammer siehe auch Abb.A.4). Außerdem absorbiert die Oberfläche im UV-Bereich stärker als im sichtbaren Bereich [33]. Besonders ausgeprägt dürfte diese Absorption direkt an den Flanschen sein, wodurch direkt unterhalb der Lichtquelle bereits einen Teil der Strahlung absorbiert wird. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde nach ersten Messungen die weitere Bestückung der Kühlkörper mit LEDs durchgeführt, die einen möglichst geringen Abstrahlwinkel haben (35° anstatt 120°). Außerdem wurden zwischen Kühlkörper und Fenster, sowie im Flanschkragen unterhalb des Fensters, Spiegel aus eloxiertem Aluminium (MIRO UP, Alanod GmbH) angebracht, um den Lichtverlust in diesem Bereich zu minimieren (Abb.A.2). Durch die schräge Anordnung der Flansche, auf denen die Kühlkörper mit den LEDs installiert sind, überlappen sich die Lichtkegel im Zentrum der Kammer. Verstärkt durch die Absorption der Wände wäre ebenfalls ein radialer Gradient der Lichtintensität zu erwarten. Dies ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie in der Vertikalen (siehe Abb.3.4). In den Messungen des LICOR-Spektrometers ist der Gradient relativ gleichmäßig zu beiden Seiten und die Abnahme von der Mitte zum Rand beträgt nur 17%. Die Messungen mit



(a) Messungen der Strahlung der vollständigen Lichtquelle, mit dem Opsytec-Spektrometer für vier verschiedene Höhen und drei radiale Positionen. Die Farben entsprechen den Farben der Messpunkte in Abb.3.3.



(b) Messungen der Strahlung der ersten Ausbaustufe der Lichtquelle, mit dem LICOR-Spektrometer für verschiedene radiale Positionen in 1 m Höhe über dem Kammerboden.

Abbildung 3.4: Messungen der Lichtintensität an verschiedenen Stellen innerhalb der Kammer. Die jeweiligen Messpunkte sind in Abb.3.3 farbig markiert.

dem Opsytec-Spektrometer zeigen eine stärkere Asymmetrie und auch Abnahme zur Wand. Allerdings ist das Spektrometer deutlich kleiner und damit wahrscheinlich wenige Zentimeter näher an der Wand, wodurch der Strahlungsverlust besser sichtbar wird. Die Lichtintensität im Zentrum der Kammer erreicht bereits Werte, die einem klaren Frühlingstag entsprechen würden. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.5 die Strahlungsintensitäten für Karlsruhe für einen Winter- und einen Sommertag eingezeichnet. Beide Kurven gelten für einen wolkenlosen Tag und damit für das Maximum an Strahlungsintensität, welche für den hiesigen Breitengrad zu erwarten ist. Selbst in Bodennähe der Kammer sind noch Werte wie für einen Wintertag messbar. Das obere Limit der Lichtintensität, unterhalb der Lichtquelle konnte nicht gemessen werden und wird deshalb aus den bisherigen Messwerten extrapoliert. Für die extrapolierten Werte wird nicht die gleiche Intensitätsänderung angenommen, wie sie für die Messungen von 1 zu 4 m auftritt. Da die durch den Lichtkegel bestrahlte Fläche quadratisch zunimmt, ist die Änderung zwischen den Messhöhen nicht linear. Stattdessen wird der Wert zwischen 3 und 4 m als unteres Limit für die Abnahme pro Höhenmeter betrachtet und damit der Intensitätsverlauf für 7 m extrapoliert. Man erhält eine Kurve für 7 m Höhe, die in wesentlichen Bereichen der Intensität des

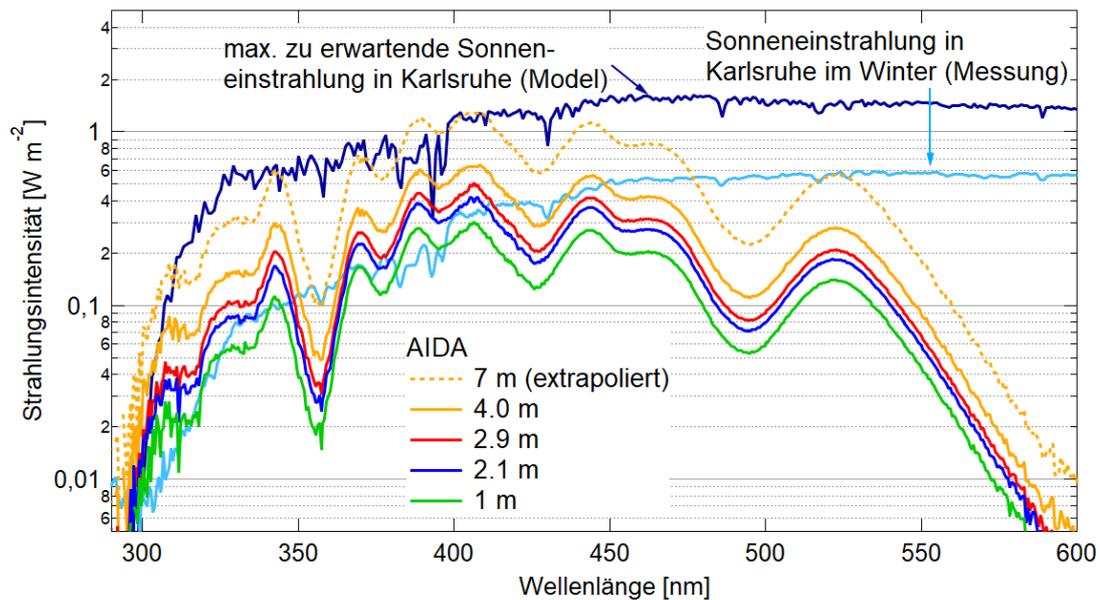


Abbildung 3.5: Spektrale Verteilung, zentral gemessen, innerhalb der AIDA, sowie solare Intensitätsverteilung für Karlsruhe. Hellblau: Messung mit UV-Vis-Spektrometer vor dem IMK-AAF-Gebäude an einem klaren Wintertag. Dunkelblau: Modellrechnung für einen klaren Sommertag in Karlsruhe (NCAR UCAR Quick TUV calculator, exakte Einstellungen siehe Anhang A)

Sommertages entspricht. Allerdings gibt es für alle Höhen ein Minimum im Spektrum bei 357 nm, und auch im UV-A-Bereich ist eine Diskrepanz zur Sonneneinstrahlung zu sehen. Da die Effizienz für LEDs im UV-A- und UV-B-Wellenlängenbereich, im Vergleich zu längerwelligen oder UV-C-LEDs niedriger ist, müssen sehr viele LEDs genutzt werden, um eine entsprechende Leistung zu erreichen. Auch das Minimum zwischen den LEDs bei 340 nm und 365 nm kann bisher nicht behoben werden, da LEDs mit ausreichend Lichtleistung in diesem Wellenlängenbereich nicht verfügbar sind. Unter anderem deswegen ist die Lichtquelle so konzipiert, dass Entwicklungen in der LED-Industrie, möglichst einfach in das bestehende Lichtkonzept integriert werden können, um somit zukünftig diese Lücke schließen zu können.

Die Gesamtlichtintensität und auch die Verteilung über die Wellenlängen ist jedoch nicht nur von der Position in der Kammer abhängig, sondern auch von der Temperatur der Lichtquelle. Da LEDs in der Regel bei kühleren Temperaturen eine höher Effizienz aufweisen, ändert sich das emittierte Spektrum (siehe entsprechende Datenblätter der LEDs sowie [34, S. 295–299] und [35]). Ein Grund für die veränderte Effizienz ist die Temperaturabhängigkeit der Rekombination der Elektronen mit den Defektelektronen (siehe Kapitel 3.1)[26, S. 54–55]. Alle verwendeten LEDs wurden vor dem Einbau auf ihre Kälteresistenz überprüft und das Spektrum bei verschiedenen Temperaturen der Umgebungsluft von 293 bis 174 K gemessen. Da die meisten elektronischen Bauteile für den industriellen Bereich nur bis -20°C von den Firmen getestet werden, war es notwendig, die einzelnen LEDs vor Verbau auf die in der Kammer niedrigste mögliche Temperatur zu kühlen (Tab.3.2). Dafür wurden die LED-Platinen auf einem $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Aluminiumkühlkörper befestigt und in einer geschlossenen Kammer in, wenn möglich, 10 K-Schritten, mit verdampftem Flüssigstickstoff auf bis zu 174 K gekühlt. Die Spektren wurden mit einem UV-

λ_{peak}	Hersteller	ΔI_{max}	$\Delta \lambda_{max}$	Temperaturbereich
305 nm	LG Innotek	-35%	1,0 nm	288 - 203 K
	EPIGAP	+19%	2,0 nm	293 - 193 K
325 nm	EPIGAP	+46%	2,0 nm	288 - 174 K
340 nm	EPIGAP	+48%	3,0 nm	283 - 174 K
365 nm	LG Innotek	-53%	3,5 nm	291 - 183 K
	Seoul Viosys	+63%	4,0 nm	287 - 193 K
385 nm	LG Innotek	-25%	2,5 nm	296 - 183 K
	Seoul Viosys	+67%	5,0 nm	288 - 183 K
405 nm	LG Innotek	-38%	2,0 nm	299 - 178 K
	Seoul Viosys	-33%	2,0 nm	283 - 203 K
415 nm	LG Innotek	-9%	2,0 nm	299 - 226 K
420 nm	Seoul Viosys	+48%	1,5 nm	288 - 193 K
455 nm	Osram	-9%	1,5 nm	298 - 203 K
465 nm	Osram	-27%	5,0 nm	303 - 203 K
528 nm	Osram	-98%	2,0 nm	295 - 183 K

Tabelle 3.2: Blauverschiebung der Peakwellenlänge und maximale Änderung der Intensität bei Abkühlung der LEDs (T: Temperatur der Umgebungsluft) und konstanter Stromstärke. Die Werte beziehen sich auf die maximal beobachtete Änderung, die jedoch nicht grundsätzlich zwischen der wärmsten und kältesten Temperatur auftritt, da wärmere Temperaturen ebenfalls zu einem Leistungsabfall führen können. Die Verschiebung der Peakwellenlänge ist auf 0,5 nm gerundet.

Vis-Spektrometer (Thorlabs) aufgenommen (siehe Abbildung A.7 in Anhang A). Dabei zeigte sich für jeden LED-Typ eine andere Temperaturabhängigkeit. In der Regel kommt es zu einer leichten Verschiebung der Peakwellenlänge um weniger als 5 nm in Richtung des UV-Bereichs. Die Intensitäten erhöhten sich teilweise um die Hälfte (z.B. 340 nm-LED) innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs. Das entspricht jedoch nicht unbedingt der Differenz zwischen höchster und niedrigster Temperatur. Auch war nicht jeder LED-Typ gleichermaßen davon betroffen, und einige wenige LEDs nahmen bei gleicher Stromstärke in ihrer Intensität bis zu 53%, bei einer Umgebungstemperatur von 183 K, ab (z.B. 365 nm-LED von LG Innotek). Allerdings können diese dann häufig bei kälteren Temperaturen, mit einer höheren Stromstärke betrieben werden, wodurch dieser Effekt kompensiert werden kann. Eine Zusammenstellung der Peakwellenlängenänderungen und Intensitätsänderungen findet sich in Tabelle 3.2. Die LEDs wurden für diese Tests mit der jeweils im Datenblatt angegebenen Standardstromstärke betrieben. Die Übertragung dieser Effekte auf das Gesamtspektrum ist nicht uneingeschränkt möglich, da die einzelnen LEDs in ihrer Temperatur auch von ihrem Platz auf den Kühlkörpern abhängen und diese effizienter kühlen als der im Versuchsaufbau genutzte Kühlkörper. Grundsätzlich gilt jedoch, je kühler die Umgebungsluft, desto effizienter die LEDs bzw. mit desto höheren Stromstärken können sie betrieben werden (siehe Abb. 3.6). Das führt unter anderem dazu, dass bei Experimenten mit einer Temperatur unter 243 K damit

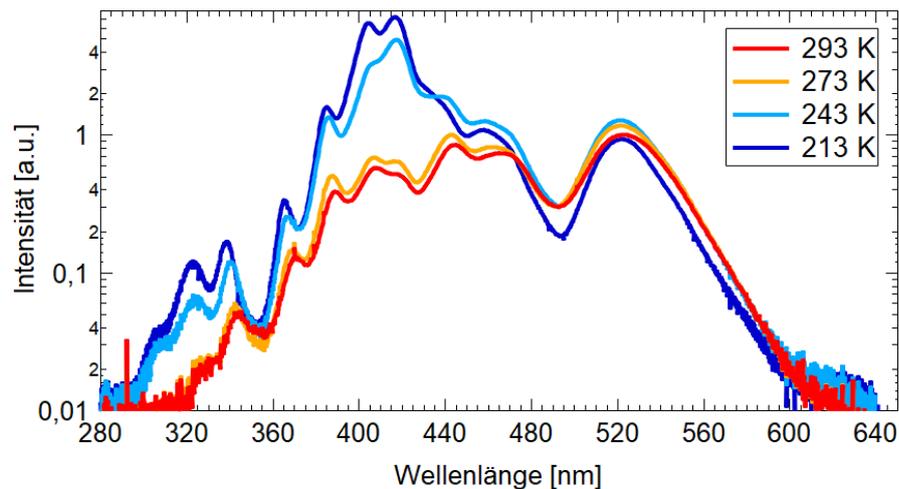


Abbildung 3.6: Gesamtspektren innerhalb der Kammer, gemessen mit einem UV-Vis-Spektrometer durch ein Quarzfenster am Boden der Kammer, bei verschiedenen Temperaturen. Die Änderungen zwischen den Spektren entstehen durch den Betrieb der LEDs mit unterschiedlichen Stromstärken sowie der Änderung der Effizienz durch Abkühlung. Diese Spektren stellen die jeweils maximalen Strahlungsintensitäten dar, die unter Einhaltung der von den Herstellern empfohlenen Sicherheitsmargen bezüglich Stromstärke und Betriebstemperatur erreicht werden können. Die so gemessenen Strahlungsintensitäten sind nicht auf die absoluten Strahlungsintensitäten in der Kammer übertragbar, da das Blickfeld des Spektrometers durch das Quarzfenster am Boden begrenzt wird.

gerechnet werden muss, dass sich das Spektrum innerhalb der ersten 2 min ändert. Durch das Aufwärmen der Platinen von Umgebungstemperatur auf Arbeitstemperatur ändert sich auch die Emission. Zusätzlich wurden die LEDs bei verschiedenen Stromstärken getestet, da die Peakwellenlänge in der Regel auch davon abhängt, die Werte jedoch nicht immer in den jeweiligen Datenblättern angegeben waren. Die Verschiebung der Peakwellenlänge ist jedoch in der Regel zu vernachlässigen.

3.4 Aktinometrische Charakterisierung der Lichtquelle

Die Spektren in Abb.3.6 geben nicht die Gesamtstrahlungsintensität innerhalb der Kammer wieder. Um folglich einen Vergleich der tatsächlichen Gesamtintensität der Beleuchtung innerhalb der Kammer mit der solaren Strahlung zu erhalten, nutzt man sogenannte aktinometrische Methoden. Dabei handelt es sich um experimentelle Methoden um die Anzahl an Photonen in einem abgeschlossenen Volumen zu messen [36]. Dies können kleine Behälter für den mobilen Einsatz im Außenbereich sein oder, wie hier, die komplette Simulationskammer. Ein häufig genutztes System ist die Photolyse von Stickstoffdioxid in Luft, wobei Ozon und Stickstoffmonoxid entstehen. Das Reaktionssystem kann, unter Vernachlässigung von Nebenreaktionen, mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden [37, 38]:



Die Photolysefrequenz beschreibt hierbei die Anzahl an NO_2 -Molekülen, die pro Sekunde umgesetzt werden. Sie wird aus den Gleichgewichtskonzentrationen von NO , NO_2 und O_3 unter Annahme des quasistationären Zustands für Ozon, mit Gleichung 3.4 berechnet. Für die Geschwindigkeitskonstante k_3 wird dabei die Empfehlung von IUPAC verwendet ($k_3 = 2.07 * 10^{-12} \exp(-1400K/T)$ [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$], siehe [39])

$$j(\text{NO}_2) = k_3 \frac{[\text{O}_3][\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} \quad (3.4)$$

Ein typisches aktinometrisches Experiment ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Kammer wurde zu Beginn durch mehrfaches Evakuieren gereinigt und mit trockener synthetischer Luft befüllt. Für die durchgeführten Experimente wurde jeweils NO_2 bis zu einer Konzentration von 40 - 70 ppb in die Kammer geleitet und anschließend die Beleuchtung angeschaltet. Die Werte für den Temperaturverlauf zeigen Sprünge von 0,1-0,15 K, bei Ein- und Ausschalten des Lichts, die auf die direkte Beleuchtung der Thermoelemente zurückzuführen sind und keine Temperaturänderung der Gasphase darstellen. Allerdings steigt trotz aktiver Kühlung der AIDA-Kammer die Gasphasentemperatur innerhalb der Kammer während der Beleuchtung an. Bei längeren Beleuchtungsphasen von 2 h konnte eine mittlere Rate von $0,7 \text{ K h}^{-1}$ berechnet werden. Mit Beleuchtungsbeginn sinkt die Konzentration des NO_2 um ~ 15 ppb ab, und die Konzentrationen von NO und O_3 steigen an. Nach ca. 5 min ist ein Gleichgewichtszustand erreicht. Nach Abschalten des Lichts sinken die Konzentrationen der Produkte wieder ab, und NO_2 steigt an. Allerdings erreichen weder NO_2 noch NO wieder ihre Ausgangskonzentrationen, da während des Experiments Ozon verloren geht und so nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht.

Da jeweils mehrere Beleuchtungsphasen hintereinander durchgeführt wurden, wird für die Berechnung, die Konzentration von NO vor Beleuchtung von der Gleichgewichtskonzentration abgezogen. Während der Beleuchtungsphase ist ebenfalls ein

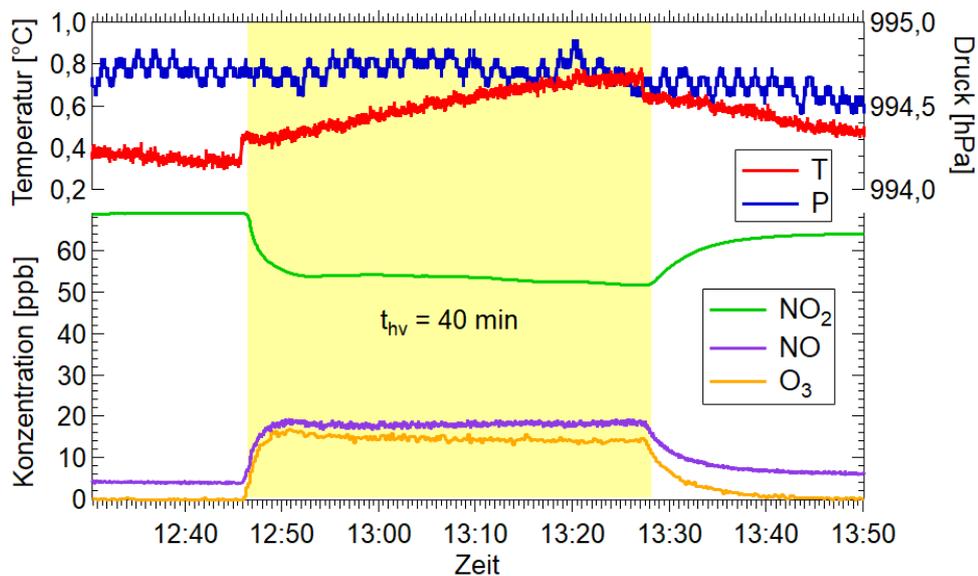


Abbildung 3.7: Verlauf der Konzentrationen von NO, O₃ und NO₂ während der Beleuchtungsphase (gelb) bei 273 K. Temperatur und Druck sind zur Überprüfung der Reaktionsbedingungen ebenfalls gegeben.

leichter Abfall der Konzentrationen zu sehen der durch den Verlust von Ozon zustande kommt. Das Ozon reagiert wahrscheinlich, mit auf den Kammerwänden adsorbierten organischen Molekülen, die bei der vorherigen Evakuierung der Kammer nicht desorbiert wurden. Für die Berechnung werden deswegen nur Gleichgewichtskonzentrationen der ersten 10 - 12 min verwendet und aus mehreren Messwerten ein Mittelwert der Photolysefrequenz gebildet. Die Photolysefrequenz wurde für sieben verschiedenen Temperaturen gemessen (213, 243, 263, 273, 283, 295 und 296 K) und in Abb.3.8 dargestellt. Die Fehlerbalken der Messwerte ergeben sich aus den Unsicherheiten der Gassensoren. Die Photolysefrequenz für einen Wintertag in Karlsruhe wurde mit dem Quick TUV Calculator des NCAR UCAR berechnet (siehe Anhang A). Die Photolysefrequenz scheint einer leichten Temperaturabhängigkeit zu unterliegen. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass das chemische System selbst im gemessenen Bereich temperaturabhängig ist. Die Photolysefrequenz an sich ist abhängig von der Quantenausbeute, dem Absorptionsquerschnitt und der Intensität des eingestrahlt Lichts. Die Quantenausbeute für die Photolyse von NO₂ zeigt für die Temperaturen 298 K und 248 K laut IUPAC [40] keinen Unterschied. Gleiches gilt für den Absorptionsquerschnitt bei 298 K und 220 K (Abb.3.9). Damit muss die Varianz in den Messwerten vom eingestrahlt Spektrum abhängen. Wie in Abb.3.6 gezeigt, ist das eingestrahlt Spektrum nicht für alle Temperaturen gleich. Durch Änderung der Stromstärke und Effizienz der LEDs erhöht sich die Intensität im Bereich $\lambda < 440 \text{ nm}$ von 273 K zu 243 K merklich. Allerdings lässt sich damit nicht die geringere Photolysefrequenz bei 213 K erklären. An der geringen Differenz der beiden Werte für die Messungen bei Raumtemperatur von weniger als $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sieht man jedoch, dass die Bestimmung der Photolysefrequenz reproduzierbare Werte liefert. Jedoch müssten mindestens für alle weiteren Temperaturen Wiederholungsexperimente durchgeführt werden, um sicher zu gehen, dass die jeweiligen Photolysefrequenzen belastbar sind. Im Durchschnitt ergibt sich eine Photolysefrequenz von $(1,58 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Das bedeutet, eine Stunde Beleuchtung

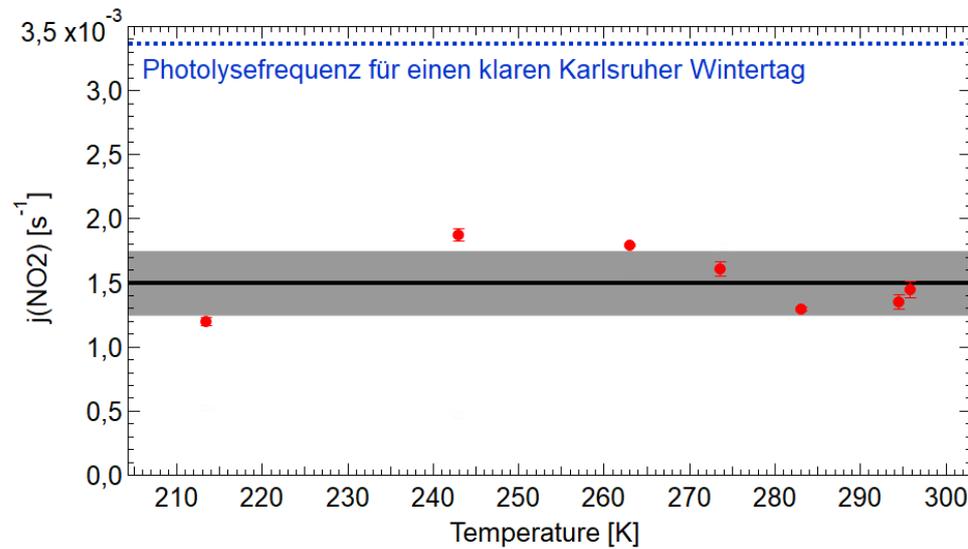


Abbildung 3.8: Photolysefrequenzen für die Photolyse von NO_2 bei sieben verschiedenen Temperaturen. Als Vergleichswert ist die maximale Photolysefrequenz für einen Wintertag in Karlsruhe eingezeichnet (Quick TUV Calculator von NCAR UCAR, siehe Anhang A)). Der Mittelwert der Photolysefrequenzen ist durch die schwarze Linie gekennzeichnet und die Standardabweichung als graue Schattierung.

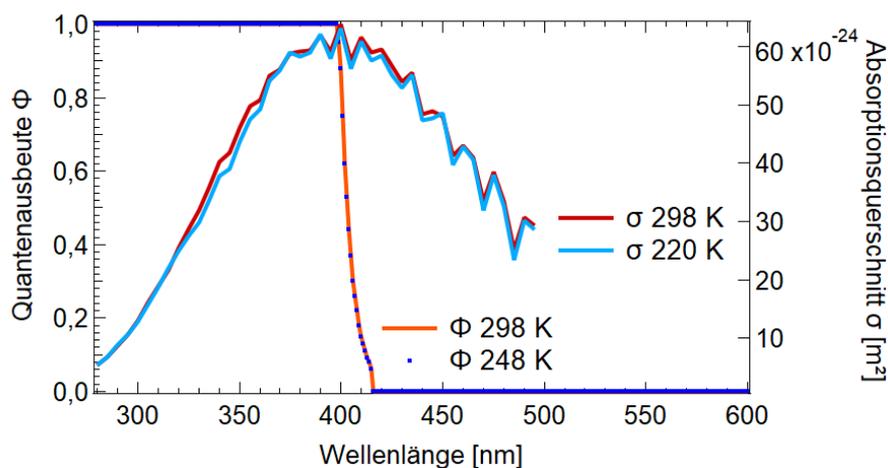


Abbildung 3.9: Quantenausbeute und Absorptionsquerschnitt für die Photolyse von NO_2 bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen. Werte des IUPAC Datenblatts [40].

in der AIDA-Kammer entspricht ca. einer halben Stunde eines sonnigen Wintertages in Karlsruhe bzw. einem Viertel der maximal zu erwartenden Strahlungsintensität in Karlsruhe ($j(\text{NO}_2) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für Karlsruhe im Sommer ohne Bewölkung [32] und Anhang A). Im Vergleich dazu erreicht die deutlich kleinere CESAM-Kammer in Paris ($4,2 \text{ m}^3$) eine Photolysefrequenz für NO_2 von $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Sie wird allerdings mit drei 4kW Hochdruck-Xenonlampen beleuchtet [25]. Für die größte der PACS-C3 Kammern (27 m^3) am Paul Scherrer Institut in der Schweiz wird mit einer Kombination aus Xenonbogen- und Schwarzlichtlampen eine Photolysefrequenz von $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten [41].

Die Diskrepanz der Photolysefrequenz zu den gemessenen Spektren kommt sehr wahrscheinlich durch die Absorption von Licht durch die Wände und abgeschattete Bereiche zustande. Wie man in den Spektren in Abbildung 3.5 sehen kann, erreicht man in einem Meter Höhe nur noch teilweise die Werte, die für eine winterähnliche Strahlung notwendig wären. Außerdem werden Teile der Kammer, wie zum Beispiel der obere Bereich neben den Flanschen, auf denen die Kühlkörper sind, gar nicht ausgeleuchtet. Damit gibt die Photolysefrequenz deutlich besser die auf die gesamte Kammer bezogene Strahlungsmenge an, die für photochemische Reaktionen zur Verfügung steht.

Insgesamt erhält man mit der Lichtquelle folglich ein sonnenähnliches Spektrum, das die Simulation atmosphärisch relevanter Beleuchtungszeiten zulässt. Bis auf ein Minimum bei 357 nm lässt sich der Verlauf des solaren Spektrums für den photochemisch relevanten Teil des Spektrums nachbilden. Für stärkere Strahlungsintensitäten im UV-C-Bereich ist eine Nachrüstung der Lichtquelle möglich. Außerdem hat die Lichtquelle den Vorteil, flexibel Intensitäten und Wellenlängenbereiche, auch während eines laufenden Experiments, einstellen zu können. Die bisherigen Tests zeigen auch, dass mit einer ausreichend langen Lebensdauer bei selbst niedrigsten Temperaturen gerechnet werden kann und die Lichtquelle mindestens bei Temperaturen von -60 bis $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ genutzt werden kann. Da jedoch die Emissionen der einzelnen LEDs bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich sind und es gerade im UV-Bereich schwierig ist, die Lichtintensität durch Änderung der Stromzufuhr auf die gleichen Intensitäten einzustellen, sind die Intensitäten bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich. Allerdings kann die Lichtintensität durch die Bestimmung der Photolysefrequenz für NO_2 für jeden Temperaturbereich charakterisiert werden und ermöglicht dadurch einen Vergleich der experimentellen Bedingungen. Bei festgelegten Einstellungen für die Betriebsstromstärken für die LEDs sind die resultierenden Spektren reproduzierbar und, abgesehen von einer Aufwärmphase von maximal 2 min bei kälteren Temperaturen, über die gesamte Beleuchtungsdauer stabil. Die Beeinflussung der Temperaturstabilität der Kammer konnte auf ein Minimum reduziert werden, wobei der Temperaturanstieg innerhalb einer Stunde mit maximaler Beleuchtung nur $0,7 \text{ K}$ beträgt. Durch die gute Durchmischung der Kammeratmosphäre durch den Ventilator bildet sich auch kein zusätzlicher Temperaturgradient innerhalb der Kammer aus. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass das LED-Licht keinen Infrarotanteil wie z.B. Xenonlampen aufweist. Während der Planung und Konstruktion der Lichtquelle mussten allerdings auch einige Probleme gelöst werden. Unter anderem war es notwendig, die Anordnung der LEDs auf den Platinen und der Platinen auf den Kühlkörpern so zu gestalten, dass der Platzverbrauch wegen der begrenzten Oberfläche der Quarzfenster minimal blieb, bei ausreichender Wärmeabfuhr und Platzierung von LEDs mit größerem Abstrahlwinkel

im Zentrum der Fensters. Dafür wurden durch enge Absprache mit den entsprechenden Firmen kundenspezifische Platinen entwickelt. Die hohe Anzahl der LEDs, die sowohl mit Strom versorgt, als auch bezüglich ihrer Temperatur und ihres tatsächlich genutzten Stroms überwacht werden mussten, war eine weitere Hürde. Ein weiteres Problem, welches bisher nur teilweise gelöst werden konnte, ist die Absorption des eingestrahnten Lichts durch die Kammerwand. Durch Installation von eloxierten Aluminiumstreifen an kritischen Stellen konnte das verbessert werden. Für zukünftige technische Verbesserungen sollte darauf geachtet werden, LEDs mit einem Abstrahlwinkel kleiner 40° zu wählen. Eine erhebliche Verbesserung würde eine Erhöhung der Reflektivität der Kammerwand darstellen. Dies könnte durch eine Politur der Oberfläche erreicht werden, ohne eine entsprechende Versiegelung würde diese allerdings wieder verloren gehen. Sollte sich die LED-Technik jedoch weiterhin derart schnell entwickeln, könnte die mangelnde Reflektivität durch leistungsstärkere LEDs ausgeglichen werden.

4 Photochemische Untersuchungen

Durch Absorption von Photonen können Moleküle aus dem Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand angeregt werden. Das eröffnet neben dem thermischen auch photochemische Reaktionswege. Die wohl bekanntesten photochemischen Reaktionen der Atmosphäre sind Bildung und Zerfall von Ozon, welche unter anderem zur Bildung von OH-Radikalen führen, eines der wichtigsten Oxidationsmittel in der Atmosphäre [42]. Lichtabsorption geschieht jedoch nicht nur in der Gas-, sondern auch in der Partikelphase, folglich in bzw. an Aerosolpartikeln oder Wolkentröpfchen [43, 1, 44, 9]. Die angeregten Moleküle können durch Relaxationsprozesse wieder in den Grundzustand fallen, ihre Energie auf andere Moleküle übertragen oder selbst einen Bindungsbruch oder Isomerisierung durchlaufen. In dieser Hinsicht bieten Aerosole nicht nur unterschiedliche Phasen für photolytische Reaktionen, sondern auch, durch die Oberfläche der Partikel, Phasengrenzflächen, die neue photochemische Reaktionswege erst ermöglichen [45]. Durch Absorption der Moleküle auf der Oberfläche verändert sich die Symmetrie der Moleküle und damit ändern sich ihre Absorptionseigenschaften. Auch die Anzahl an Aerosolpartikeln und damit heterogenen Reaktionsmöglichkeiten kann sich durch Sonnenstrahlung erhöhen. Durch photochemische Oxidation von Gasphasenspezies können Moleküle mit geringerem Dampfdruck entstehen, die zu Partikeln kondensieren. Das heißt, die Sonnenstrahlung trägt nicht nur zur chemischen Veränderung von Partikeln, also ihrer Alterung, bei, sondern auch zur Neubildung durch Gasphasenreaktionen. Grundsätzlich kann man photochemische Reaktionen nach verschiedenen Kriterien kategorisieren, z.B. als primäre und sekundäre Prozesse. Erstere umfassen alle Reaktionen, bei denen der angeregte Zustand zum Bruch einer Bindung oder Isomerisierung des Moleküls führt. Letztere umfassen Prozesse, in denen das Molekül, das das Photon einfängt, chemische Reaktionen durch Elektronenübertragung oder sonstige Energieübertragung ermöglicht. Zum anderen ist die Unterscheidung in homogene und heterogene Photochemie möglich, um Reaktionen in einer Phase oder unterschiedlichen Phasen zu verdeutlichen.[45]

Um Licht absorbieren zu können, müssen die eingestrahnten Photonen allerdings mindestens so viel Energie besitzen wie zur Anregung der Elektronen vom energiereichsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das energieärmste unbesetzte (LUMO) notwendig ist. Für das solare Spektrum in Tropo- und auch schon Stratosphäre wird durch die Atmosphäre bereits ein erheblicher Teil des UV-Lichts absorbiert, und für chemische Reaktionen steht nur noch der Wellenlängenbereich größer etwa 290 nm zur Verfügung [46](Abb.4.1). Die tatsächlich zu Verfügung stehende Sonnenstrahlung hängt allerdings nicht nur von der atmosphärischen Höhe, sondern auch vom Breitengrad, der Tageszeit, Bewölkung und Aerosoldichte in der Atmosphäre ab [1].

In der Atmosphäre gibt es nur wenige anorganische oder kleinere organische Sub-

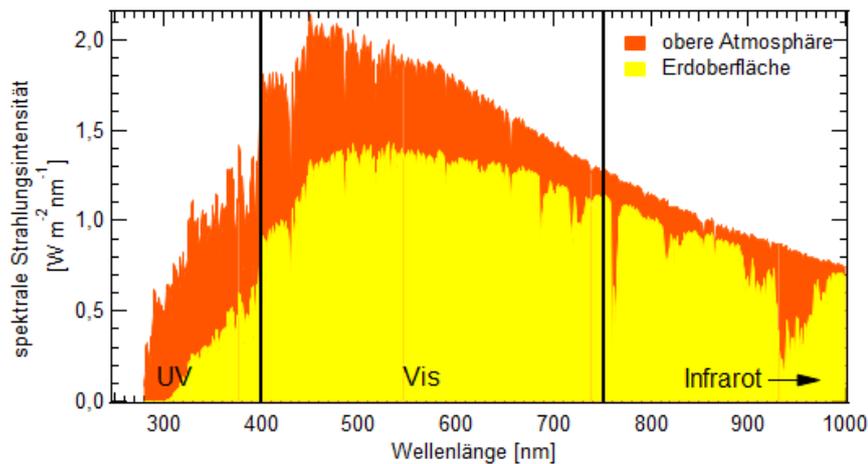


Abbildung 4.1: Intensität der Sonneinstrahlung die auf die Erdatmosphäre bzw. die Erdoberfläche trifft. Durch Absorption der verschiedenen Gasphasenspezies ist vor allem der UV-Anteil in Bodennähe deutlich reduziert. Daten von United States Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory, Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173 <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/assets/data/astmg173.xls>

stanzen, die in diesem Bereich absorbieren können. Deutlich einfacher ist das für größere, organische Moleküle, häufig mit einem entsprechenden π -Elektronensystem, und Metallkomplexe möglich. Trotzdem gibt es auch kleinere Moleküle in der Gasphase, die in der Troposphäre absorbieren. So dissoziiert Ozon bei $\lambda < 305$ nm zu Sauerstoffmolekülen und Singlet-Sauerstoff, welcher sofort mit den Umgebungsmolekülen, meist Wasser, reagiert und dadurch Radikale generiert [1]. Auch Formaldehyd dissoziiert bereits bei 324 nm [47] und NO_2 bei 398 nm [40]. Im sichtbaren Bereich absorbieren sogenannte Chromophoren, die in zahlreichen Varianten in die Atmosphäre gelangen oder dort aus flüchtigen organischen Verbindungen entstehen. So werden mindestens 1200 Tg an Staub pro Jahr in die Atmosphäre geweht, der verschiedene Metalloxide (Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO ...) enthält [48]. Durch Absorption von Licht entstehen in den Metalloxiden Elektron-Loch-Paare, die sowohl Moleküle reduzieren als auch oxidieren können [1]. Aus Verbrennungsprozessen entsteht Ruß („black carbon“), das eine Mischung aus stark absorbierenden organischen Substanzen darstellt und dessen Einfluss auf das Klima teilweise auf dieselbe Größenordnung geschätzt wird wie der des Methans [49]. Im Gegensatz dazu bezeichnet „brown carbon“ Licht absorbierende organische Stoffe in atmosphärischen Aerosolen, die aus den verschiedensten anthropogenen und biogenen Quellen stammen und unter anderem Bioaerosole oder huminähnliche Stoffe enthalten [49, 1]. Aber auch NO_3^- kann in den Aerosolpartikeln als Chromophor agieren, indem es unter Lichtabsorption zu NO_2 und $\text{O}^{\bullet-}$ -Radikalen zerfällt [50]. Im Vergleich der Gasphasen- und Partikelphasenchemie ist die Umgebung der photolysierten Moleküle entscheidend. Im Gegensatz zur Gasphase befinden sich die Reaktanden in der Partikelphase immer in einer Form von Lösungsmittel, welches häufig eine komplexe Mischung aus Salzen und organischen Substanzen in Wasser darstellt. Durch die höhere Dichte des Lösungsmittels im Vergleich zur Gasphase wechselwirken die Moleküle stärker mit ihrer Umgebung und können z.B. zu einer Reduzierung der Photolysefrequenzen führen,

wenn die Radikale durch die Hydratisierung von Reaktionspartnern abgeschirmt werden und die Rekombination dadurch verstärkt wird. Auf diese Weise können natürlich auch die Lösungsmittelmoleküle selbst mit den Reaktanden reagieren und zu völlig anderen Produktausbeuten führen als es in der Gasphase der Fall gewesen wäre. In dieser Hinsicht spielt auch die Viskosität der Partikel eine wichtige Rolle. Sie wird unter anderem von Temperatur und relativer Feuchte beeinflusst. Ist die Viskosität der Partikel zu hoch, wird sowohl die Diffusion der Reaktionspartner durch die Partikel als auch die Diffusion von Gasphasenspezies in die Partikel gehemmt, und die Reaktionsraten nehmen ab [44]. Die relative Feuchte wirkt sich auch auf potentielle Phasenbildung in den Partikeln aus. Fällt sie unter den für das Salz spezifischen Wert, kann dieses auskristallisieren und ein Mehrphasensystem mit den organischen Substanzen bilden und so potentielle Reaktionspartner voneinander trennen. [1, 51]

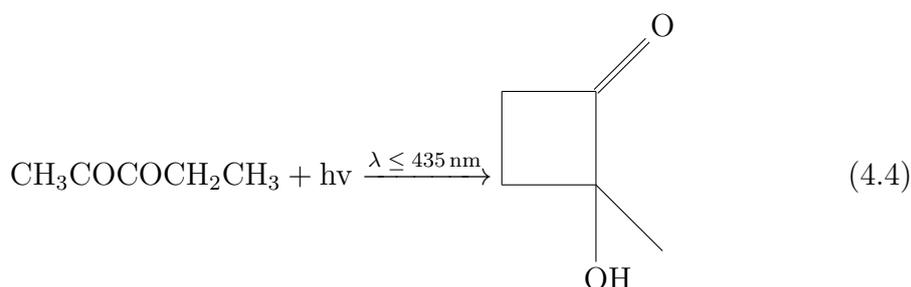
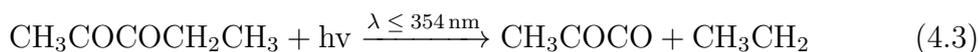
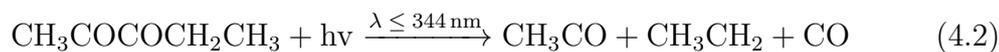
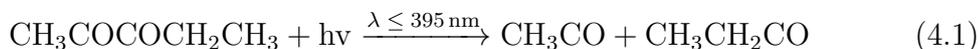
Neben den physikalischen Wechselwirkungen der Aerosole mit Licht spielt folglich auch die chemische Wechselwirkung eine große Rolle. Gerade weil sie in so vielen Varianten möglich ist, ist das Verständnis der einzelnen Prozesse und ihrer Auswirkungen auf das Klima noch mangelhaft. Die folgenden Kapitel sollen drei verschiedene Systeme beleuchten und Details wie Reaktionsprodukte, Photolysefrequenzen und Temperaturabhängigkeiten diskutieren. Dabei wird die neu installierte LED-Lichtquelle genutzt, um eine Gasphasenphotolyse, die Photochemie eines Photosensibilisators, sowie eines typischen Chromophores des braunen Kohlenstoffs zu untersuchen.

4.1 Photolyse von 2,3-Pentandion

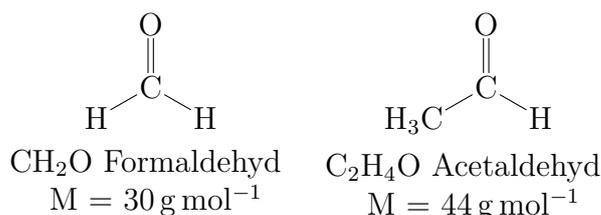
In diesem Kapitel sollen die bisherigen Erkenntnisse zur Photolyse von 2,3-Pentandion in der Atmosphäre gefestigt und erweitert werden. Insbesondere die Photolysefrequenz und damit die Lebensdauer von 2,3-Pentandion sowie die Quantenausbeuten und Produktbildung werden untersucht.

4.1.1 Grundlagen

2,3-Pentandion ist in reiner Form eine gelbliche Flüssigkeit, die insbesondere in der Lebensmittelindustrie als Duft- und Geschmacksstoff genutzt wird sowie als Ausgangsstoff für Farbstoffe, und kann durch seinen geringen Dampfdruck in die Atmosphäre gelangen [52]. Es kann jedoch auch durch biologische Prozesse in Weinen [53], durch Pinienbäume [52] oder in der Atmosphäre als Reaktionsprodukte der Ozonolyse von Alkenen entstehen [54]. Die Photolyse von 2,3-Pentandion ist ein wichtiger Abbauprozess in der Atmosphäre [55], findet in der Gasphase statt und kann für Experimente in Simulationskammern unter trockenen Bedingungen durchgeführt werden, um eine Identifizierung des Photolysemechanismus zu erleichtern und unerwünschte Weiterreaktionen zu erschweren. Forschung zur Photolyse von 2,3-Pentandion und ähnlichen Verbindungen wie Hexandion existiert bereits [56, 55], jedoch nicht mit einer Lichtquelle, die dem solaren Spektrum in dem Maße ähnelt wie die AIDA-Lichtquelle. Photolysefrequenzen und Quantenausbeuten sind damit schlecht mit atmosphärischen Werten vergleichbar. Dabei spielt es eine wichtige Rolle, den Abbau von Ketonen besser zu verstehen, da sie in der Atmosphäre aus flüchtigen organischen Komponenten entstehen können und durch die Carbonylgruppen recht reaktiv sind. Der Abbau dieser Stoffgruppe scheint im hohen Maße über Photolyse zu erfolgen, wodurch sie eine Radikalquelle darstellen.[57, 58, 59] Der chemische Mechanismus für den gesamten Photolyseprozess umfasst zahlreiche Reaktionswege, die in Bouzidi et al. [56] zusammengestellt sind. Für die Photolyse und die Bildung der Hauptprodukte kann man jedoch laut Szabo et al. [55] vier wesentliche Reaktionswege betrachten, von denen letzterer eine Isomerisierung darstellt und damit nicht für die hier verwendeten analytischen Methoden detektierbar ist.(Gl.4.1 [60], Gl.4.4 [61])



Als stabile Hauptprodukte wurden in bisherigen Studien Formaldehyd und Acetaldehyd, sowie CO_2 und CO identifiziert [56, 55, 62]. Das Absorptionsspektrum von Pentandion ist in Abb.4.2 gezeigt. Der Absorptionsbereich mit einem Maximum bei 270 nm, überlappt nur wenig mit dem Spektrum der Strahlung in der Kammer. Der Absorptionsbereich zwischen 330 nm und 450 nm wird jedoch vollständig abgedeckt. Im UV-A Bereich ist ein lokales Minimum der Absorption, wodurch der spektrale Bereich um 325 nm keine ausgeprägte Rolle für die Photolyse spielen sollte. Damit sollten die Photolysewege 4.1, 4.3 und 4.4 deutlich stärker auftreten als Photolyseweg 4.2. Die Produkte können mit Sauerstoff über verschiedene Radikalstufen zu Formaldehyd und Acetaldehyd reagieren (Gesamtreaktionsmechanismus siehe [62] Tabelle 4).



Ziel dieser Arbeit ist es, die Beschreibung des Verhaltens von 2,3-Pentandion deutlich zu verbessern. Dazu werden realistische Photolysefrequenzen und Produktausbeuten als Funktion von Temperatur und Lichtwellenlänge bestimmt.

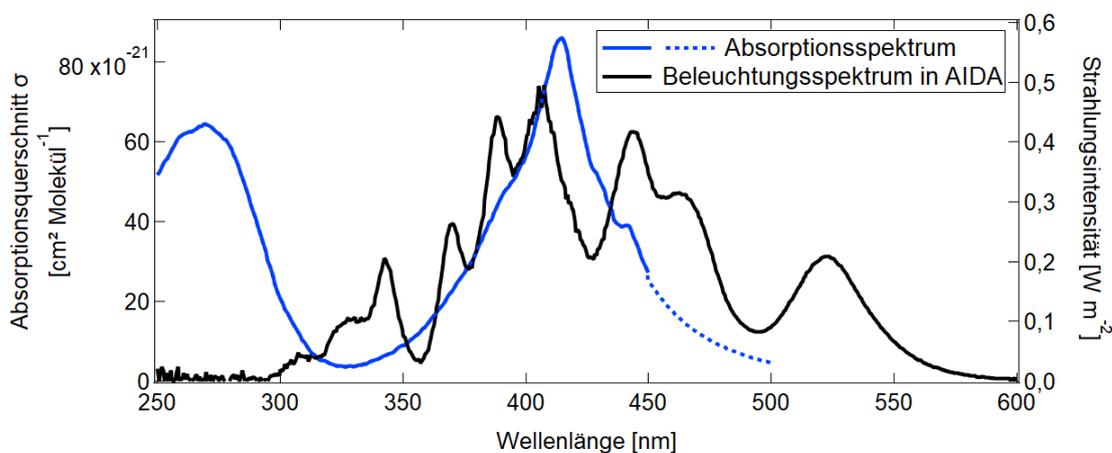


Abbildung 4.2: Absorptionsspektrum von 2,3-Pentandion bei 298 K (Daten aus [55] - Supplementary Information) und das Beleuchtungsspektrum in der Mitte der AIDA-Kammer in ~ 3 m Höhe. Der gestrichelte Bereich des Absorptionsspektrums wurde mittels Lorentz-Funktion extrapoliert.

4.1.2 Durchführung

Für die Photolyse mit 2,3-Pentandion wurden zwei Sets von Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen und ein weiteres Experiment mit Variation des eingestrahlt Spektrums durchgeführt (siehe Tab.4.1). Ein erstes Set wurde in der Kampagne SOA19b, jeweils im Anschluss an ein aktinometrisches Experiment mit NO_2 bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Ein weiteres Set aus zwei Experimenten wurde während der Kampagne SOA20a ohne Anwesenheit von NO_2

Kampagne	c(PTD) [ppb]	c(NO ₂) [ppb]	t_{hv} [min]	RH %	T [K]	P [hPa]
SOA19b	66	52	65	12	213	999
	66	65	65	< 1	243	982
	20	71	65	1	273	995
SOA20a	67	-	60	< 1	283	1012
	71	-	60	< 1	298	1011
	71	-	15	< 1	298	1002

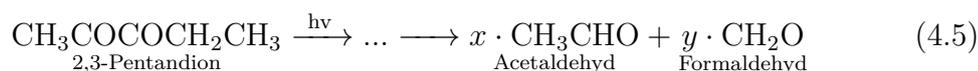
Tabelle 4.1: Experimentelle Bedingungen wie Druck, Temperatur und relative Feuchte und die Anfangskonzentrationen für die Experimente mit 2,3-Pentandion.

bei zwei zusätzlichen Temperaturen durchgeführt, sowie ein Experiment mit Variation der eingestrahlten Lichtwellenlängen. Die Experimente wurden immer nach dem folgenden Schema durchgeführt: Nach der Reinigung der Kammer und Befüllen mit trockener synthetischer Luft wurden 2,3-Pentandion oder 2,3-Pentandion und NO₂ hinzugegeben. Sobald die Wandverluste vermessen waren, wurde das Licht für entweder 60 min oder für Intervalle von 15 min eingeschaltet und der Konzentrationsverlauf von 2,3-Pentandion und den Photolyseprodukten mit dem PTRMS gemessen. Die genauen Bedingungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Messungen des Pentandions und der Reaktionsprodukte sind nicht mit dem CIMS möglich, sondern wurden mit dem PTRMS durch Junwei Song gemessen. Simulationen der Konzentrationsverläufe mit KinSim [63] erfolgten durch Bianca Krumm, Weiterverarbeitung und Analyse der Daten durch die Autorin.

4.1.3 Ergebnisse

Temperaturabhängigkeit der Photolyse

Durch die PTRMS-Messungen konnten zwei Reaktionsprodukte der photochemischen Dissoziation von 2,3-Pentandion (PTD) als Acetaldehyd und Formaldehyd identifiziert werden. Die Bildung der Produkte Acetaldehyd und Formaldehyd erfolgt über eine Reihe von Zwischenreaktionen aus den primären Photolyseprodukten des PTD mit den Ausbeuten x und y (siehe Gl.4.5 und Abb.4.3). Die Photolysefrequenzen und die Zeitkonstanten für die Bildung der Produkte, werden in dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten aus den Konzentrationen bestimmt.



Zum einen werden sie durch kinetische Berechnung aus den Konzentrationen erhalten. Da die Photonen im deutlichen Überschuss im Vergleich zum PTD vorliegen, kann der photochemische Abbau als Reaktion pseudo-erster Ordnung betrachtet werden. Damit sind die Geschwindigkeitskonstanten (k) und damit auch die Photolysefrequenz (j_{PTD}) bestimmt durch die Steigung der logarithmischen Auftragung der Konzentrationen über die Zeit. Für die logarithmische Auftragung der Produktbildung werden die Zwischenprodukte des Reaktionsmechanismus vernachlässigt und

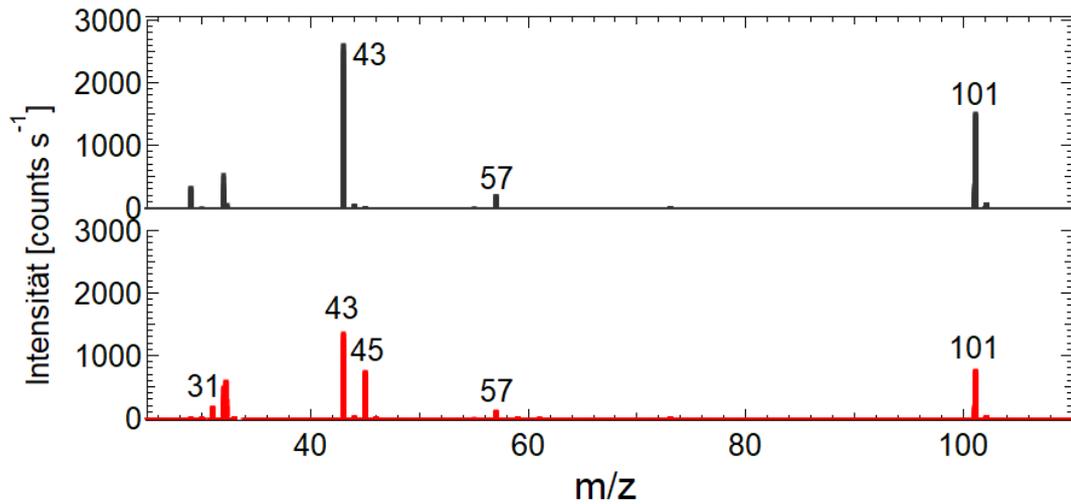


Abbildung 4.3: Massenspektrum des Gasgemischs mit PTD vor (schwarz/oben) und nach (rot/unten) Beleuchtung. M/z 101 ist der Massenpeak für PTD (Masse des Moleküls plus Masse des Protons). M/z 43 und m/z 57 sind Fragmente des PTD, m/z 45 entspricht Acetaldehyd und m/z 31 Formaldehyd. Die Intensität der PTD-Massenpeaks sinkt während der Beleuchtung, und die Massenpeaks der Produkte entstehen.

die Konzentration von PTD zum Zeitpunkt t näherungsweise als die Differenz der Anfangskonzentration von PTD und den Produkten betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstante k_P stellt damit, analog zur Photolysefrequenz, die Zeitkonstante zur Bildung der Produkte dar (siehe Gl.4.6 und Gl.4.7).

$$\frac{d[PTD]}{dt} = -k[PTD] \Rightarrow \ln \frac{[PTD]_t}{[PTD]_0} = -kt \quad \text{mit} \quad k = j_{PTD} + k_W \quad (\text{Wandverlust}) \quad (4.6)$$

$$\frac{d[Prod]}{dt} = +k[PTD] \Rightarrow \ln \frac{[PTD]_0}{[PTD]_0 - [Prod.]_t} = kt_P \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Wandverlustrate} \quad k_W &= \frac{k_{W,min} + k_{W,max}}{2} \\ &\rightarrow j_{PTD} = k - k_W \end{aligned} \quad (4.8)$$

PTD unterliegt durch Diffusion und Adsorption der Moleküle zur Kammerwand sogenannten Wandverlusten, die je nach Temperatur der Kammer und Konzentration des PTDs unterschiedlich stark sind ($2,6 \cdot 10^{-5}$ - $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (siehe Abschnitt A Abb.A.8). Für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k gilt folglich, dass sie sich aus der Photolysefrequenz und der Wandverlustrate zusammensetzt. Für diese Experimente wurden mit steigender Temperatur und zunehmender Experimentdauer sinkende Wandverluste beobachtet. Um die Wandverlustrate für die Photolysefrequenz zu berücksichtigen, wurde für jede Temperatur, wenn möglich, die Konzentrationsabnahme vor und nach Beleuchtung bestimmt und der Mittelwert als Wandverlustrate von der Photolysefrequenz abgezogen. Die Photolysefrequenzen, die sich mit maximalem (vor Beleuchtung) und minimalem Wandverlust (nach Beleuchtung) ergeben, werden als Fehlergrenzen betrachtet. Für die wärmeren Temperaturen zeigt sich eine

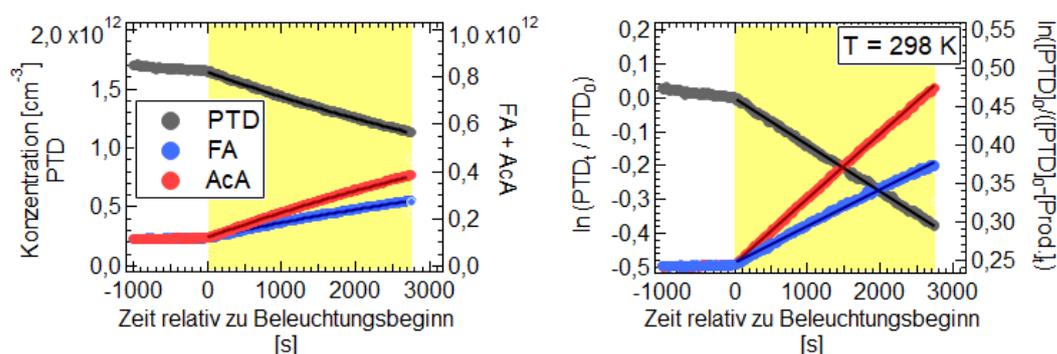


Abbildung 4.4: Verlauf der Konzentrationen von PTD und den Photolyseprodukten Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA) bei 298 K. Werte für PTD sind jeweils auf der linken Achse, Werte für die Produkte auf der rechten Achse aufgetragen. Links: Konzentrationsverlauf während der Photolyse sowie die Resultate des kinetischen Modells. Rechts: Die, zur Bestimmung von j_{PTD} und k_P , logarithmierten Werte und die linearen Anpassungen. Die Symbole repräsentieren die Messwerte und die Linien das kinetische Modell bzw. die lineare Anpassung. Die einstündige Beleuchtungsphase ist gelb hinterlegt. In diesem Fall endet mit der Beleuchtung auch die Messung des PTRMS.

gute Übereinstimmung des linearen Fits mit den Messwerten und bestätigt damit die Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung (Abb.4.4). Für 243 K und 213 K steigt der Konzentrationsverlauf der Produkte anfangs deutlich stärker an, und in der logarithmischen Auftragung lässt sich erst nach ca. 10 min eine lineare Zunahme erkennen (Abb.4.5). Für beide Temperaturen wurden die Photolysefrequenzen j_{PTD} und Geschwindigkeitskonstanten k_P erst nach diesem Zeitraum bestimmt. Eine Erklärung für die stärkere Zunahme zu Beginn der Beleuchtung konnte noch nicht gefunden werden. Ein Einfluss der Wandverlustrate kann ausgeschlossen werden, da sich diese auch in den Pentandionwerten zeigen sollte. Eine höhere Sensitivität des Massenspektrometers bei geringeren Konzentrationen ist ebenso unwahrscheinlich, da man einen solchen Effekt auch bei den restlichen Experimenten beobachten müsste. Unterschiedliche Anfangskonzentrationen und die Anwesenheit von NO_2 können als Ursache ebenfalls ausgeschlossen werden.

Zum anderen werden zu den PTRMS-Messungen der Gasphase mit Hilfe der Software KinSim die Konzentrationsverläufe modelliert [63]. Für das Modell wurden die Verluste an der Kammerwand als kompletter Verlust des Moleküls in das Modell aufgenommen (Gl.4.10), und der photochemische Zerfall wurde vereinfacht als Zerfallsgleichung von PTD zu Acetaldehyd und Formaldehyd angegeben. Die Zwischenschritte wurden für dieses Modell vernachlässigt. Da es sich allerdings nicht um eine Reaktionsgleichung im eigentlichen Sinn handelt, sondern nur um ein Element des Modells, sind x und y hier Ausbeuten und keine stöchiometrischen Koeffizienten. Für die Modellierung können als Startwerte die bisher berechneten j_{PTD} und k_W genutzt werden und diese, sowie die Ausbeuten an Formaldehyd und Acetaldehyd (Gl.4.9), variiert werden, bis eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten erreicht wird. Die Modellierung für 298 K ist in Abb.4.4a als Linie auf den Messwerten eingetragen.

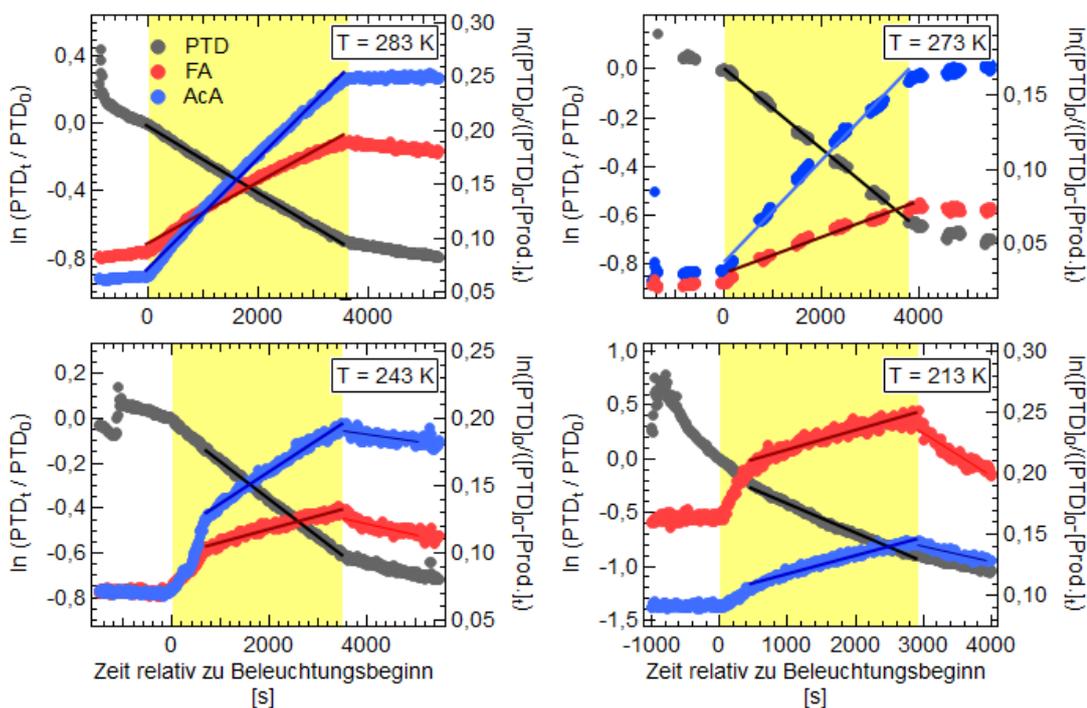


Abbildung 4.5: Logarithmierte Auftragung des Konzentrationsverlaufs von PTD, Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA) bei Temperaturen von 283, 273, 243 und 213 K. Symbole repräsentieren die Messwerte und Linien die linearen Anpassungen an die Messwerte. Die Beleuchtungsphase ist gelb hinterlegt. Während die Wandverlustrate für die Photolyse von PTD für alle Temperaturen berücksichtigt wurde, konnte sie für die Geschwindigkeitskonstante der Produkte Formaldehyd und Acetaldehyd für die drei wärmeren Temperaturen (298, 283, und 273 K) vernachlässigt werden.

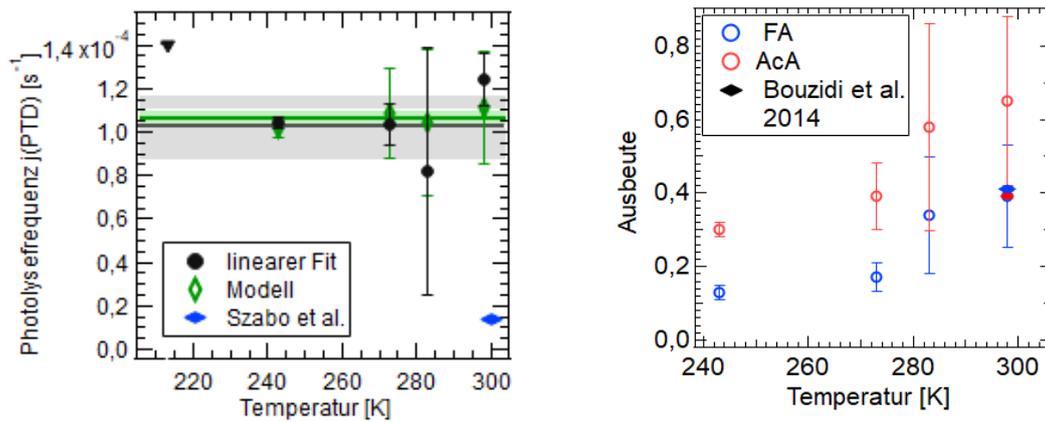
Das kinetische Modell für die Modellierung der Konzentrationsverläufe in KinSim umfasst nur die folgenden zwei Elemente:



Die Photolysefrequenz und die Ausbeuten für alle Temperaturen sind in Abb.4.6 aufgetragen. Für 213 K wurde nur der Wert für die minimale Wandverlustrate eingezeichnet, da die mittlere Wandverlustrate durch den hohen Anfangswert höher als die berechnete Photolysefrequenz ist. Somit ist dieser Wert eine Obergrenze, und es wurde keine Modellrechnung für diese Temperatur durchgeführt. Die berechneten und modellierten Photolysefrequenzen sind alle in einem Bereich von $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ – $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Der Mittelwert für die, durch den linearen Fit bestimmten Werte liegt bei $(1,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und der Mittelwert für die modellierten Werte bei $(1,07 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Der spektrale Verlauf der Lichtquelle über den gewählten Temperaturbereich ist nicht konstant und kann die Photolysefrequenz ebenfalls beeinflussen (siehe Kapitel 3.3).

Die Photolysefrequenz von PTD wurde zuvor schon von Szabo et al. [55] mittels einer UV-Lampe für 312 nm in Stickstoff bestimmt. Sie erhielten eine Photolysefrequenz von $(1,40 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für eine Mischung aus PTD und 1-Penten. Letzteres wurde als OH-Fänger hinzugegeben. Ohne diesen ist die Photolysefrequenz um 30% höher, da die OH-Radikale mit 2,3-Pentandion reagieren. Sie nehmen an, dass durch die Photolyse von PTD selbst oder auch von Photolyseprodukten, OH-Radikale gebildet werden, da der atmosphärisch übliche Weg über Ozon und Wasser durch die Reaktionsbedingungen nicht möglich ist. In den AIDA-Experimenten wurde die Photolyse in trockener, synthetischer Luft durchgeführt, um zusätzliche OH-Radikalbildung zu vermeiden. Die von Szabo bestimmte Photolysefrequenz liegt deutlich niedriger als die hier bestimmten Photolysefrequenzen. Selbst ein 30% höherer Wert trägt nur ein Viertel des niedrigsten hier gemessenen Werts ($1,82 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ versus $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Allerdings hat die dort verwendete Lichtquelle ein deutlich schmaleres Spektrum als die AIDA-Lichtquelle und deckt so nur einen kleinen Teil des Absorptionsspektrums ab.

Mit abnehmender Temperatur nehmen die, durch die Modellierung bestimmten Ausbeuten ab (Abb.4.6b). Je niedriger die Temperatur, desto geringer die Ausbeute, wobei der Effekt für Formaldehyd ausgeprägter ist als für Acetaldehyd. Dementsprechend nimmt das Verhältnis von Acetaldehyd zu Formaldehyd von 1,6 bei 298 K auf 2,3 bei 243 K zu. Weder die Photolysefrequenz von PTD noch die Beleuchtungsintensität nimmt in gleichem Maße ab. Eine schwache Temperaturabhängigkeit der Photolysefrequenz kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da bisher Daten zur Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute und der Absorptionsspektren fehlen. So existieren z.B. Hinweise darauf, dass die Quantenausbeute für die Photolyse von Glyoxal, ebenfalls ein Dicarbonyl, temperaturabhängig ist [64]. Eine solche Abhängigkeit könnte zu einer geringeren Produktbildung führen. Gleichzeitig würde allerdings auch die Photolysefrequenz abnehmen, was hier nicht zu beobachten ist. Wahrscheinlicher ist die Möglichkeit, dass bei geringeren Temperaturen nach der primären Photolyse andere Reaktionswege an Bedeutung gewinnen und dadurch die Bildung von Formaldehyd und Acetaldehyd abnimmt. Eine Zunahme anderer Reaktionsprodukte konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Ausbeuten



(a) Photolysefrequenz von PTD bestimmt durch linearen Fit und durch kinetische Modellierung mit KinSim. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Differenz zu den Maximalwerten bezüglich der Wandverluste. Der Wert für 213 K ist eine Obergrenze. Literaturwert aus Szabo et al. [55].

(b) Ausbeuten für die Bildung von Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA), bestimmt durch die kinetische Modellierung mit KinSim. Eine verlustfreie Umsetzung von PTD zu Acetaldehyd bzw. Formaldehyd entspräche dem Wert eins. Literaturwert aus Bouzidi et al. [56].

Abbildung 4.6: Zusammenfassung der Photolysefrequenzen und Ausbeuten bei der Photolyse von PTD bei unterschiedlichen Temperaturen. Mittelwerte und ihre einfachen Standardabweichungen sind als Linie bzw. Schattierung eingezeichnet.

für Formaldehyd sind durchgehend niedriger als für Acetaldehyd. Bouzidi et al. [62, 56] erhalten Ausbeuten von $0,39 \pm 0,006$ bzw. $0,41 \pm 0,007$ für Acetaldehyd und $0,41 \pm 0,007$ bzw. $0,48 \pm 0,005$ für Formaldehyd für Photolyseexperimente ohne bzw. mit OH-Radikalfängern bei 298 K. In druckabhängigen Experimenten finden sie eine Ausbeute von $0,33 \pm 0,02$ [56] für Formaldehyd. Bei welcher Temperatur dieser Wert bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Im Vergleich mit den hier ermittelten Werte, ist er in guter Übereinstimmung mit 0,34 für 283 K. Die Ausbeute für Formaldehyd für 298 K von Bouzidi et al. ist ebenfalls in guter Übereinstimmung, jedoch ist der hier gefundene Wert für Acetaldehyd mit $0,65 \pm 0,23$ deutlich höher, wobei auch die Unsicherheit höher ist.

Die aus den Konzentrationsverläufen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb.4.7 aufgetragen. Für die drei wärmeren Temperaturen (298, 283, und 273 K) konnte der Wandverlust vernachlässigt werden. Für 243 K und 213 K wurde die Wandverlustrate nach Ende der Beleuchtungsphase bestimmt. Da im Gegensatz zur Bestimmung der Photolysefrequenz vor der Beleuchtungsphase kein Produkt und damit auch keine Wandverlustrate bestimmt werden konnte, wird als mittlere Wandverlustrate für die Dauer der Beleuchtung die Hälfte der maximalen Wandverlustrate angenommen, und die Werte ohne und mit maximaler Wandverlustrate werden als Grenzwerte eingezeichnet. Als Vergleichswerte wurden Geschwindigkeitskonstanten aus den berechneten Photolysefrequenzen und den modellierten Ausbeuten bestimmt. Für beide Bestimmungsweisen ergibt sich eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit abnehmender Temperatur. Für die berechneten Werte folgt das aus der Abnahme der Ausbeuten. Die Werte aus den Konzentrationsverläufen liegen für die meisten Werte unterhalb der berechneten Werte, aber innerhalb der entspre-

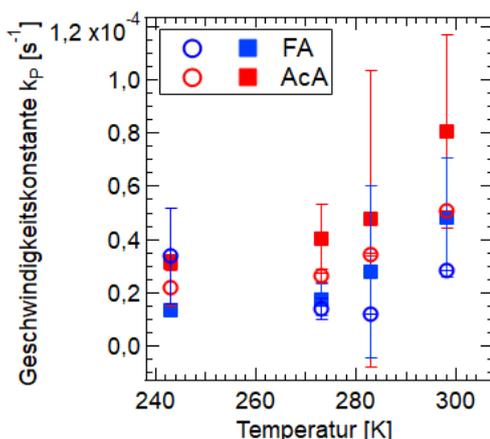


Abbildung 4.7: Geschwindigkeitskonstanten für die Produktbildung von Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA) bestimmt aus den Konzentrationsverläufen (offene Kreise) und aus den Ausbeuten und den Photolysefrequenzen (gefüllte Quadrate).

chenden Unsicherheit. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist somit in Übereinstimmung mit dem Temperaturverhalten der beobachteten Ausbeuten und spricht für eine Veränderung der Produktausbeuten der verschiedenen Reaktionen nach der primären Photolyse.

Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse

Ein weiteres Set an Photolyseexperimenten wurde bei gleichbleibender Temperatur von 298 K, jedoch mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen der Beleuchtung durchgeführt (Abb.4.8). Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich hierbei auf die Peakwellenlängen der ausgewählten LEDs. Das tatsächlich entstehende Spektrum ist breiter. Als Richtwert dient hier die mittlere Halbwertsbreite (MHWB), die die Breite des Spektrums eines LED-Typs bei halber Höhe beschreibt. Dementsprechend erreicht ein Spektrum, für das die LEDs von 365 nm bis 528 nm angeschaltet werden, noch mit mindestens 50% der Intensität von 360 nm bis 533 nm (siehe Abb.A.7). Für jede Beleuchtungsphase wurde die Photolysefrequenz wie oben beschrieben berechnet. In Abb.4.9 ist die logarithmische Auftragung der Konzentrationen zu sehen. Für den Bereich der UV-LEDs ist, wie aus dem lokalen Minimum des Absorptionsspektrums zu erwarten, kaum eine Abnahme zu beobachten. Das zeigt sich zum einen in den Beleuchtungsphasen, in denen nur UV-LEDs angeschaltet waren. Zum anderen sieht man eine starke Zunahme der Photolyse bei größer werdendem Spektralbereich mit Beginn im langwelligen Bereich. Jedoch ist zwischen den Bereichen, in denen nur noch kurzwellige LEDs zum Spektrum hinzugenommen werden, kaum ein nennenswerter Unterschied in der Photolyse zu sehen. Die stärkste Änderung zeigt sich in den Bereichen, in denen die LEDs mit den Wellenlängen 455, 415 und 405 nm hinzugeschaltet werden. Das ist auch der Bereich, in dem das Absorptionsspektrum des PTDs die höchste Intensität zeigt (siehe Abb.4.10). Entsprechend nimmt die Photolysefrequenz in diesem Bereich besonders deutlich zu und liegt mit komplett eingeschalteter Lichtquelle bei $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Obwohl für diese Berechnung die Wandverluste vernachlässigt wurden, ist der Wert vergleichbar mit den zuvor berechneten Werten, da durch die höhere Temperatur und die geringe

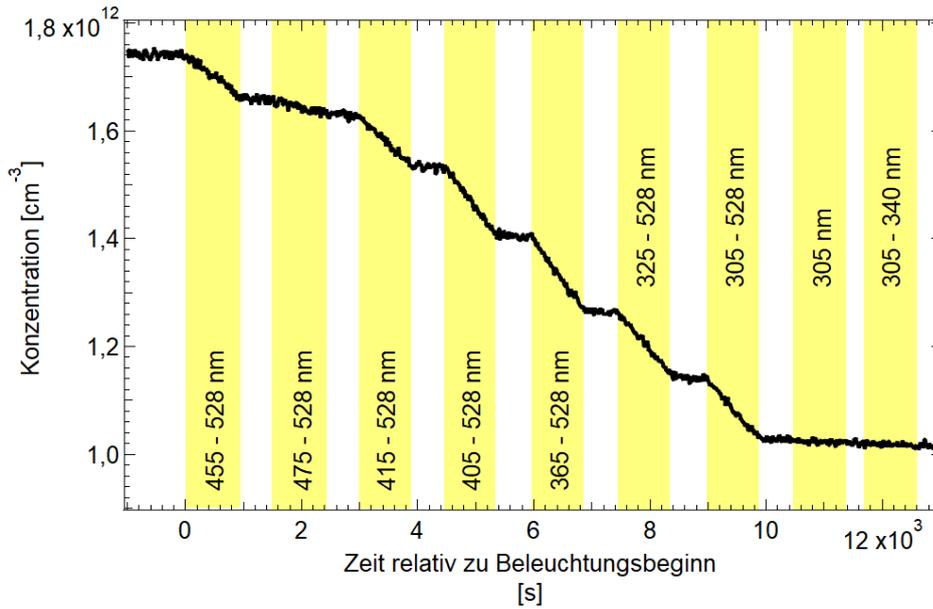


Abbildung 4.8: Photolyse von 2,3-Pentandion bei 298 K mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen der Beleuchtung. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich jeweils auf die Peakwellenlängen der LEDs.

Beleuchtungszeit die Wandverluste für die einzelnen Beleuchtungsphasen gering waren. Aus der Intensität der Spektren in der Kammer und dem Absorptionsspektrum lassen sich mit einer angenommenen Quantenausbeute von eins, Photolysefrequenzen ($j_{PTDber.}$) für PTD berechnen. Dabei ist $\lambda_{start,end}$ der Wellenlängenbereich des eingestrahlt Lichts, $\sigma(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt von PTD in $\text{cm}^2\text{Molekül}^{-1}$ und $\Phi(\lambda)$ die Quantenausbeute [9, S. 127–136]. Für den Photonenfluss wird $J(\lambda)$ als der aktinische Fluss in $\text{Photon cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$ verwendet [65].

$$j_{PTDcalc.} = \int_{\lambda_{Start}}^{\lambda_{Ende}} \sigma(\lambda)\Phi(\lambda)J(\lambda) d\lambda \quad (4.11)$$

Da in den meisten Fällen die Werte für Absorptionsspektren und Quantenausbeuten pro Nanometer angegeben werden kann an Stelle des Integrals in guter Näherung die Summe verwendet werden. Die Messwerte des Photonenfluss sind ebenfalls gemittelt über den entsprechenden Wellenlängenbereich und werden deswegen mit $\bar{J}(\lambda)$ und der Einheit $\text{Photon cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ angegeben [9, S. 127–136].

$$j_{PTDcalc.} = \sum_{\lambda_{Start}}^{\lambda_{Ende}} \sigma(\lambda)\Phi(\lambda)\bar{J}(\lambda) \quad (4.12)$$

Die Strahlung innerhalb der Kammer ist nicht homogen verteilt (siehe Abschnitt 3.3), und das verwendete Spektrum ist nicht gleich der durchschnittlichen Intensität in der Kammer. Jedoch wird hier ein Spektrum verwendet, das zentral in 3 m Höhe aufgenommen wurde und damit so repräsentativ wie möglich sein sollte. Die Berechnungen wurden jeweils für den Wellenlängenbereich der aktiven LEDs, zusätzlich um je 5 nm verbreitert durchgeführt, um den jeweiligen Halbwertsbreiten Rechnung zu tragen. Der Vergleich der berechneten Photolysefrequenzen mit den gemessenen Photolysefrequenzen gibt Aufschluss über die effektive Quantenausbeute der Photolyse des PTDs für verschiedene Wellenlängen (siehe Tab.4.2).

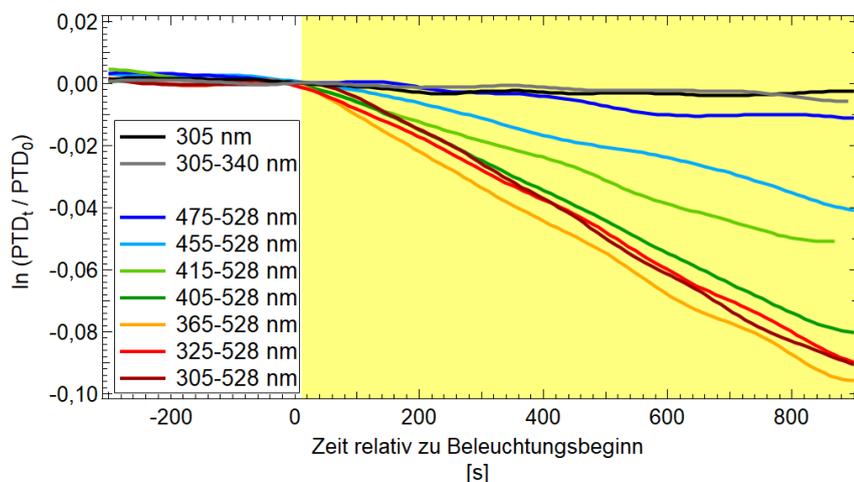


Abbildung 4.9: Abnahme von PTD bei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen der Beleuchtung. Die entsprechenden Photolysefrequenzen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

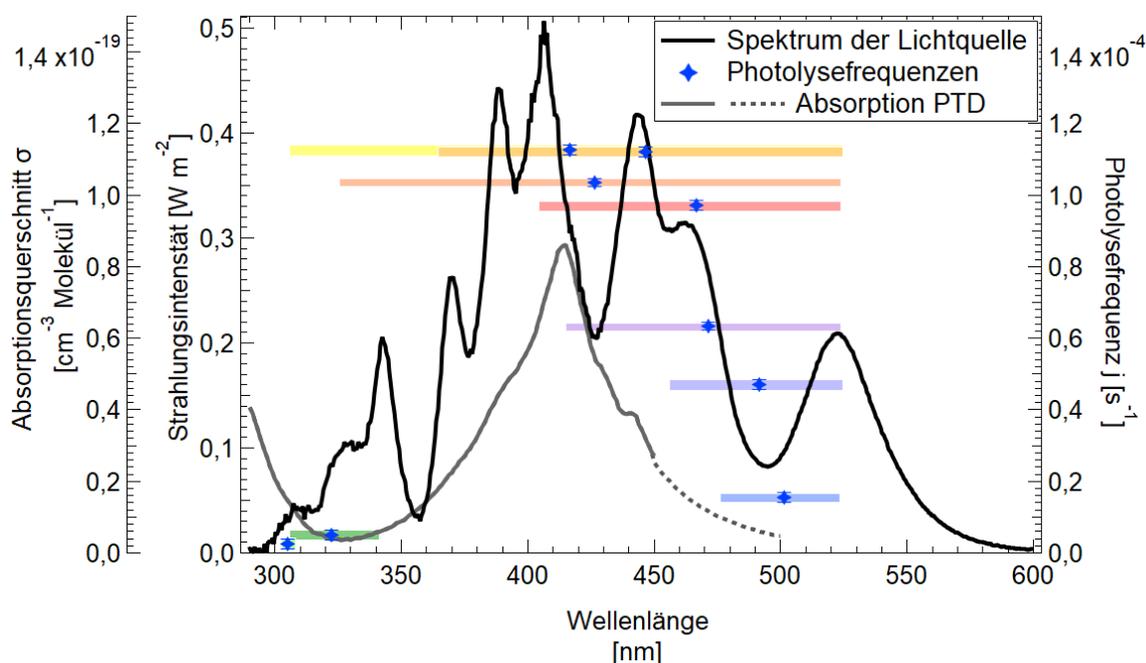


Abbildung 4.10: Photolysefrequenzen von PTD (rechte Achse); Absorptionsspektrum von PTD (Werte aus Szabo et al. [55]) und Spektrum der Lichtquelle in der AIDA-Kammer in 3 m Höhe (zwei linke Achsen). Der Wellenlängenbereich für die jeweiligen Photolysefrequenzen ist durch horizontale Balken farbig markiert. Die Höhe des Balkens repräsentiert den Fehlerbereich.

λ [nm]	$j(\text{PDT})_{\text{ber.}}$ [s^{-1}]	λ_{PWL} [nm]	$j(\text{PDT})_{\text{gem.}}$ [s^{-1}]	Φ
470-500	$(9,00 \pm 0,90) \cdot 10^{-6}$	475-528	$(1,54 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(1,71 \pm 0,83)$
450-500	$(3,50 \pm 0,37) \cdot 10^{-5}$	455-528	$(4,70 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(1,34 \pm 0,25)$
410-500	$(1,82 \pm 0,27) \cdot 10^{-4}$	415-528	$(6,33 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	$0,35 \pm 0,12$
400-500	$(2,24 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$	405-528	$(9,71 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$0,43 \pm 0,08$
360-500	$(3,24 \pm 0,52) \cdot 10^{-4}$	365-528	$(1,12 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$0,35 \pm 0,07$
320-500	$(3,32 \pm 0,54) \cdot 10^{-4}$	325-528	$(1,04 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$0,31 \pm 0,07$
300-500	$(3,29 \pm 0,50) \cdot 10^{-4}$	305-528	$(1,13 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$0,34 \pm 0,08$
300-310	$(7,84 \pm 1,65) \cdot 10^{-7}$	305	$(2,61 \pm 1,36) \cdot 10^{-6}$	$(3,32 \pm 2,48)$
300-345	$(3,85 \pm 1,36) \cdot 10^{-6}$	305-340	$(5,04 \pm 1,41) \cdot 10^{-6}$	$(1,31 \pm 0,79)$

Tabelle 4.2: Gemessene ($j(\text{PDT})_{\text{gem.}}$) und berechnete Photolysefrequenzen ($j(\text{PDT})_{\text{ber.}}$) in Abhängigkeit des Wellenlängenbereichs des eingestrahltten Lichts, sowie die daraus resultierenden Quantenausbeuten. Der angegebene Wellenlängenbereich für die gemessene Photolysefrequenz bezieht sich auf die Peakwellenlänge der LEDs mit der kürzesten und längsten eingestrahltten Wellenlänge. Das tatsächlich resultierende Spektrum ist breiter (siehe Abschnitt 3.3).

Die Quantenausbeuten für den Bereich zwischen 300 nm und 500 nm, in dem der zweite Peak des Absorptionsspektrums mit dem Spektrum der Lichtquelle überlagert, sind im Bereich von $(0,31 \pm 0,07)$ bis $(0,43 \pm 0,08)$ Quantenausbeuten ähnlicher Größe wurden auch von Bouzidi et al. [56] und Szabo et al. [55] gefunden. Sie geben für die Beleuchtung mit Leuchtstoffröhren (330 nm–480 nm) eine Quantenausbeute von $0,2 \pm 0,02$ an und für einen gepulsten Laser (351 nm) eine Quantenausbeute von $0,11 \pm 0,02$. Letztere wird jedoch durch Vergleich der Photolysefrequenzen von PTD und NO_2 zu einer effektiven Quantenausbeute von $0,41 \pm 0,05$ korrigiert. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung für die hier bestimmten Quantenausbeuten im Hauptbereich des Absorptionsspektrums. Die deutlich kleinere Quantenausbeute von Bouzidi et al. lässt sich dementsprechend auch auf die geringere Breite des eingestrahltten Spektrums zurückführen, welche geringer ist als die des Spektrum von 325 nm bis 528 nm bei der hier eine Quantenausbeute von $0,31 \pm 0,07$ bestimmt wurde. Die scheinbar hohen Quantenausbeuten am Rande des gemessenen Spektrums zeigen, dass es schwierig ist, im Bereich niedriger Absorption die Quantenausbeute korrekt zu bestimmen. Für den UV-Bereich spielt hier die Unsicherheit von bis zu 40% (330 nm), die für das Absorptionsspektrum zwischen 310 nm und 360 nm angegeben wird, eine erhebliche Rolle [55]. Außerdem ist das genutzte Spektrum breiter als der für die Rechnung angenommene Bereich, da das Spektrum nicht schlagartig auf null fällt, sondern jede LED einen gaußförmigen Intensitätsverlauf aufweist. Diese Diskrepanz kommt vor allem in dem Bereich zum Tragen, in dem das Absorptionsspektrum bei geringfügig kleineren und größeren Wellenlängen als der Wellenlänge des Minimums noch mit dem eingestrahltten Spektrum überlagert. Ähnliches gilt für den langwelligen Bereich, in dem die Berechnungen nur bis 500 nm durchgeführt wurden, da eine weitere Extrapolation des Absorptionsspektrum darüber hinaus nicht möglich war. So könnte PTD durchaus noch bei 528 nm und darüber hinaus absorbieren, falls die Absorptionskurve wieder

ansteigt oder nicht in dem Maße abflacht, wie extrapoliert wurde.

Aus den Photolyseexperimenten lässt sich schlussfolgern, dass Acetaldehyd und Formaldehyd tatsächlich die Hauptprodukte der 2,3-Pentandionphotolyse sind, wobei bei tieferen Temperaturen möglicherweise weitere sekundäre Reaktionen des Gesamtreaktionsmechanismus eine Rolle spielen. Eine direkte Temperaturabhängigkeit der Photolyse selbst konnte jedoch nicht gefunden werden, was darauf schließen lässt, dass weder das Absorptionsspektrum noch die Quantenausbeute selbst eine deutliche Temperaturabhängigkeit im entsprechenden Temperaturbereich aufweisen, wobei die Ergebnisse für 213 K hier nur mit großer Vorsicht betrachtet werden sollten. Außerdem lassen die hohen Photolysefrequenzen im Wellenlängenbereich von 415 nm bis 528 nm den Schluss zu, dass es weitere Reaktionswege geben könnte, die im Bereich über 400 nm Photonen absorbieren und zur Fragmentierung des 2,3-Pentandions beitragen. Im Gesamten zeigt sich, dass zur korrekten Darstellung der photochemischen Prozesse in der Atmosphäre eine Lichtquelle mit sonnenähnlichem Spektrum verwendet werden sollte. Für die Bestimmung der Quantenausbeute ist das ebenfalls sinnvoll, jedoch lässt sich hier über die Normierung der Photolysefrequenz mit der Photolysefrequenz von NO_2 eine Quantenausbeute für ein sonnenähnliches Spektrum berechnen. Für die Atmosphäre kann also mit einer Photolysefrequenz von $(1,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und einer Quantenausbeute von $(0,36 \pm 0,04)$ gerechnet werden. Das entspricht einer Lebensdauer von etwa eineinhalb Stunden an einem sonnigen Tag im Karlsruher Winter bzw. ca. 45 min im Sommer.

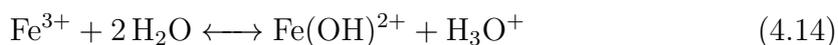
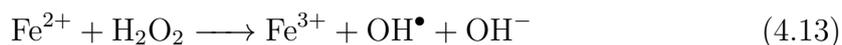
4.2 Photolyse von Eisenoxalat unter Anwesenheit von Pinon- und Pinsäure

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung der Rolle von Eisenoxalat als photosensibler Komplex auf den Abbau typischer organischer Komponenten atmosphärischer Aerosolpartikel.

4.2.1 Grundlagen

In die Troposphäre werden, neben den verschiedenen organischen Substanzen, auch Übergangsmetalle emittiert. Je nach Definition des Übergangsmetalls, hat Eisen unter den Übergangsmetallen den höchsten, bzw. nach Aluminium und Silicium den dritthöchsten Massenanteil in Partikeln von sowohl Flugasche als auch Bodenstaub [66]. Basierend auf den Emissionen von Eisen aus Verbrennungsprozessen und mineralischen Quellen leiten Wang et al. [67] für an Partikeln haftendes Eisen Konzentrationen von $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $1 \mu\text{g m}^{-3}$ in bodennahen Luftschichten, in Europa ab. Löst sich das in den Partikeln vorhandene Eisen in Wasser, liegt es in den Oxidationsstufen Fe^{2+} und Fe^{3+} vor. Über diverse Redoxreaktionen können die Oxidationsstufen wechseln (siehe Abb.4.11) [68].

Gelöste Fe^{2+} -Ionen durchlaufen in der Atmosphäre einige gut untersuchte Reaktionen. In der Fenton-Reaktion werden Fe^{3+} und OH-Radikale aus Fe^{2+} und Wasserstoffperoxid gebildet (Gl.4.13). Diese Reaktion läuft im Dunkeln ab. Im Gegensatz dazu können in der Photo-Fenton-Reaktion OH-Radikale aus der Photolyse von Eisen(III)hydroxykomplexen gebildet werden (Gl.4.14 und 4.15). Das ist eine der Möglichkeiten, wie Eisenionen zur chemischen Veränderung und damit Alterung von Aerosolen beitragen.[69]



Eine weitere Möglichkeit ist ihre Fähigkeit, lichtabsorbierende Komplexe mit den zahlreichen gelösten organischen und anorganischen Stoffen zu bilden. Je nach Ligand sind diese Komplexe unterschiedlich stabil und absorbieren Photonen unterschiedlicher Wellenlängen. Im besonderen deprotonierte organische Säuren bilden mit Fe^{3+} Charge-Transfer-Komplexe, die durch Lichtabsorption CO_2 abspalten und so zum Abbau organischer Säuren in Aerosolen beitragen [70]. Laut einer Modellierstudie von Weller et al. [70] kann der Abbau von Carboxylaten durch Komplexbildung mit Fe^{3+} zwischen 0.4 und 98% des Gesamtabbaus der Carboxylate ausmachen. Besonders gut untersucht ist die Komplexbildung, mit dem in wässrigen Aerosolen weit verbreitetem Oxalatanion. Welcher der drei möglichen Komplexe ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$) genau gebildet wird, hängt von pH und den Konzentration von Eisen- und Oxalationen ab. Die photochemische Dissoziation von Eisenoxalatkomplexen wurde sowohl durch Chen et al. [71, 72] als auch Pozdnyakov et al.[73] untersucht. Laut ihren Forschungsergebnissen kann die Dissoziation von

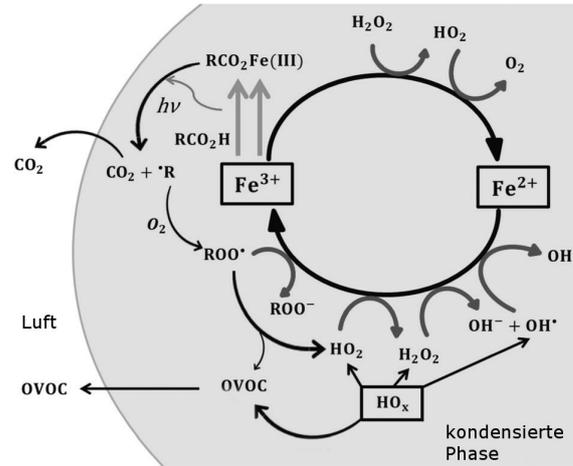
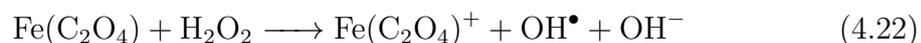
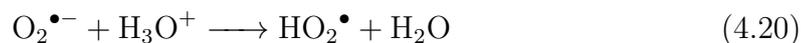
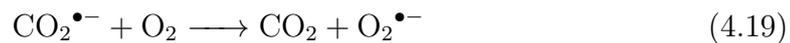
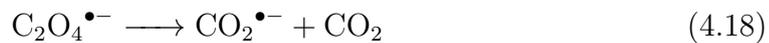
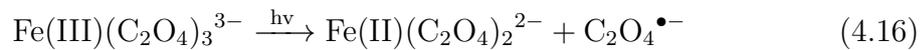


Abbildung 4.11: Schema des Abbaus von deprotonierten organischen Säuren (RCO_2^-) und den damit einhergehenden zahlreichen organischen, oxidierten und flüchtigen Komponenten (OVOC: oxigenated volatile organic compounds), sowie die an den Eisenzzyklus gekoppelte Radikalchemie in Aerosolpartikeln. Adaptiert mit Erlaubnis der Autoren (Arroyo et al. [68], Copyright (2018) The Owner Society)

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ entweder über einen intramolekularen Elektronentransfer vom Oxalation zum Fe^{3+} erfolgen (Gl.4.16) oder über das Brechen der C-C Bindung im Oxalat und anschließendem intermolekularen Elektronentransfer (Gl.4.17). In beiden Fällen entstehen über eine Reihe weiterer Reaktionen verschiedene Radikale ($\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, $\text{CO}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} sowie H_2O_2) (siehe Gl. 4.18 - 4.21). Wasserstoffperoxid kann im folgenden mit Fe^{2+} oder mit $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (Gl.4.22) OH-Radikale bilden (Gl.4.13) [69]. Eine direkte Photolyse von Oxalsäure kann auf Grund von Ergebnissen von Zuo und Hoigné [74] ausgeschlossen werden. Sie stellten fest, dass die Konzentration von Oxalsäure in Abwesenheit von Eisen bei Beleuchtung mit Sonnenlicht für mindestens eine Stunde konstant blieb. Unter Zugabe von Fe(III) baute sich Oxalsäure innerhalb weniger Minuten vollständig ab.



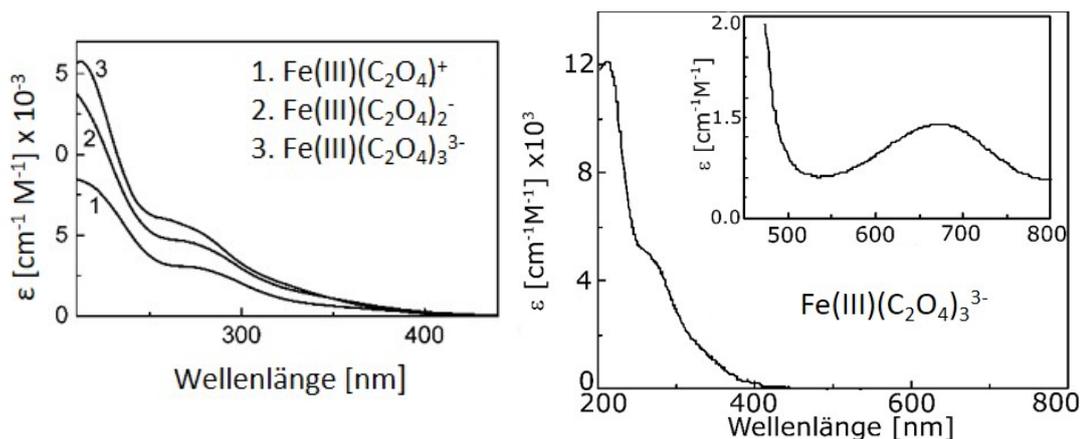
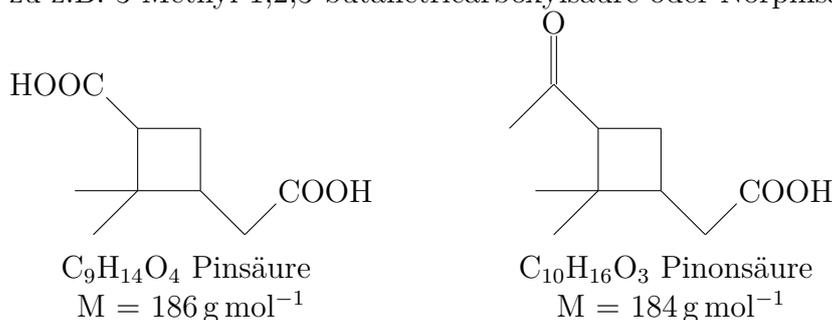


Abbildung 4.12: Absorptionsspektren von Eisenoxalatkomplexen in Wasser mit ϵ : Extinktionskoeffizient. Links: Adaptiert mit Erlaubnis der Autoren (Pozdnyakov et al. [73]), Copyright (2008) American Chemical Society. Rechts: Adaptiert mit Erlaubnis der Autoren (Chen et al. [71]), Copyright (2007) American Chemical Society.

Für die Experimente in dieser Arbeit wurden niedrige Eisenkonzentrationen gewählt, um realistischen Bedingungen zu entsprechen. Außerdem sollte eine Verringerung des Photoabbaus, wie sie möglicherweise durch unvollständige Komplexbildung der Eisenionen entstehen könnte [68], vermieden werden. Als organische Komponenten wurden Pinonsäure und Pinsäure gewählt. Sie sind Oxidationsprodukte von α -Pinen [75, 76], das durch Emissionen der Vegetation mit 66 Tg pro Jahr [77], z.B. durch Nadelbäume in die Atmosphäre gelangt [78]. Die Oxidation von α -Pinen selbst ist gut untersucht, wogegen die Reaktionsmöglichkeiten der Oxidationsprodukte erst seit kurzem genauer betrachtet werden [79, 80, 81]. Aus den bisherigen Erkenntnissen ist zu erwarten, dass Pinonsäure und Pinsäure durch OH-Radikale zu z.B. 3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylsäure oder Norpinsäure abgebaut werden.



Da Pinon- und Pinsäure sowie das Eisenoxalat hauptsächlich in der Partikelphase vorliegen, soll in diesem Kapitel auch die Temperaturabhängigkeit des Abbaus untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass durch eine Verringerung der Temperatur auch die Viskosität der Partikel erhöht wird und dies Auswirkungen auf die chemischen Prozesse innerhalb des Partikels haben kann. Eine direkte Abhängigkeit der Photolyse des Eisenoxalatkomplexes von der Temperatur wird nicht erwartet.

4.2.2 Durchführung

Alle Experimente für dieses System wurden auf eine vergleichbare Weise durchgeführt. Nach Testmessungen mit den drei Massenspektrometern und den Partikel-

4.2. PHOTOLYSE VON EISENOXALAT UNTER ANWESENHEIT VON
PINON- UND PINSÄURE

T	P	RH	Aerosol	t_{hv1}	Gase	t_{hv2}
[K]	[hPa]	%	[$\mu\text{g m}^{-3}$]	[min]	[ppb]	[min]
283	995	87	10 EOL1	67	20 Butanol-9 D	64
243	983	72	11 EOL2	60	-	61
213	991	55	12 EOL2	60	20 Butanol-9 D	60
283	993	88	16 EORL	61	-	-

Tabelle 4.3: Die Zugabe des Aerosols erfolgte jeweils bis zu einer bestimmten durch das AMS gemessenen Aerosolkonzentration und einem Maximum in der Aerosolgrößenverteilung von 200 nm–300 nm. EOL: Eisenoxalatlösung mit zwei verschiedenen Konzentrationen; EORL: Referenzlösung ohne Eisenoxalat und Pinsäure; RH: relative Feuchte über Wasser; t_{hv} : Beleuchtungsdauer

Lösung	Pinonsäure	Pinsäure	NH₄NO₃	Fe₂(C₂O₄)₃	Oxalsäure
	[mol l^{-1}]	[mol l^{-1}]	[mol l^{-1}]	(H₂O)₆	[mol l^{-1}]
	[g m^{-3}]	[g m^{-3}]	[g m^{-3}]	[mol l^{-1}]	[g m^{-3}]
EOL1	0,0065 1197,5	0,0073 1359,3	0,013 1040,5	0,0021	-
EOL2	0,0064 1179,1	0,0019 353,8	0,013 1040,52	0,0021	-
EORL	0,012 2210,8	-	0,0258 2065,0	-	0,0081 729,3

Tabelle 4.4: Konzentrationen der Lösungen zum Vernebeln in der Kammer. Der pH der resultierenden Lösungen lag bei 3,8 (MColorpHast, Indikatorstreifen für pH Bereich 2,5-4,5).

messgeräten (Instrumentierung siehe Abschnitt 2.2 Abb.2.2), um die Sauberkeit der Kammer zu prüfen, wurde das Aerosol bis zu einer bestimmten mit dem AMS gemessenen Massenkonzentration von 10 bis $16 \mu\text{g m}^{-3}$ (siehe Tabelle 4.3) und einem Aerosoldurchmesser von ca. 200 nm–300 nm, mit einem Ultraschallvernebler (siehe Abschnitt 2.2 Tabelle 2.1) eingeleitet. Die entsprechenden Lösungen für das Aerosol sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Nach dem Einleiten wurde mindestens 15 Minuten, bzw. bis sich Partikelanzahl und Massenkonzentrationen stabilisiert hatten, gewartet, um kurz vor der ersten Beleuchtungsphase weitere Filterproben zu nehmen. Während der Beleuchtung wurden zusätzlich zu den Online-Messungen Filterproben für das CIMS genommen (Zeitpunkte markiert als CIMS-Org. in Abb.4.13a). Die Beleuchtungsdauern waren ca. 1 h, und bei zwei Experimenten wurde zwischen aufeinanderfolgenden Beleuchtungen Butanol-9D zur Nachverfolgung der OH-Radikalkonzentration hinzugegeben. Die Zugabe des Aerosols und die Beleuchtungsphasen sind z.B. in Abbildung 4.13a erkennbar.

4.2.3 Ergebnisse

Aerosolpartikel mit und ohne Photosensibilisator bei 283 K

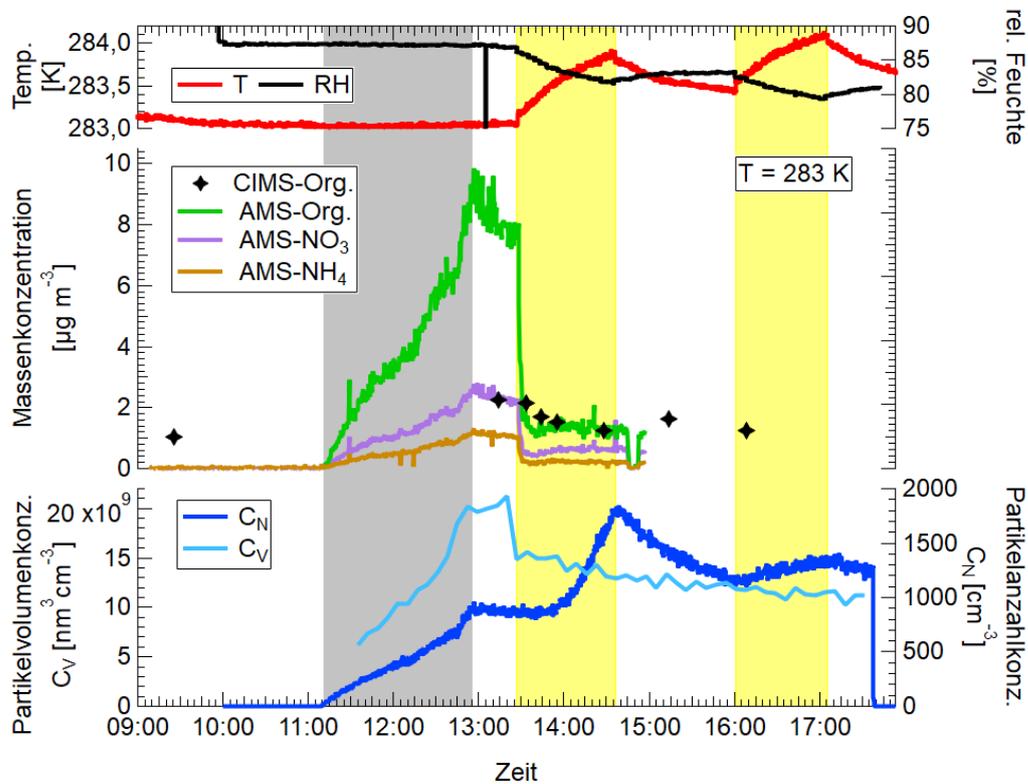
Der Verlauf des Experiments, mit Eisenoxalat als Photosensibilisator bei 283 K, ist in Abb.4.13a und Abb.4.13b gezeigt. Die Temperatur innerhalb der Kammer ändert sich selbst bei Beleuchtung um weniger als ein Kelvin, und die relative Feuchte sinkt von 87% auf 80% und verbleibt damit bei atmosphärisch relevanten Werten. Der Einfluss der Temperatur und der relativen Feuchte auf die chemischen Prozesse über den experimentellen Verlauf ist folglich ausreichend konstant, um den Einfluss der Beleuchtung auf die chemischen Prozesse untersuchen zu können. Die AMS-Messung zeigt den Anstieg der Massenkonzentrationen bei Zugabe des Aerosols und einen starken Abfall für sowohl die Summe der organischen Verbindungen als auch Ammoniumnitrat bei Beleuchtungsbeginn (Abb.4.13a). Zeitgleich verringert sich laut den SMPS-Messungen der Partikeldurchmesser (Abb.4.13b) und die Partikelvolumenkonzentration leicht. Die Partikelanzahl (CPC) steigt ab etwa der Mitte der ersten Beleuchtungsphase, und gegen deren Ende kann in den SMPS-Messungen eine Partikelneubildung beobachtet werden.

Es ist unwahrscheinlich, dass es zu einem plötzlichen Verlust von 80% der Partikelmasse kommt. Allerdings sind die Aerosolpartikel bezüglich Eisenoxalat gesättigt. Durch die Beleuchtung könnte in den hochkonzentrierten Partikeln ein Phasenübergang stattfinden, wodurch sich Viskosität, möglicherweise Größe und damit die Art und Weise, wie die Partikel auf den Verdampfer im AMS treffen, ändern. Je schlechter das auftreffende Partikel am Verdampfer haften bleibt, desto weniger Moleküle werden in die Gasphase überführt und ionisiert. Damit kann sich schlagartig die Nachweiseffizienz des AMS ändern. Dafür spricht, dass sich die Massenkonzentration an organischen Stoffen in den CIMS-Filtern nicht im gleichen Maße ändert und die Partikelanzahl ebenfalls nicht abnimmt. Berechnungen mit dem „Extended AIM Aerosol Thermodynamics Model“ ergeben eine kritische relative Feuchte von 88% für eine vergleichbare Zusammensetzung eines Aerosolpartikels [82, 83, 84, 85, 86]. Für das Modell konnten nicht die hier verwendeten organischen Substanzen angegeben werden. Deswegen wurden, zusätzlich zu Ammoniumnitrat, Oxalsäure für Eisenoxalat sowie Malonsäure und Maleinsäure für Pinon- und Pinsäure in den entsprechenden Konzentrationen verwendet. Die tatsächliche kritische relative Feuchte des in diesen Experimenten verwendeten Aerosols, sollte sich trotzdem im Bereich von 88% befinden. Erwärmt sich die Kammer leicht durch die Beleuchtung, fällt die relative Feuchte (siehe Abb.4.13a), und die Partikel verlieren Wasser. Das begünstigt zusätzlich das Ausfallen von Eisenoxalat und Ammoniumnitrat und kann folglich zu einer Änderung der physikalischen Eigenschaften des Aerosolpartikels führen.

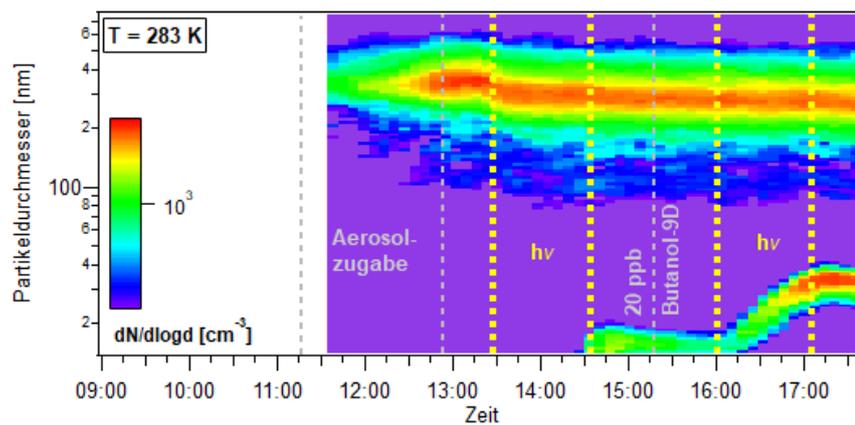
Die Zunahme der Partikelanzahlkonzentration ab der Hälfte der ersten Beleuchtungsphase beruht auf Partikelneubildung. In den SMPS-Messungen kann man diese Neubildung von Partikeln im letzten Drittel der ersten Beleuchtungsphase beobachten. Sie könnte durch Moleküle entstehen, die durch die Beleuchtung von z.B. den Kammerwänden desorbieren und in der Gasphase oxidiert werden. Auch wenn sich die Partikelanzahl stark erhöht, ist die Gesamtmasse der neu gebildeten Partikel im Vergleich zum vernebelten Aerosol für die weitere Analyse zu vernachlässigen. Da sich die Gesamtmasse über den Beleuchtungszeitraum nicht wesentlich ändert, können die Werte der Filter auch ohne Normierung miteinander verglichen werden.

Abbildung 4.14 zeigt die gemittelten Massenspektren der Gasphase für die 10 min

4.2. PHOTOLYSE VON EISENOXALAT UNTER ANWESENHEIT VON PINON- UND PINSÄURE



(a) Oben: Temperatur und relative Feuchte; Mitte: Partikelmessungen mit AMS und CIMS (Filter); Unten: Partikelkonzentrationen laut SMPS und CPC.



(b) Partikelgrößenverteilung für den experimentellen Verlauf bei 283 K. Zeitachse beginnt vor der Messzeit des SMPS, mit Beginn des Experiments.

Abbildung 4.13: Verlauf des Experiments bei 283 K. Grau: Einleitung des Aerosols bzw. des Butanol-9D; Gelb: Beleuchtungsphasen

vor und für die letzten 10 min der Beleuchtungsphase bei 283 K. Die Massen von Pinsäure (m/z 186) und Pinonsäure (m/z 184) sind nach Abzug eines Hintergrundspektrums mit $0,67 \text{ ng m}^{-3}$ und $0,24 \text{ ng m}^{-3}$, vor Beleuchtungsbeginn deutlich zu sehen. Während der Beleuchtungsphase entstehen vor allem im Bereich m/z 170-250 mehrere neue Peaks mit hohen Intensitäten. Zahlreiche weitere Massen mit sehr viel geringeren Intensitäten steigen in den zeitlichen Verläufen, die hier nicht gezeigt werden, ebenfalls während der Beleuchtungsphase an. Da außer einem geringen Anteil an Pinsäure und Pinonsäure keine organischen Bestandteile in der Gasphase vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass die entstehenden Massenpeaks Reaktionsprodukte aus der Partikelphase sind, welche in die Gasphase übergehen. In Abb.4.15 ist das Massenspektrum der Filterprobe vor Beleuchtungsbeginn aufgetragen. Deutlich zu sehen ist das Signal der Pinsäure. Zusätzlich sind Salpetersäure, Oxalsäure und Pinonsäure im Massenspektrum zu finden. Salpetersäure entsteht durch Protonierung von NO_3^- -Ionen, die durch die Zugabe von NH_4NO_3 in den Partikeln vorhanden sind. Oxalsäure selbst wurde nicht hinzugegeben, jedoch Eisenoxalatkomplexe. Eisenoxalat selbst kann mit dem CIMS nicht gemessen werden. Oxalsäureanionen könnten sich allerdings aus der Komplexbildung lösen und in den Partikeln als Säure vorliegen. Pinonsäure hat nur ein sehr kleines Signal mit einer Intensität von 3 ng m^{-3} , obwohl es in einer ähnlichen Massenkonzentration in der vernebelten Lösung vorliegt wie Pinsäure. Die Massenkonzentration in der Partikelphase ist das zehnfache der Massenkonzentration in der Gasphase, folglich ist es nicht wesentlich in die Gasphase übergegangen. Für Pinsäure ist das Verhältnis noch ausgeprägter, da der Wert der Gasphase weniger als 0,1% des Werts der Partikelphase entspricht. Für beide Stoffe muss jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Teil der in die Gasphase gewechselten Moleküle auch an die Wände der Kammer diffundiert und dort adsorbiert.

Die Anfangskonzentration von Pinsäure in der Partikelphase ist trotz gleicher Massenkonzentration in der vernebelten Lösung das dreifache der Konzentration von Pinonsäure. Da Pinonsäure jedoch nicht in hohen Konzentrationen in der Gasphase vorkommt, ist der Grund für die unterschiedliche Intensität vermutlich nicht nur eine unterschiedliche Verteilung in Partikel- und Gasphase. Es könnte stattdessen an der unterschiedlichen Struktur der Moleküle liegen. Pinonsäure besitzt eine Keton- und eine Carboxygruppe, wohingegen Pinsäure zwei Carboxygruppen besitzt (siehe Abschnitt 4.2.1). Da das CIMS für höher oxidierte Moleküle empfindlicher ist, ist das Pinsäuresignal ausgeprägter als das Pinonsäuresignal. Dass beide Stoffe in der Gasphase trotzdem in einer ähnlichen Konzentration vorzuliegen scheinen, lässt sich dadurch erklären, dass Pinonsäure einen etwa zehnmal so hohen Dampfdruck wie Pinsäure besitzt [87]. Allerdings ist dadurch der Verlust von Pinonsäure durch Adsorption an die Kammerwände größer als für Pinsäure.

Vergleicht man die Massenspektren aller Filter, ist vor allem die Abnahme der Pinsäure zu erkennen (siehe Abb.4.16). Im Bereich zwischen m/z 450 und m/z 500 entstehen mit Beleuchtungsbeginn zahlreiche neue Peaks. Außerdem sind drei Massen auffallend. M/z 216,94 nimmt während der Beleuchtung stark ab, ist jedoch zwischen den Beleuchtungsphasen wieder zu sehen. Zusätzlich werden nach Beginn der Beleuchtung zwei weitere Signale bei m/z 353,03 und m/z 465,24 stärker. Trägt man die Konzentrationen von Pinonsäure und Pinsäure sowie Oxalsäure als Teil des Eisenoxalats über die Zeit auf, kann man eine Abnahme aller Komponenten während der Beleuchtung beobachten (siehe Abb.4.17). Für Pinonsäure und Oxalsäure sinkt

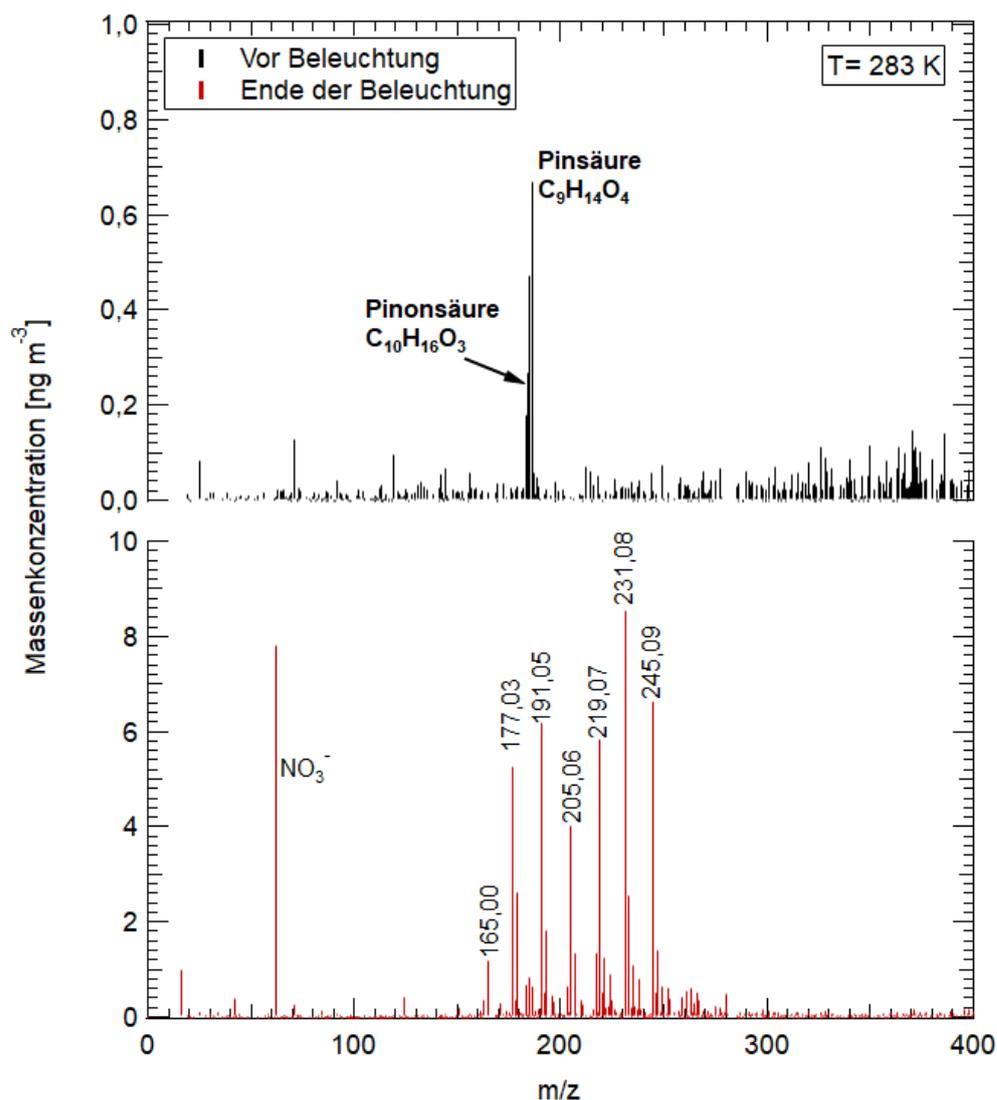


Abbildung 4.14: CIMS-Massenspektren der Gasphase für 283 K. Die Massenspektren sind jeweils gemittelt über 10 min. Die Peaks für I^- , I_2^- und I_3^- werden durch die Umrechnung in Massenkonzentrationen auf null gesetzt und die einzelnen Peaks bei ihren Massen ohne Iodid aufgetragen. Ein ebenfalls über 10 min gemittelt Massenspektrum im Zeitraum vor Aerosolzugabe wurde von den Werten der Massenspektren abgezogen. Alle größeren Peaks aus diesem Hintergrundmassenspektrum zeigen keine lichtabhängige Änderung.

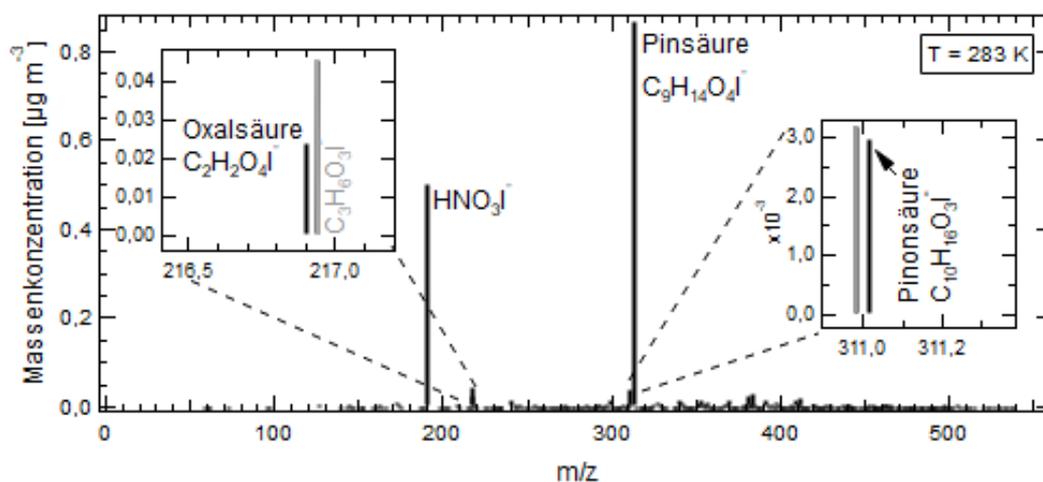


Abbildung 4.15: Massenspektrum mit abgezogenen Hintergrundwerten, einer Filterprobe der Partikelphase. Zum Zeitpunkt der Filterentnahme war nur das eingeleitete Aerosol und synthetische Luft in der Kammer. Pinsäure ist deutlich zu sehen. Bei m/z 217 ist auch ein Signal für Oxalsäure zu finden, jedoch ist der Peak für Pinonsäure nach Abzug des Hintergrundfilterwerts nur noch im ng-Bereich.

die Konzentration schon kurz nach Beginn der Beleuchtung drastisch ab. Allerdings steigt der Wert für Pinonsäure im Zeitraum zwischen den beiden Beleuchtungsphasen um $1,6 \text{ ng m}^{-3}$ an. Die Abnahme von Pinsäure erfolgt langsamer, fällt jedoch in einer Stunde auf ca. 4% des ursprünglichen Wertes. In der Gasphase nimmt ihre Konzentration durch die Aerosolzugabe um $0,38 \text{ ng m}^{-3}$ zu und steigt bis zur Mitte der ersten Beleuchtungsphase um weitere $0,25 \text{ ng m}^{-3}$ an. Im restlichen Zeitraum nimmt sie stetig ab. Für Pinonsäure nimmt die Gasphasenkonzentration nur während der Aerosolzugabe zu und schon vor Beleuchtungsbeginn durch Adsorption an die Kammerwand wieder ab. Da der Anteil an organischen Stoffen in den CIMS-Filtern in etwa konstant ist, kann davon ausgegangen werden, dass Pinsäure und Pinonsäure hauptsächlich photochemisch abgebaut werden und nicht durch Wandverluste oder Sedimentation abnehmen. Trägt man die Konzentrationen der Filtermessungen logarithmisch auf und passt den Werten eine lineare Funktion an, ergibt sich aus der Steigung jeweils eine Abnahmekonstante für Pinsäure und Pinonsäure.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k \cdot t \quad (4.23)$$

Für Pinonsäure wurden nur die Filter 20 bis 22 verwendet, da die Werte danach keine Abnahme mehr zeigen, und für Pinsäure die Filter 20 bis 23. Zwischen dem 23. und 24. Filter zeigt sich noch eine Abnahme der Konzentration, jedoch ist der zeitlich Abstand zu groß, um Filter 24 für die Berechnung zu verwenden. Als Abnahmekonstanten ergeben sich $(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für Pinonsäure und $(4,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für Pinsäure. Oxalsäure liegt in geringer Konzentration vor und nimmt bei Beleuchtung schlagartig ab.

Der Abbau von Pinsäure und Pinonsäure in der Partikelphase ist sehr deutlich zu sehen. Allerdings nimmt Pinonsäure zwischen den Beleuchtungsphasen wieder zu. Eine mögliche Erklärung wäre eine Rekondensation aus der Gasphase. Die hier gezeigte Gasphase zeigt jedoch keinen Anstieg von Pinonsäure während der Beleuch-

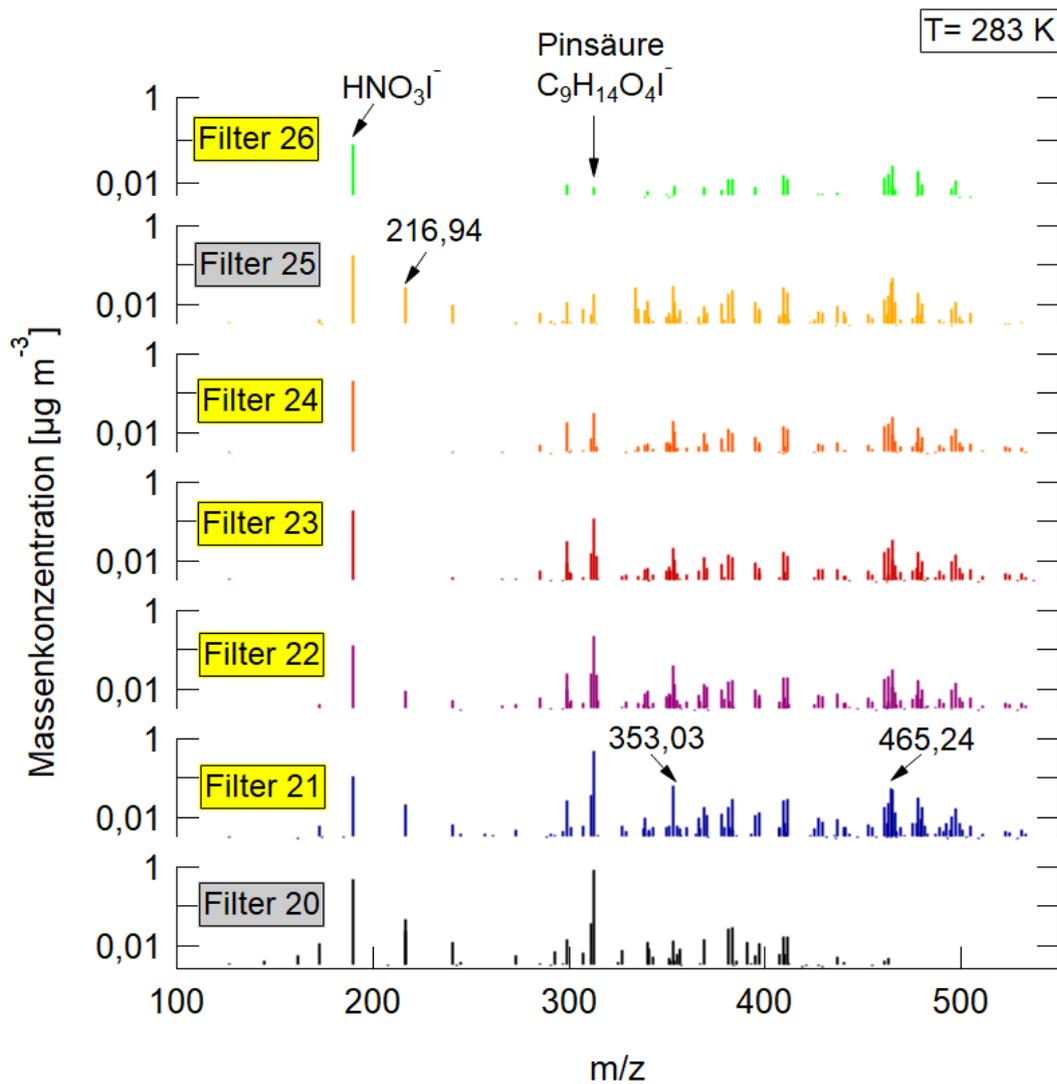


Abbildung 4.16: Massenspektren aller Filter, die während des Experiments bei 283 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt. Von allen Massenspektren ist das Massenspektrum eines Hintergrundfilters abgezogen. Die y-Achsen sind logarithmisch.

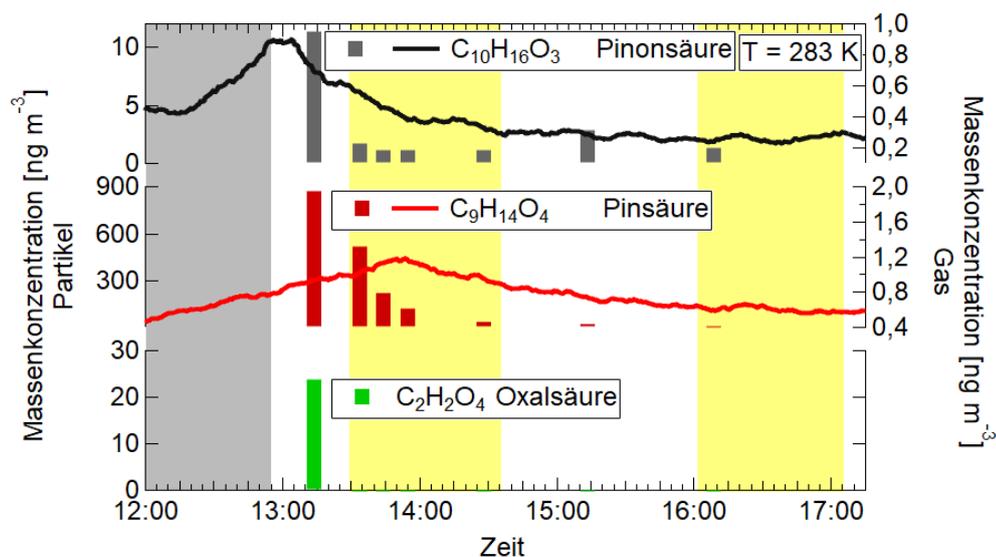


Abbildung 4.17: Verlauf der Konzentrationen einzelner Komponenten über die während des Experiments genommenen Filter (linke Achse) und der entsprechenden Gasphasenmessung (rechte Achse). Pinonsäure und Pinsäure sind Komponenten des zugegebenen Aerosols. Oxalsäure ist durch die Zugabe von Eisenoxalat im Aerosol in der Partikelphase, jedoch nicht in der Gasphase zu finden.

tung. Jedoch gibt es im Massenspektrum der Gasphase zwei Peaks, die Pinonsäure zugeordnet werden können, einen sehr ausgeprägten, dessen Masse der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{I}^-$ zugeordnet wird, und einen deutlich schwächeren, dessen Masse die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3^-$ zugeordnet werden kann. Letzteres ist die deprotonierte Pinonsäure (Abb.4.26). In der Gasphase nimmt Pinsäure erst später ab als Pinonsäure. Die Abnahme beider Stoffe ist zumindest teilweise durch die Adsorption an die Kammerwand zu erklären. Dieser Effekt wird abgeschwächt durch das Verdampfen aus der Partikelphase. Durch die Abnahme der Konzentration in der Partikelphase wird jedoch auch der Dampfdruck geringer. Da Pinsäure langsamer abgebaut wird als Pinonsäure, würde Pinsäure länger in die Gasphase übergehen und den Wandverlust ausgleichen. Zusätzlich lässt sich in der Partikelphase noch Oxalsäure finden. Allerdings liegt Eisen(III)oxalat in einer Lösung immer im Gleichgewicht mit den weiteren Eisenoxalatkomplexen und Oxalsäure vor, letztere kann wiederum in der Lösung deprotonieren. Das plötzliche Abnehmen bei Beleuchtungsbeginn ließe sich dann damit erklären, dass komplexierte Oxalsäureanionen zu Radikalen abgebaut werden und freie Stellen am Eisenion zur Komplexbildung entstehen. Damit verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen komplexierter Oxalsäure und unkomplexierten Oxalsäureanionen in Richtung Komplex und die freien Ionen werden komplexiert.

Von den zahlreichen Komponenten, die sich während der Beleuchtungsphasen bei 283 K ändern, lassen sich zwei Produkten, die in Gas- und Partikelphase zu finden sind (m/z 188 und m/z 261), sowie einem weiteren Produkt, welches ausschließlich in der Partikelphase zu finden ist (m/z 245), Summenformeln zuordnen (Abb.4.18). Für m/z 261 und m/z 188 können die Summenformeln $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ und $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ angenommen werden und für m/z 245 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_6$. Die Konzentrationen in der Gasphase nehmen für die beiden erstgenannten Massen während der Beleuchtungspha-

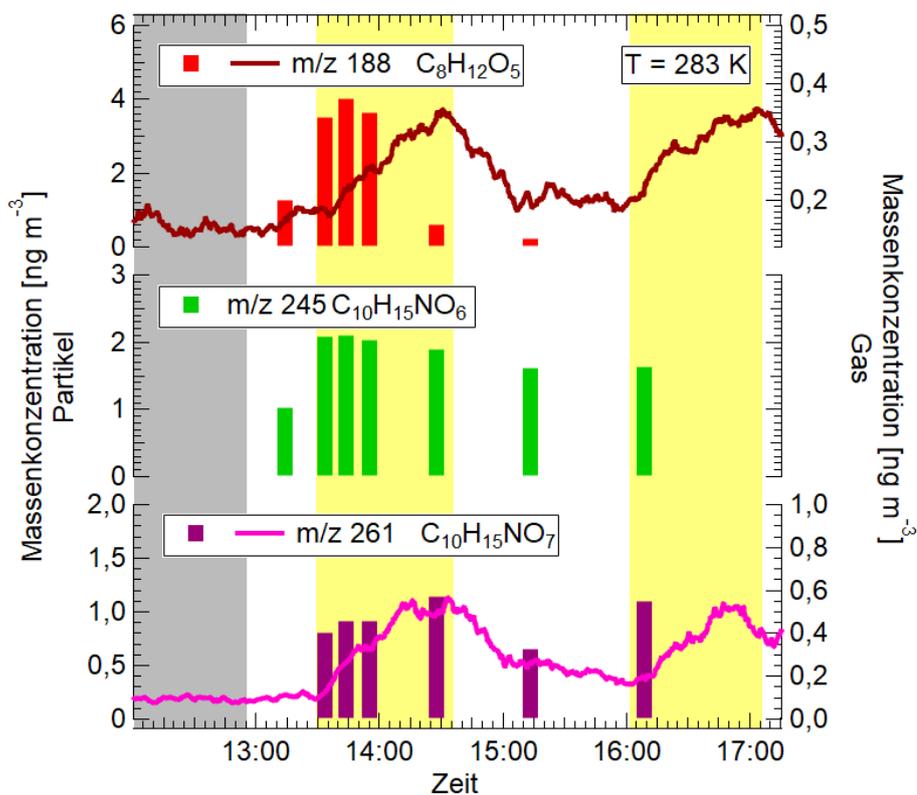
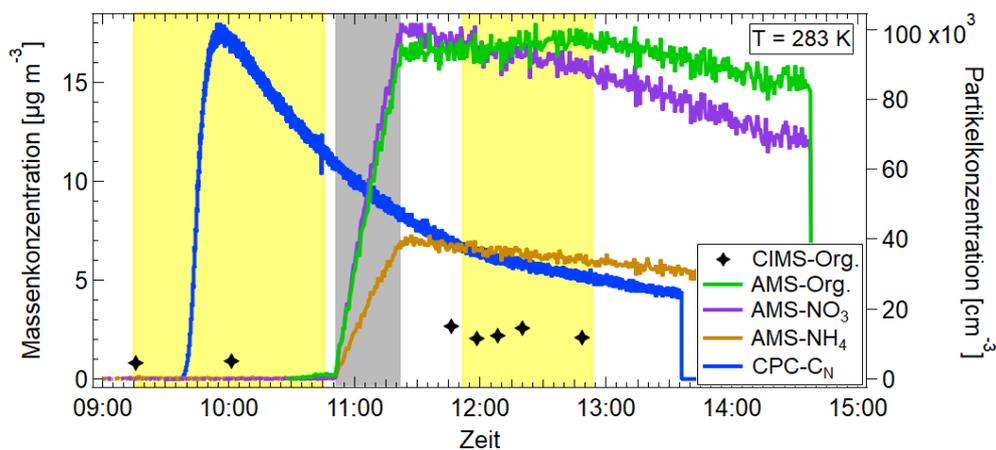


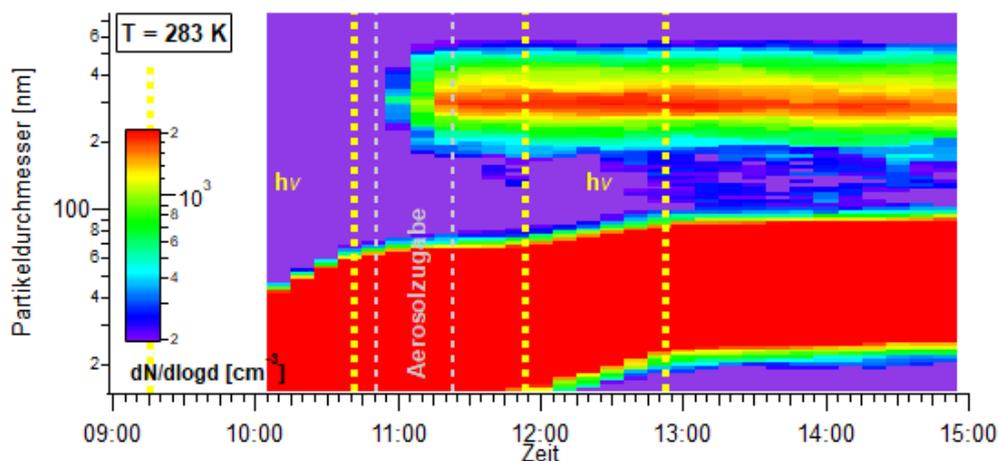
Abbildung 4.18: Drei der Massen, die sich in der Partikelphase bei Beleuchtungsbeginn ändern, und denen zusätzlich eine Summenformel zugeordnet werden kann (linke Achse). Für m/z 188 und m/z 261 kann auch ein entsprechendes Signal in der Gasphase gefunden werden (rechte Achse). Entsprechende Werte im Hintergrundfilter wurden abgezogen.

sen um $0,48 \text{ ng m}^{-3}$ und $0,17 \text{ ng m}^{-3}$ zu. Zwischen den beiden Beleuchtungsphasen sinkt die Konzentration durch Wandverluste wieder auf die Ausgangskonzentration zurück. Der Anstieg in der Partikelphase verläuft schneller, und die Konzentrationen in der Partikelphase sind deutlich höher, für m/z 261 das doppelte und für m/z 188 das 10-fache.

Für die Diskussion der Reaktionsprodukte wird dieses Experiment zuerst mit dem Referenzexperiment verglichen. Um bestimmen zu können, inwieweit eine Photolyse von Pinon- und Pinsäure durch die Photolyse des Eisenoxalats bestimmt wird oder sie möglicherweise direkt photolysieren bzw. welche Photolyseprodukte durch den Einfluss des Eisenoxalats entstehen, wurde ein Referenzexperiment durchgeführt. Die vernebelte Lösung enthielt, wie die Lösung der vorherigen Experimente, Pinonsäure und Ammoniumnitrat, sowie zusätzlich Oxalsäure. Pinsäure konnte nicht hinzugegeben werden, da sich eine Nachbestellung der Substanz um mehrere Monate verzögerte. Damit können als Referenz nur Prozesse der Pinonsäure und Oxalsäure betrachtet werden. Vor der Zugabe des Aerosols wurde die Kammer bestrahlt, um mögliche Verunreinigungen zu überprüfen. In den CPC- und SMPS-Messungen kann man, wie beim Eisenoxalatsystem derselben Temperatur, Partikelneubildung bei der Erstbestrahlung beobachten (Partikelneubildung: $10 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, siehe Abb.4.19a). Die Partikel sind allerdings sehr klein (20 nm–60 nm) und tragen gegen Ende der ersten Beleuchtungsphase nur $0,2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ zur organischen Massen-



(a) linke Achse: Organischer Anteil der Partikel (AMS und CIMS). Rechte Achse: Partikelkonzentration (CPC)



(b) Partikelgrößenverteilung

Abbildung 4.19: Verlauf des Referenzexperiments bei 283 K ohne Eisen und Pinsäure.

konzentration bei (AMS). Das sind 1,2% der Partikelkonzentration nach Zugabe des Aerosols, die damit für die Analyse mit dem CIMS vernachlässigt werden können. Das Verhältnis von Ammoniumnitrat zu Organik ist hier höher. Das folgt aus den Massenkonzentrationen der Lösungen. In der Lösung des Referenzexperiments ist das Verhältnis Organik zu Anorganik 3:2, während es für das Experiment mit Eisenoxalat bei 283 K etwas mehr als 3:1 beträgt.

In den Massenspektren der einzelnen Filter ist Oxalsäure deutlich zu sehen, sowie zwei weitere unbekannte Peaks (Abb.4.20). Pinonsäure erreicht nur eine Massenkonzentration von 4 ng m^{-3} , obwohl es in doppelter Konzentration in der vernebelten Lösung vorlag wie im Eisenoxalatsystem derselben Temperatur (Abb.4.21). Während der Beleuchtung entstehen zwei Peaks bei m/z 353,03 und m/z 411,18. m/z 353,03 ist auch in den Massenspektren des Eisenoxalatsystems bei 283 K und m/z 411,18 bei 243 K zu finden. Damit entstehen sie vermutlich nicht durch den Einfluss von Eisenoxalat. In der Partikelphase nimmt Pinonsäure nicht wie im vorherigen Experiment während der Beleuchtung sukzessive ab, sondern fällt nach Beleuchtungsbeginn drastisch ab, um in den folgenden Filtern wieder leicht anzusteigen. In

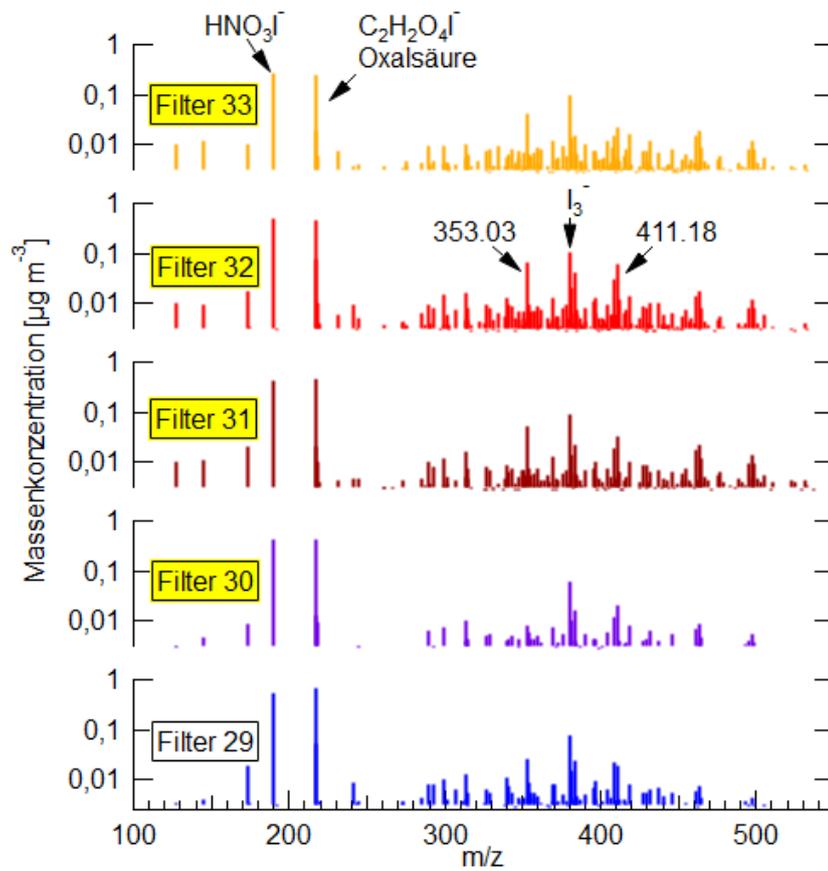


Abbildung 4.20: Massenspektren aller Filter, die während des Referenzexperiments bei 283 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt.

der Gasphase steigt die Konzentration bei Aerosolzugabe an, beginnt jedoch schon vor der Beleuchtungsphase wieder abzunehmen. Oxalsäure nimmt über den gemessenen Zeitraum langsam ab.

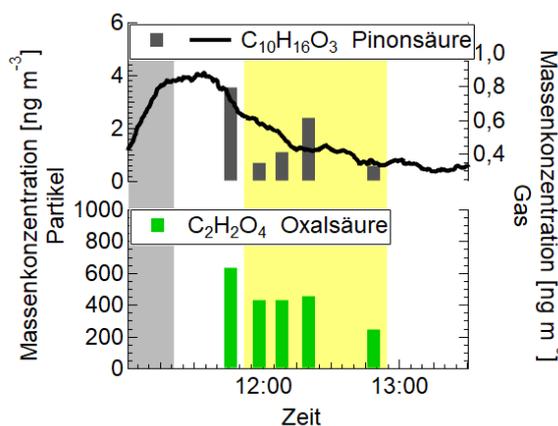


Abbildung 4.21: Verlauf der Konzentrationen von Pinonsäure und Oxalsäure im Referenzexperiment. Die Gasphase der Pinonsäure ist auf der rechten Achse aufgetragen.

Die zwei Massen, die in den Massenspektren des Systems mit Eisenoxalat prominent sind und nicht im Referenzexperiment auftauchen, sind m/z 216,94 und m/z 465,24 (Abb.4.16). M/z 216,94 wurde als Milchsäure identifiziert und könnte eine Verunreinigung der Oxalsäure sein, da ihre Massen sehr ähnlich sind und Milchsäure ebenfalls Komplexe mit Fe(III) eingehen kann. Laut Pozdnyakov et al. [88] können entsprechend auch Photonen von einem solchen Komplex aufgefangen und die Milchsäure abgebaut werden. M/z 465,24 konnte keine Summenformel zugeordnet werden. Allerdings hätte bereits ein Addukt aus Pinsäure und Pinonsäure, inklusive I^- eine Masse von $487\ g\ mol^{-1}$. Eine Kondensationsreaktion oder das Abspalten von CO_2 -Gruppen könnte folglich leicht zu einem Dimer dieser Masse führen. In Anlehnung an den Gasphasenmechanismus zur Oxidation von Pinonsäure durch OH-Radikale aus Praplan et al. [80] konnten noch drei Massen in der Partikelphase und davon Zweien in der Gasphase eine Summen- und Strukturformel zugewiesen werden (siehe Abb.4.18). Die Analoga konnten durch Praplan et al. mit Cyclobutylmethylketon als Modelkomponente mit PTRMS nachgewiesen werden. Zwei der Strukturen ($C_{10}H_{15}NO_7$ und $C_{10}H_{15}NO_6$) entstehen durch die H-Abstraktion am Ring durch OH-Radikale und anschließender Reaktion mit NO oder NO_2 . Eine weitere entsteht durch Ringöffnung und Bildung eines Heterozyklus, der in den wässrigen Tröpfchen hydrolysiert ($C_8H_{12}O_5$). Die Abstraktion eines der Wasserstoffatome am Ring durch OH-Radikale ist auch in der flüssigen Phase möglich. Zum einen entstehen OH-Radikale durch die Photo-Fenton-Reaktion aus Eisenhydroxykomplexen [69]. Zum anderen legen Experimente mit sekundären organischen Aerosolen nahe, dass auch organische Stoffe in flüssigem Wasser, insbesondere durch den Einfluss von Fe^{2+} -Ionen, OH-Radikale bilden und damit die Alterung von Aerosolen

Vergleicht man die Massenspektren des Systems mit Eisenoxalat mit denen des Referenzexperiments, fällt auf, dass m/z 353,03 in beiden Systemen vorhanden ist. Ausschließlich im Eisenoxalatsystem finden sich nur m/z 216,94 und m/z 465,24. Die Konzentration von m/z 216,94 sinkt bei Beleuchtung ähnlich schnell ab wie Pinsäure, zeigt jedoch in der unbeleuchteten Phase wieder eine starke Zunahme (siehe Abb.4.22). M/z 465,24 steigt zu Beginn der Beleuchtung stark an, fällt während der Beleuchtung ab, und im unbeleuchteten Zeitraum verhält es sich wie m/z 216,03. Beide Massenpeaks sind in der Gasphase jedoch konstant, ein Übergang von Partikel- zu Gasphase und zurück ist somit unwahrscheinlich. Für m/z 216,94 lässt sich die Summenformel der Milchsäure $C_3H_6O_3$ zuordnen.

beschleunigen können [89]. Reaktionen mit NO und NO₂ sind in der Flüssigphase nicht möglich, allerdings wären Reaktionen mit NO₃⁻ denkbar. Die Konzentrationen nehmen folglich bei Beleuchtungsbeginn und damit dem Beginn der Radikalchemie des Eisenoxalatkomplexes zu und sinken bzw. stagnieren, wenn die Pinonsäure in den Aerosolen verbraucht ist (Abb.4.18). Für C₈H₁₂O₅ zeigt sich auch ein Anstieg in der Gasphase während der Beleuchtung. C₁₀H₁₅NO₇ enthält eine instabile O-O-Bindung. Dadurch reagiert es entweder weiter oder unter Abgabe des NO₂ zurück. Damit sinkt die Konzentration, wenn durch das Beenden der Beleuchtung die Radikalchemie des Eisenoxalats zum Erliegen kommt.

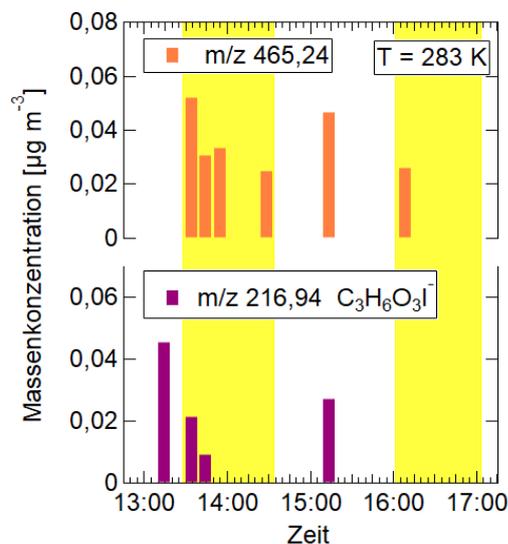
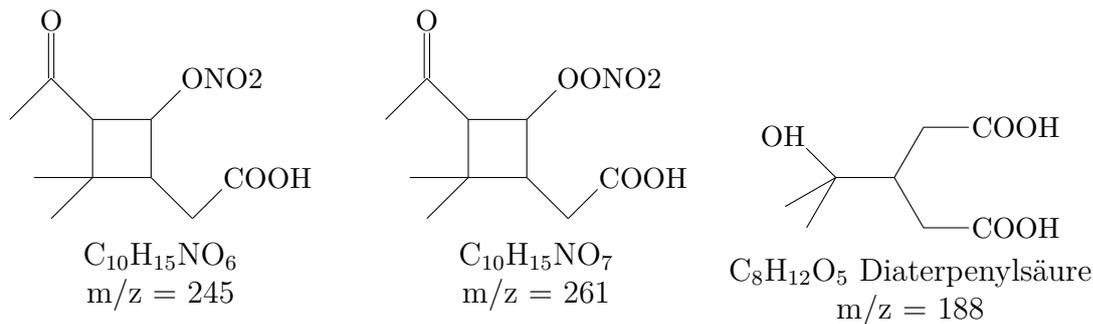
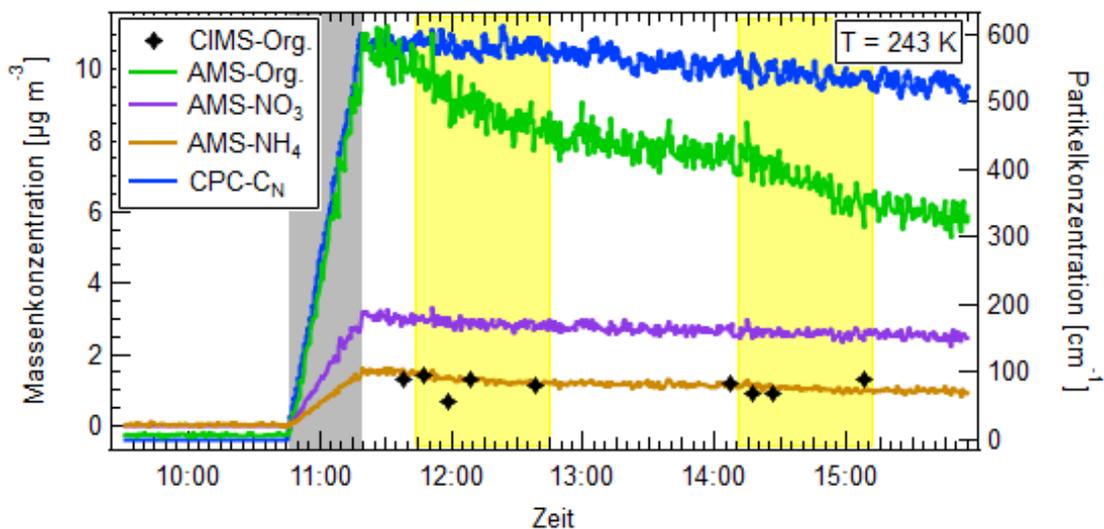


Abbildung 4.22: Verlauf der Konzentrationen einzelner Komponenten die in den Massenspektren prominent sind. Eine Masse ist zu Beginn der Beleuchtung im Massenspektrum zu finden (m/z 465,24), ein weiteres Signal zeigt eine Abnahme während der Beleuchtung (m/z 216,94).

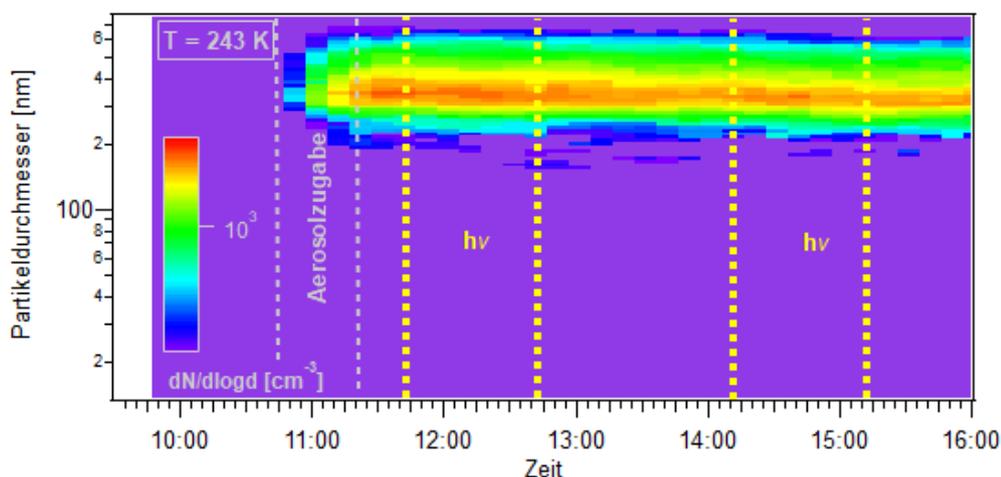
Abgesehen von diesen vier Peaks gibt es nur einen schwachen Anstieg weniger Massenpeaks geringerer Intensität und keine Abnahme, die mit der Beleuchtung korreliert. Bei 213 K nehmen schließlich die Konzentrationen in der Gasphase kontinuierlich ab, ebenfalls unabhängig von der Beleuchtung, und es ist bei keiner

Aerosolpartikel mit Eisenoxalat bei 243 K und 213 K

Während bei 283 K zahlreiche Änderungen während der Beleuchtungsphase zu sehen sind, gilt dies deutlich weniger für die kälteren Temperaturen. Die Konzentration aller organischer Komponenten (Abb.4.23a und 4.28a) nimmt über den gesamten Messzeitraum ab, wobei es eine schnellere Abnahme in den Beleuchtungsperioden bei 243 K zu geben scheint. Die Partikelkonzentrationen und die Partikelgröße bleiben jedoch gleich. In den Gasphasenmassenspektren (Abb.4.24) sind bei 243 K gegen Ende der Beleuchtungsphase vor allem vier größere Peaks zu finden. Alle vier steigen allerdings auch während der Testbeleuchtung vor Zugabe des Aerosols an und fallen sofort nach Beleuchtungsende wieder ab. Es dürfte sich damit um Substanzen handeln, die durch Beleuchtung der Kammerwand in die Gasphase übergehen und nach Beleuchtungsende wieder an der Wand adsorbieren.



(a) linke Achse: Organischer Anteil der Partikel (AMS und CIMS). Rechte Achse: Partikelkonzentration (CPC)



(b) Partikelgrößenverteilung für den experimentellen Verlauf bei 243 K.

Abbildung 4.23: Verlauf des Experiments bei 243 K.

Masse eine Zunahme zu beobachten.

Die Massenspektren der Partikelphase für beide Temperaturen sind in Abb.4.25 und 4.29 aufgetragen. Da bei diesen zwei Experimenten die Massenkonzentration von Pinonsäure in der vernebelten Lösung etwa drei mal so groß war wie die der Pinsäure, sind beide Komponenten gut in den Massenspektren zu sehen. Zusätzlich geht durch die geringere Temperatur weniger Pinonsäure in die Gasphase über und kann so nicht durch Adsorption an die Wände verloren gehen. Bei 243 K entsteht wie bei der höheren Temperatur ein Peak bei m/z 465,24 kurz nach Beleuchtungsbeginn, zusätzlich weitere Peaks bei m/z 383,14 und m/z 411,18. Filter 50 zeigt sehr geringe Werte für alle Komponenten. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Probennahme oder Analyse ein Fehler passiert ist, und daher wird diese Probe in die weitere Analyse nicht mit einbezogen. Für 213 K sind keine neuen Massenpeaks während der ersten Beleuchtung zu beobachten. Vor der zweiten Beleuchtungsphase wird Butanol-9D zum Nachverfolgen der OH-Radikalkonzentration hinzugegeben. Deswegen kann

4.2. PHOTOLYSE VON EISENOXALAT UNTER ANWESENHEIT VON PINON- UND PINSÄURE

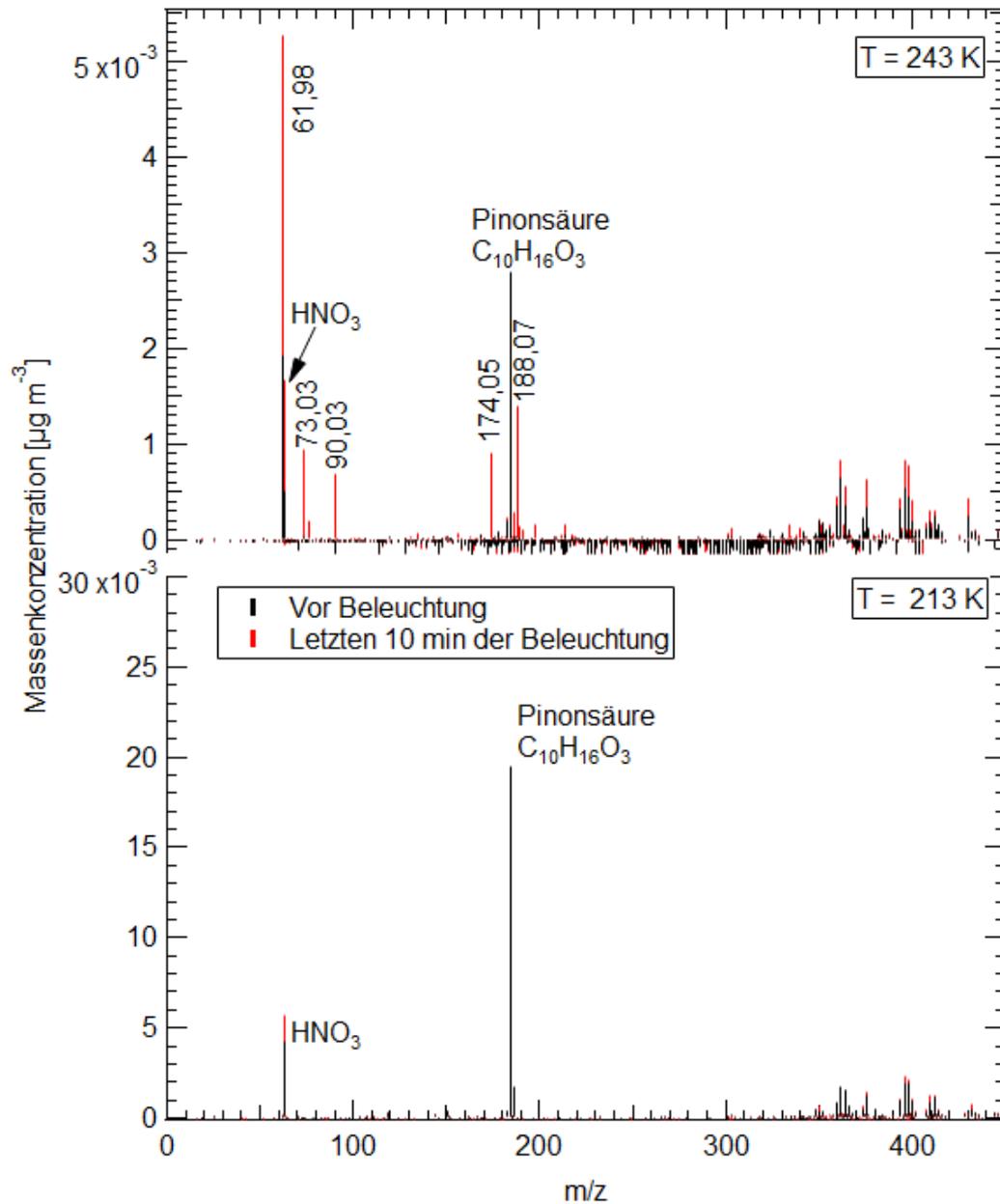


Abbildung 4.24: Gemittelte Massenspektren der Gasphase für 243 K und 213 K. Die Massenspektren vor der Beleuchtung (schwarz) sind hinterlegt mit den Massenspektren der Beleuchtungsphase (rot). Damit zeigen sich alle Massenpeaks, die während der Beleuchtung zunehmen, in rot.

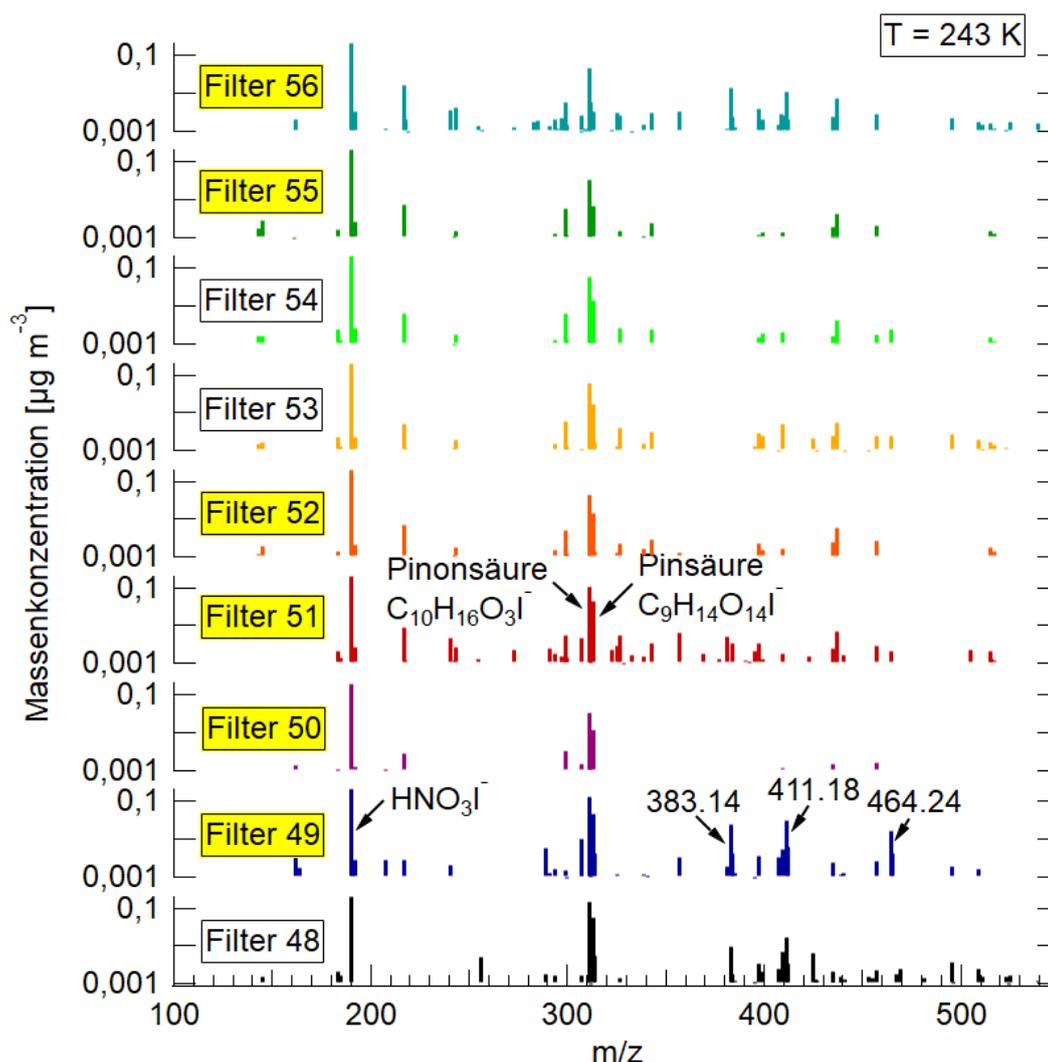


Abbildung 4.25: Massenspektren aller Filter, die während des Experiments bei 243 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt. Filter 50 enthält zu geringe Konzentrationen und ist möglicherweise nicht korrekt beladen oder erhitzt worden.

nicht ausgeschlossen werden, dass die Entstehung der zusätzlichen Massenpeaks in den Filtern 64 und 65 durch Butanol-9D beeinflusst wurde. Die Konzentration von Pinonsäure nimmt bei beiden Temperaturen während der Beleuchtung auf ein Drittel der ursprünglichen Konzentration ab (1. Beleuchtungsphase) (siehe Abb. 4.27). Dabei verläuft die Abnahme langsamer und schwächer als für 283 K. Pinsäure nimmt bei 243 K ebenfalls auf ein Drittel ab, für 213 K ist keine eindeutige Abnahme zu erkennen. Für die zweite Beleuchtungsphase bei 213 K ist für beide Moleküle zuerst ein Anstieg bei Beleuchtungsbeginn und ein anschließendes Absinken während der Beleuchtung zu beobachten. Die Abnahmekonstante für Pinonsäure für 243 K ist $(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und für Pinsäure $(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Oxalsäurekonzentration steigt hingegen bei beiden Temperaturen erst an, um dann leicht wieder abzunehmen. Für keine der drei Substanzen ist in der Gasphase ein gegenläufiger Verlauf zu sehen, der diese Konzentrationsänderung erklären würde. Insgesamt ist

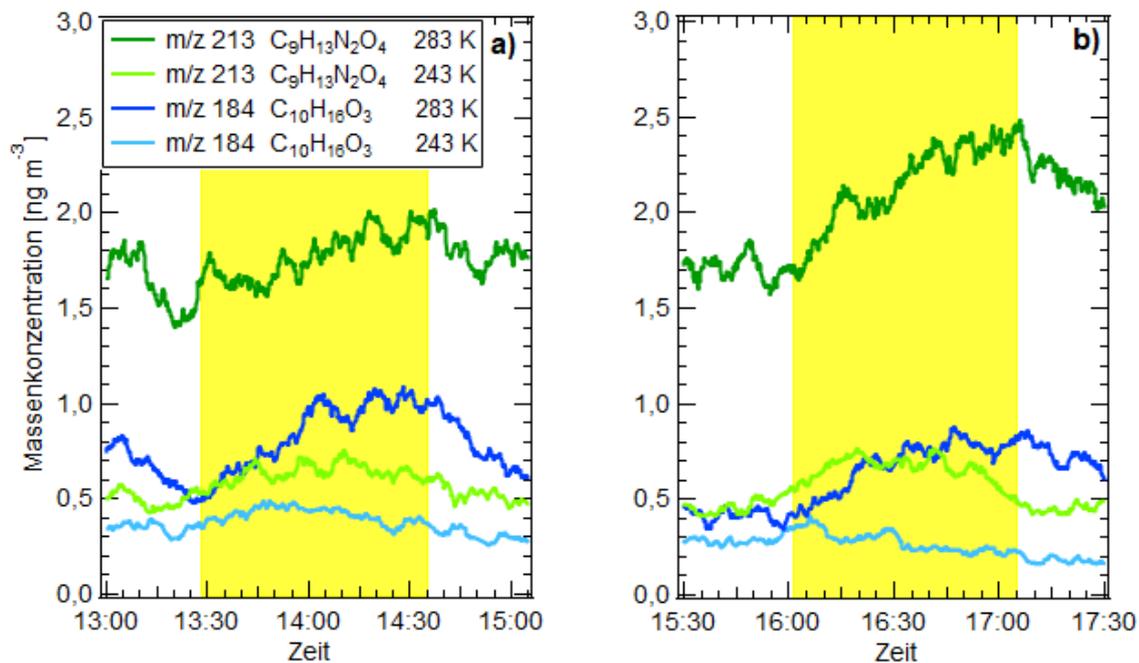


Abbildung 4.26: Änderung zweier Massen mit den zugeordneten Summenformeln $C_9H_{13}N_2O_4$ und $C_{10}H_{16}O_3$ während zwei aufeinanderfolgender Beleuchtungsphasen. Nur diese Massen ändern sich bei beiden Temperaturen. Die Beleuchtungszeiten waren jedes mal circa eine Stunde. Die Zeitachse entspricht dem experimentellen Verlauf bei 283 K. Der Konzentrationsverlauf der Werte bei 243 K wurde entsprechend dieser Zeitachse verschoben, damit die Beleuchtungsphasen übereinstimmen.

es schwieriger, bei 213 K einen signifikanten Trend im Konzentrationsverlauf der Substanzen zu erkennen (siehe Abb.4.30). Allerdings kann für Pinonsäure noch eine Abnahmekonstante von $(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Vergleicht man die Gasphasenmassenspektren der Experimente bei drei verschiedenen Temperaturen, findet man nur zwei Massenpeaks, die sich während der Beleuchtung sowohl bei 283 K als auch bei 243 K ändern (siehe Abb.4.26). Die Zuordnung der Massenpeaks zu Summenformeln, allein auf Grund ihrer Masse, ergibt für m/z 213 $C_9H_{13}N_2O_4$ und für m/z 218 $C_{10}H_{16}O_3$. Ersteres könnte ein Oxidationsprodukt der Pinsäure sein, letzteres ist die Summenformel für Pinonsäure. Allerdings ist diese Masse für den Peak als $C_{10}H_{15}O_3^-$ -Ion und nicht für das $C_{10}H_{16}O_3I^-$ -Addukt. Die deprotonierte Pinonsäure ist im Massenspektrum deutlich schwächer als die iodierter Pinonsäure. Bei 283 K zeigt m/z 213 über die erste Beleuchtungsphase eine Zunahme von $0,41 \text{ ng m}^{-3}$ und über die zweite Beleuchtungsphase eine Zunahme von 1 ng m^{-3} . Allerdings ist das Signal vor der Beleuchtung nicht konstant, sondern nimmt über vier Stunden mit einer Rate von $0,34 \text{ ng m}^{-3}$ linear ab. Berücksichtigt man dies für die Zunahme während der Beleuchtung, ergibt sich eine Gesamtzunahme von $0,64 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $0,22 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Für 243 K ergeben sich deutlich geringere Zunahmen von $0,15 \text{ ng m}^{-3}$ und $0,25 \text{ ng m}^{-3}$. In beiden Beleuchtungsphasen erreicht die Konzentration nach circa einer halben Stunde ein Maximum und nimmt danach wieder auf den Ursprungswert ab. Für m/z 184 beträgt die Zunahme in beiden Beleuchtungsphasen bei 283 K $0,45 \text{ ng m}^{-3}$ und für 243 K maximal $0,1 \text{ ng m}^{-3}$. Eine Abnahme in der Dunkelphase ist nicht zu beobachten.

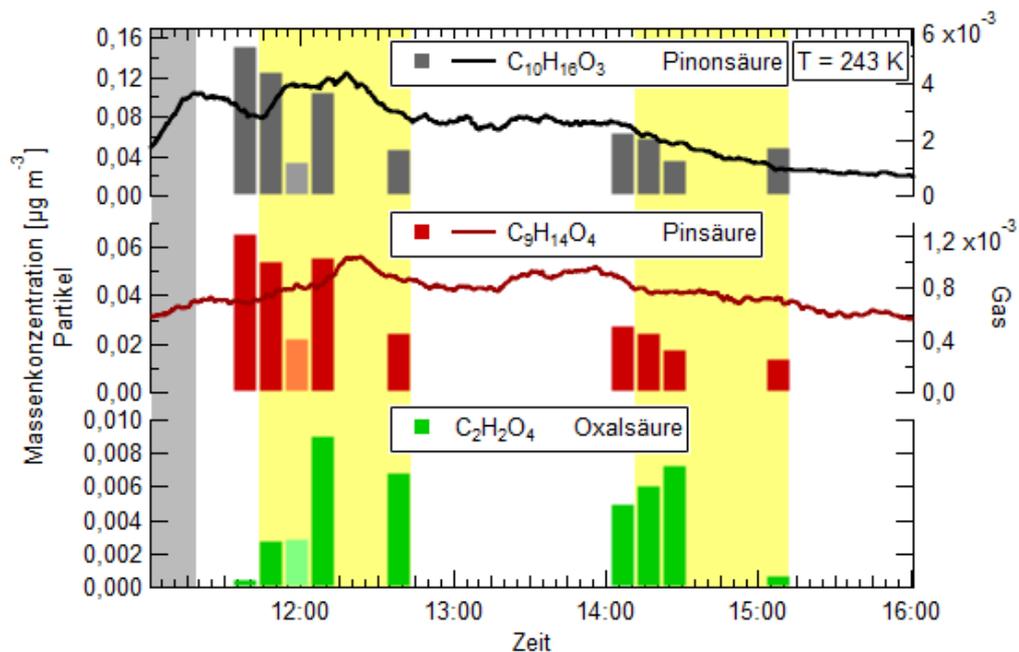
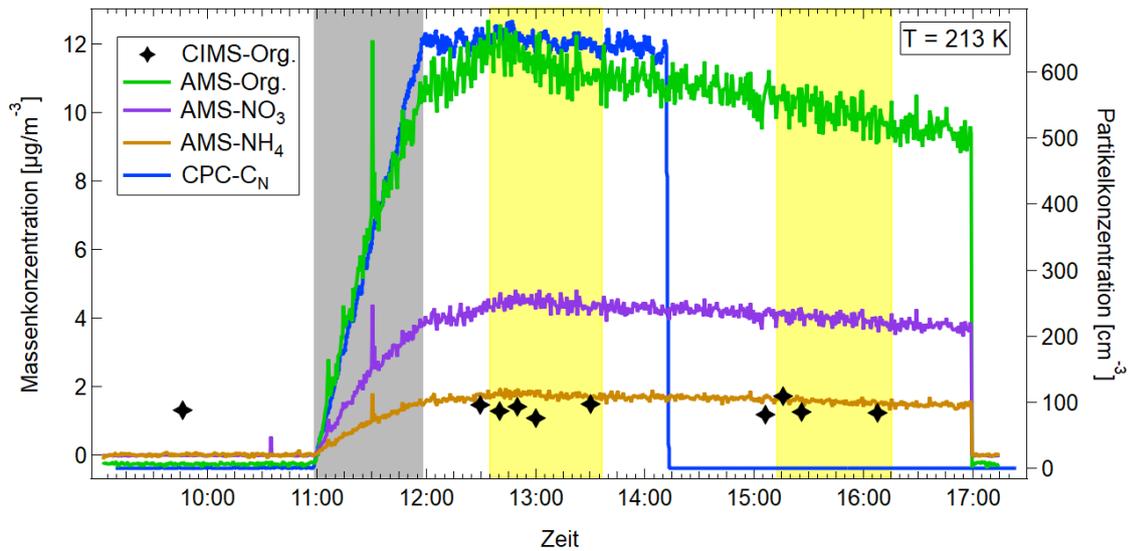


Abbildung 4.27: Verlauf der Konzentrationen von Pinonsäure, Pinsäure und Oxalsäure in Gas- (Linie) und Partikelphase (Balken). Markierter Filter möglicherweise inkorrekt.

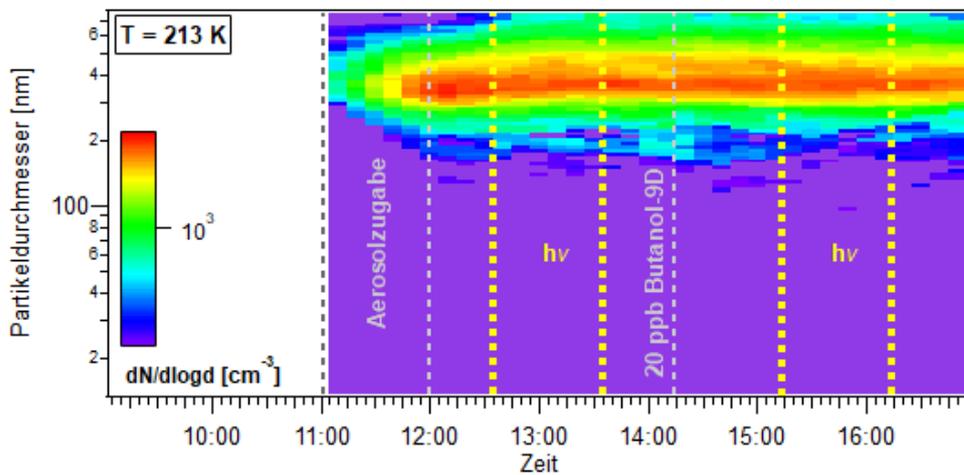
Insgesamt gilt, je niedriger die Temperatur ist, desto weniger Änderungen sind in der Gasphase zu beobachten. Bei 213 K nimmt schließlich nur noch HNO_3 während der Beleuchtung leicht zu. Der Anteil an Pinsäure und Pinonsäure in der Gasphase steigt nach Aerosolzugabe bei 243 K nur leicht während der ersten Beleuchtungsphasen an und sinkt in der zweiten Phase kontinuierlich ab. Bei 213 K bleibt die Konzentration in der Gasphase nach Aerosolzugabe weitestgehend konstant.

Die photochemischen Prozesse in der Gasphase, hängen vor allem von der Konzentration der gasförmigen Stoffe ab. Je geringer die Temperatur, desto geringer wird der Anteil an Stoffen mit einem Dampfdruck, der hoch genug ist, damit messbare Mengen in die Gasphase übergehen. Dadurch wird die Gasphasenchemie selbst gehemmt. Allerdings könnten auch die photochemischen Prozesse in den Partikeln, mit abnehmender Temperatur, gehemmt sein. Dadurch würden weniger flüchtige Reaktionsprodukte entstehen, wodurch folglich weniger Konzentrationsanstiege in der Gasphase zu beobachten sind. Bei niedrigeren Temperaturen erhöht sich die Viskosität der Partikel. Die Partikel wechseln von einem flüssigen zu einem halbfesten bzw. glasartigen Zustand [90]. Die Temperatur für die Phasenwechsel kann aus der molaren Masse und dem O:C Verhältnis der organischen Stoffe annäherungsweise hergeleitet werden [91]. Die Diffusionsgeschwindigkeit einzelner Moleküle in den Tröpfchen ist damit gehemmt. Die Diffusion von Radikalen spielt durch ihre kurze Lebensdauer weniger eine Rolle. Allerdings kann es bei gemischten Partikeln aus anorganischen und organischen Stoffen bei Änderung der relativen Feuchte zu einer flüssig-flüssig Phasentrennung kommen [92, 93]. Laut Song et al. [92] ist das für troposphärische Aerosole mit einem Sauerstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis kleiner 0.7 zu erwarten. Da sowohl Pin- als auch Pinonsäure in diesen Bereich fallen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch für diese Aerosolpartikel Phasentrennung statt-

4.2. PHOTOLYSE VON EISENOXALAT UNTER ANWESENHEIT VON PINON- UND PINSÄURE



(a) linke Achse: Organischer Anteil der Partikel (AMS und CIMS). Rechte Achse: Partikelanzahlkonzentration (CPC)



(b) Verlauf der Partikelgrößenverteilung bei 213 K.

Abbildung 4.28: Verlauf des Experiments bei 213 K.

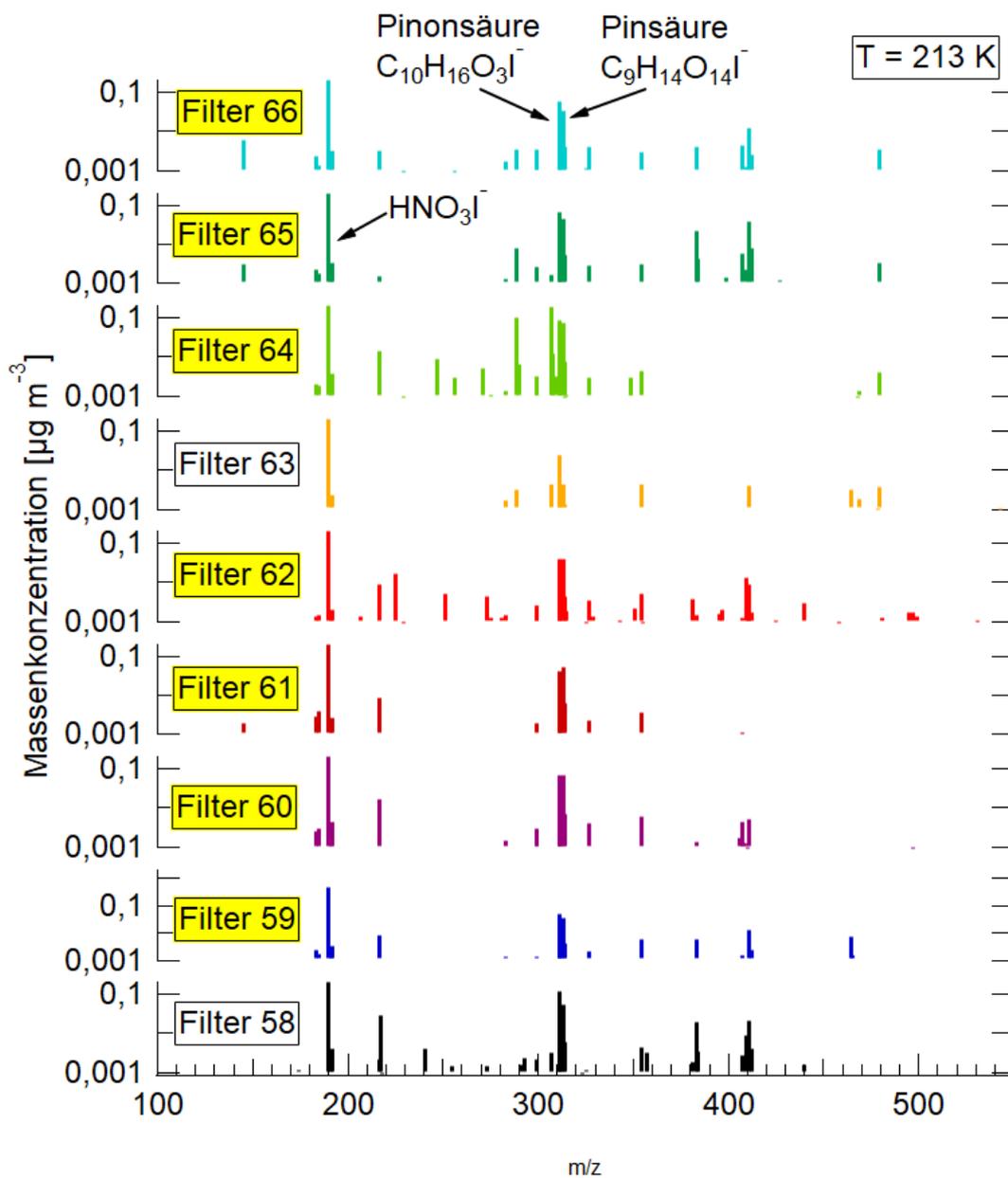


Abbildung 4.29: Massenspektren aller Filter, die während des Experiments bei 213 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt.

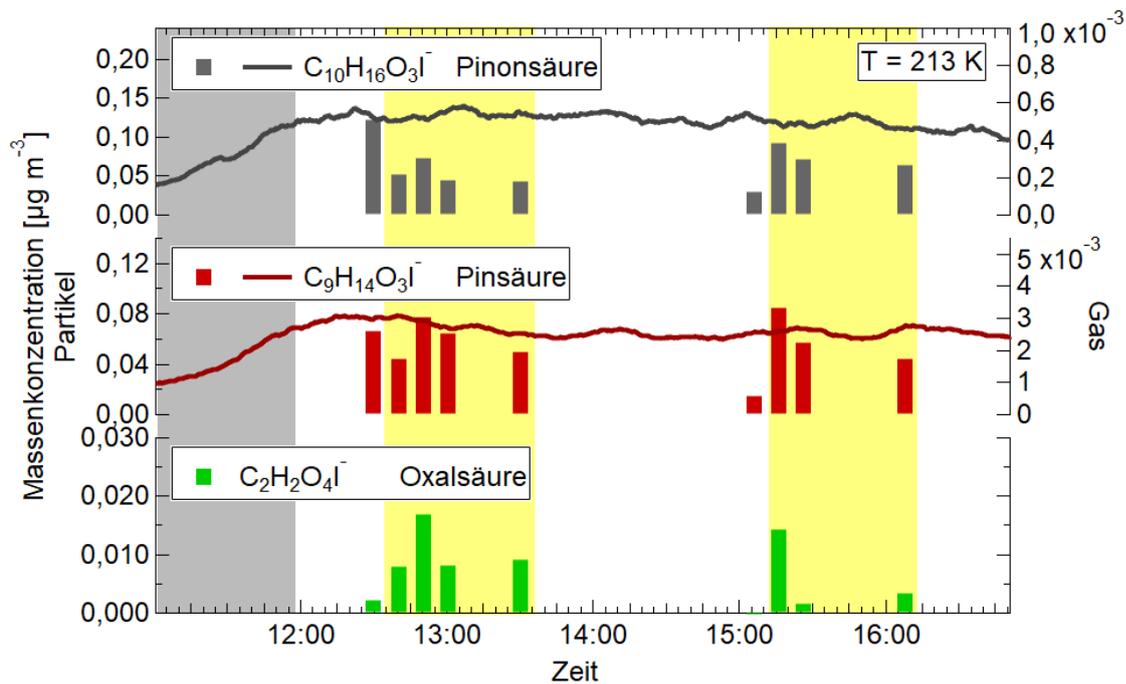
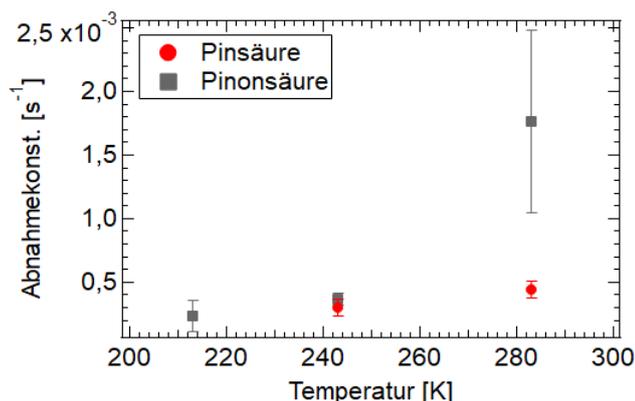


Abbildung 4.30: Verlauf der Konzentrationen von Pinonsäure, Pinsäure und Oxalsäure in Gas- (Linien) und Partikelphase (Balken).

findet. Verbleibt allerdings der Eisenoxalatkomplex in der wässrigen Phase, kann eine Reaktion zwischen den Radikalen, die durch die Photolyse des Eisenoxalats entstehen, durch die gehemmte Diffusion nur noch an der Grenzfläche der Phasen erfolgen. Damit wäre der Abbau der organischen Komponenten in der Partikelphase gehemmt. Auch der Austausch zwischen Gasphase und Partikelphase wäre durch die geringere Diffusion gehemmt. Zhou et al. [94] beobachteten das an SOA-Partikeln bei abnehmender relativer Feuchte. Die Partikel oxidieren an der Oberfläche durch gasförmige Oxidantien und bilden durch die mangelhafte Diffusion in den Partikeln einen Mantel, der die in der Volumenphase befindlichen Chemikalien vor Oxidation schützt [94].

Für dieses Aerosolsystem konnte die Bildung von Reaktionsprodukten nach Beginn der Beleuchtung vor allem im Bereich um m/z 400 beobachtet werden. Eine Zusammenstellung einiger gefundener Massenpeaks, abgesehen von Pinon- und Pinsäure, sowie potentieller Summenformeln sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die Summenformeln, die durch Literatur bestätigt werden konnten, sind nicht in Klammern gesetzt. Davon sind vor allem die Reaktionsprodukte der Oxidation von Pinonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ und $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ erwähnenswert. Die ersten zwei entstehen durch die H-Abstraktion am unsubstituierten Kohlenstoffatoms des Rings und Reaktion mit NO bzw. NO_2 . Das dritte Produkt ist die Diaterpenylsäure, die durch Ringöffnung und anschließender Hydrolyse entsteht. Durch weitere Analyse der Daten könnten potentiell zusätzliche Reaktionsprodukte identifiziert werden. Die für die Gasphasenoxidation typischen Reaktionsprodukte 1,2,3-Butanetricarboxylsäure und Norpinsäure konnten jedoch nicht gefunden werden. Der Einfluss des Eisenoxalats auf den chemischen Abbau der Pinonsäure konnte durch den Vergleich mit einem Referenzexperiment, welches Oxalsäure an Stelle des Eisenoxalats nutzt, ge-



Abnahmekonstante [s^{-1}]			
	283 K	243 K	213 K
Pinonsäure	$(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$
Pinsäure	$(4,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	-

Tabelle 4.5: Abnahmekonstanten für Pinon- und Pinosäure bei Beleuchtung in Gegenwart von Eisenoxalat als Funktion der Temperatur. Der Wert für Pinonsäure bei 283 K ist durch das Verdampfen der Pinonsäure aus den Partikeln beeinflusst. Die Werte der Tabelle sind in der zugehörigen Abbildung dargestellt.

zeigt werden. Insgesamt zeigen die Konzentrationsabnahmen der Pinon- und Pinosäure nur eine leichte Temperaturabhängigkeit, die durch eine gehinderte Diffusion und eine potentielle Flüssig-flüssig-Phasentrennung in den Aerosolen zu erklären ist. Die Abnahmekonstante von Pinonsäure während der Beleuchtung beträgt $0,8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, wobei dieser Mittelwert sehr wahrscheinlich als zu hoch angesehen werden muss. Wenn man davon ausgeht, dass die beobachtete Abnahme für Pinonsäure bei 283 K durch Verdampfen und anschließende Adsorption der Pinonsäure an die Wand verfälscht wird, sollte die Abnahmekonstante für 283 K entsprechend der beiden Werte bei kühleren Temperaturen eher zwischen $2,0$ und $5,0 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ liegen. Für eine Bestimmung der Verlustrate durch Adsorption an die Wand müssten zusätzlich Experimente durchgeführt werden. Die Abnahmekonstante für Pinosäure beträgt im Mittel $3,7 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Damit ergibt sich für vergleichbare Eisenkomplekonzentrationen und einen sonnigen Karlsruher Wintertag eine Lebensdauer von ca. 20 min. Die Lebensdauer für Pinonsäure wäre entsprechend ca. eine halbe Stunde. Diese Werte gelten allerdings nur für den Abbau durch Radikale aus dem photochemischen Abbau von Eisenoxalat. Da in der Atmosphäre auch auf anderem Wege Radikale gebildet werden, wird der tatsächliche Wert kleiner ausfallen. Ein Vergleich mit Literaturwerten ist auf Grund der geringen Forschung zum Abbau von Pinon- und Pinosäure schwierig. Witkowski und Gierczak [95] bestimmten in einer Studie 2017 die Reaktionsrate von Pinonsäure mit OH-Radikalen und erhielten einen Wertebereich von $(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^9 l mol^{-1} s$ bis $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^9 l mol^{-1} s$ für einen pH-Bereich der Lösung von 2 bis 10. Allerdings bezieht sich dieser Abbau auf die Reaktion mit OH-Radikalen, die in situ durch UV-Bestrahlung aus H_2O_2 entstehen, und ist nur sehr eingeschränkt mit dem hier gezeigten System vergleichbar.

m/z (mit / ohne I-)	Mögliche Summenformel	EOL	EORL
m/z 190 / 63	HNO ₃	✓	✓
m/z 217 / 90	C ₂ H ₂ O ₄ bzw. C ₃ H ₆ O ₃	✓	✓
m/z 292 / 165	(C ₈ H ₉ N ₂ O ₂)	✓	
m/z 301 / 174	(C ₈ H ₁₄ O ₄)	✓	
m/z 304 / 177	(C ₆ H ₉ O ₆)	✓	
m/z 315 / 188	C ₈ H ₁₂ O ₅	✓	
m/z 318 / 191	(C ₉ H ₉ N ₃ O ₂)	✓	
m/z 332 / 205		✓	
m/z 346 / 219	(C ₉ H ₁₅ O ₆)	✓	
m/z 353 / 226	(C ₁₂ H ₁₈ O ₄)	✓	✓
m/z 358 / 231		✓	
m/z 372 / 245	C ₁₀ H ₁₅ NO ₆	✓	
m/z 383 / 256	(C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₄)	✓	
m/z 388 / 261	C ₁₀ H ₁₅ NO ₇		
m/z 411 / 284	(C ₁₈ H ₃₆ O ₂)		✓
m/z 464 / 337		✓	
m/z 465 / 338	(C ₁₈ H ₃₅ N ₅ O ₉ oder C ₂₀ H ₃₇ N ₂ O ₁₀)	✓	

Tabelle 4.6: Produkte der Photolyse der Aersole mit (EOL) und ohne Eisenoxalat (EORL). Falls möglich sind Summenformeln angegeben. Existiert keine ausreichende Literatur für die Bildung des jeweiligen Produkts, ist die Summenformel in Klammern gesetzt.

4.3 Photochemie des 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridin

In diesem Kapitel werden der photochemische Abbau und die Produkte des 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridins als absorbierende Komponente des atmosphärischen Aerosols untersucht.

4.3.1 Grundlagen

Die Atmosphäre enthält zahlreiche Licht absorbierende Stoffe. Eine Gruppe dieser Chromophoren wird im englischen als "brown carbon" (BrC) bezeichnet und bezieht sich auf den Teil der organischen Materie in atmosphärischen Partikeln, der Licht vom ultravioletten bis sichtbaren Bereich absorbieren kann. Die Unterscheidung zu dem häufig genutzten Ausdruck "black carbon" (BC) ist nicht immer exakt definiert, meistens meint man mit letzterem jedoch Substanzen mit optischen Eigenschaften und einer chemischen Zusammensetzung ähnlich zu Ruß. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Definitionen findet sich in Andreae und Gelencsér [49]. Durch ihre Absorptionsfähigkeit beeinflussen sie die optischen Eigenschaften von Aerosolen und folglich die Strahlungsbilanz der Atmosphäre. Die atmosphärische Strahlungswirkung von BrC wird in einer Modellstudie von Lin et al. [96] auf 27% - 70% der Strahlungswirkung von BC geschätzt. Zusätzlich führt die Ablagerung von BrC auf Böden und im besonderen Eis zu weiterer Strahlungsabsorption. Die Chromophoren können sowohl als primäre organische Aerosole in die Atmosphäre gelangen, als auch sich als sekundäre organische Aerosole in der Atmosphäre bilden. Für letzteres stellen Dicarboxyle wichtige Vorläufersubstanzen dar. In flüssigen Aerosolpartikeln bilden sich unter Anwesenheit von Ammoniumsalzen aus den Dicarboxylen Stickstoffheterozyklen, wie z.B. Pyridin- oder Imidazol-Derivate [97, 98]. Sie können entweder als Photosensibilatoren ähnlich wie Eisenoxalat wirken [99] oder selbst photochemisch zerfallen und zur Radikalchemie in den Partikeln beitragen (sogenanntes Photo-bleaching) [100]. Kampf et al. [98] imitierten die Bildung dieser Heterozyklen in der Atmosphäre durch Reaktionsgemische von verschiedenen Dicarboxylen in Ammoniumsulfat- und Glycinlösungen. Von den Reaktionsgemischen wurden nach 0,5 h und 144 h Absorptionsspektren aufgenommen. Sie zeigen eine Erhöhung der Absorption für die Spektren nach 144 h, auch im Bereich sichtbarer Strahlung. Im besonderen das Reaktionsgemisch aus Ethanal (Acetaldehyd: AcA) und 2,4-Pentandion (Acetylaceton: AcAc) in Ammoniumsulfat weist ein Absorptionsmaximum bei ca. 400 nm auf (siehe Abb.4.31). Die entstandene Komponente wurde als 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridin identifiziert, und der Bildungsmechanismus zu diesem Produkt ist die Hantzsch-1,4-dihydropyridinsynthese [98, 101].

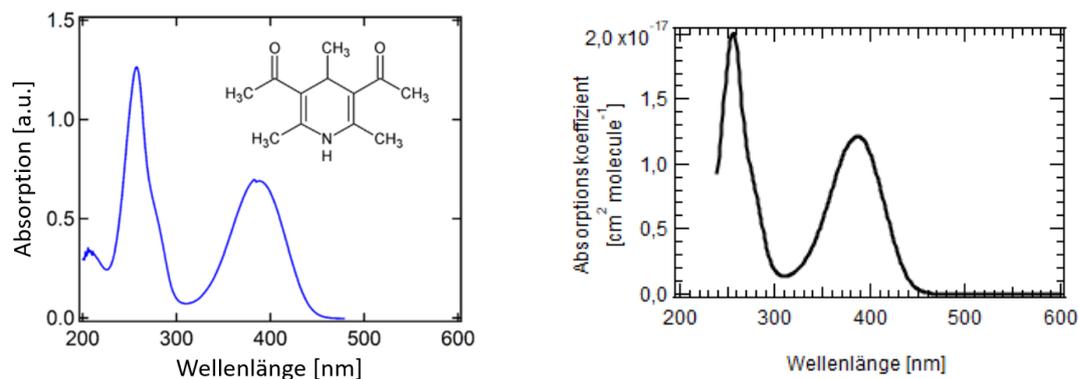
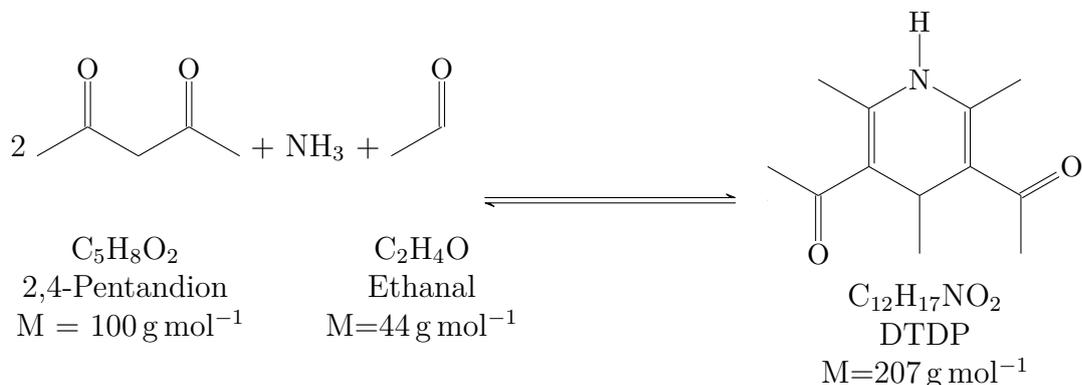


Abbildung 4.31: Absorptionsspektren von DTDP in H₂O Links: Verwendet und adaptiert von Kampf et al.[98], publiziert durch die PCCP Owner Societies unter der Creative Commons Attribution 3.0 Lizenz. Rechts: Gemessen durch Feng Jiang vom IMK-AAF mit einer verdünnten Lösung (19,25 μmol l⁻¹ in H₂O) des für diese Arbeit verwendeten DTDP.



Dass Dihydropyridine photolysieren können, ist bereits 1972 von Mitsunobu et al. [102] beschrieben worden. Allerdings wird hier nur die Deprotonierung zu Pyridinen mit einem vollständigen mesomeren System beobachtet. Weitere Untersuchungen zur Photolyse von Pyridin sind rar und gelten entweder für die Photolyse durch UV-C-Strahlung [103] oder im Zusammenhang mit dem biologischen Abbau von Pyridin [104]. In Anbetracht der geringen Daten zum Photoabbau dieser Komponenten, sollen durch die folgenden Experimente, wenn möglich bereits einzelne Produkte identifiziert werden und Anhaltspunkte für weitere Reaktionsprodukte gefunden werden. Außerdem werden Informationen zu den Photolyseraten und somit zur atmosphärischen Lebensdauer gesucht.

4.3.2 Durchführung

Für die Photolyseexperimente mit 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridin (ab hier DTDP) wurden jeweils Lösungen aus Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und DTDP angesetzt, mit einem Ultraschallvernebler zerstäubt und in die Simulationskammer geleitet. Dabei kamen zwei grundsätzlich verschiedene Lösungen zum Einsatz. Für den ersten Fall wurde das DTDP im Labor selbst aus Ethanal ((22,17 ± 0,01) g), 2,4-Pentandion ((50,11 ± 0,01) g) und Ammoniumsulfat ((66,08 ± 0,01) g), wie in Kampf et al. [98] beschrieben, hergestellt (Abb.4.32).

Kampagne	T [K]	P [hPa]	RH %	Aerosole	t_{hv} [min]
SOA19b	283	1002	75	OAL	120
	273	994	77	OAL	120
SOA20a	293	1018	79	OAL*	120
	264	1017	70	OAL	120

Tabelle 4.7: OAL: Organische Aerosollösung mit selbst hergestelltem DTDP; OAL*: Organische Aerosollösung mit gekauftem DTDP. (Für das Experiment bei 283 K wurden zusätzlich 20 ppb Butanol-9D zur Nachverfolgung der OH-Radikalkonzentration zugegeben.)



Abbildung 4.32: Lösung von DTDP in H_2O und Methanol. Der Feststoff am Kolbenboden ist ausgefälltes $(NH_4)_2SO_4$.

Damit wurden die Prozesse, die in der Atmosphäre stattfinden, nachgeahmt. Etwaige Nebenprodukte, die in der Reaktionslösung entstehen können, werden damit auch in die Kammer geleitet. Ein Überschuss an Ammoniumsulfat wurde durch Zugabe von 570 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und das Methanol, unter vermindertem Druck, aus der Lösung verdampft. Um verbleibendes Ammoniumsulfat weiter auszufällen, wurde die Lösung halbiert und wieder mit dem zurückgewonnenen Methanol versetzt, das ausgefallene Ammoniumsulfat abfiltriert, das Methanol verdampft und das Prozedere mit zusätzlich 250 ml noch einmal wiederholt. Der Rest der Lösung wurde auf die gleiche Weise behandelt. Zurück blieben 426 ml orange-rote Lösung (siehe Abb.4.32). Für die Kammerexperimente wurden 1 ml der Lösung mit $(0,21 \pm 0,01)$ g NH_4NO_3 versetzt und mit H_2O (Nanopure) auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird im folgenden als OAL bezeichnet. Eine weitere 100 ml-Lösung wurde aus $(0,1109 \pm 0,0001)$ g DTDP, verkauft durch Sigma-Aldrich (Reinheit: 97%), $(0,1997 \pm 0,0001)$ g NH_4NO_3 , $(0,1214 \pm 0,0001)$ g $(NH_4)_2SO_4$ und H_2O hergestellt. Diese Lösung wird im folgenden als OAL* gekennzeichnet.

4.3.3 Ergebnisse

Aus den vier verschiedenen Experimenten, die mit DTDP durchgeführt wurden, wird zuerst das Experiment bei 293 K besprochen, in dem das gekaufte DTDP mit einer Reinheit von 97% genutzt wurde. Die Aerosollösung sollte somit am wenigsten Verunreinigungen enthalten und leichter zu interpretieren sein als die restlichen Systeme. Bei diesen werden nur die Unterschiede zu dem jetzt besprochenen System diskutiert. Der Versuchsablauf ist in Abb.4.33 gezeigt. Mit Zugabe der Aerosollösung ab 10:00 Uhr steigen die Konzentrationen in den AMS-Messungen und in den CPC- bzw. SMPS-Messungen an. In den Massenkonzentrationen fällt auf, dass die organische Konzentration deutlich geringer ist als die Konzentrationen der Salze. Die Massenkonzentrationen der Lösungskomponenten (DTDP: $(NH_4)_2SO_4$: NH_4NO_3) sind $1,1 \text{ g l}^{-1}$: $1,2 \text{ g l}^{-1}$: $2,0 \text{ g l}^{-1}$. Dementsprechend sollte das Massenkonzentrations-

verhältnis der Komponenten in den AMS-Messungen folgende sein:
DTDP:NH₄⁺:SO₄²⁻:NO₃⁻ = 1,4:1,0:1,1:2,0.

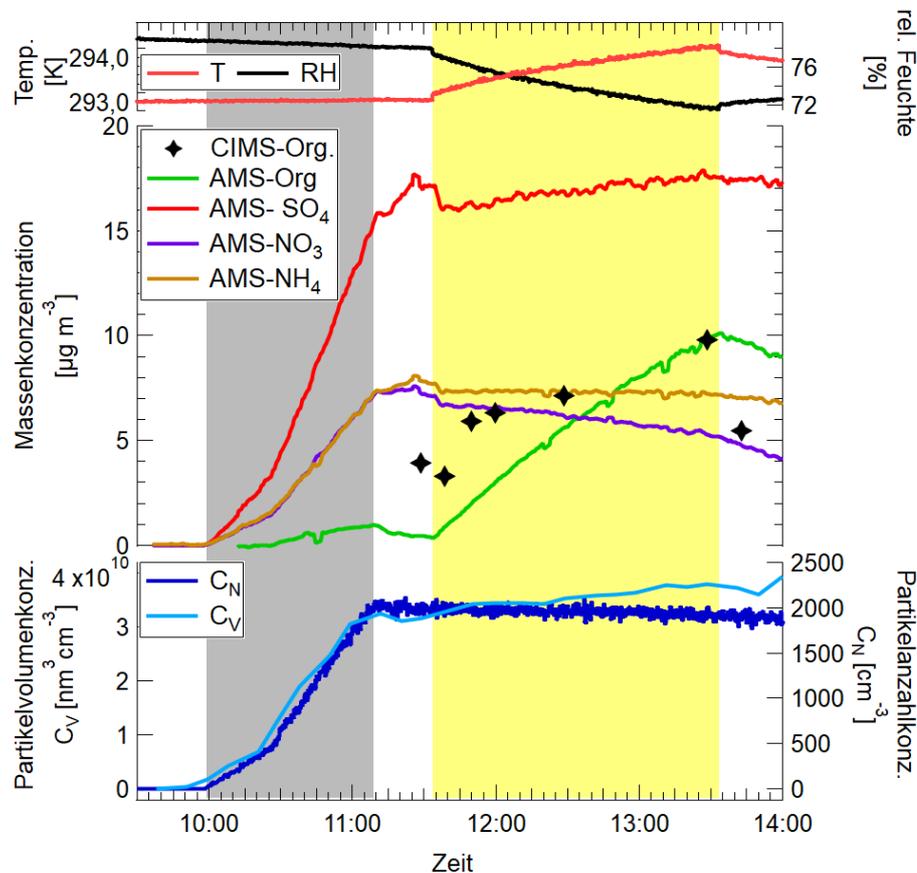


Abbildung 4.33: Verlauf des Experiments bei 293 K. 1.Panel: Temperatur und relative Feuchte; 2.Panel: Massenspektrometrischen Messungen für den organischen Anteil sowie die Salze (NH₄)₂SO₄ und NH₄NO₃; 3.Panel: CPC- und SMPS-Messungen mit Partikelanzahl- (C_N) und Partikelvolumenkonzentrationen (C_V).

Die Messung zeigt jedoch deutlich höhere Werte für SO₄²⁻ als für NH₄⁺ und selbst NO₃⁻. Der organische Anteil ist ebenfalls ungewöhnlich niedrig. Nach Ende der Aerosolzugabe ist eine leichte Abnahme der Werte für NO₃⁻ und den organischen Anteil zu beobachten. Auf eine Sedimentation der Aerosolpartikel kann das aber nicht zurückgeführt werden, da weder die restlichen Komponenten abnehmen noch die Partikelkonzentration im selben Zeitraum abnimmt. Während der Beleuchtung nimmt die Massenkonzentration des organischen Anteils der AMS-Messungen auf das 10-fache zu. Eine Erklärung hierfür wäre eine verstärkte Oxidation von gasförmigen Stoffen durch die Beleuchtung und anschließende Kondensation in die Partikelphase. Allerdings wurden keine gasförmigen, organischen Stoffe in die Kammer eingeleitet, und die Massenkonzentration der organischen Substanzen in den CIMS-Filtern nimmt, selbst unter Beachtung der großen Varianz dieser Werte, ebenfalls nicht im selben Maße zu. Zusätzlich müsste sich dadurch auch die Partikelvolumenkonzentration erhöhen. Folglich kann dies nicht die Erklärung für den Konzentrationsanstieg sein. Die Gesamtkonzentration an organischen Stoffen in der Partikelphase sollte auch während der Beleuchtung gleich bleiben bzw. leicht abnehmen. Demzufolge muss sich durch die Beleuchtung die Struktur der Partikel so ändern, dass die Nach-

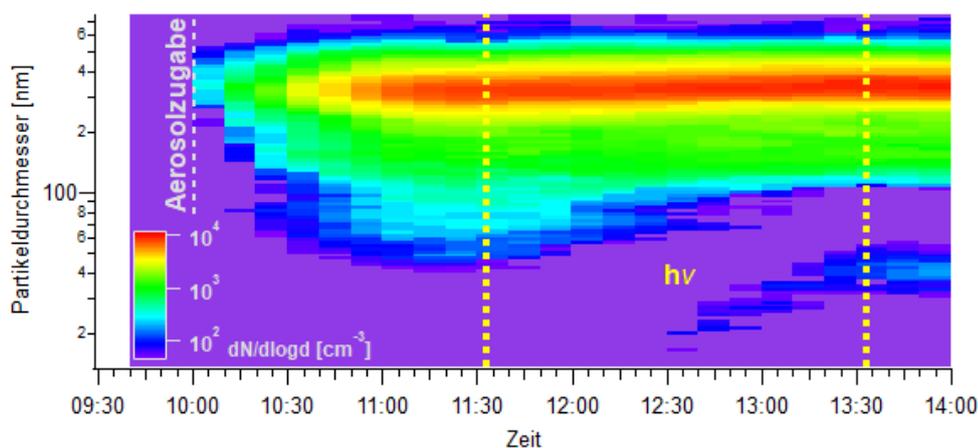


Abbildung 4.34: Partikelanzahlkonzentration über den Partikeldurchmesser und den zeitlichen Verlauf. Nach Aerosolzugabe sind Partikel im Bereich von 300 nm bis 400 nm zu finden. Während der Beleuchtung gibt es eine leichte Partikelneubildung, die nicht signifikant zur Partikelmasse beiträgt.

weiseffizienz im AMS steigt. Die Resultate der AMS-Messungen hängen sehr stark von der Einfangeffizienz (“collection efficiency“) an der Verdampfungsplatte ab. Die Einfangeffizienz hängt wiederum von der Partikelmatrix bzw. deren Phasenzustand, ab. Allerdings gilt das anscheinend nur für den organischen Anteil. Vorstellbar ist eine Phasentrennung der organischen Substanzen und der Salzlösungen in den Partikeln durch eine Änderung der relativen Feuchte [105]. Dass die Nachweiseffizienz während der Beleuchtung höher ist, lässt sich auch für die Salze beobachten. Die leichte Konzentrationsabnahme, die vor und vor allem nach Beleuchtung zu sehen ist, wird abgeschwächt (NO_3^-) oder komplett kompensiert (SO_4^{2-} , NH_4^+). Ein Einfluss der Temperatur und der relativen Feuchte ist trotz der geringen Änderungen während des Experiments nicht auszuschließen. Die SMPS-Messungen liefern ebenfalls keine eindeutige Erklärung (siehe Abb.4.34). Bei Aerosolzugabe erkennt man die Zunahme der Partikelanzahl bei einem Partikeldurchmesser von ca. 300 bis 400 nm, die sich jedoch bei Beleuchtungsbeginn nicht ändert. Allerdings steigt das von den SMPS-Messungen abgeleitete Partikelvolumen in der Beleuchtungszeit an. Dies kann durchaus zu einem Teil durch Änderungen in der Partikelmorphologie z.B durch einen Phasenübergang von flüssig nach fest bedingt sein. Ab etwa einer Stunde Beleuchtungszeit wird eine geringe Neubildung von Partikeln mit einem Durchmesser kleiner 60 nm beobachtet. Es ist möglich, dass durch die Beleuchtung Verunreinigungen von den Wänden der Kammer verdampft werden, die zu einer geringen Partikelneubildung führen. Aus den DTDP-Partikeln können ebenfalls flüchtige Oxidationsprodukte verdampfen, allerdings ist es unwahrscheinlich, dass diese in der Gasphase zu weniger flüchtigen Produkten weiter reagieren und so zu einer Neubildung von Partikeln führen. Dafür müsste in den Gasphasenmessungen des CIMS ein Anstieg der Konzentration verschiedener Komponenten und zum Zeitpunkt der Partikelneubildung eine Abnahme der Gasphasenkomponenten zu sehen sein. Das konnte jedoch nicht in signifikantem Ausmaß beobachtet werden.

Bei Vergleich der AMS-Messungen in den weiteren Experimenten (für weitere Abbildungen siehe Anhang A) zeigt sich für 283 K und 264 K ebenfalls ein Anstieg des organischen Anteils während der Beleuchtungsphasen, der jedoch nicht so stark aus-

geprägt ist wie in diesem Fall. Bei 273 K ist jedoch ein leichte Abnahme des organischen Anteils zu beobachten während die Massenkonzentrationen der anorganischen Komponenten stabil bleiben. Ein weiterer Unterschied ist das Verhältnis der Konzentrationen von Nitrat und Sulfat. Zu den Aerosollösungen mit selbst hergestelltem DTDP wurde kein zusätzliches Ammoniumsulfat hinzugegeben, da durch den Herstellungsprozess noch Reste in der Lösung enthalten waren. Um das Referenzexperiment mit gekauftem DTDP vergleichbar zu machen, wurde dort Ammoniumsulfat hinzugefügt. Die Konzentrationen in den Lösungen unterscheiden sich jedoch. Das zeigt sich in den AMS-Messungen. Der Anteil aller organischer Komponenten in den CIMS-Filtern zeigt eine hohe Varianz von 67% für 293 K. Das liegt vor allem am DTDP selbst. Der prognostizierte Siedepunkt für DTDP liegt bei $(344,6 \pm 42,0)^\circ\text{C}$ und damit deutlich höher als die Temperatur des Stickstoffs, mit dem die Partikel vom Filter desorbiert werden (Siedepunkt berechnet mit ACD/Labs Percepta Platform - PhysChemModule durch www.chemspider.com (19.11.2020)). Das heißt, dass das auf den Filtern vorhandene DTDP nicht vollständig verdampft, und schon leichte Variationen der Temperatur oder Zeit zu einer Änderung der gemessenen Konzentration führen können. Diese Problematik gilt folglich für alle Experimente mit DTDP. Bei einigen Experimenten konnte eine vollständige Desorption des DTDP vom Filter beobachtet werden, allerdings variiert auch hier die Desorptionstemperatur um $\pm 15^\circ\text{C}$ (siehe Thermogramme und Zeitverläufe in Anhang A). Zusätzlich wird die Desorption durch die umgebenden Ionen und weiteren organischen Stoffen beeinträchtigt, dem sogenannten Matrixeffekt. Da dieser über den Verlauf eines Experiments ähnlich sein sollte, können die Werte für DTDP innerhalb eines Experiments, mit der Annahme einer großen Unsicherheit, verglichen werden (siehe Abb.4.35). Die Bestimmung der Photolysefrequenz ist hierdurch allerdings beeinträchtigt. Die Matrix beeinflusst jedoch nicht nur die Desorption des DTDP, sondern kann auch die Photolyse selbst beeinflussen. Lignell et al. [44] stellten für 2,4-dinitrophenol eine verringerte Photolysefrequenz in einer wässrigen Lösung gegenüber organischen Lösungen fest und eine veränderte Temperaturabhängigkeit der Photolysefrequenz je nach Matrix.

Aus dem Vergleich der Massenkonzentrationen der Filter bei den verschiedenen Experimenten wird eine maximale Unsicherheit von 30% für die Massenkonzentration an DTDP in den Filtermessungen abgeschätzt. Diese enthält die potentiellen Fehlerquellen, die während Filternahme und Erhitzen des Filters eine Rolle spielen können, sowie die Schwankungen in der Desorptionseffizienz. Trotz dieser Schwierigkeiten kann ein Richtwert für die Photolysefrequenz von DTDP bestimmt werden. Dafür wird der Abnahme der Massenkonzentrationen des DTDP eine Exponentialfunktion angenähert und deren Wert zu Beginn der Beleuchtungsphase als Startwert für die Photolyse betrachtet. Es ergibt sich für 293 K eine Photolysefrequenz von $(1,3 \pm 2,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und für die drei weiteren Temperaturen 283, 273 und 264 K Photolysefrequenzen von $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $(2,6 \pm 6,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Fehlerangaben ergeben sich aus der einfachen Standardabweichung der angepassten Funktionen. Durch die hohe Unsicherheit der Werte der Massenkonzentrationen müssen diese Werte mit einer entsprechend hohen Unsicherheit betrachtet werden, die größer sein kann als die angegebenen Standardabweichungen. Aus dem gemessenen Absorptionsspektrum und dem Spektrum der Lichtquelle im Zentrum der Kammer lässt sich mit einer Quantenausbeute von eins eine Obergrenze von $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die Photolysefrequenz des DTDP berechnen.

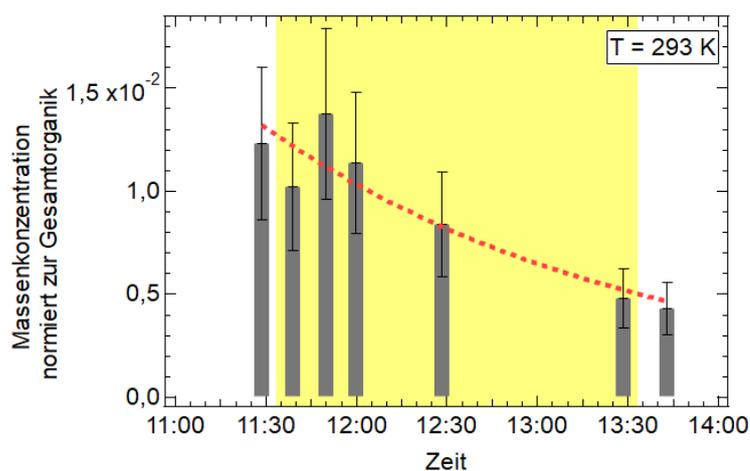


Abbildung 4.35: Konzentration von DTDP in den einzelnen Filtern über den Verlauf des Experiments. Die Unsicherheit wird mit maximal 30% abgeschätzt. Der ungefähre Verlauf der Konzentrationsabnahme wird mit einer Exponentialfunktion angenähert (rote Linie). Die Beleuchtungsphase ist gelb hinterlegt.

Das ist ein bis zwei Größenordnungen höher als die gemessenen Photolysefrequenzen. Da jedoch von einer Quantenausbeute von 1 und damit von einem maximalen Wert ausgegangen wurde, kann davon ausgegangen werden dass Photolysefrequenzen von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bis $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ als realistisch anzusehen sind. Der Unterschied in den Größenordnungen bedeutet entweder, dass die Quantenausbeute im einstelligen Prozentbereich liegt oder die Abnahme der DTDP-Konzentration durch die Probleme beim Nachweis systematisch unterschätzt wurde.

Betrachtet man die Massenspektren der einzelnen Partikelfilter, die während des Experiments genommen wurden (siehe Abb.4.36), erkennt man eine deutliche Entstehung und Zunahme zahlreicher Peaks in den Massen größer m/z 250. Von allen Werten wurden die Werte eines Hintergrundfilters abgezogen. Das heißt, die Peaks, die im Massenspektrum von Filter 2 zu sehen sind, sind entweder vom zugegebenen DTDP, oder es sind Verunreinigungen, die durch die Lösung oder Handhabung des Filters zustande kommen. M/z 334 und m/z 189 sind eindeutig als Iodkomplexe des DTDP und der Salpetersäure zuzuordnen. Salpetersäure entsteht aus der Protonierung der NO_3^- -Ionen. Allerdings sind auch drei weitere größere Massenpeaks zu finden (m/z 206,86; m/z 224,87; m/z 304,83). Nach Beleuchtungsbeginn steigen neben den vielen kleineren, drei weitere Peaks merkbar an (m/z 216,94; m/z 383,15; m/z 411,18). Eine Auftragung der Massenkonzentrationen über die Zeit (siehe Abb. 4.37) zeigt jedoch keine stetige Zunahme. Alle Massen steigen innerhalb der ersten halben Stunde der Beleuchtung an, nehmen daraufhin leicht ab und bleiben bis zum Beleuchtungsende konstant. Erst nach Ende der Beleuchtung sinken sie wieder ab. Es gibt im wesentlichen drei mögliche Erklärungen für einen solchen Konzentrationsverlauf. Erstens könnte es sich um Reaktionsprodukte aus Verunreinigungen handeln, und damit steigt die Konzentration nach Abreaktion aller Ausgangssubstanzen nicht mehr weiter an. Das ist vor allem eine Möglichkeit für die Konzentrationen, die vor Beleuchtungsbeginn bei null sind. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Konzentration nicht weiter steigt da die Produkte in die Gasphase übergehen und sich zwischen Produktneubildung und Übergang in die Gasphase ein Gleichgewicht einstellt. Das Abfallen der Konzentration nach Beleuchtungsende ist ein Indiz für diese Möglich-

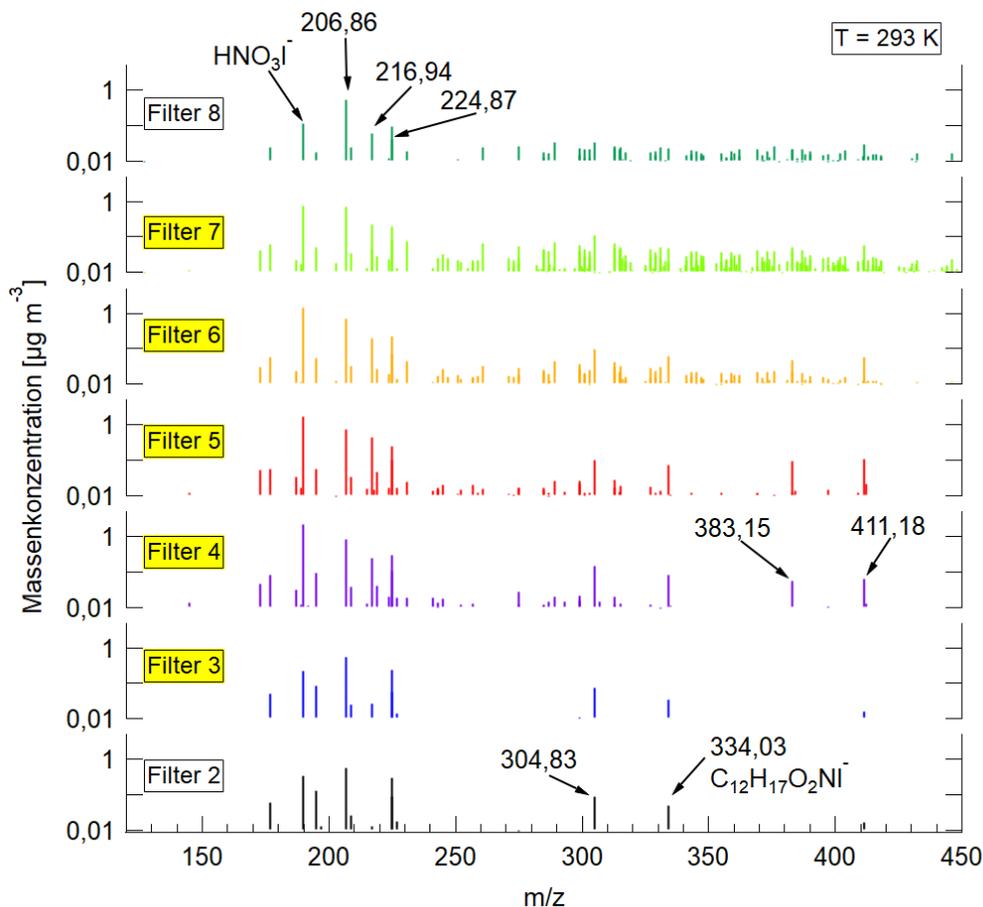


Abbildung 4.36: Massenspektren der Iodidkomplexe der Filterproben während des Experiments bei 293 K. Filter die während der Beleuchtung genommen wurden sind gelb markiert. Die Auftragung der Massenkonzentration ist, für eine bessere Sichtbarkeit kleinerer Konzentrationen, logarithmisch. Von allen Massenspektren wurden die Werte eines Hintergrundfilters abgezogen.

keit. Und drittens könnte sich auch zwischen der Photolyse und einer Folgereaktion oder sogar einer Rückreaktion ein Gleichgewicht einstellen und somit zu den konstanten Konzentrationen führen. Um zu entscheiden, welche dieser Möglichkeiten zutrifft, ist es notwendig, den Massenpeaks Summenformeln zuzuordnen.

Von den zahlreichen kleineren Peaks, die während der Beleuchtungsphase zunehmen wurden einige ausgewählt, deren Zunahme auch in der Gasphase bei den drei der vier Temperaturen, für die die Gasphase gemessen werden konnte, gefunden wurde. Für das Experiment bei 273 K konnte auf Grund eines technischen Defekts keine Gasphase mit dem CIMS gemessen werden. Die entsprechenden Konzentrationen dieser Massen in der Partikelphase sind in Abb.4.38a gezeigt. Die Massenkonzentrationen nehmen im Gegensatz zu den vorher gezeigten Massen während der gesamten Beleuchtungsperiode zu und nach Ende der Beleuchtung wieder ab. Selbst für die sehr kleinen Massen und damit häufig eher flüchtigen Verbindungen mit den Massen m/z 115 und m/z 169 ist ein leichter Anstieg in der Partikelphase zu beobachten. Die Konzentrationsverläufe für dieselben Massen werden in Abb.4.38b für die Gasphase gezeigt. Die durch das Licht induzierte Reaktion findet in der Partikelphase statt, und je nach Dampfdruck der entstehenden Produkte gehen die Substanzen unter-

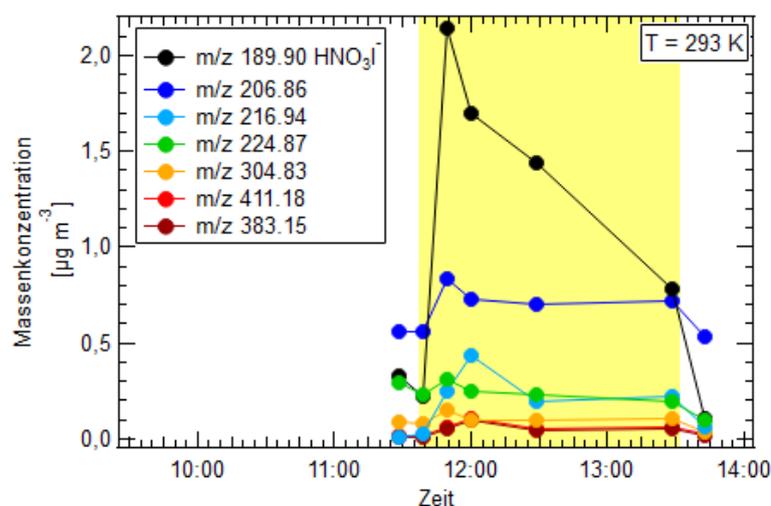
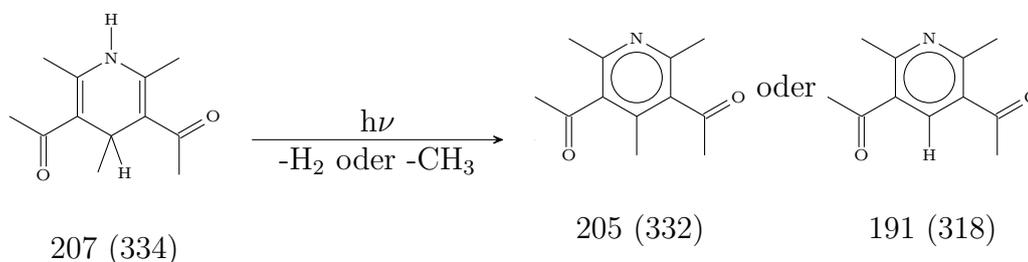
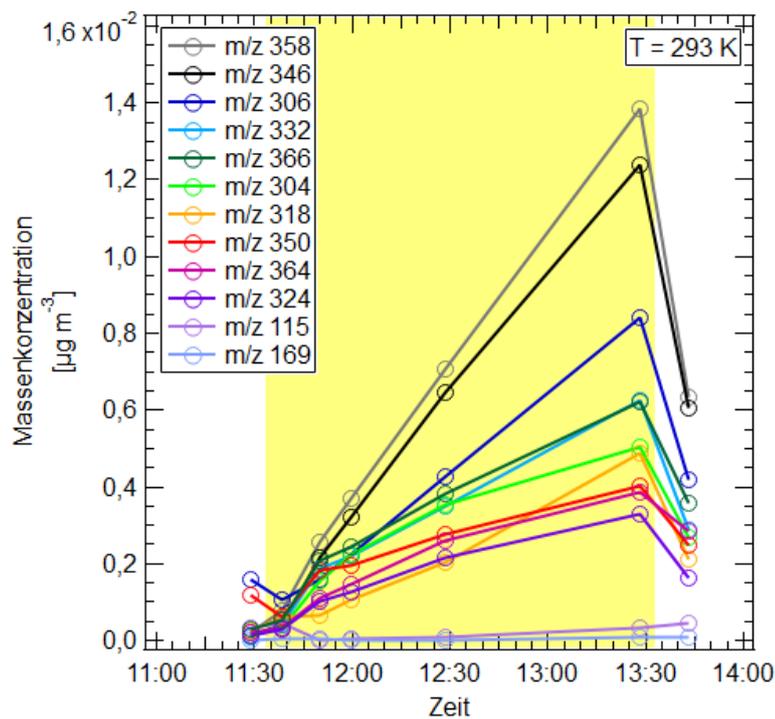


Abbildung 4.37: Zeitlicher Verlauf aller Massenpeaks die in den Massenspektren der Filter prominent sind.

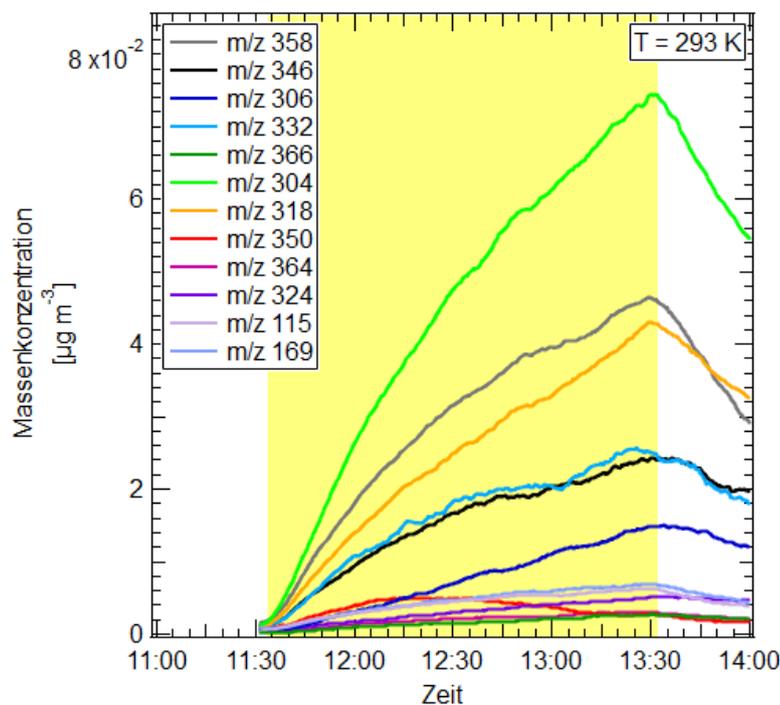
schiedlich stark in die Gasphase über. Für die meisten der Massen ist es schwierig, eine Summenformel zu finden, die sich einem Reaktionsmechanismus zuordnen lässt. Eine Ausnahme ist der Peak bei m/z 332. Er entsteht, wie durch Mitsunobu et al. bereits 1972 gezeigt [102], durch Deprotonierung von DTDP unter Beleuchtung. Merarian et al. [106] geben für diese Reaktion noch ein weiteres mögliches Produkt an, das durch die Abspaltung der Methylgruppe an Stelle des Protons entsteht. Es entspricht als Iodidkomplex der Masse 318.



Denkbar ist auch die Eliminierung eines $-CO$ -Fragments. Dadurch erhält man $C_{11}H_{17}ON$, das entspricht im Iodidkomplex einem m/z von 306. Diese Masse findet sich sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase. Es existiert auch ein Peak mit m/z 304, den man durch die folgende Deprotonierung erhalten würde. Schwerere Massen könnten durch Reaktionen an den Doppelbindungen oder den Acetylgruppen zustande kommen. Allerdings konnte für diese Arbeit keiner dieser Reaktionswege nachgewiesen werden oder in der Literatur gefunden werden. Biellmann et al. [107] beschreiben die Photolyse von 2,6-Dimethyl-3,5-dicarboethoxy-1,4-dihydropyridin-4-carboxylic acid. Analog zu ihren Ergebnissen wäre auch eine Oxidation der Carbonylgruppe zu einer Säuregruppe unter Abspaltung des Methylrests und der Deprotonierung des Rings möglich. Jedoch hätte das entstehende Molekül dieselbe Masse wie DTDP und wäre dadurch schwierig im Massenspektrum von DTDP zu unterscheiden. Es konnte auch kein anderes Analogon zu den von Biellmann et al. beschriebenen Reaktionsprodukten gefunden werden. In Tabellen 4.8 und 4.9 sind alle Massenpeaks zusammengestellt, deren Konzentration in den verschiedenen Experimenten in Gasphase oder Partikelphase eine eindeutige Zunahme



(a) Partikelphase bei 293 K: Zeitlicher Verlauf der Massen, die in der Partikelphase zunehmen und auch bei 264, 283 und 293 K in der Gasphase zu finden sind. Der Anstieg für m/z 115 und m/z 169 ist gering und dadurch in dieser Auftragung schlecht zu sehen.



(b) Gasphase bei 293 K: Zeitlicher Verlauf der Massen, die bei allen drei Temperaturen, für die die Gasphase gemessen werden konnte, zunehmen (264, 283, 293 K). m/z 350 nimmt mit Beleuchtungsbeginn zu, fällt jedoch ab der Hälfte der Beleuchtungszeit wieder ab.

Abbildung 4.38: Vergleich derselben Massenpeaks für Partikel- und Gasphase bei 293 K.

während der Beleuchtungszeit gezeigt hat. In den Massenspektren aller Filter bei den unterschiedlichen Temperaturen lassen sich nur wenige Peaks finden, die wiederholt in hohen Intensitäten auftauchen und damit auf die Bildung der gleichen Stoffe in größerer Konzentration schließen lassen. Bei allen Massenspektren ist vor allem der Peak für HNO_3I^- (m/z 189,90) und m/z 224,87 zu finden, dazu noch zwei weitere, die nicht bei allen vier Temperaturen, jedoch häufiger als nur einmal auftreten. Das wäre m/z 206,86 bei 293 und 264 K, m/z 353,03 bei 283 und 273 K. Letzterer ist allerdings schon vor Beginn der Beleuchtungsphase zu finden, dementsprechend handelt es sich entweder um eine Verunreinigung der Chemikalien oder ein Nebenprodukt der Reaktion zur Bildung des DTDP. Ein deutlicher Unterschied in der Art der Massenpeaks zwischen den Experimenten ist nicht zu erkennen. Die Verteilung der Peaks über den gesamten Massenbereich ist nicht gleichmäßig. Die Peaks tauchen gehäuft jeweils um m/z 200, m/z 350 und im besonderen für die kälteste Temperatur bei m/z 550 auf. Da bei kälteren Temperaturen mehr Stoffe in der Partikelphase verbleiben, ist zu erwarten, dass es mehr Reaktionspartner und damit mehr Reaktionsprodukte in der Partikelphase gibt als bei wärmeren Temperaturen. Das könnte auch zur Bildung schwerer Moleküle und Dimere beitragen. Gerade bei hohen Massen wird jedoch die Zuordnung von Summenformeln allein auf Grund ihres Massenpeaks im hoch aufgelösten CIMS-Massenspektrum schwierig. Insgesamt bleiben viele Massen, denen keine Summenformel eindeutig zugeordnet werden konnte. Da das System sehr komplex ist, wäre es sinnvoll das reine DTDP ohne Zugabe von Salzen zu untersuchen. Dadurch ließe sich die Menge an organischen Nitraten reduzieren, und die bisher gefundenen Ergebnisse ließen sich überprüfen. Außerdem könnten dadurch auch Matrixeffekte reduziert und die Desorption vom Filter verbessert werden und damit auch die Photolysefrequenz mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden.

Grundsätzlich konnte jedoch schon jetzt gezeigt werden, dass DTDP in weniger als 15 min mit einer Photolysfrequenz von durchschnittlich $(5,8 \pm 6,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ während eines klaren Wintertages erheblich photolysieren kann. Aus den bisherigen Werten ließ sich auch auf keine signifikante Temperaturabhängigkeit schließen. Für zwölf Massenpeaks konnte die Bildung in der Partikelphase durch die Beleuchtung und das Verdampfen in die Gasphase beobachtet werden. Zwei dieser Massenpeaks wurden als 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethylpyridin und 3,5-Diacetyl-2,6-dimethylpyridin identifiziert.

m/z	Mögliche Summenformel	Kommentar
115	(C ₅ H ₇ O ₃ ⁻)	-
169	(C ₉ H ₁₃ O ₃ ⁻)	-
304	(C ₁₁ H ₁₅ ONI ⁻)	-
306	(C ₁₁ H ₁₇ ONI ⁻)	-
318	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ NI ⁻	[106]
324	(C ₁₁ H ₃ NO ₃ I ⁻)	-
332	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ NI ⁻	[102]
340	(C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₄ I ⁻)	nicht in (283 K)
346	(C ₁₁ H ₉ NO ₄ I ⁻ , C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ I ⁻)	-
350	-	-
351	(C ₉ H ₆ NO ₆ I ⁻)	nur in (264 K + 283 „K)
356	(C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₅ I ⁻)	nur(264 K) + 2.Beleuchtung (283 K)
358	(C ₉ H ₁₃ NO ₆ I ⁻ , C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃ I ⁻)	-
360	(C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ I ⁻)	nur in (283 K + 293 K)
363	(C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O ₄ I ⁻ oder C ₁₂ H ₁₂ O ₅ I ⁻)	nur in (264 K)
364	(C ₁₁ H ₉ O ₆ I ⁻)	-
366	-	-
368	(C ₁₁ H ₁₃ O ₆ I ⁻)	nur in (264 K)
369	-	nur in (293 K)
372	(C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₃ I ⁻)	nur in (283 K + 293 K)
382	(C ₁₂ H ₁₅ O ₆ I ⁻ oder C ₁₅ H ₁₃ NO ₃ I ⁻)	nur in (264 K)
384	(C ₁₁ H ₁₅ NO ₆ I ⁻)	nur in (264 K)
385	(C ₁₂ H ₁₈ O ₆ I ⁻)	nur in (264 K + 293 K)
394	(C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₆ I ⁻)	nur in (264 K + 293 K)
398	-	nur in (264 K + 293 K)
400	(C ₁₂ H ₁₉ NO ₆ I ⁻)	nur in (264 K + 293 K)

Tabelle 4.8: Auflistung aller Massenpeaks, die während der Beleuchtung in der **Gasphase** zunehmen. Wenn möglich wird eine Summenformel angegeben; wenn die Summenformel nicht durch Literatur bekräftigt werden kann, ist sie in Klammern gesetzt.

m/z	Mögliche Summenformel	Kommentar
115	(C ₅ H ₇ O ₃ ⁻)	-
189	HNO ₃ I ⁻	für 293 K und 273 K
169	-	für 293 K
173	(CH ₂ O ₂ I ⁻)	für 273 K
217	(C ₃ H ₆ O ₃ I ⁻)	für 273 K
225	-	für 273 K
304	(C ₁₁ H ₁₅ ONI ⁻)	-
306	(C ₁₁ H ₁₇ ONI ⁻)	-
318	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ NI ⁻	[106]
324	(C ₁₁ H ₃ NO ₃ I ⁻)	-
332	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ NI ⁻	[102]
346	(C ₁₁ H ₉ NO ₄ I ⁻ , C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ I ⁻)	-
350	-	-
353	(C ₁₂ H ₁₈ O ₄ I ⁻)	für 273 K, auch in 273 K jedoch ohne Anstieg
358	(C ₉ H ₁₃ NO ₆ I ⁻ , C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃ I ⁻)	-
364	(C ₁₁ H ₉ O ₆ I ⁻)	-
366	(C ₁₁ H ₁₁ O ₆)	-
385	(C ₁₂ H ₁₈ O ₆ I ⁻)	für 264 K
410	-	für 273 K
464	-	für 283 K
511	(C ₂₀ H ₂₆ N ₅ O ₃ I ⁻)	für 264 K
573	-	für 264 K

Tabelle 4.9: Auflistung aller Massenpeaks, die während der Beleuchtung oder kurz nach Beleuchtungsbeginn in der **Partikelphase** mindestens einen leichten Anstieg zeigen. Wenn möglich wird eine Summenformel angegeben; wenn die Summenformel nicht durch Literatur bekräftigt werden kann, ist sie in Klammern gesetzt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden eine Lichtquelle zur Simulation von Sonnenlicht in der 84,5 m³ großen AIDA Aerosol- und Wolkenkammer entwickelt, aufgebaut und charakterisiert sowie erste photochemische Experimente mit Gasen und Aerosolpartikeln durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine moderne Beleuchtung großer Simulationskammern durch die energiesparende und flexible LED-Technik möglich ist und für die Atmosphärensimulation ausreichend hohe Lichtintensitäten erreichbar sind.

Eine große Zahl verschiedener LEDs wurde im Temperaturbereich zwischen 174 und 298 K auf spektralen Verlauf und Intensität der Emissionen für verschiedene Stromstärken vermessen. Durch eine geeignete Kombination von LEDs verschiedener Emissionswellenlängen konnte dann ein Lichtspektrum ähnlich dem Verlauf des Sonnenspektrums im Bereich von 290 bis 580 nm in der AIDA-Kammer realisiert werden. Die LEDs für die verschiedenen Wellenlängen sind separat regelbar und erlauben dadurch eine flexible Einstellung des Emissionsspektrums bezüglich Intensität und spektraler Verteilung. Die Lichtintensität innerhalb der Kammer nimmt in der vertikalen Achse um einen Faktor 4 bis 8 vom Deckel bis zum Boden ab, wobei die Abnahme vom sichtbaren Licht zum UV größer wird. Dagegen sind die radialen Gradienten in allen Höhen bis auf den deckelnahen Bereich mit 17% bis 30% deutlich geringer. Die spektralen Intensitäten innerhalb der Kammer erreichen lokal Werte vergleichbar einem Frühlingstag in Karlsruhe und für eine Extrapolation in 7 m Höhe, im Zentrum der Kammer, die eines wolkenlosen Sommertags. Durch Anpassung der Emissionen der einzelnen LEDs bei verschiedenen Kammertemperaturen können reproduzierbar Intensität und spektraler Verlauf der Beleuchtung eingestellt werden. Durch aktinometrische Messungen wurde im Temperaturbereich zwischen 213 und 293 K die Photolysefrequenz von NO₂ als $(1,58 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert entspricht etwa 25% des maximal in Karlsruhe möglichen Wertes für einen klaren Sommertag bzw. etwa 44% des eines klaren Wintertages und erlaubt dadurch photochemische Experimente unter realitätsnahen Bedingungen. Insgesamt wird durch die aktive Beleuchtung die Homogenität und Stabilität der Temperaturverteilung in der AIDA-Kammer von $\pm 0,3 \text{ K}$ nur geringfügig beeinträchtigt. In den ersten zwei Stunden der Beleuchtung beträgt die Erhöhung der mittleren Gastemperatur $0,7 \text{ K h}^{-1}$. Es sind somit auch Wolkenexperimente unter Beleuchtung möglich.

Für die Gasphasenphotolyse wurde 2,3-Pentandion als repräsentative Carbonylverbindung untersucht, die sowohl durch industrielle als auch biologische Prozesse in die Atmosphäre gelangt. Für den photolytischen Abbau zu Acetaldehyd und Formaldehyd wurden im Temperaturbereich von 213 bis 298 K Photolysefrequen-

zen, Quantenausbeuten und Produktausbeuten bestimmt. Dabei zeigen Photolysefrequenz und Quantenausbeute keine signifikante Temperaturabhängigkeit bei Werten von $(1,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $0,36 \pm 0,04$. Demnach hat 2,3-Pentandion an einem klaren Wintertag nur durch die Photolyse eine Lebensdauer von weniger als 1,3 h in der Atmosphäre. Die Ausbeuten von Acetaldehyd und Formaldehyd sinken dagegen mit sinkenden Temperaturen von 65% bzw. 39% bei 298 K auf 35% bzw. 20% bei 243 K. Durch Variation des Beleuchtungsspektrums wurde die Wellenlängenabhängigkeit von Photolysefrequenz und Quantenausbeute bestimmt. Damit konnte auch gezeigt werden, dass 2,3-Pentandion auch im längerwelligen Bereich ab 400 nm noch erheblich photolysiert wird.

In wässrigen Aerosolpartikeln mit den für die Atmosphäre typischen Bestandteilen Pinsäure, Pinonsäure, Ammoniumnitrat sowie Eisen(III)oxalat als Photosensibilisator, wurde unter Beleuchtung die Abnahme der organischen Säuren sowie die Bildung einer großen Zahl an Oxidationsprodukten in Gas- und Partikelphase beobachtet. Von diesen Oxidationsprodukten konnten $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ und $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$, (Diaterpenylsäure) identifiziert werden. Durch die Anwesenheit von Ammoniumnitrat in der Lösung ist die Bildung einer Reihe von organischen Nitraten möglich, von denen bisher allerdings nur zwei identifiziert werden konnten. Die Abnahmekonstanten von Pinsäure und Pinonsäure nehmen dabei mit sinkender Temperatur von 283 bis 243 K um etwa die Hälfte ab, was vermutlich durch eine zunehmende Viskosität der Partikelmatrix und damit verringerter Diffusion in den Partikeln bedingt ist. Entsprechend verringert sich auch die Bildung von Reaktionsprodukten mit sinkender Temperatur. In Referenzexperimenten ohne den Eisenanteil wurde keine entsprechende Abnahme der Säurekonzentration bzw. Produktbildung beobachtet, was die Rolle der Eisenoxalatkomplexe als Photosensibilisatoren bestätigt.

In wässrigen Aerosolpartikeln, bestehend aus Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat sowie der im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Verbindung 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,3-dihydropyridin, wurde deren Photolyse zwischen 264 und 293 K untersucht. Dieses Dihydropyridin wurde durch Reaktion von 2,4-Pentandion und Ethanal in wässriger Ammoniumsulfatlösung hergestellt und ist als Bestandteil der sogenannten braunen Kohlenstoffverbindungen im atmosphärischen Aerosol von Bedeutung. Obwohl der Nachweis des Dihydropyridins in der Partikelphase durch Matrixeffekte stark beeinträchtigt wurde, konnten eine mittlere Photolysefrequenz mit einfacher Standardabweichung von $(5,8 \pm 6,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ beobachtet werden. Das entspricht einer Lebensdauer von weniger als 15 min an einem Sommertag. Sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase wurde die Bildung einer Vielzahl von Reaktionsprodukten im besonderen im Bereich um m/z 350 und m/z 550 beobachtet. Zwei dieser Produkte wurden als 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethylpyridin und 3,5-Diacetyl-2,6-dimethylpyridin identifiziert, die unter Abspaltung von Wasserstoff bzw. einer Methylgruppe aus dem Dihydropyridin gebildet werden.

Diese Resultate mit Untersuchungen zur Gasphasenphotolyse, der Rolle von Photosensibilisatoren und von absorbierenden organischen Aerosolkomponenten dokumentieren nur einen Teil der mit der neuen Lichtquelle eröffneten Möglichkeiten. Die AIDA-Kammer ist nun eine der wenigen Simulationskammern, in denen die Wech-

selwirkung von Tröpfchenwolken, Mischphasenwolken und Eiswolken mit Strahlung bzw. Photochemie in Tröpfchen bzw. an Eisoberflächen realitätsnah untersucht werden können.

Eine Optimierung der Abstrahlwinkels der LEDs sollte es ermöglichen, den relativ großen vertikalen Gradienten der Lichtintensität in der AIDA Kammer zu verringern. Dazu können LEDs entweder mit kleinen Linsen bestückt werden, die den Abstrahlwinkel von 80-120° auf etwa 35° reduzieren, oder es werden die bisher genutzten LEDs, die noch einen zu hohen Abstrahlwinkel haben, durch neue LEDs ersetzt, die potentiell durch die weitere Entwicklung der LED-Technik auch eine höhere Effizienz haben. Damit spielen die Strahlungsverluste an der Wand eine geringere Rolle. Weiterhin wäre es vorteilhaft, die Reflektivität der Innenwand des Behälters durch einer geeignete Beschichtung oder Polierung zu erhöhen, und damit Strahlungsverluste an den Wänden zu minimieren. Der modulare Aufbau der LED-Platinen erlaubt es, zukünftig verfügbare leistungsstärkere und effizientere LEDs mit geringem Aufwand in das Beleuchtungssystem zu integrieren und somit die Beleuchtungsintensität weiter zu steigern. Zudem ist noch Platz vorhanden, weitere UV-LEDs zu installieren, um z.B. auch im UV-C Bereich Licht einzustrahlen und so auch Bedingungen in höheren Atmosphärenschichten zu simulieren.

Anhang A

Zusätzliche Informationen

Aufbau der AIDA-Lichtquelle

	Modell	Hersteller	Anzahl
Stromversorgung LEDs	ELG-150-36AB	Meanwell	1
	HLG-600H-54B	Meanwell	8
	ELG-240-36AB	Meanwell	1
	HLG-320H-36B	Meanwell	2
	ELG-200-42AB	Meanwell	1
	HLG-320H-54B	Meanwell	1
	HLG-480H-54AB	Meanwell	6
	HLG-600H-54AB	Meanwell	3
	HLG-320H-C3500AB	Meanwell	2
	HLG-600H-42AB	Meanwell	1
	HLG-480H-42AB	Meanwell	4
	ELG-240-36AB-3Y	Meanwell	1
cRIO-System	PS-14	National Instruments	2
	cRIO-9066	National Instruments	2
Module	NI-9226	National Instruments	4
	NI-9264	National Instruments	2
	NI-9476	National Instruments	2
	NI-9209	National Instruments	5
	NI-9221	National Instruments	2
Adapter	NI-9923	National Instruments	5
Relays	DRA1-MCXE240D5	Crydom	28

Tabelle A.1: Stromversorgung der LEDs sowie Module zum Ansteuern der LED-Netzteile, Messen der LED-Ströme und der Temperaturen.

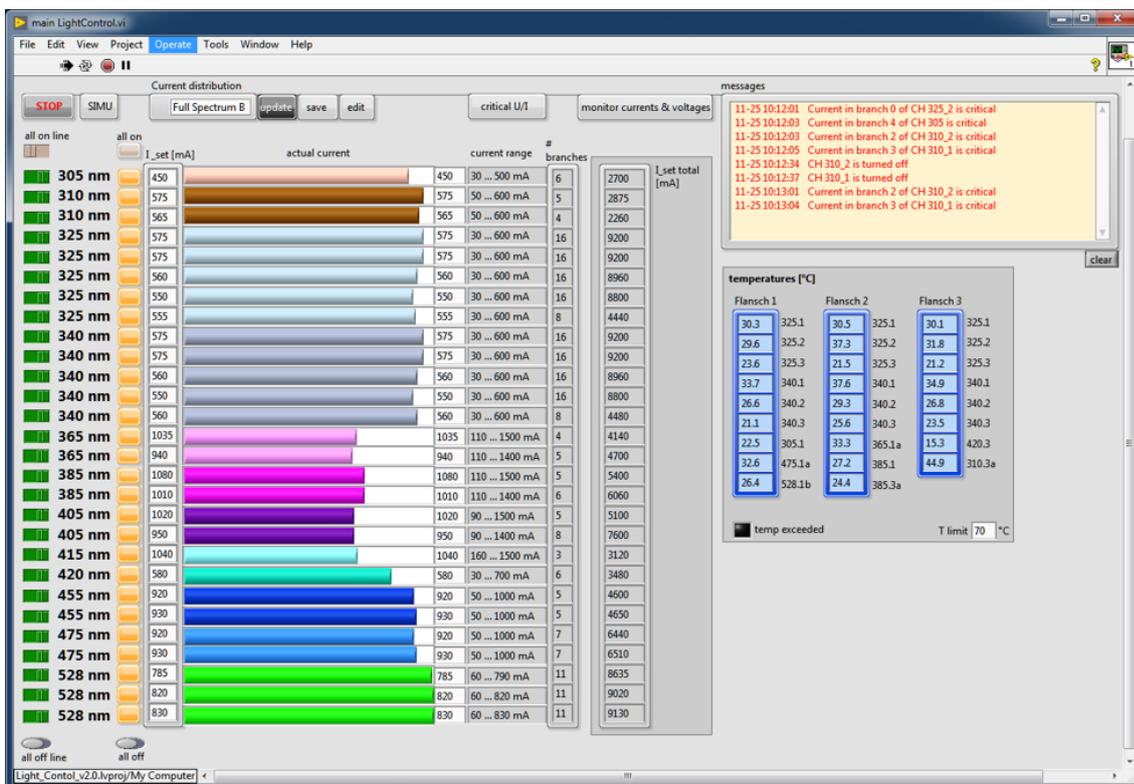
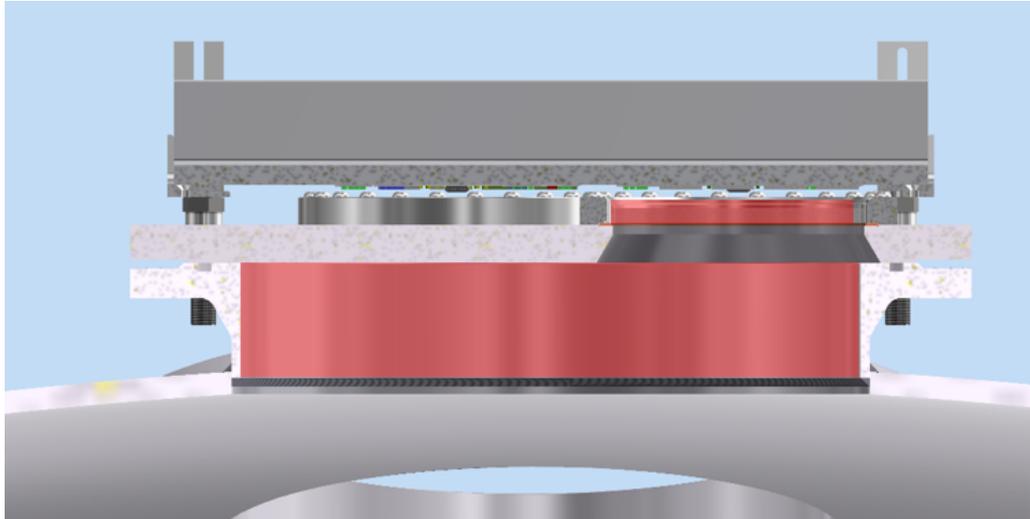
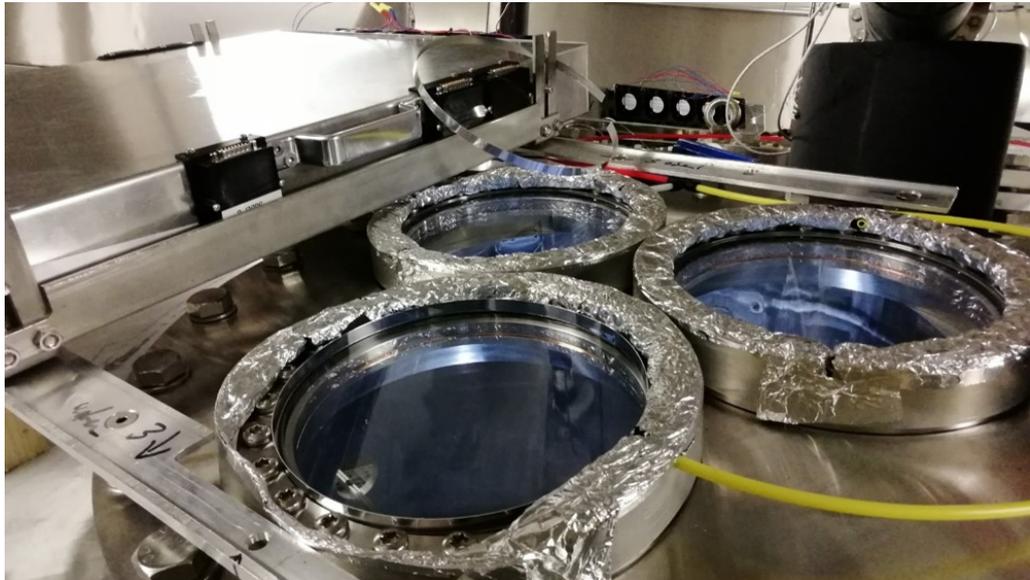


Abbildung A.1: Softwareoberfläche zur Kontrolle der Lichtquelle und Überwachung der Platinentemperaturen. Jede einzelne LED-Variante ist individuell regelbar, wobei gleichzeitig das resultierende Lichtspektrum mit einem UV-Vis-Spektrometer beobachtet werden kann.



(a) Modellzeichnung des Flansch mit Kühlkörper und Quarzfenster. Der Bereich in dem die Aluminiumstreifen angebracht wurden ist rot markiert.



(b) Sicht von oben auf die installierten Quarzfenster. Im vorderen Fenster ist der eingelegte Aluminiumstreifen zu sehen.

Abbildung A.2: Installation von eloxierten Aluminiumstreifen (MIRO UP, Alanod GmbH) zur Verringerung der Lichtabsorption, vor Eintritt des Lichts in den Hauptteil der Kammer.

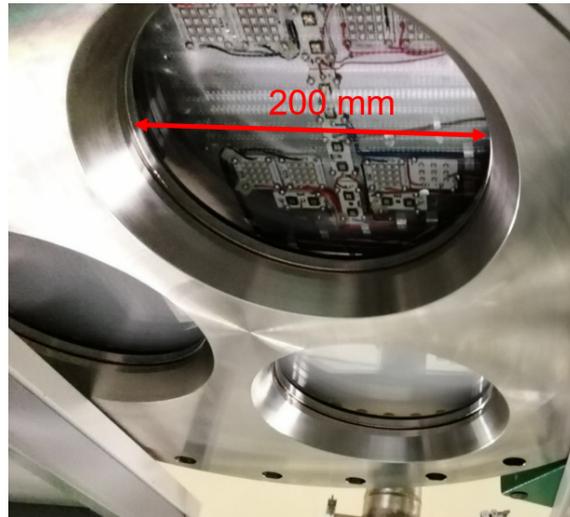


Abbildung A.3: Sicht von unten durch das Quarzfenster auf die installierten LEDs. Zu diesem Zeitpunkt war der Kühlkörper noch nicht vollständig mit LEDs bestückt.

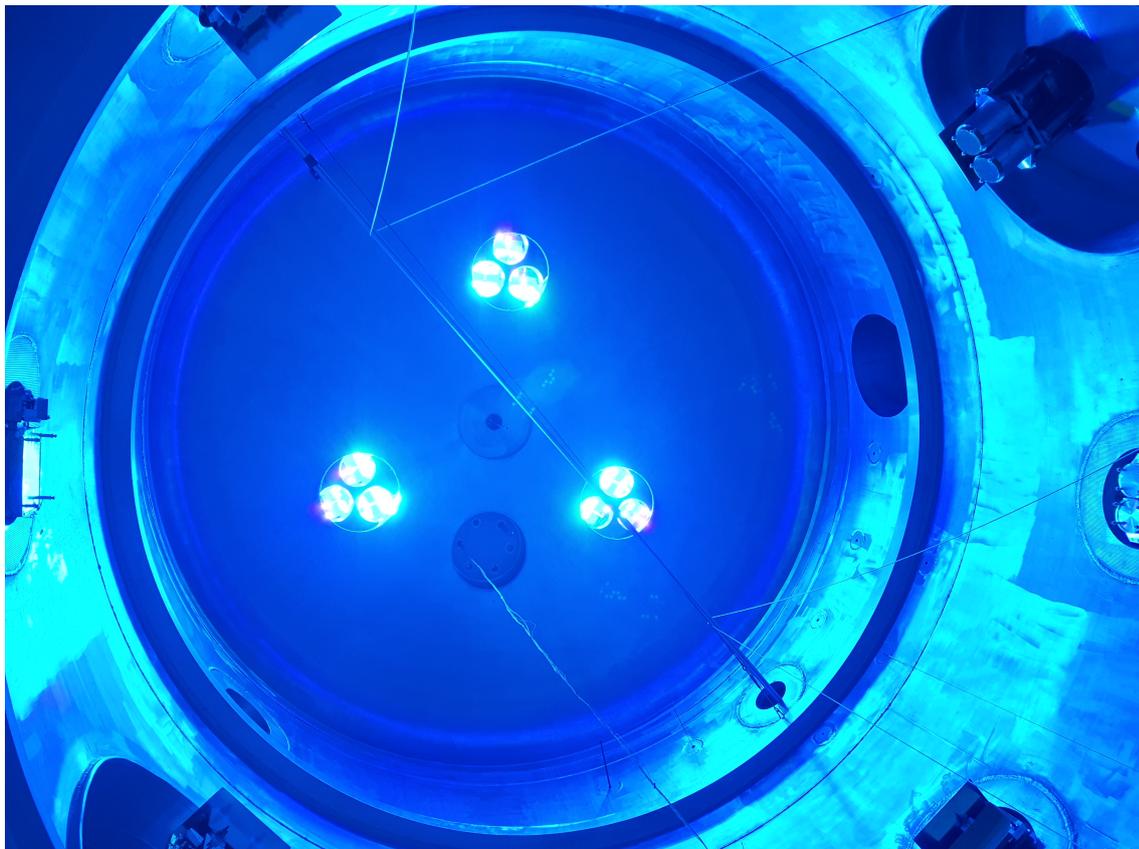


Abbildung A.4: Sicht vom Kammerboden der AIDA durch die Quarzfenster am Kammerdeckel auf die installierten LEDs, bei Beleuchtung mit reduzierter Intensität.



Abbildung A.5: Rack 1 und Rack 2 für die Installation aller Netzteile und Module zur Stromversorgung und Kontrolle der LEDs und und Temperatursensoren.

Die Berechnung der natürlichen Sonneneinstrahlung und der entsprechenden Photolysefrequenzen erfolgte mit dem Quick TUV Calculator der NCAR UCAR. Die entsprechenden Angaben sind im folgenden gegeben sowie ein Beispiel einer Ausgabe der entsprechenden Einstellungen (Abb.A.6):

National Center for Atmospheric Research, Atmospheric Chemistry Observations and Modeling - Quick TUV Calculator

Radiation scheme: 2 streams Wavelength: 280 - 700 nm

Altitude: 118 m

Date and time: 31.05.2018 12:00:00 bzw. 20.12.2018 12:00:00

Latitude: 4.00937

Longitude: 8.404440

Solar zenith angle: 27.98776

Overhead ozone column: 300 du

Surface albedo: 0.1

Clouds: Opt. depth:0; Base:4; Top:5

Aerosols: Opt. depth: 0.235; S-S Alb: 0.99; Alpha: 1

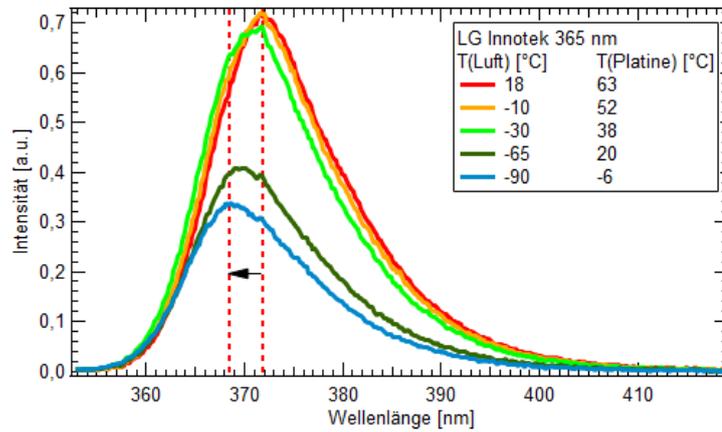
Sunlight: Direct beam: 1; Diffuse down:1; Diffuse up:1

INPUT PARAMETERS:

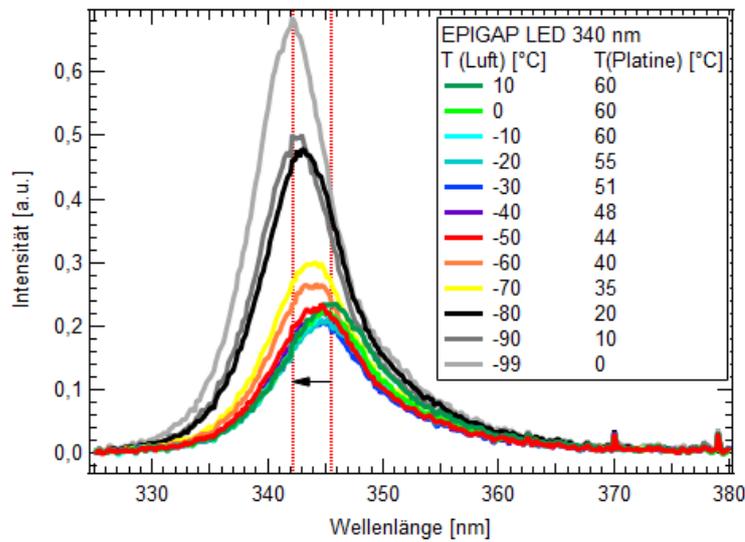
```
RADIATION SCHEME:          2  streams

w-grid:          421   280.0000   700.0000
z-grid:           82   0.000000   80.00000
  measurement point: index      2  altitude=  0.1180000
idate =      20180531  esfact(1) =  0.9727857
air temperature:  USSA, 1976
air concentrations: USSA, 1976
ozone profile:    USSA, 1976
DATAE1/SUN/susim_hi.flx
DATAE1/SUN/atlas3_1994_317_a.dat  |
DATAE1/SUN/neckel.flx
DATAE1/SUN/sao2010.solref.converted
aerosols:  Elterman (1968) continental profile
lat=   49.00937   long=   8.404440   ut=   12.00000
solar zenith angle =   27.98776
```

Abbildung A.6: Parameter für Modellberechnung [32]



(a) 365 nm



(b) 340 nm

Abbildung A.7: Emissionsspektren zweier LEDs bei unterschiedlichen Temperaturen. Angegeben ist jeweils die Umgebungstemperatur und die Betriebstemperatur der LED-Platinen. Temperaturveränderungen führen zu einer Änderung der Intensität und einer Verschiebung der Peakwellenlänge in Richtung UV. Für sinkende Temperaturen können die Emissionsintensitäten je nach LED-Typ sinken oder steigen.

Photolyse von 2,3-Pentandion

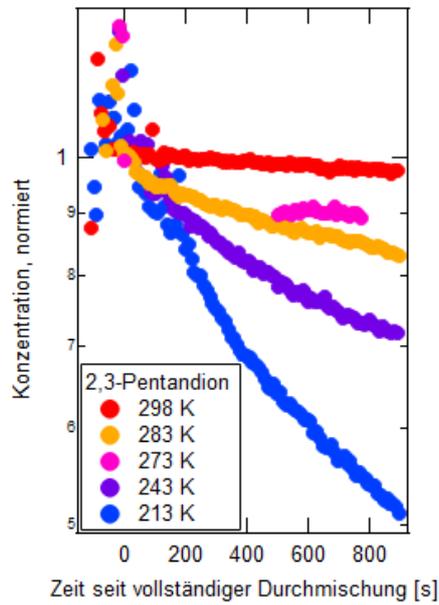
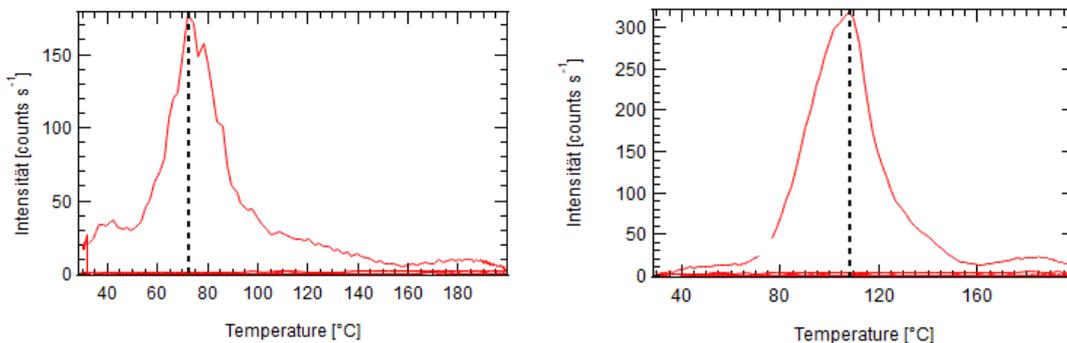
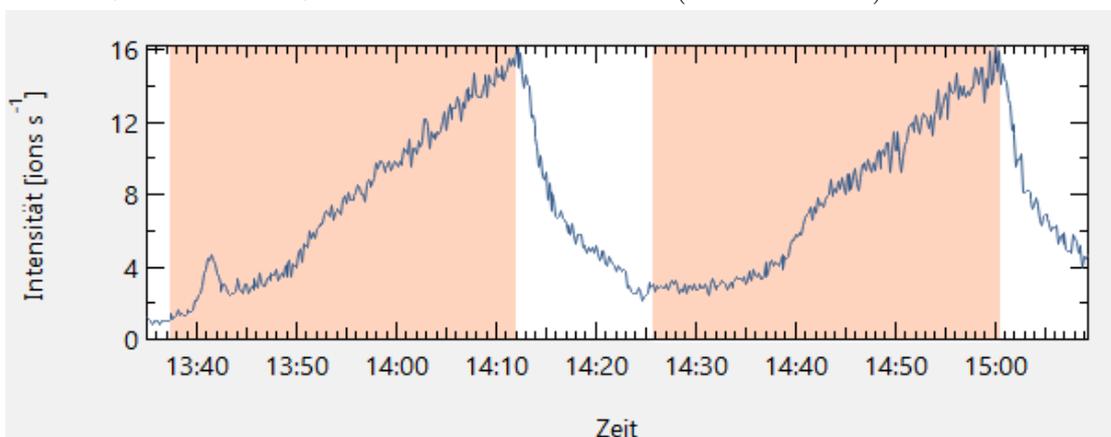


Abbildung A.8: Wandverluste von 2,3-Pentandion direkt nach Einleiten in die AIDA-Kammer. Die Konzentrationen sind auf den Höchstwert an 2,3-Pentandion nach der Zugabe normiert, jeweils zu dem Zeitpunkt an dem sich eine homogene Vermischung eingestellt hatte. Die Konzentrationsabnahme zeigt den Wandverlust durch Diffusion an die Kammerwände für verschiedene Temperaturen.

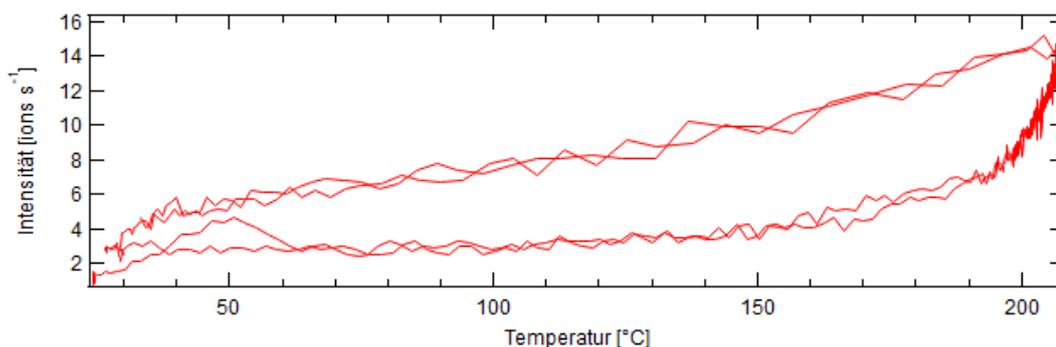
Photolyse von 3,5-Diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridin



(a) 293 K: Thermogramm von DTDP von Filter 3 (siehe Abb.4.36) (b) 293 K: Thermogramm von DTDP von Filter 6 (siehe Abb.4.36)



(c) 283 K: Konzentrationsverlauf von DTDP über den Zeitraum des Erhitzens. Filter 6 wurde zweimal direkt hintereinander auf 200 °C erhitzt (Heizperioden sind rot hinterlegt). Selbst bei der zweiten Aufheizung löst sich noch die selbe Menge DTDP vom Filter wie in der ersten.



(d) 283 K: Thermogramm von DTDP von Filter 6. Durch die unvollständige Desorption des DTDP ist kein Maximum im Thermogramm zu erkennen.

Abbildung A.9: Verlauf der Konzentrationen von DTDP über Temperatur und Zeit bei Erhitzen des Filters, bei unterschiedlichen Experimenten. Bei vollständigem Verdampfen der Komponente vom Filter lässt sich aus dem Thermogramm die Desorptionstemperatur bestimmen (a und b). Bei unvollständigem Verdampfen ist das nicht möglich (d).

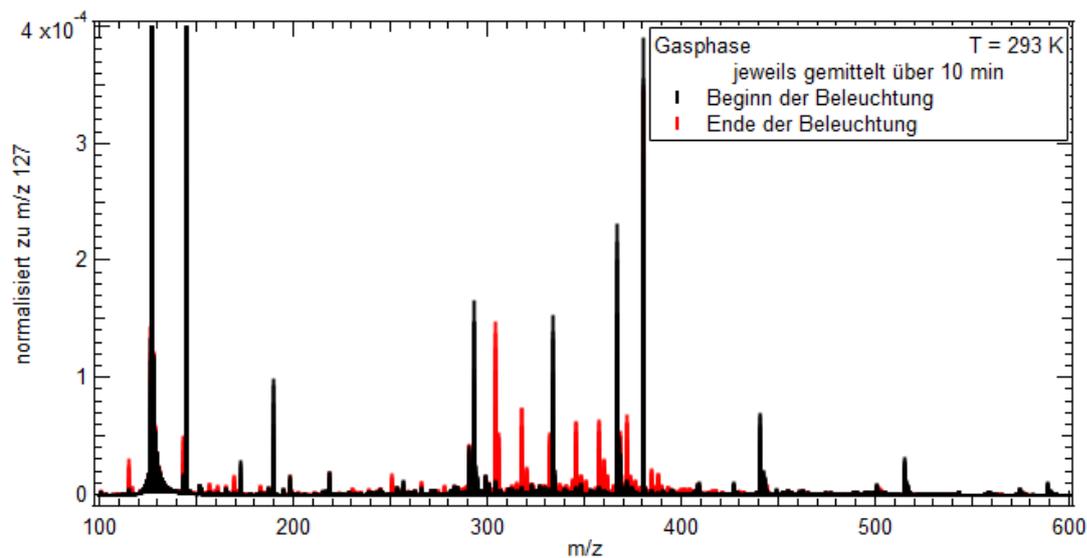


Abbildung A.10: Massenspektrum der Gasphase zu Beginn der Beleuchtung (schwarz) und am Ende der Beleuchtung (rot). Da auf Grund von technischen Problemen mit dem CIMS, keine Gasphase vor Aerosoleinleitung gemessen werden konnte, kann auch keine Hintergrundspektrum abgezogen werden. Damit dürften zehnalreiche der kleineren Peaks in schwarz nicht durch das Aerosol bedingt sein. Bei m/z 334 ist der Peak für das Pyridinderivat zu finden. Während der Beleuchtung entstehen 6 ausgeprägte Peaks zwischen m/z 300 und m/z 400.

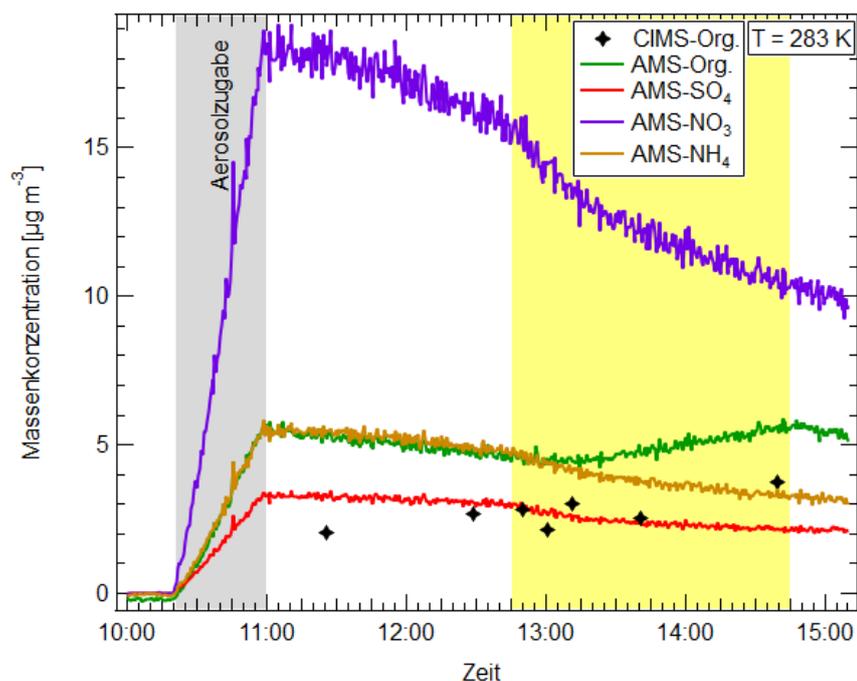


Abbildung A.11: Verlauf Konzentrationen in der Partikelphase des Experiment bei 283 K.

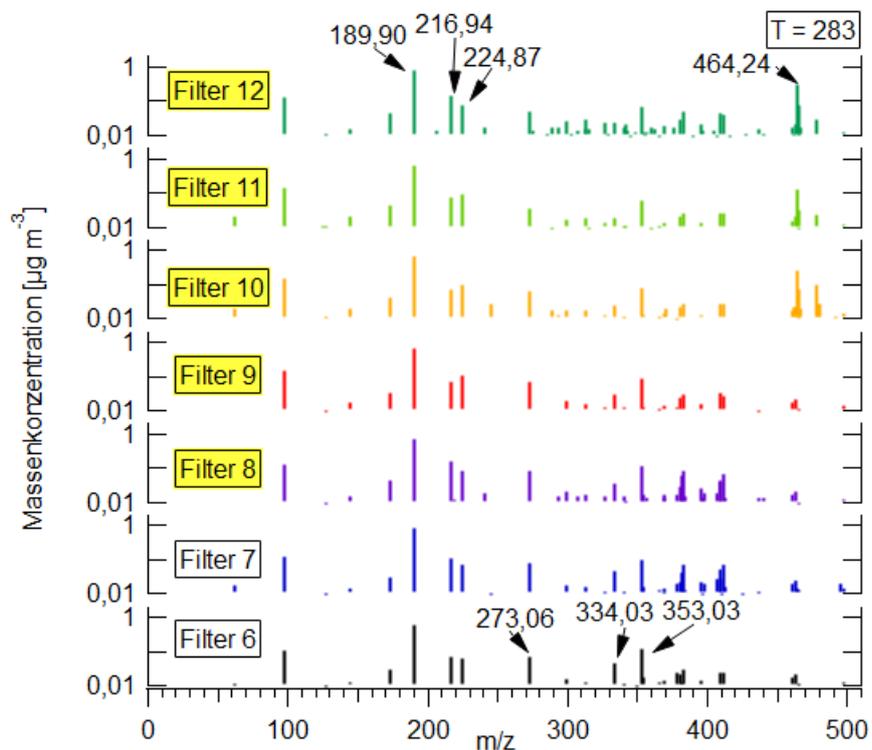


Abbildung A.12: Massenspektren der Filter über das Experiment bei 283 K. Filter die während der Beleuchtung genommen wurden sind gelb hinterlegt. Bei diesen Werten konnte kein Hintergrundfilter abgezogen werden.

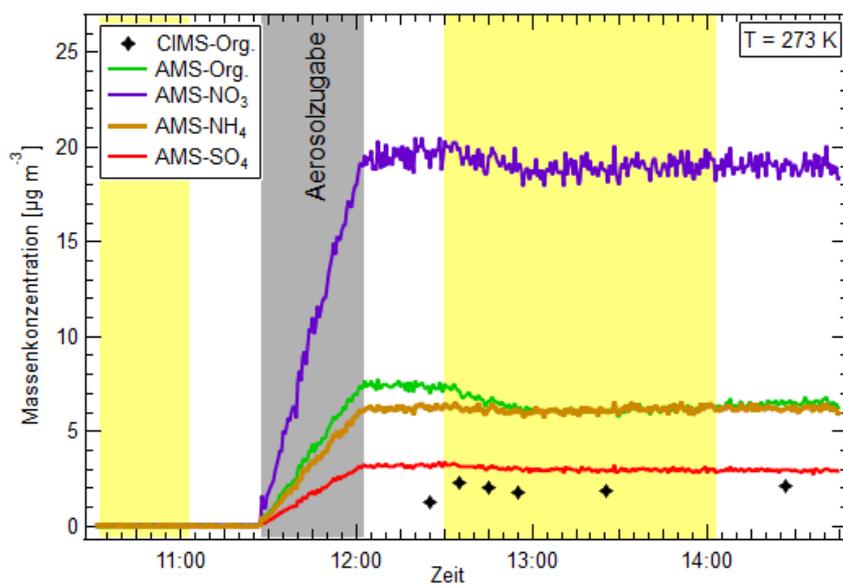


Abbildung A.13: Verlauf Konzentrationen in der Partikelphase des Experiment bei 273 K.

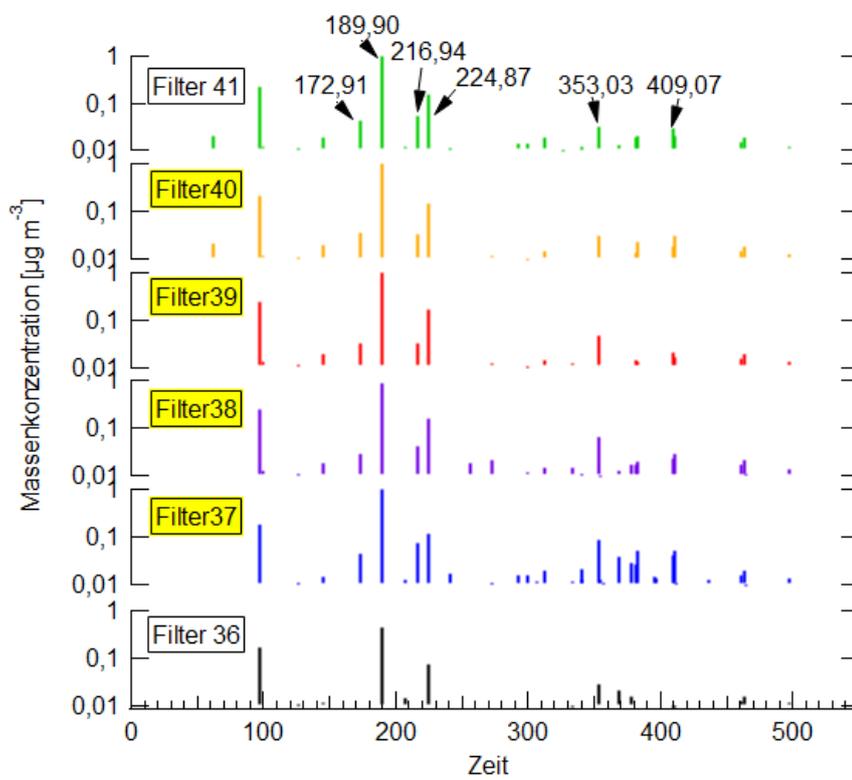


Abbildung A.14: Massenspektren der Filter über das Experiment bei 273 K. Filter die während der Beleuchtung genommen wurden sind gelb hinterlegt.

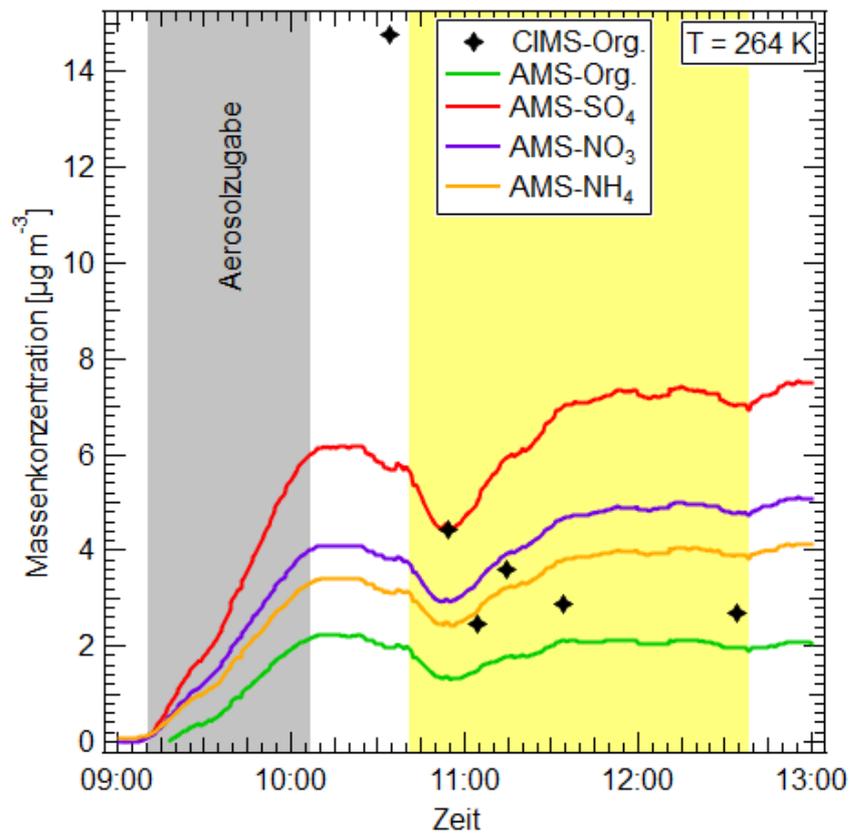


Abbildung A.15: Verlauf Konzentrationen in der Partikelphase des Experiment bei 264 K. Der Filter vor Beleuchtungsbeginn zeigt eine 7-fache Konzentration an DTDP wie der folgende Filter. Dadurch ist die Summe der organischen Stoffe höher. Die unterschiedlichen Werte ergeben sich vermutlich durch die Probleme beim Lösen des DTDP aus dem Filter.

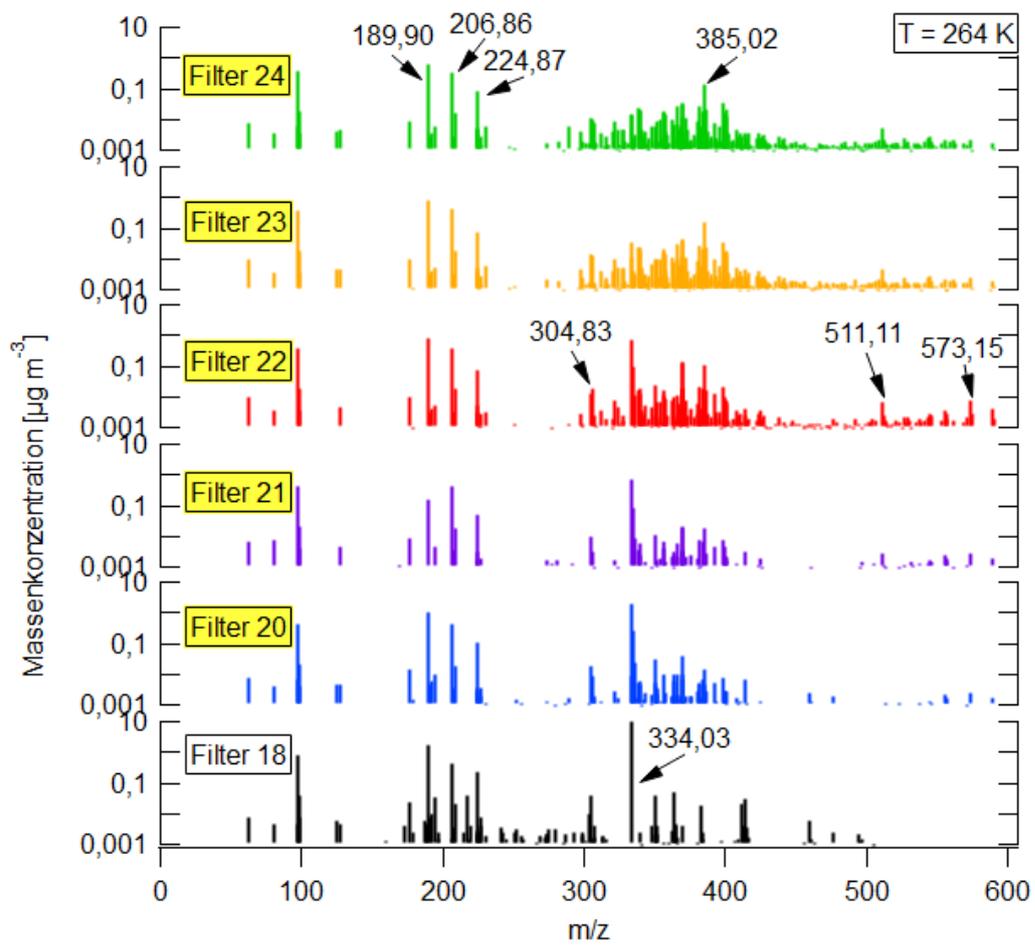


Abbildung A.16: Massenspektren der Filter über das Experiment bei 264 K.

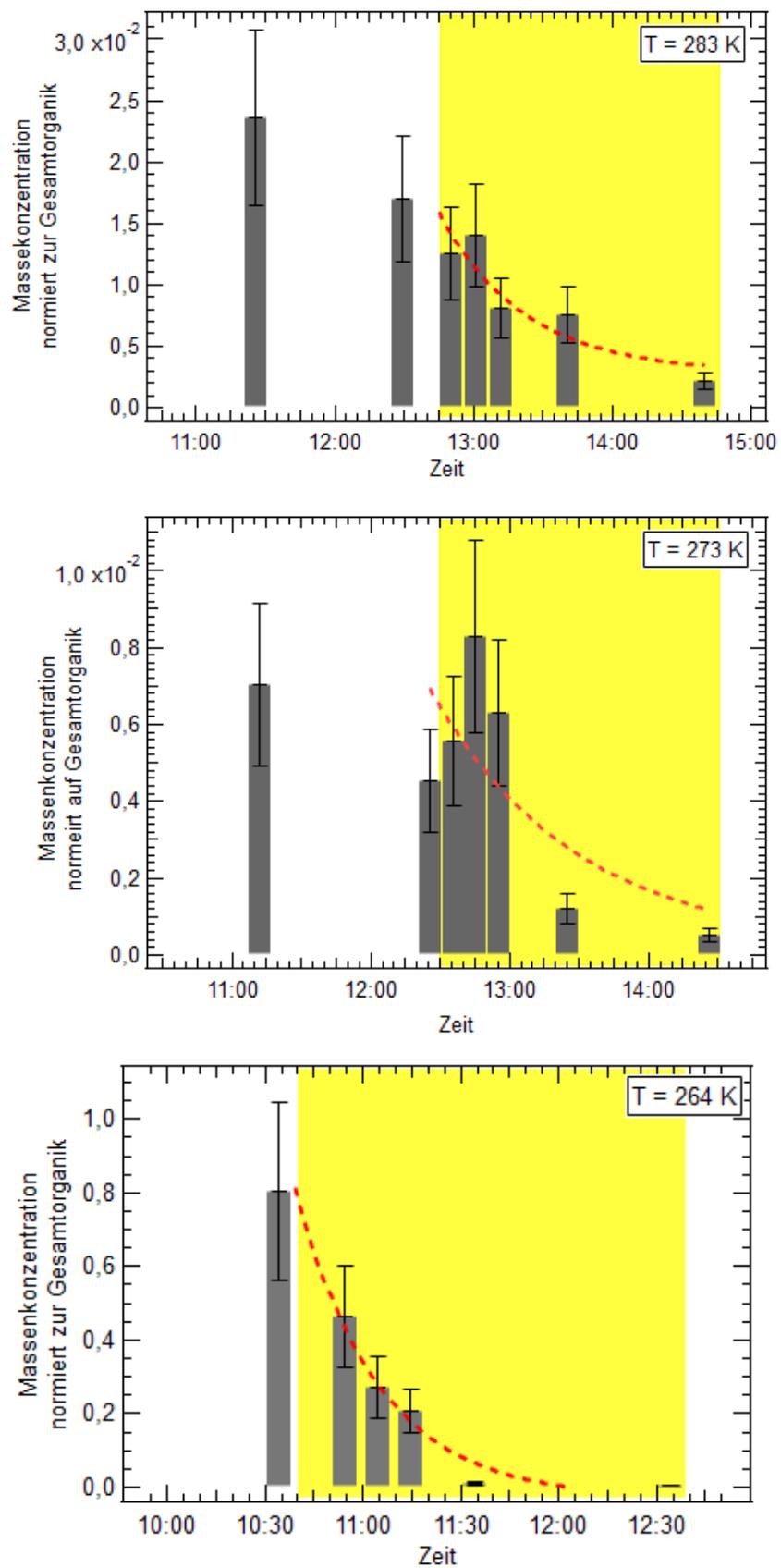


Abbildung A.17: Konzentrationsverlauf von DTDP über die Zeit, normiert auf den Gesamtorganikanteil der jeweiligen Filter für die verschiedenen Temperaturen.

Anhang B

Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

AcA	AcetAldehyd CH ₃ CHO
AIDA	Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere
CHARON	CHemical Analysis od AeROsol ON-line
CIMS	Chemical Ionization Mass Spectrometer
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyzer
DTDP	3,5-diacetyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridin
FA	FormAldehyd CH ₂ O
HR-ToF-AMS bzw. AMS	High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer
FIGAERO	Filter Inlet for Gases and AEROSols
LED	Light Emitting Diodes
MHWB	Mittlere HalbWertsBreite
PIKA	Peak Integration by Key Analysis
PTD	2,3-Pentandion
PToF	Particle Time-of-Flight
PTRMS	Proton Transfer Mass Spectrometer
SOA	Sekundäre Organische Aerosole
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SQUIRREL	SeQUential Igor data RetRiEvaL

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema der verschiedenen Prozesse, durch die Aerosole entstehen und denen Aerosole ausgesetzt sind.	1
2.1	Schema der AIDA-Kammer mit den verschiedenen Arbeitsebenen für die Messinstrumentation (abgeänderte institutseigene Abbildung, http://www.imk-aaf.kit.edu/deutsch/73.php)	3
2.2	Typische Instrumentierung der AIDA-Simulationskammer (Instituts-eigene Abbildung).	5

2.3	HR-TOF-AMS, angedeutet die zwei verschiedenen Arbeitsmodi (V- und W-Modus). Verwendet und adaptiert mit Erlaubnis von DeCarlo et al. [13], Copyright ©, American Chemical Society.	9
2.4	Das FIGAERO-Inlet erlaubt das Abscheiden und Verdampfen von Partikeln. Verwendet und adaptiert mit Erlaubnis von Lopez-Hilfiker et al. [16], Copyright ©Atmos. Meas. Tech. under the Creative Commons Attribution 3.0 License.	10
2.5	Aufbau eines HR-ToF-CIMS mit angedeutetem FIGAERO-Aufsatz. Verwendet und adaptiert mit Erlaubnis von Sanchez et al. [18], Copyright ©Atmos. Meas. Tech. under the Creative Commons Attribution 3.0 License.	11
2.6	Verallgemeinerter Ablauf eines photochemischen Experiments an der AIDA-Kammer.	14
3.1	Emissionsspektren der einzelnen LEDs (schwarz); Gesamtsumme aller zu diesem Zeitpunkt geplanten und schließlich verwendeten LEDs (rot), solares Spektrum gemessen an einem klaren Wintertag vor dem IMK-AAF in Karlsruhe (hellblau) und eine Modellberechnung für das solare Spektrum an einem klaren Sommertag in Karlsruhe (dunkelblau). Für die Modellrechnung siehe Quick TUV Calculator im Anhang A [32].	18
3.2	Technischer Aufbau der AIDA-Lichtquelle. Weitere Abbildungen in Anhang A.	19
3.3	Messpunkte für spektrometrische Messungen in der AIDA-Kammer.	20
3.4	Messungen der Lichtintensität an verschiedenen Stellen innerhalb der Kammer. Die jeweiligen Messpunkte sind in Abb.3.3 farbig markiert.	21
3.5	Spektrale Verteilung, zentral gemessen, innerhalb der AIDA, sowie solare Intensitätsverteilung für Karlsruhe. Hellblau: Messung mit UV-Vis-Spektrometer vor dem IMK-AAF-Gebäude an einem klaren Wintertag. Dunkelblau: Modellrechnung für einen klaren Sommertag in Karlsruhe (NCAR UCAR Quick TUV calculator, exakte Einstellungen siehe Anhang A)	22
3.6	Gesamtspektren innerhalb der Kammer, gemessen mit einem UV-Vis-Spektrometer durch ein Quarzfenster am Boden der Kammer, bei verschiedenen Temperaturen. Die Änderungen zwischen den Spektren entstehen durch den Betrieb der LEDs mit unterschiedlichen Stromstärken sowie der Änderung der Effizienz durch Abkühlung. Diese Spektren stellen die jeweils maximalen Strahlungsintensitäten dar, die unter Einhaltung der von den Herstellern empfohlenen Sicherheitsmargen bezüglich Stromstärke und Betriebstemperatur erreicht werden können. Die so gemessenen Strahlungsintensitäten sind nicht auf die absoluten Strahlungsintensitäten in der Kammer übertragbar, da das Blickfeld des Spektrometers durch das Quarzfenster am Boden begrenzt wird.	24
3.7	Verlauf der Konzentrationen von NO, O ₃ und NO ₂ während der Beleuchtungsphase (gelb) bei 273 K. Temperatur und Druck sind zur Überprüfung der Reaktionsbedingungen ebenfalls gegeben.	26

3.8	Photolysefrequenzen für die Photolyse von NO ₂ bei sieben verschiedenen Temperaturen. Als Vergleichswert ist die maximale Photolysefrequenz für einen Wintertag in Karlsruhe eingezeichnet (Quick TUV Calculator von NCAR UCAR, siehe Anhang A)). Der Mittelwert der Photolysefrequenzen ist durch die schwarze Linie gekennzeichnet und die Standardabweichung als graue Schattierung.	27
3.9	Quantenausbeute und Absorptionsquerschnitt für die Photolyse von NO ₂ bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen. Werte des IUPAC Datenblatts [40].	27
4.1	Intensität der Sonneneinstrahlung die auf die Erdatmosphäre bzw. die Erdoberfläche trifft. Durch Absorption der verschiedenen Gasphasenspezies ist vor allem der UV-Anteil in Bodennähe deutlich reduziert. Daten von United States Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory, Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173 https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/assets/data/astmg173.xls	31
4.2	Absorptionsspektrum von 2,3-Pentandion bei 298 K (Daten aus [55] - Supplementary Information) und das Beleuchtungsspektrum in der Mitte der AIDA-Kammer in ~3 m Höhe. Der gestrichelte Bereich des Absorptionsspektrums wurde mittels Lorentz-Funktion extrapoliert. . .	34
4.3	Massenspektrum des Gasgemischs mit PTD vor (schwarz/oben) und nach (rot/unten) Beleuchtung. M/z 101 ist der Massenpeak für PTD (Masse des Moleküls plus Masse des Protons). M/z 43 und m/z 57 sind Fragmente des PTD, m/z 45 entspricht Acetaldehyd und m/z 31 Formaldehyd. Die Intensität der PTD-Massenpeaks sinkt während der Beleuchtung, und die Massenpeaks der Produkte entstehen. . . .	36
4.4	Verlauf der Konzentrationen von PTD und den Photolyseprodukten Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA) bei 298 K. Werte für PTD sind jeweils auf der linken Achse, Werte für die Produkte auf der rechten Achse aufgetragen. Links: Konzentrationsverlauf während der Photolyse sowie die Resultate des kinetischen Modells. Rechts: Die, zur Bestimmung von j_{PTD} und k_P , logarithmierten Werte und die linearen Anpassungen. Die Symbole repräsentieren die Messwerte und die Linien das kinetische Modell bzw. die lineare Anpassung. Die einstündige Beleuchtungsphase ist gelb hinterlegt. In diesem Fall endet mit der Beleuchtung auch die Messung des PTRMS.	37
4.5	Logarithmierte Auftragung des Konzentrationsverlaufs von PTD, Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA) bei Temperaturen von 283, 273, 243 und 213 K. Symbole repräsentieren die Messwerte und Linien die linearen Anpassungen an die Messwerte. Die Beleuchtungsphase ist gelb hinterlegt. Während die Wandverlustrate für die Photolyse von PTD für alle Temperaturen berücksichtigt wurde, konnte sie für die Geschwindigkeitskonstante der Produkte Formaldehyd und Acetaldehyd für die drei wärmeren Temperaturen (298, 283, und 273 K) vernachlässigt werden.	38

4.6	Zusammenfassung der Photolysefrequenzen und Ausbeuten bei der Photolyse von PTD bei unterschiedlichen Temperaturen. Mittelwerte und ihre einfachen Standardabweichungen sind als Linie bzw. Schattierung eingezeichnet.	40
4.7	Geschwindigkeitskonstanten für die Produktbildung von Acetaldehyd (AcA) und Formaldehyd (FA) bestimmt aus den Konzentrationsverläufen (offene Kreise) und aus den Ausbeuten und den Photolysefrequenzen (gefüllte Quadrate).	41
4.8	Photolyse von 2,3-Pentandion bei 298 K mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen der Beleuchtung. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich jeweils auf die Peakwellenlängen der LEDs.	42
4.9	Abnahme von PTD bei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen der Beleuchtung. Die entsprechenden Photolysefrequenzen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.	43
4.10	Photolysefrequenzen von PTD (rechte Achse); Absorptionsspektrum von PTD (Werte aus Szabo et al. [55]) und Spektrum der Lichtquelle in der AIDA-Kammer in 3 m Höhe (zwei linke Achsen). Der Wellenlängenbereich für die jeweiligen Photolysefrequenzen ist durch horizontale Balken farbig markiert. Die Höhe des Balkens repräsentiert den Fehlerbereich.	43
4.11	Schema des Abbaus von deprotonierten organischen Säuren (RCO_2^-) und den damit einhergehenden zahlreichen organischen, oxidierten und flüchtigen Komponenten (OVOC: oxygenated volatile organic compounds), sowie die an den Eisenzyklus gekoppelte Radikalchemie in Aerosolpartikeln. Adaptiert mit Erlaubnis der Autoren (Arroyo et al. [68], Copyright (2018) The Owner Society)	47
4.12	Absorptionsspektren von Eisenoxalatkomplexen in Wasser mit ϵ : Extinktionskoeffizient. Links: Adaptiert mit Erlaubnis der Autoren (Pozdnyakov et al. [73]), Copyright (2008) American Chemical Society. Rechts: Adaptiert mit Erlaubnis der Autoren (Chen et al. [71]), Copyright (2007) American Chemical Society.	48
4.13	Verlauf des Experiments bei 283 K. Grau: Einleitung des Aerosols bzw. des Butanol-9D; Gelb: Beleuchtungsphasen	51
4.14	CIMS-Massenspektren der Gasphase für 283 K. Die Massenspektren sind jeweils gemittelt über 10 min. Die Peaks für I^- , I_2^- und I_3^- werden durch die Umrechnung in Massenkonzentrationen auf null gesetzt und die einzelnen Peaks bei ihren Massen ohne Iodid aufgetragen. Ein ebenfalls über 10 min gemittelttes Massenspektrum im Zeitraum vor Aerosolzugabe wurde von den Werten der Massenspektren abgezogen. Alle größeren Peaks aus diesem Hintergrundmassenspektrum zeigen keine lichtabhängige Änderung.	53
4.15	Massenspektrum mit abgezogenen Hintergrundwerten, einer Filterprobe der Partikelphase. Zum Zeitpunkt der Filterentnahme war nur das eingeleitete Aerosol und synthetische Luft in der Kammer. Pin-säure ist deutlich zu sehen. Bei m/z 217 ist auch ein Signal für Oxal-säure zu finden, jedoch ist der Peak für Pinonsäure nach Abzug des Hintergrundfilterwerts nur noch im ng-Bereich.	54

4.16	Massenspektren aller Filter, die während des Experiments bei 283 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt. Von allen Massenspektren ist das Massenspektrum eines Hintergrundfilters abgezogen. Die y-Achsen sind logarithmisch.	55
4.17	Verlauf der Konzentrationen einzelner Komponenten über die während des Experiments genommenen Filter (linke Achse) und der entsprechenden Gasphasenmessung (rechte Achse). Pinonsäure und Pinsäure sind Komponenten des zugegebenen Aerosols. Oxalsäure ist durch die Zugabe von Eisenoxalat im Aerosol in der Partikelphase, jedoch nicht in der Gasphase zu finden.	56
4.18	Drei der Massen, die sich in der Partikelphase bei Beleuchtungsbeginn ändern, und denen zusätzlich eine Summenformel zugeordnet werden kann (linke Achse). Für m/z 188 und m/z 261 kann auch ein entsprechendes Signal in der Gasphase gefunden werden (rechte Achse). Entsprechende Werte im Hintergrundfilter wurden abgezogen.	57
4.19	Verlauf des Referenzexperiments bei 283 K ohne Eisen und Pinsäure.	58
4.20	Massenspektren aller Filter, die während des Referenzexperiments bei 283 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt.	59
4.21	Verlauf der Konzentrationen von Pinonsäure und Oxalsäure im Referenzexperiment. Die Gasphase der Pinonsäure ist auf der rechten Achse aufgetragen.	60
4.22	Verlauf der Konzentrationen einzelner Komponenten die in den Massenspektren prominent sind. Eine Masse ist zu Beginn der Beleuchtung im Massenspektrum zu finden (m/z 465,24), ein weiteres Signal zeigt eine Abnahme während der Beleuchtung (m/z 216,94).	61
4.23	Verlauf des Experiments bei 243 K.	62
4.24	Gemittelte Massenspektren der Gasphase für 243 K und 213 K. Die Massenspektren vor der Beleuchtung (schwarz) sind hinterlegt mit den Massenspektren der Beleuchtungsphase (rot). Damit zeigen sich alle Massenpeaks, die während der Beleuchtung zunehmen, in rot.	63
4.25	Massenspektren aller Filter, die während des Experiments bei 243 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt. Filter 50 enthält zu geringe Konzentrationen und ist möglicherweise nicht korrekt beladen oder erhitzt worden.	64
4.26	Änderung zweier Massen mit den zugeordneten Summenformeln $C_9H_{13}N_2O_4$ und $C_{10}H_{16}O_3$ während zwei aufeinanderfolgender Beleuchtungsphasen. Nur diese Massen ändern sich bei beiden Temperaturen. Die Beleuchtungszeiten waren jedes mal circa eine Stunde. Die Zeitachse entspricht dem experimentellen Verlauf bei 283 K. Der Konzentrationsverlauf der Werte bei 243 K wurde entsprechend dieser Zeitachse verschoben, damit die Beleuchtungsphasen übereinstimmen.	65
4.27	Verlauf der Konzentrationen von Pinonsäure, Pinsäure und Oxalsäure in Gas- (Linie) und Partikelphase (Balken). Markierter Filter möglicherweise inkorrekt.	66
4.28	Verlauf des Experiments bei 213 K.	67

4.29	Massenspektren aller Filter, die während des Experiments bei 213 K genommen wurden. Filter während der Beleuchtungsphasen sind gelb hinterlegt.	68
4.30	Verlauf der Konzentrationen von Pinonsäure, Pinsäure und Oxalsäure in Gas- (Linien) und Partikelphase (Balken).	69
4.31	Absorptionsspektren von DTDP in H ₂ O Links: Verwendet und adaptiert von Kampf et al.[98], publiziert durch die PCCP Owner Societies unter der Creative Commons Attribution 3.0 Lizenz. Rechts: Gemessen durch Feng Jiang vom IMK-AAF mit einer verdünnten Lösung (19,25 µmol l ⁻¹ in H ₂ O) des für diese Arbeit verwendeten DTDP.	73
4.32	Lösung von DTDP in H ₂ O und Methanol. Der Feststoff am Kolbenboden ist ausgefälltes (NH ₄) ₂ SO ₄	74
4.33	Verlauf des Experiments bei 293 K. 1.Panel: Temperatur und relative Feuchte; 2.Panel: Massenspektrometrischen Messungen für den organischen Anteil sowie die Salze (NH ₄) ₂ SO ₄ und NH ₄ NO ₃ ; 3.Panel: CPC- und SMPS-Messungen mit Partikelanzahl- (C_N) und Partikelvolumenkonzentrationen (C_V).	75
4.34	Partikelanzahlkonzentration über den Partikeldurchmesser und den zeitlichen Verlauf. Nach Aerosolzugabe sind Partikel im Bereich von 300 nm bis 400 nm zu finden. Während der Beleuchtung gibt es eine leichte Partikelneubildung, die nicht signifikant zur Partikelmasse beiträgt.	76
4.35	Konzentration von DTDP in den einzelnen Filtern über den Verlauf des Experiments. Die Unsicherheit wird mit maximal 30% abgeschätzt. Der ungefähre Verlauf der Konzentrationsabnahme wird mit einer Exponentialfunktion angenähert (rote Linie). Die Beleuchtungsphase ist gelb hinterlegt.	78
4.36	Massenspektren der Iodidkomplexe der Filterproben während des Experiments bei 293 K. Filter die während der Beleuchtung genommen wurden sind gelb markiert. Die Auftragung der Massenkonzentration ist, für eine bessere Sichtbarkeit kleinerer Konzentrationen, logarithmisch. Von allen Massenspektren wurden die Werte eines Hintergrundfilters abgezogen.	79
4.37	Zeitlicher Verlauf aller Massenpeaks die in den Massenspektren der Filter prominent sind.	80
4.38	Vergleich derselben Massenpeaks für Partikel- und Gasphase bei 293 K.	81
A.1	Softwareoberfläche zur Kontrolle der Lichtquelle und Überwachung der Platinentemperaturen. Jede einzelne LED-Variante ist individuell regelbar, wobei gleichzeitig das resultierende Lichtspektrum mit einem UV-Vis-Spektrometer beobachtet werden kann.	89
A.2	Installation von eloxierten Aluminiumstreifen (MIRO UP, Alanod GmbH) zur Verringerung der Lichtabsorption, vor Eintritt des Lichts in den Hauptteil der Kammer.	90
A.3	Sicht von unten durch das Quartzfenster auf die installierten LEDs. Zu diesem Zeitpunkt war der Kühlkörper noch nicht vollständig mit LEDs bestückt.	91

A.4	Sicht vom Kammerboden der AIDA durch die Quartzfenster am Kammerdeckel auf die installierten LEDs, bei Beleuchtung mit reduzierter Intensität.	91
A.5	Rack 1 und Rack 2 für die Installation aller Netzteile und Module zur Stromversorgung und Kontrolle der LEDs und und Temperatursensoren.	92
A.6	Parameter für Modellberechnung [32]	93
A.7	Emissionsspektren zweier LEDs bei unterschiedlichen Temperaturen. Angegeben ist jeweils die Umgebungstemperatur und die Betriebstemperatur der LED-Platinen. Temperaturveränderungen führen zu einer Änderung der Intensität und einer Verschiebung der Peakwellenlänge in Richtung UV. Für sinkende Temperaturen können die Emissionsintensitäten je nach LED-Typ sinken oder steigen.	94
A.8	Wandverluste von 2,3-Pentandion direkt nach Einleiten in die AIDA-Kammer. Die Konzentrationen sind auf den Höchstwert an 2,3-Pentandion nach der Zugabe normiert, jeweils zu dem Zeitpunkt an dem sich eine homogene Vermischung eingestellt hatte. Die Konzentrationsabnahme zeigt den Wandverlust durch Diffusion an die Kammerwände für verschiedene Temperaturen.	95
A.9	Verlauf der Konzentrationen von DTDP über Temperatur und Zeit bei Erhitzen des Filters, bei unterschiedlichen Experimenten. Bei vollständigem Verdampfen der Komponente vom Filter lässt sich aus dem Thermogramm die Desorptionstemperatur bestimmen (a und b). Bei unvollständigem Verdampfen ist das nicht möglich (d).	96
A.10	Massenspektrum der Gasphase zu Beginn der Beleuchtung (schwarz) und am Ende der Beleuchtung (rot). Da auf Grund von technischen Problemen mit dem CIMS, keine Gasphase vor Aerosoleinleitung gemessen werden konnte, kann auch keine Hintergrundspektrum abgezogen werden. Damit dürften zehalreiche der kleineren Peaks in schwarz nicht durch das Aerosol bedingt sein. Bei m/z 334 ist der Peak für das Pyridinderivat zu finden. Während der Beleuchtung entstehen 6 ausgeprägte Peaks zwischen m/z 300 und m/z 400.	97
A.11	Verlauf Konzentrationen in der Partikelphase des Experiment bei 283 K.	97
A.12	Massenspektren der Filter über das Experiment bei 283 K. Filter die während der Beleuchtung genommen wurden sind gelb hinterlegt. Bei diesen Werten konnte kein Hintergrundfilter abgezogen werden.	98
A.13	Verlauf Konzentrationen in der Partikelphase des Experiment bei 273 K.	98
A.14	Massenspektren der Filter über das Experiment bei 273 K. Filter die während der Beleuchtung genommen wurden sind gelb hinterlegt.	99
A.15	Verlauf Konzentrationen in der Partikelphase des Experiment bei 264 K. Der Filter vor Beleuchtungsbeginn zeigt eine 7-fache Konzentration an DTDP wie der folgende Filter. Dadurch ist die Summe der organischen Stoffe höher. Die unterschiedlichen Werte ergeben sich vermutlich durch die Probleme beim Lösen des DTDP aus dem Filter.	100
A.16	Massenspektren der Filter über das Experiment bei 264 K.	101
A.17	Konzentrationsverlauf von DTDP über die Zeit, normiert auf den Gesamtorganikanteil der jeweiligen Filter für die verschiedenen Temperaturen.	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Messinstrumente an der AIDA-Kammer	6
2.2	Verwendete Chemikalien.	7
2.3	Vergleich der verschiedenen, hier genutzten, Massenspektrometer. . .	13
3.1	Für die Lichtquelle verwendete LEDs. Die LEDs für 305 nm von EPI-GAP sind ursprünglich LEDs mit einer Peakwellenlänge von 310 nm. Sie wurden jedoch für unsere Anwendung von EPIGAP zu LEDs mit einer Peakwellenlänge von 305 nm geändert.	18
3.2	Blauverschiebung der Peakwellenlänge und maximale Änderung der Intensität bei Abkühlung der LEDs (T: Temperatur der Umgebungsluft) und konstanter Stromstärke. Die Werte beziehen sich auf die maximal beobachtete Änderung, die jedoch nicht grundsätzlich zwischen der wärmsten und kältesten Temperatur auftritt, da wärmere Temperaturen ebenfalls zu einem Leistungsabfall führen können. Die Verschiebung der Peakwellenlänge ist auf 0,5 nm gerundet.	23
4.1	Experimentelle Bedingungen wie Druck, Temperatur und relative Feuchte und die Anfangskonzentrationen für die Experimente mit 2,3-Pentandion.	35
4.2	Gemessene ($j(\text{PDT})_{\text{gem.}}$) und berechnete Photolysefrequenzen ($j(\text{PDT})_{\text{ber.}}$) in Abhängigkeit des Wellenlängenbereichs des eingestrahlten Lichts, sowie die daraus resultierenden Quantenausbeuten. Der angegebene Wellenlängenbereich für die gemessene Photolysefrequenz bezieht sich auf die Peakwellenlänge der LEDs mit der kürzesten und längsten eingestrahlten Wellenlänge. Das tatsächlich resultierende Spektrum ist breiter (siehe Abschnitt 3.3).	44
4.3	Die Zugabe des Aerosols erfolgte jeweils bis zu einer bestimmten durch das AMS gemessenen Aerosolkonzentration und einem Maximum in der Aerosolgrößenverteilung von 200 nm–300 nm. EOL: Eisenoxatlösung mit zwei verschiedenen Konzentrationen; EORL: Referenzlösung ohne Eisenoxalat und Pinsäure; RH: relative Feuchte über Wasser; t_{hv} : Beleuchtungsdauer	49
4.4	Konzentrationen der Lösungen zum Vernebeln in der Kammer. Der pH der resultierenden Lösungen lag bei 3,8 (MColorpHast, Indikatorstreifen für pH Bereich 2,5-4,5).	49
4.5	Abnahmekonstanten für Pinon- und Pinsäure bei Beleuchtung in Gegenwart von Eisenoxalat als Funktion der Temperatur. Der Wert für Pinonsäure bei 283 K ist durch das Verdampfen der Pinonsäure aus den Partikeln beeinflusst. Die Werte der Tabelle sind in der zugehörigen Abbildung dargestellt.	70
4.6	Produkte der Photolyse der Aersole mit (EOL) und ohne Eisenoxalat (EORL). Falls möglich sind Summenformeln angegeben. Existiert keine ausreichende Literatur für die Bildung des jeweiligen Produkts, ist die Summenformel in Klammern gesetzt.	71

4.7	OAL: Organische Aerosollösung mit selbst hergestelltem DTDP; OAL*: Organische Aerosollösung mit gekauftem DTDP. (Für das Experiment bei 283 K wurden zusätzlich 20 ppb Butanol-9D zur Nachverfolgung der OH-Radikalkonzentration zugegeben.)	74
4.8	Auflistung aller Massenpeaks, die während der Beleuchtung in der Gasphase zunehmen. Wenn möglich wird eine Summenformel angegeben; wenn die Summenformel nicht durch Literatur bekräftigt werden kann, ist sie in Klammern gesetzt.	83
4.9	Auflistung aller Massenpeaks, die während der Beleuchtung oder kurz nach Beleuchtungsbeginn in der Partikelphase mindestens einen leichten Anstieg zeigen. Wenn möglich wird eine Summenformel angegeben; wenn die Summenformel nicht durch Literatur bekräftigt werden kann, ist sie in Klammern gesetzt.	84
A.1	Stromversorgung der LEDs sowie Module zum Ansteuern der LED-Netzteile, Messen der LED-Ströme und der Temperaturen.	88

Literatur

- [1] C. George, M. Ammann, B. D'Anna, D. J. Donaldson, S. A. Nizkorodov, "Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere", *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4218–4258.
- [2] Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, K. S. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, M. P. Midgley, *CLIMATE CHANGE 2013, The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA, **2013**, S. 1–2228.
- [3] A. H. Goldstein, I. E. Galbally, "Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere", *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1514–1521.
- [4] M. Shrivastava, S. Lou, A. Zelenyuk, R. C. Easter, R. A. Corley, B. D. Thrall, P. J. Rasch, J. D. Fast, S. L. Massey Simonich, H. Shen, S. Tao, "Global long-range transport and lung cancer risk from polycyclic aromatic hydrocarbons shielded by coatings of organic aerosol.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 1246–1251.
- [5] H. Saathoff, K.-H. Naumann, O. Möhler, A. M. Jonsson, M. Hallquist, A. Kiendler-Scharr, T. F. Mentel, R. Tillmann, U. Schurath, "Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α -pinene and limonene", *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 1551–1577.
- [6] O. Möhler, O. Stetzer, S. Schaefers, C. Linke, M. Schnaiter, R. Tiede, H. Saathoff, M. Krämer, A. Mangold, P. Budz, P. Zink, J. Schreiner, K. Mauersberger, W. Haag, B. Kärcher, U. Schurath, "Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA", *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 211–223.
- [7] H. Saathoff, O. Moehler, U. Schurath, S. Kamm, B. Dippel, D. Mihelcic, "The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999", *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 1277–1296.
- [8] R. Wagner, C. Linke, K. H. Naumann, M. Schnaiter, M. Vragel, M. Gangl, H. Horvath, "A review of optical measurements at the aerosol and cloud chamber AIDA", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2009**, *110*, 930–949.
- [9] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, Wiley-Interscience Publication, New York, **1986**.
- [10] *Aerosol Measurement Principles, Techniques, and Applications*, 3. Aufl., (Hrsg.: P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke), John Wiley und Sons, Hoboken, New Jersey, **2011**.

- [11] E. O. Knutson, K. T. Whitby, “Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications”, *J. Aerosol Sci.* **1975**, *6*, 443–451.
- [12] J. Skrotzki, Diss., Ruperto-Carola Universität Heidelberg, **2012**, S. 1–133.
- [13] P. F. DeCarlo, J. R. Kimmel, A. Trimborn, M. J. Northway, J. T. Jayne, A. C. Aiken, M. Gonin, K. Fuhrer, T. Horvath, K. S. Docherty, D. R. Worsnop, J. L. Jimenez, “Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer”, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 8281–8289.
- [14] M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, J. H. Kroll, Q. Chen, S. H. Kessler, P. Massoli, L. Hildebrandt Ruiz, E. Fortner, L. R. Williams, K. R. Wilson, J. D. Surratt, N. M. Donahue, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, “Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: Characterization, improved calibration, and implications”, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 253–272.
- [15] W. Huang, Diss., Karlsruhe Institute of Technology, **2019**.
- [16] F. D. Lopez-Hilfiker, C. Mohr, M. Ehn, F. Rubach, E. Kleist, J. Wildt, T. F. Mentel, A. Lutz, M. Hallquist, D. Worsnop, J. A. Thornton, “A novel method for online analysis of gas and particle composition: Description and evaluation of a filter inlet for gases and AEROSols (FIGAERO)”, *Atmos. Meas. Tech.* **2014**, *7*, 983–1001.
- [17] T. Yli-Juuti, A. Pajunoja, O. P. Tikkanen, A. Buchholz, C. Faiola, O. Väisänen, L. Hao, E. Kari, O. Peräkylä, O. Garmash, M. Shiraiwa, M. Ehn, K. Lehtinen, A. Virtanen, “Factors controlling the evaporation of secondary organic aerosol from α -pinene ozonolysis”, *Geophys. Res. Lett.* **2017**, *44*, 2562–2570.
- [18] J. Sanchez, D. J. Tanner, D. Chen, L. G. Huey, N. L. Ng, “A new technique for the direct detection of HO₂ radicals using bromide chemical ionization mass spectrometry (Br-CIMS): initial characterization”, *Atmos. Meas. Tech.* **2016**, *9*, 3851–3861.
- [19] F. D. Lopez-Hilfiker, S. Iyer, C. Mohr, B. H. Lee, E. L. D’ambro, T. Kurtén, J. A. Thornton, “Constraining the sensitivity of iodide adduct chemical ionization mass spectrometry to multifunctional organic molecules using the collision limit and thermodynamic stability of iodide ion adducts”, *Atmos. Meas. Tech.* **2016**, *9*, 1505–1512.
- [20] P. Eichler, M. Müller, B. D’Anna, A. Wisthaler, “A novel inlet system for online chemical analysis of semi-volatile submicron particulate matter”, *Atmos. Meas. Tech.* **2015**, *8*, 1353–1360.
- [21] A. Romano, V. Capozzi, G. Spano, F. Biasioli, “Proton transfer reaction–mass spectrometry: online and rapid determination of volatile organic compounds of microbial origin”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, *99*, 3787–3795.
- [22] M. Müller, P. Eichler, B. D’Anna, W. Tan, A. Wisthaler, “Direct Sampling and Analysis of Atmospheric Particulate Organic Matter by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry”, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 10889–10897.
- [23] P. Wiesen, “Photooxidant Studies Using the European Photoreactor EU-PHORE”, *Transp. Chem. Transform. Troposph.* **2001**, 155–162.

- [24] B. Bohn, H. Zilken, “Model-aided radiometric determination of photolysis frequencies in a sunlit atmosphere simulation chamber”, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 191–206.
- [25] J. Wang, J. F. Doussin, S. Perrier, E. Perraudin, Y. Katrib, E. Pangui, B. Picquet-Varrault, “Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photosmog, aerosol and cloud chemistry research”, *Atmos. Meas. Tech.* **2011**, *4*, 2465–2494.
- [26] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [27] K. Lehtipalo, C. Yan, L. Dada, F. Bianchi, M. Xiao, R. Wagner, D. Stolzenburg, L. R. Ahonen, A. Amorim, A. Baccarini, P. S. Bauer, B. Baumgartner, A. Bergen, A.-K. Bernhammer, M. Breitenlechner, S. Brilke, A. Buchholz, S. Buenrostro Mazon, D. Chen, X. Chen, A. Dias, J. Dommen, D. C. Draper, J. Duplissy, M. Ehn, H. Finkenzeller, L. Fischer, C. Frege, C. Fuchs, O. Garmash, H. Gordon, J. Hakala, X. He, L. Heikkinen, M. Heinritzi, J. C. Helm, V. Hofbauer, C. R. Hoyle, T. Jokinen, J. Kangasluoma, V.-M. Kerminen, C. Kim, J. Kirkby, J. Kontkanen, A. Kürten, M. J. Lawler, H. Mai, S. Mathot, R. L. Mauldin III, U. Molteni, L. Nichman, W. Nie, T. Nieminen, A. Ojdanic, A. Onnela, M. Passananti, T. Petäjä, F. Piel, V. Pospisilova, L. L. J. Quéléver, M. P. Rissanen, C. Rose, N. Sarnela, S. Schallhart, S. Schuchmann, K. Sengupta, M. Simon, M. Sipilä, C. Tauber, A. Tomé, J. Tröstl, O. Väisänen, A. L. Vogel, R. Volkamer, A. C. Wagner, M. Wang, L. Weitz, D. Wimmer, P. Ye, A. Ylisirniö, Q. Zha, K. S. Carslaw, J. Curtius, N. M. Donahue, R. C. Flagan, A. Hansel, I. Riipinen, A. Virtanen, P. M. Winkler, U. Baltensperger, M. Kulmala, D. R. Worsnop, “Multicomponent new particle formation from sulfuric acid, ammonia, and biogenic vapors”, *Sci. Adv.* **2018**, *4*.
- [28] S. M. Platt, I. El Haddad, A. A. Zardini, M. Clairrotte, C. Astorga, R. Wolf, J. G. Slowik, B. Temime-Roussel, N. Marchand, I. Ježek, L. Drinovec, G. Močnik, O. Möhler, R. Richter, P. Barmet, F. Bianchi, U. Baltensperger, A. S. Prévôt, “Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber”, *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 9141–9158.
- [29] Eurochamp 2020 - Simulationskammern, www.eurochamp.org/Facilities/SimulationChambers.aspx (besucht am 14.11.2020).
- [30] C. Kersting, Lüdenscheid, “licht.wissen 17 LED: Grundlagen - Applikationen - Wirkung”, *licht.de Zentralverband Elektrotechnik- und Elektron. e.V.* **2018**, 1–56.
- [31] LED: Die Leuchtdiode kurz erklärt, **2021**, www.conrad.de/de/ratgeber/technik-einfach-erklart/led-leuchtdiode (besucht am 02.01.2021).
- [32] National Center for Atmospheric Research, Quick TUV calculator, **2015**, https://www.acom.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/ (besucht am 31.05.2018).
- [33] J. Bartl, M. Baranek, “Emissivity of aluminium and its importance for radiometric measurement”, *Meas. Sci. Rev.* **2004**, *4*, 31–36.

- [34] J. Li, G. Q. Zhang, *Light-Emitting Diodes*, 4. Aufl., Springer-Verlag, **2019**, S. 600.
- [35] P. Perlin, M. Osiński, P. G. Eliseev, V. A. Smagley, J. Mu, M. Banas, P. Sartori, “Low-temperature study of current and electroluminescence in In-GaN/AlGaN/GaN double-heterostructure blue light-emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1680–1682.
- [36] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, “ORGANIC AND BIOMOLECULAR CHEMISTRY DIVISION * (IUPAC Technical Report) Chemical actinometry (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *76*, 2105–2146.
- [37] R. B. Harvey, D. H. Stedman, W. Chameides, “Determination of the absolute rate of solar photolysis of NO₂”, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1977**, *27*, 663–666.
- [38] J. R. Holmes, R. J. O’Brien, J. H. Crabtree, T. A. Hecht, J. H. Seinfeld, “Measurement of Ultraviolet Radiation Intensity in Photochemical Smog Studies”, *Environ. Sci. Technol.* **1973**, *7*, 519–523.
- [39] D. L. Atkinson, R. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, “IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation – Data Sheet NO_x24”, *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *4*.
- [40] “IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation – Data Sheet PNO_x4”, **2001**.
- [41] D. Paulsen, J. Dommen, M. Kalberer, A. S. Prévôt, R. Richter, M. Sax, M. Steinbacher, E. Weingartner, U. Baltensperger, “Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics”, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2668–2678.
- [42] A. Wahner, G. K. Moortgat, “Die Atmosphäre als Photochemischer Reaktor”, *Chemie Unserer Zeit* **2007**, *41*, 192–198.
- [43] B. C. Faust, “Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols”, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*.
- [44] H. Lignell, M. L. Hinks, S. A. Nizkorodov, “Exploring matrix effects on photochemistry of organic aerosols”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 13780–13785.
- [45] J. Navea, V. Grassian, *Photochemistry of Atmospheric Particles*, Elsevier Inc., **2017**, S. 1–10.
- [46] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd, John Wiley und Sons, Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [47] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, “IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, <http://iupac.pole-ether.fr>”, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461–1738.

- [48] I. Tegen, A. A. Lacis, "Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol", *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 19237–19244.
- [49] M. O. Andreae, A. Gelencsér, "Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols", *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3131–3148.
- [50] H. Herrmann, "On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O-/OH, SO_x- and Cl in aqueous solution", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3935–3964.
- [51] H. Herrmann, T. Schaefer, A. Tilgner, S. A. Styler, C. Weller, M. Teich, T. Otto, "Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry: Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase", *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4259–4334.
- [52] Giovanni Fenaroli, *Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients*, 4. Aufl., (Hrsg.: G. A. Burdock), CRC Press, Boca Raton, **2002**, S. 1411–1412.
- [53] E. Campo, V. Ferreira, A. Escudero, J. C. Marqués, J. Cacho, "Quantitative gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of four Madeira wines", *Anal. Chim. Acta* **2006**, *563*, 180–187.
- [54] E. Grosjean, D. Grosjean, "The gas-phase reaction of alkenes with ozone: Formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments", *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3393–3402.
- [55] E. Szabó, M. Djehiche, M. Riva, C. Fittschen, P. Coddeville, D. Sarzyński, A. Tomas, S. Dóbbé, "Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: Photolysis and reaction with OH radicals", *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9160–9168.
- [56] H. Bouzidi, C. Fittschen, P. Coddeville, A. Tomas, "Photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione: Kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber", *Atmos. Environ.* **2014**, *82*, 250–257.
- [57] J. Tadić, G. K. Moortgat, K. Wirtz, "Photolysis of glyoxal in air", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *177*, 116–124.
- [58] C. N. Plum, R. Atkinson, W. P. Carter, E. Sanhueza, J. N. Pitts, "OH Radical Rate Constants and Photolysis Rates of α -Dicarbonyls", *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 479–484.
- [59] E. Grosjean, D. Grosjean, "Carbonyl Products of the Gas-Phase Reaction of Ozone with 1-Alkenes", *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 1407–4113.
- [60] J. P. Kercher, E. A. Fogleman, H. Koizumi, B. Sztáray, T. Baer, "Heats of formation of the propionyl ion and radical and 2,3-pentanedione by threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy", *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 939–946.
- [61] N. J. Turro, T. J. Lee, "Intramolecular Photoreduction of Alkyl α -Diketones", *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5651–5652.
- [62] H. Bouzidi, M. Djehiche, T. Gierczak, P. Morajkar, C. Fittschen, P. Coddeville, A. Tomas, "Low-Pressure Photolysis of 2,3-Pentanedione in Air: Quantum Yields and Reaction Mechanism", *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 12781–12789.

- [63] Z. Peng, J. L. Jimenez, “KinSim: A Research-Grade, User-Friendly, Visual Kinetics Simulator for Chemical-Kinetics and Environmental-Chemistry Teaching”, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 806–811.
- [64] R. J. Salter, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, P. W. Seakins, “Pressure and temperature dependent photolysis of glyoxal in the 355-414 nm region: Evidence for dissociation from multiple states”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6516–6526.
- [65] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications Online Version (S.J.Chalk) (2019-), Oxford, **1997**.
- [66] L. Deguillaume, M. Leriche, K. Desboeufs, G. Mailhot, C. George, N. Chau-merliac, “Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters”, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3388–3431.
- [67] R. Wang, Y. Balkanski, O. Boucher, L. Bopp, A. Chappell, P. Ciais, D. Hauglustaine, J. Peñuelas, S. Tao, “Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere”, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 6247–6270.
- [68] P. C. Arroyo, K. T. Malecha, M. Ammann, S. A. Nizkorodov, “Influence of humidity and iron(iii) on photodegradation of atmospheric secondary organic aerosol particles”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 30021–30031.
- [69] D. A. Thomas, M. M. Coggon, H. Lignell, K. A. Schilling, X. Zhang, R. H. Schwantes, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, J. L. Beauchamp, “Real-time studies of iron oxalate-mediated oxidation of glycolaldehyde as a model for photochemical aging of aqueous tropospheric aerosols”, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 12241–12249.
- [70] C. Weller, A. Tilgner, P. Bräuer, H. Herrmann, “Modeling the impact of iron-carboxylate photochemistry on radical budget and carboxylate degradation in cloud droplets and particles”, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 5652–5659.
- [71] J. Chen, H. Zhang, I. V. Tomov, M. Wolfsberg, X. Ding, P. M. Rentzepis, “Transient structures and kinetics of the ferrioxalate redox reaction studied by time-resolved EXAFS, optical spectroscopy, and DFT”, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9326–9335.
- [72] J. Chen, H. Zhang, I. V. Tomov, P. M. Rentzepis, “Electron transfer mechanism and photochemistry of ferrioxalate induced by excitation in the charge transfer band”, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2024–2032.
- [73] I. P. Pozdnyakov, O. V. Kel, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, N. M. Bazhin, “New insight into photochemistry of ferrioxalate”, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8316–8322.
- [74] Y. Zuo, J. Hoigné, “Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalysed by iron in atmospheric waters”, *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 1231–1239.
- [75] T. S. Christoffersen, J. Hjorth, O. Horie, N. R. Jensen, D. Kotzias, L. L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, A. Virkkula, K. Wirtz, B. R. Larsen, “Cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene”, *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1657–1661.

- [76] J. Yu, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, "Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons", *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2357–2370.
- [77] A. B. Guenther, X. Jiang, C. L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L. K. Emmons, X. Wang, "The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions", *Geosci. Model Dev.* **2012**, *5*, 1471–1492.
- [78] J. Simonsen, *The Terpenes. 2*, 2. Aufl., Cambridge University, Cambridge, **1957**, S. 105–191.
- [79] H. Lignell, S. A. Epstein, M. R. Marvin, D. Shemesh, B. Gerber, S. Nizkorodov, "Experimental and theoretical study of aqueous cis-pinonic acid photolysis", *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12930–12945.
- [80] A. P. Praplan, P. Barmet, J. Dommen, U. Baltensperger, "Cyclobutyl methyl ketone as a model compound for pinonic acid to elucidate oxidation mechanisms", *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 10749–10758.
- [81] C. Lai, Y. Liu, J. Ma, Q. Ma, B. Chu, H. He, "Heterogeneous Kinetics of cis-Pinonic Acid with Hydroxyl Radical under Different Environmental Conditions", *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6583–6593.
- [82] A. S. Wexler, S. L. Clegg, "Atmospheric aerosol models for systems including the ions H⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Br⁻ and H₂O", *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 14.
- [83] E. Friese, A. Ebel, "Temperature dependent thermodynamic model of the system H⁺ - NH₄⁺/Na⁺/SO₄²⁻/NO₃⁻/Cl⁻/H₂O", *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11595–11631.
- [84] S. L. Clegg, J. H. Seinfeld, P. Brimblecombe, "Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds", *J. Aerosol Sci.* **2001**, *32*, 713–738.
- [85] S. L. Clegg, J. H. Seinfeld, "Thermodynamic models of aqueous solutions containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 K. I. The acids as non-dissociating components.", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5692–5717.
- [86] S. L. Clegg, J. H. Seinfeld, "Thermodynamic models of aqueous solutions containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 K. II. Systems including dissociation equilibria.", *J. Phys. Chem. A2* **2006**, *110*, 5718–5734.
- [87] M. Bilde, S. N. Pandis, "Evaporation rates and vapor pressures of individual aerosol species formed in the atmospheric oxidation of α - and β - pinene", *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3344–3349.
- [88] I. P. Pozdnyakov, F. Wu, A. A. Melnikov, V. P. Grivin, N. Bazhin, S. Chekalin, V. F. Plyusnin, "Photochemistry of iron(iii)-lactic acid complex in aqueous solutions", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2013**, *62*, 1579–1585.
- [89] H. Tong, A. M. Arangio, P. S. Lakey, T. Berkemeier, F. Liu, C. J. Kampf, W. H. Brune, U. Poschl, M. Shiraiwa, "Hydroxyl radicals from secondary organic aerosol decomposition in water", *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 1761–1771.

- [90] B. Zobrist, C. Marcolli, D. A. Pedernera, T. Koop, “Do atmospheric aerosols form glasses?”, *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 5221–5244.
- [91] M. Shiraiwa, Y. Li, A. P. Tsimpidi, V. A. Karydis, T. Berkemeier, S. N. Pandis, J. Lelieveld, T. Koop, U. Pöschl, “Global distribution of particle phase state in atmospheric secondary organic aerosols”, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–7.
- [92] M. Song, C. Marcolli, U. K. Krieger, A. Zuend, T. Peter, “Liquid-liquid phase separation and morphology of internally mixed dicarboxylic acids/ammonium sulfate/water particles”, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 2691–2712.
- [93] A. Zuend, C. Marcolli, T. Peter, J. H. Seinfeld, “Computation of liquid-liquid equilibria and phase stabilities: Implications for RH-dependent gas/particle partitioning of organic-inorganic aerosols”, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 7795–7820.
- [94] S. Zhou, M. Shiraiwa, R. D. McWhinney, U. Pöschl, J. P. Abbatt, “Kinetic limitations in gas-particle reactions arising from slow diffusion in secondary organic aerosol”, *Faraday Discuss.* **2013**, *165*, 391–406.
- [95] B. Witkowski, T. Gierczak, “Cis-Pinonic Acid Oxidation by Hydroxyl Radicals in the Aqueous Phase under Acidic and Basic Conditions: Kinetics and Mechanism”, *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 9765–9773.
- [96] G. Lin, J. E. Penner, M. G. Flanner, S. Sillman, L. Xu, C. Zhou, “Radiative forcing of organic aerosol in the atmosphere and on snow: Effects of SOA and brown carbon”, *J. Geophys. Res. Atmos.* **2014**, *119*, 7453–7476.
- [97] C. J. Kampf, R. Jakob, T. Hoffmann, “Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system ; Implications for light-absorbing material in atmospheric aerosols”, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 6323–6333.
- [98] C. J. Kampf, A. Filippi, C. Zuth, T. Hoffmann, T. Opatz, “Supplementary Material: Secondary brown carbon formation via the dicarbonyl imine pathway : nitrogen heterocycle formation and synergistic effects”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *25*.
- [99] S. Rossignol, K. Z. Aregahegn, L. Tinel, L. Fine, B. Nozière, C. George, “Glyoxal induced atmospheric photosensitized chemistry leading to organic aerosol growth”, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 3218–3227.
- [100] R. Zhao, A. K. Lee, L. Huang, X. Li, F. Yang, J. P. Abbatt, “Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon”, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 6087–6100.
- [101] A. Hantzsch, “Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen”, *Chem. Ber.* **1881**, *14*, 1637–1638.
- [102] O. Mitsunobu, S. Matsumoto, M. Wada, H. Masuda, “Photooxidation of 1,4-Dihydropyridines”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1453–1457.
- [103] D. R. Stapleton, A. Konstantinou, Ioannis K. Karakitsou, D. G. Hela, M. Papadaki, “2-Hydroxypyridine photolytic degradation by 254nm UV irradiation at different conditions”, *Chemosphere* **2009**, *77*, 1099–1105.

- [104] Y. Zhang, L. Chang, N. Yan, Y. Tang, R. Liu, B. E. Rittmann, “UV Photolysis for Accelerating Pyridine Biodegradation”, *ACS Publ.* **2013**, *48*, 649–655.
- [105] C. Marcolli, U. K. Krieger, “Phase changes during hygroscopic cycles of mixed organic/inorganic model systems of tropospheric aerosols”, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1881–1893.
- [106] H. R. Memarian, M. Bagheri, D. Döpp, “Synthesis and photochemistry of novel 3,5-diacetyl-1,4-dihydropyridines. II [1]”, *Monatshefte für Chemie* **2004**, *135*, 833–838.
- [107] J. F. Biellmann, H. J. Callot, W. R. Pilgrim, “Photolysis of 2,6-dimethyl-3,5-dicarboethoxy-1,4-dihydropyridine-4-carboxylic acid”, *Tetrahedron. Pergamon Press* **1972**, *28*, 5911–5921.

Anhang C

Anlagen

Präsentationen auf wissenschaftlichen Konferenzen

- Poster: M. Vallon, H. Saathoff, J. Nadolny „Installation and characterization of a light source for the aerosol chamber facility AIDA“ PhotoIUPAC 2018 in Dublin, Irland.
- Vortrag: M. Vallon „A light source for the AIDA chamber“ ATMO PhD-Days 2018 in Annweiler, Deutschland.
- Online-Diskussion zum Abstract: M. Vallon, L. Gao, J. Song, F. Jiang, H.Saathoff „Photochemical aging of organic aerosols at temperatures between 213 K and 293 K“, EGU 2020 Wien, Österreich.

Danksagung

Die letzten dreieinhalb Jahre wären, ohne eine ganze Reihe an Menschen, sicherlich nicht so angenehm verlaufen, und dafür möchte ich mich bei allen, die sich angesprochen fühlen, bedanken. Dafür, dass immer darauf geachtet wurde, dass meiner Gefräßigkeit leckeres Essen zu Verfügung stand und mir in entscheidenden Phasen der Haushalt vom Leib gehalten wurde. Für die Versicherung, dass ich nach Wochen des Home Office mental noch genauso funktionstüchtig bin wie andere Menschen. Für Korrekturlesen und Diskutieren, Rätseln und Lösen von Problemen trotz fehlenden Fachwissens.

Für den Einzelunterricht in programmieren und gemeinsamen Lösen zahlreicher Probleme in Igor und L^AT_EX. Den tausendmal gesagten „Du schaffst das“.

Dafür, dass mir immer die Zuversicht und Sicherheit gegeben wurde, diesen oder auch jeden anderen Weg gehen zu können, wenn ich es nur will.

Für die großzügige Spende von ca. 500 Kommas und dem Auffinden verlorener Verben.

Dem Wirbelwind, der immer wieder voller Energie frische Luft in mein Büro brachte.

Der Person, die so oft in meiner Bürotür stand und fragte, ob ich Fragen habe, bis mir tatsächlich welche eingefallen sind. Die mich gelehrt hat auf meine Punkte zu bestehen. Für die Geduld und Hilfsbereitschaft.

Dem Kaffeemacher und Pastaconnaisseur, der in mir die Katze für seinen inneren Dr.No fand und mir regelmäßig und häufig ohne Grund versicherte, dass ich es oft nicht leicht habe.

Den Zweien, die mich mit offenen Armen in ihr Büro aufnahmen, für ihre beständige Hilfsbereitschaft, die vielen Gespräche über alles und nichts und die insgesamt sehr fröhliche Zeit.

Auch dem Rest der Gruppe, für gemeinsames Testen von deutschen und chinesischen Snacks und dem gemeinsamen Erlernen deutscher und chinesischer Zungenbrecher. Auch für die technische Unterstützung für jemanden, der vieles erst lernen musste und für die Hilfe beim Anlöten und verlegen der gefühlt 3000 Kabel. Ganz besonders für das Überbrücken mancher Wartezeit mit intensiven fachlichen Diskussionen über das beste Essen der Region.

Zu guter Letzt möchte ich mich für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken, die ich durch meine Doppelinstituität von gleich zwei Professoren erhalten habe.

Und jemand sprach: Es werde Licht! Und es ward Licht.

frei nach 1 Mose 1, 3

Dich, unerschaffnes Feuer, der Sonne Lebenslicht, ach, Dich rufen wir an!

Giuseppe Verdi, Aida
(www.operone.de/libretto/verdaide, aufgerufen am 05.01.2021)