

**Bildung sekundärer organischer Aerosole durch  
die Oxidation von Monoterpenen:**

**Ein massenspektrometrischer Ansatz zur  
Auswertung von  
Atmosphären-Simulationskammer Experimenten**

Vom Fachbereich Chemie der Bergischen Universität Wuppertal

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Dissertation

von

Ralf Tillmann

aus Köln

Jülich: 30. Oktober 2007

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20080140

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20080140>]

# Abstract

Monoterpenes are the most important precursors for atmospheric secondary organic aerosols (SOA). The oxidation of monoterpenes by ozone, OH- and NO<sub>3</sub>-radicals yields a variety of products, which are partitioned between the aerosol and the gas phase. The SOA yields from monoterpene oxidations and the partitioning of the oxidation products is not well characterized, especially the influence of relative humidity and temperature is rather unclear. The characterization of the partitioning of semivolatile oxidation products is important to extrapolate simulation experiments at higher concentrations to atmospheric conditions. The understanding of the secondary organic aerosol component is an important prerequisite to estimate climatic effects of atmospheric aerosols.

In the present work simulation experiments on the ozonolysis of monoterpenes were carried out at the large aerosol-chamber of the research center Jülich and at the temperature controlled AIDA-chamber of the research center Karlsruhe. The investigated monoterpenes were  $\alpha$ -pinene, limonene, sabinene and myrcene. Mass spectrometric methods were used to determine the partitioning of organic compounds between the aerosol and the gas phase. The monoterpenes and their gas phase oxidation products were determined by proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). The aerosol phase was characterized by an aerosol mass spectrometer (AMS) to determine the total aerosol mass and a scanning mobility particle sizer (SMPS) to determine the size distribution and the total volume of the aerosol.

Mass spectrometry allows for the direct measurement of a wealth of compounds with high time resolution and low detection limits. In this work a data evaluation routine based on fragmentation patterns of organic compounds has been developed to evaluate PTR mass spectra. It allows for the extraction of mass spectra of individual compounds from the mass spectra of the mixture. It provides the basis for an interference free quantification of fragmented products and precursors in the investigated reaction systems. Additionally, statistical methods were used to evaluate the PTR mass spectra based on time resolved, simultaneous measurements of the precursors and the oxidation products in the gas-phase. A correlation analysis for the identification of precursor and product signals has been developed and validated. Regression analysis was used to determine molar reaction yields of the identified gas phase products.

Experiments carried out at the aerosol chamber in Jülich focused on the molar reaction yields of gas phase oxidation products and on mass and carbon balances of the multiphase systems.

The molar gas phase reaction yields of the monoterpene oxidation products pinonaldehyde ( $0.21 \pm 0.04$ ), sabinaketone ( $0.54 \pm 0.13$ ) and endolim ( $0.04 \pm 0.01$ ) were determined as the major first generation oxidation products of the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene, sabinene and limonene, respectively. Acetone has been detected as a product of the ozonolysis of all investigated monoterpenes with molar yields of 0.05 – 0.40. Based on the determined yield the global emission rate of acetone from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene has been estimated to be 4 – 10 % of the total global annual source of acetone.

In a temperature range of 292 – 298 K SOA-yields were determined for the ozonolysis in the absence of an OH-scavenger for sabinene (0.10 – 0.15), limonene (0.65),  $\alpha$ -pinene (0.18 – 0.25) and myrcene (0.16). The monoterpenes with exocyclic double bonds (myrcene and sabinene) have lower SOA-yields than such with endocyclic double bonds ( $\alpha$ -pinene and limonene). The corresponding SOA-yield of a monoterpene mixture (sabinene, myrcene and limonene) is the weighted average of the SOA-yields of the single compounds.

The mass spectrometric approach allows for the determination of a time resolved gas-particle mass balance. Product partitioning and the influence of secondary processes were deduced from the mass balance. Secondary oxidation did neither change the aerosol nor the gas phase fractional yields for sabinene and limonene. Aerosol yields for the  $\alpha$ -pinene oxidation showed a time dependent increase in the SOA-yield caused by secondary oxidation products. Myrcene showed a time dependent increase in the gas phase yield after complete consumption of the monoterpene, i.e. the secondary oxidation produced volatile compounds.

Fractional carbon yields of gas-phase and particulate-phase products were determined to describe the partitioning of the products independent of the degree of oxidation. The sum of these fractional yields provides the carbon balance of the closed system "reaction chamber". The employed analysis methods recovered within experimental errors all the reactive carbon in the reaction systems with the one exception of the  $\alpha$ -pinene ozonolysis.

Experiments in the AIDA chamber in Karlsruhe aimed at the influence of relative humidity and temperature on SOA-yields and the partitioning of monoterpene oxidation products. In contrast to the Jülich experiments an OH-scavenger was used during the ozonolysis. In these experiments the SOA-yields of limonene and  $\alpha$ -pinene were found to be dependent on relative humidity.  $\alpha$ -Pinene and limonene produced SOA-yields reduced by 50 % under dry conditions and temperatures of 253 K. At 303 K the influence of relative humidity on the SOA-yield was negligible. The impact of the relative humidity on the monoterpene degradation mechanism was derived from PTR-MS-measurements. The reaction of stabilized criegee-biradicals with water vapor is an important reaction path to yield non volatile compounds which form SOA. In these experiments particulate water did not contribute significantly to the aerosol mass under humid conditions.

SOA-yields of the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene and limonene were found to be temperature dependent. At 303 K the SOA-yields of  $\alpha$ -pinene and limonene were 0.18 and 0.43, respectively. Reducing the temperature from 303 K to 253 K under humid conditions increased the SOA-yield for  $\alpha$ -pinene by a factor of 4.7. At the same conditions the SOA-yield of limonene increased by a factor of 3.3. Using a two-product model to calculate temperature dependent SOA-yields provided good agreement with the observations within a temperature range of 243 – 273 K. Temperature effects on partitioning dominated over gas phase mechanistic effects. The determined model parameters are not applicable for temperatures  $> 273$  K. At these temperatures the temperature dependence of the reaction kinetics gained influence on the SOA-yields.

The contributions of semivolatile products to the SOA-yield at decreasing temperature were determined from the AIDA-experiments. At temperatures  $\leq 273$  K pinonaldehyde remains exclusively in the condensed phase. Similarly the partitioning of acetone into the particulate phase was also observed.

A temperature dependent rate coefficient for the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene has been determined for a temperature range of 243 – 303 K. Differential equations provided by the master chemical mechanism were fitted to the experimental data of ozone and  $\alpha$ -pinene. Fit parameters were the rate coefficient of the  $\alpha$ -pinene ozonolysis and the wall loss of ozone. The functional dependence of the rate coefficient has been determined to be  $k(\alpha\text{-pinene} + \text{O}_3) = (1.5 \pm 0.4) \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \times \exp\left(\frac{(-860 \pm 70) \text{K}}{T}\right)$ . The rate coefficient has been determined for the first time for atmospherically relevant temperatures below 276 K.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Monoterpene in der Atmosphäre . . . . .	1
1.2	Atmosphärische Aerosole . . . . .	4
1.3	Bildung von sekundärem organischem Aerosol . . . . .	7
1.4	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>11</b>
2.1	Messung der Monoterpene und ihrer flüchtigen Oxidationsprodukte . . . . .	11
2.1.1	Beschreibung des PTR-MS . . . . .	11
2.1.2	Kalibration des PTR-MS . . . . .	14
2.2	Aerosolmassenspektrometrie: Charakterisierung der Partikelphase . . . . .	18
2.2.1	Beschreibung des Aerosol-Massenspektrometers . . . . .	18
2.2.2	Kalibration des AMS . . . . .	19
2.3	Messung der Partikelgrößenverteilung mittels eines Elektromobilitätsanalysators	20
2.4	Atmosphärensimulationskammern . . . . .	21
2.4.1	Die Aerosolkammer des FZJ . . . . .	21
2.4.2	Die AIDA-Kammer des FZK . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Verfahren zur Auswertung von Atmosphären-Simulationskammer Experimenten</b>	<b>27</b>
3.1	Auswertung von PTR-MS-Daten . . . . .	27
3.1.1	Quantifizierung organischer Spurengase . . . . .	29
3.1.2	Korrelationsanalyse von PTR-Massenspektren . . . . .	35
3.1.3	Regressionsanalyse von PTR-Massenspektren . . . . .	42
3.1.4	Berechnung der Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte . . . . .	44
3.2	Auswertung von AMS-Daten . . . . .	47
3.3	Auswertung von SMPS-Daten . . . . .	48
3.4	Modellierung der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1	Aerosolkammer-Experimente: Molare Reaktionsausbeuten, Massenbilanzen und reaktiver Kohlenstoff . . . . .	57
4.1.1	Bedeutende Gasphasenprodukte . . . . .	59
4.1.2	Molare Reaktionsausbeuten identifizierter Gasphasenprodukte der Monoterpene-Ozonolyse . . . . .	64
4.1.3	Massenausbeuten der Gas- und Partikelphase . . . . .	69
4.1.4	Kohlenstoffbilanz heterogener Reaktionssysteme . . . . .	75
4.2	AIDA-Experimente: Die Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Bildung	78

---

4.2.1	Molare Reaktionsausbeuten identifizierter Gasphasenprodukte . . . . .	78
4.2.2	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse . . . . .	82
4.2.3	SOA-Ausbeuten der Ozonolyse von Monoterpenen . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>B</b>	<b>Verteilungsfunktion des Korrelationskoeffizienten</b>	<b>113</b>
<b>C</b>	<b>Verhältnis der AMS- zur SMPS-Messung</b>	<b>115</b>
<b>D</b>	<b>Modellierung der Aerosolphase</b>	<b>117</b>
<b>E</b>	<b>Facsimile-Modell der Sabinen-Ozonolyse</b>	<b>121</b>
<b>F</b>	<b>Vergleich der temperaturabhängigen SOA-Ausbeuten mit Literaturdaten</b>	<b>123</b>
<b>G</b>	<b>Master Chemical Mechanism der <math>\alpha</math>-Pinen-Ozonolyse</b>	<b>125</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ausgewählte Monoterpene . . . . .	2
1.2	Chemie der Monoterpene in der Atmosphäre . . . . .	3
1.3	Ozonolyse der Monoterpene . . . . .	3
1.4	Größenverteilung, Quellen und Senken atmosphärischer Aerosolpartikel . . . . .	6
1.5	Bildung von sekundärem organischem Aerosol . . . . .	10
2.1	Schematischer Aufbau eines PTR-MS . . . . .	12
2.2	Aufbau der Diffusionsquelle . . . . .	15
2.3	Diffusionsgefäß . . . . .	15
2.4	Kalibration des PTR-MS mittels der Diffusionsquelle . . . . .	17
2.5	Schematischer Aufbau des Aerosol-Massenspektrometers . . . . .	18
2.6	Aufbau der Aerosolkammer . . . . .	23
2.7	Instrumentierung der AIDA-Kammer . . . . .	25
3.1	Empfindlichkeiten des PTR-MS für organische Substanzen . . . . .	29
3.2	Fragmentierungstabelle . . . . .	31
3.3	Output des PTR-MS-Auswerteprogramms . . . . .	32
3.4	Residuen der ausgewerteten PTR-MS-Signale . . . . .	33
3.5	Residuen der ausgewerteten PTR-MS-Signale (Fortsetzung) . . . . .	34
3.6	Contour-Plot der Korrelationsmatrix des Experiments Nr. 184 . . . . .	37
3.7	Korrelation des Eduktsignals $m/z$ 137 gegen alle Signale des Experiments Nr. 184 . . . . .	38
3.8	Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des $\alpha$ -Pinens . . . . .	39
3.9	Modellrechnungen zur Bestimmung des Einfluss von Sekundärreaktionen auf $r$ . . . . .	40
3.10	Modellrechnungen zur Bestimmung des Einfluss von Sekundärreaktionen und Signalrauschen auf $r$ . . . . .	41
3.11	Lineare Regression zur Bestimmung der molaren Reaktionsausbeute . . . . .	44
3.12	Bestimmung der Aerosolverlustrate für Experiment Nr. 197 . . . . .	49
3.13	Extraktion der organischen Aerosolfraction aus SMPS-Messungen der Experimente mit Kondensationskeimen. . . . .	50
3.14	Zeitabhängige Anzahl- und Volumenverteilungen . . . . .	51
4.1	Verlauf der Aerosolkammerexperimente . . . . .	57
4.2	Verlauf der Aerosolkammerexperimente . . . . .	58
4.3	Strukturen der Monoterpen-Oxidationsprodukte Sabinaketon, Pinonaldehyd und Endolim . . . . .	60
4.4	Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des Sabinens . . . . .	62
4.5	Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des $\alpha$ -Pinens . . . . .	62

4.6	Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des Limonens	63
4.7	Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des Myrcens	63
4.8	Zeitreihen der fraktionalen Massenausbeuten von Monoterpenen	71
4.9	Fraktionale Massenausbeuten der Aerosolkammerexperimente	74
4.10	Fraktionale Kohlenstoffausbeuten der Aerosolkammerexperimente	77
4.11	Verlauf der AIDA-Experimente	79
4.12	Molare Reaktionsausbeute von Aceton aus der Ozonolyse von $\alpha$ -Pinen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte	81
4.13	Molare Reaktionsausbeute von Pinonaldehyd aus der Ozonolyse von $\alpha$ -Pinen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte	82
4.14	Modellierung des ersten Reaktionsabschnitts des Experiments SOA05-02	83
4.15	Parameter des Levenberg-Marguardt-Fits für $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$	83
4.16	Vergleich der aus der numerischen Analyse bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$ mit den Literaturdaten	84
4.17	Umsatz-abhängige Wachstumsfunktionen der Aerosolkonzentration für $\alpha$ -Pinen und Limonen	87
4.18	Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Bildung von $\alpha$ -Pinen und Limonen	88
4.19	Feuchteabhängigkeit der SOA-Ausbeuten von $\alpha$ -Pinen und Limonen	89
4.20	Wachstumsfunktionen des organischen Aerosolanteils und der partikulären Wasserkonzentration.	91
4.21	Feuchteabhängige Reaktionen der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse.	92
4.22	Temperaturabhängigkeit der SOA-Bildung von $\alpha$ -Pinen und Limonen	97
B.1	Tabelle der integralen Verteilungsfunktion des Korrelationskoeffizienten $r$	113
C.1	Verhältnis der fraktionalen Massenausbeuten der AMS- und SMPS-Messung und bestimmte Aerosoldichten	116
D.1	Fraktionale Aerosolkonzentrationen von Verbindungen mit steigendem Sättigungsdampfdruck	118
D.2	Anteil von Verbindungen mit steigendem Sättigungsdampfdruck am Gesamtaerosol	119
D.3	Zeitliche Entwicklung der SOA-Ausbeute	119
F.1	Temperaturabhängige SOA-Ausbeuten der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse	123

# Tabellenverzeichnis

1.1	OH-Radikal-Ausbeuten der Ozonolyse ausgewählter Monoterpene . . . . .	4
1.2	Zusammensetzung troposphärischer Aerosole . . . . .	5
2.1	Protonenaffinitäten ausgewählter Luftbestandteile . . . . .	13
4.1	Übersicht der Aerosolkammer-Experimente zur Monoterpen-Oxidation . . . . .	56
4.2	Übersicht der ausgewerteten AIDA-Experimente zur Monoterpen-Oxidation . . .	56
4.3	Substanzzuordnung der PTR-MS-Signale aus der Monoterpen-Oxidation . . . . .	61
4.4	Molare Reaktionsausbeuten der Sabinenoxidation . . . . .	65
4.5	Molare Reaktionsausbeuten der $\alpha$ -Pinenoxidation (Pinonaldehyd) . . . . .	66
4.6	Molare Reaktionsausbeuten der $\alpha$ -Pinenoxidation (Aceton) . . . . .	67
4.7	Molare Reaktionsausbeuten der Limonenoxidation . . . . .	68
4.8	Molare Reaktionsausbeuten der Myrcenoxidation . . . . .	69
4.9	Vergleich der Ausbeuten sekundärer organischer Aerosole mit Literaturdaten . .	76
4.10	Referenzparameter der Modellierung temperaturabhängiger SOA-Ausbeuten . . .	96

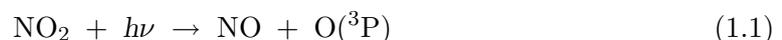


# 1 Einleitung

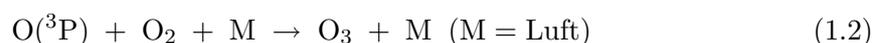
## 1.1 Monoterpene in der Atmosphäre

Biogene Quellen emittieren große Mengen von flüchtigen organischen Substanzen (VOC) in die Atmosphäre. Neben Methan sind diese Substanzen Isopren ( $C_5H_8$ ), Monoterpene ( $C_{10}H_{16}$ ) (Abb. 1.1 zeigt ausgewählte Monoterpene), Sesquiterpene ( $C_{15}H_{24}$ ) und eine Reihe oxygenierter organischer Substanzen [32]. Die globale Emission der VOCs ohne Methan wird auf 430 - 1150 Tg Kohlenstoff pro Jahr geschätzt, wobei die Emission der Monoterpene mit 130 - 480 Tg Kohlenstoff pro Jahr einen signifikanten Beitrag darstellt [32]. Die Emission der Monoterpene liegt damit in der Größenordnung der antropogen emittierten flüchtigen organischen Verbindungen (160 Tg Kohlenstoff pro Jahr [2]). Pflanzen sind die Quellen für Monoterpene. Die bedeutenden globalen Emissionsgebiete sind bewaldete Flächen. Die Senken der Monoterpene in der Atmosphäre sind der photochemische Abbau, sowie die trockene Deposition [10]. Für die Atmosphäre sind die Monoterpene aus folgenden Gründen von Bedeutung:

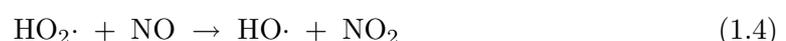
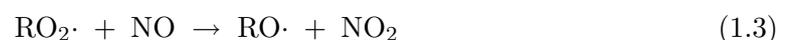
- Monoterpene sind ungesättigte Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung. Dies führt zu einer hohen Reaktivität mit den atmosphärischen Oxidantien Ozon, Nitrat-Radikal ( $NO_3$ ) und Hydroxyl-Radikal ( $OH$ ). Bei diesen Reaktionen entstehen eine Vielzahl von Oxidationsprodukten unterschiedlicher Volatilität und Reaktivität. Die Oxidationsprodukte findet man sowohl in der Gasphase als auch in der partikulären Phase wieder. Die primären Produkte können in Folgereaktionen weiter oxidiert werden. Aufgrund der Reaktivität und der Quellstärke sind die Monoterpene daher ein wichtiger Teil der troposphärischen Chemie.
- Monoterpene tragen zu der regionalen Bildung photochemischer Oxidantien bei. In der Gegenwart von Stickoxiden führen Monoterpene zur Bildung von Ozon. Ozon wird in der Troposphäre durch die Photolyse von  $NO_2$  gebildet [76]:



In der Folge reagiert das  $O(^3P)$  mit molekularem Sauerstoff zu Ozon:



Durch die photochemische Oxidation von Monoterpenen entstehen organische Peroxyradikale und Hydroperoxyradikale. Diese reagieren mit dem aus der Photolyse stammenden  $NO$  und bilden  $NO_2$ :



- Die Produkte der photochemischen Reaktion von Monoterpenen können zum einen auf atmosphärische Aerosol-Partikel kondensieren (Bildung von sekundärem organischen Aerosol) und zum anderen zu einer Partikelneubildung führen. Die Monoterpene sind daher eine bedeutende Quelle atmosphärischen Aerosols.

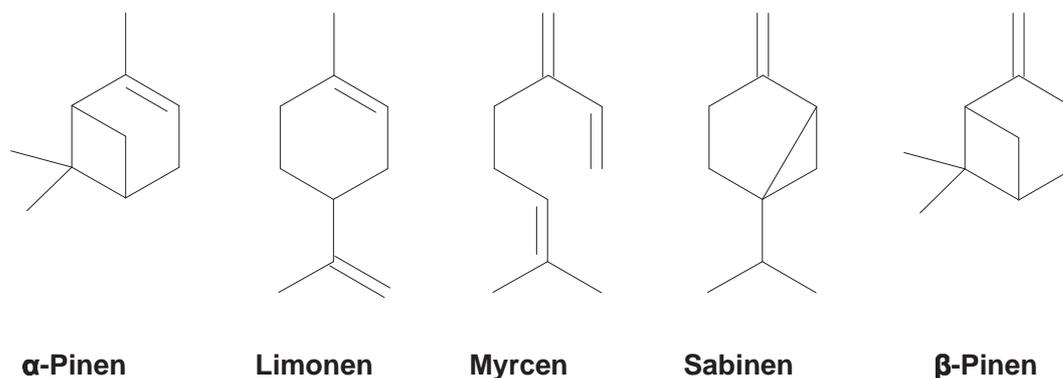


Abbildung 1.1: Ausgewählte Monoterpene

## Chemie der Monoterpene

Die Oxidation der Monoterpene in der Atmosphäre erfolgt durch OH- und NO<sub>3</sub>-Radikale sowie durch Ozon. Das OH-Radikal ist das bedeutendste Oxidationsmittel am Tage. Die atmosphärischen Lebensdauern der Monoterpene gegenüber dem OH-Radikal (angenommen wurde eine Konzentration von  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  als 12 Stunden Tagesmittelwert) beträgt wenige Minuten bis zu wenigen Stunden [10, 20, 21]. Die Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung ist der bedeutendste erste Schritt der Monoterpen-Oxidation. Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms besitzt untergeordnete Bedeutung. In beiden Fällen entstehen Hydroxyalkyl- bzw. Alkylradikale (R•), die entsprechend dem in Abb. 1.2 dargestellten Schema weiter reagieren.

Die Oxidation der Monoterpene mit dem NO<sub>3</sub>-Radikal erfolgt ausschließlich in der Nacht, da NO<sub>3</sub> am Tage photolysiert und durch Reaktion mit NO abgebaut wird. Die atmosphärischen Lebensdauern der Monoterpene gegenüber dem NO<sub>3</sub>-Radikal (angenommen wurde eine Konzentration von  $2,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  als 12 Stunden Nachtmittelwert) beträgt wenige Minuten bis hin zu mehreren Stunden [10, 20, 21]. Wie im Fall des OH-Radikals erfolgt der erste Schritt des Monoterpen-Abbaus durch die Addition des NO<sub>3</sub>-Radikals an die Doppelbindung und in geringerem Maße durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms, so dass ein Nitroxyalkyl- oder Alkylradikal gebildet wird.

Die Ozonolyse der Monoterpene erfolgt über die Spaltung der Doppelbindung. Dieser Oxidationsmechanismus ist sowohl für die Nacht- als auch für die Tagchemie von Bedeutung. Die atmosphärischen Lebensdauern der Monoterpene bezüglich der Ozonolyse (angenommen wurde eine Konzentration von  $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  als 24 Stunden Mittelwert) liegen im Bereich von einer Minute bis hin zu mehreren Tagen [10, 20, 21]. Die Ozonolyse führt zunächst zu einem energie-

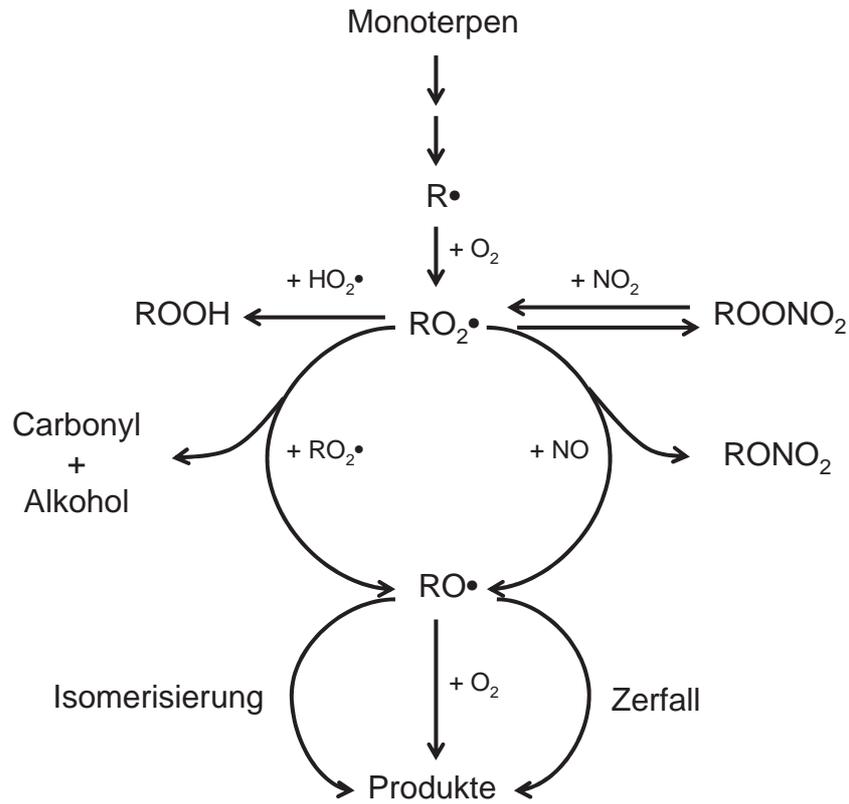


Abbildung 1.2: Chemie der Monoterpene in der Atmosphäre

reichen Ozonid (Abb. 1.3), das in eine Carbonylverbindung und ein angeregtes Criegee-Biradikal zerfällt.

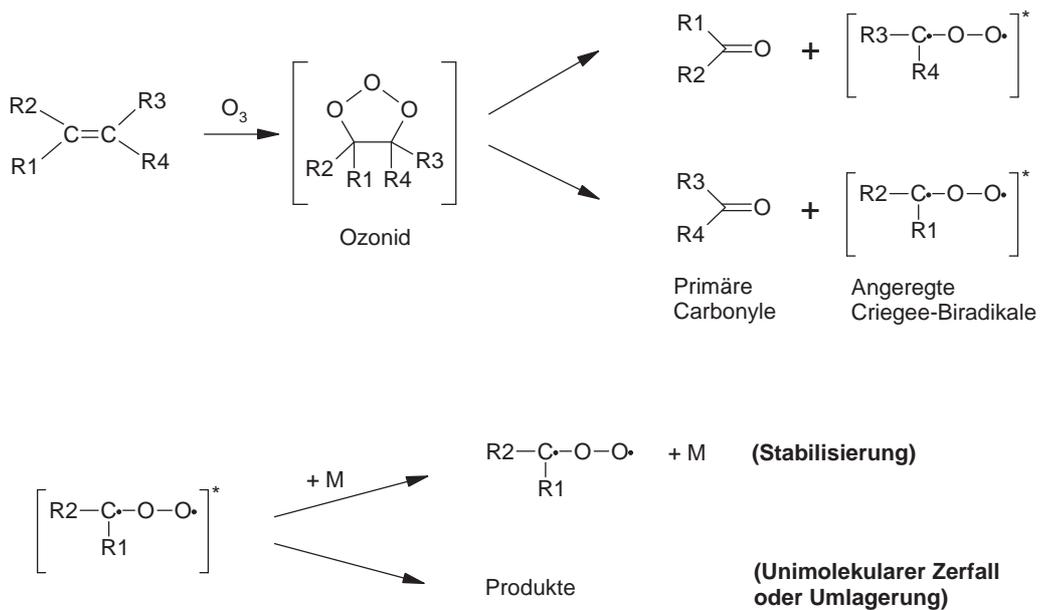


Abbildung 1.3: Ozonolyse der Monoterpene

**Tabelle 1.1:** OH-Radikal-Ausbeuten der Ozonolyse ausgewählter Monoterpene [11]

Monoterpen	OH-Radikal-Ausbeute
Sabinen	0,26
$\alpha$ -Pinen	0,85
$\beta$ -Pinen	0,35
Limonen	0,86
Myrcen	1,15

Das *angeregte Criegee-Biradikal* kann durch eine Stoßreaktion deaktiviert werden (stabilisierte Criegee-Biradikale) oder unimolekular zerfallen bzw. isomerisieren (Abb. 1.3). Für die unimolekularen Prozesse werden in der Literatur drei mögliche Kanäle diskutiert [21]:

- Die Dissoziation in ein Sauerstoffatom ( $O(^3P)$ ) und eine Carbonylverbindung.
- Die Isomerisierung zu einem Ester, der anschließend zerfällt.
- Die intramolekulare Wasserstoffübertragung, gefolgt vom Zerfall des intermediär gebildeten Hydroperoxids in zwei Radikale, ein Alkoxyradikal ( $RO\bullet$ ) und häufig ein OH-Radikal. Die Reaktionen des Alkoxyradikals sind in Abb. 1.2 aufgeführt. Die Ausbeute des OH-Radikals in der Ozonolyse ist abhängig vom Monoterpen und wird in Tab. 1.1 gezeigt [11]. Die Bildung von OH-Radikalen aus der Monoterpen-Ozonolyse ist eine wichtige OH-Quelle in der Nacht.

Die *stabilisierten Criegee-Biradikale* können mit  $SO_2$ , Aldehyden,  $H_2O$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3OH$ ,  $CO$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$  und eventuell  $NO$  reagieren. Unter atmosphärischen Bedingungen ist die Reaktion mit Wasserdampf aufgrund der hohen  $H_2O$ -Konzentration die wahrscheinlich bedeutendste Reaktion. Diese führt zu Hydroxyalkylhydroperoxiden, die in Carbonsäuren und  $H_2O$  oder in Aldehyde und  $H_2O_2$  zerfallen können [21].

Exemplarisch ist in Anhang G der Mechanismus der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinsens in Abwesenheit von  $NO_x$  und OH-Radikalen dargestellt, wie er dem *Master Chemical Mechanism* (MCM; Version 3.1) [46, 74] entnommen werden kann.

## 1.2 Atmosphärische Aerosole

*Aerosole* werden als eine Suspension von festen oder flüssigen Partikeln in einem Gas definiert. In der Literatur bezieht sich die Bezeichnung *Aerosol* häufig nur auf die partikuläre Phase. Atmosphärische Aerosolpartikel haben eine Größe von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern. Man unterscheidet zwischen primären und sekundären Aerosolen. Während primäre Aerosole direkt in partikulärer Form in die Atmosphäre emittiert werden, bilden sich sekundäre Aerosole durch die Umwandlung gasförmiger Substanzen in der Atmosphäre [76].

Atmosphärische Aerosole können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Natürliche Quellen sind die Winderosion mineralischer und organischer Materialien, Vulkanausbrüche, Meerwassergischt, natürliche Waldfeuer und die Gas-Aerosol-Konversion flüchtiger,

**Tabelle 1.2:** *Typische Zusammensetzungen troposphärisch-kontinentaler Aerosole*

Region	Massenkonzentration [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	Prozentualer Anteil				
		C(elem)	C(org)	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Entlegene Gebiete	4,8	0,3	11	7	3	22
Ländliche Gebiete	15	5	24	11	4	37
Städtische Gebiete	32	9	31	8	6	28

biogener Verbindungen. Anthropogene Quellen stellen die Brennstoffnutzung, industrielle und nicht-industrielle Prozesse (Straßenstaub, Winderosion ackerbaulich genutzter Flächen etc.) und der Straßenverkehr dar [76].

Die Aerosole unterliegen in der Atmosphäre vielfältigen physikalischen und chemischen Umwandlungen (Koagulation, Restrukturierung, Absorption bzw. Adsorption von Gasen, chemische Reaktionen). Diese verändern Struktur, Zusammensetzung und Größe der Aerosole (Abb. 1.4).

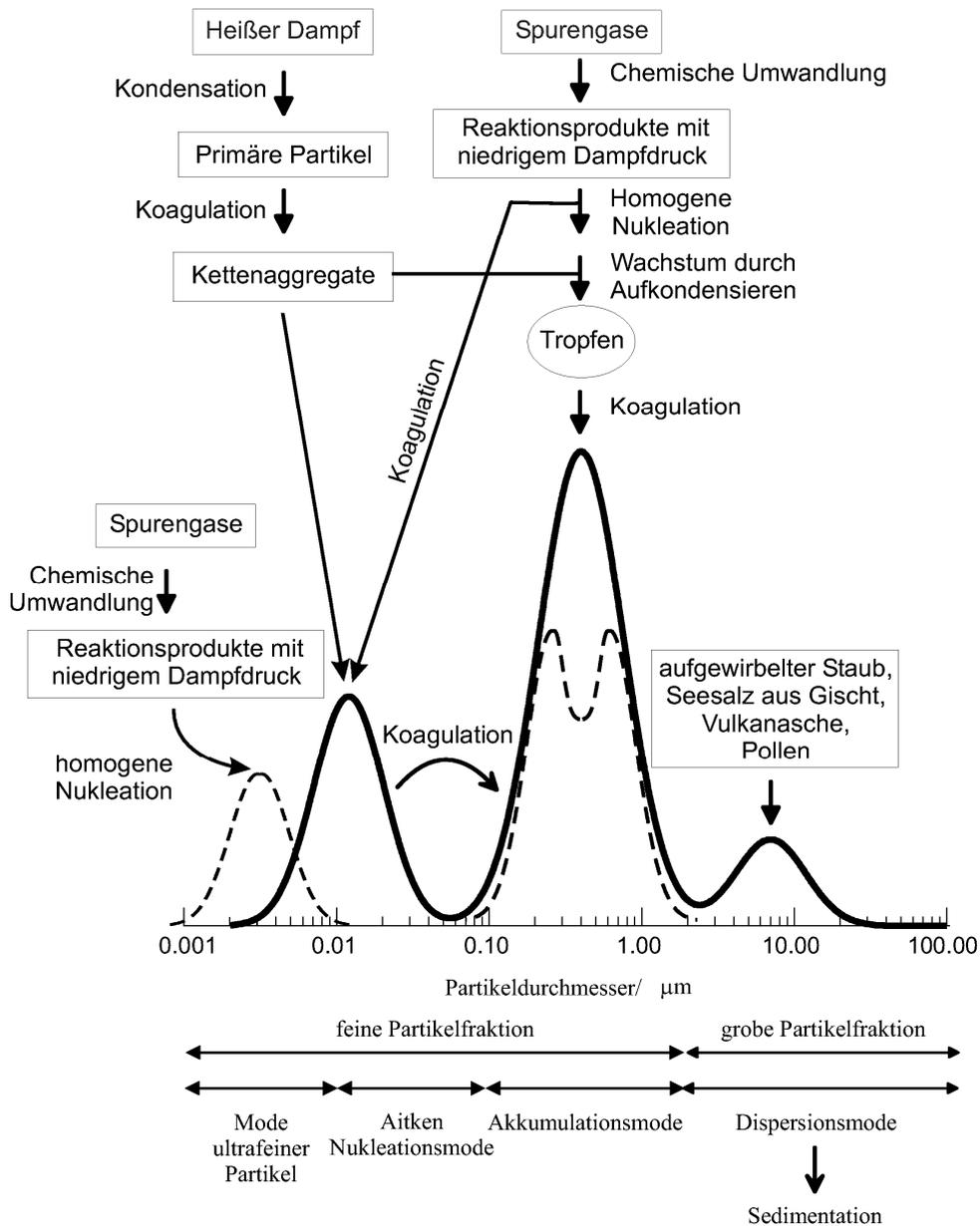
Senken der Aerosole sind die trockene und die feuchte Deposition. Bei der trockenen Deposition der feinen Partikelfraktion ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) erfolgt nach einem konvektiven Transport die Diffusion und Adhäsion der Partikel an Oberflächen. Die Sedimentation ist zusätzlich als Senke für die grobe Partikelfraktion ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ) von Bedeutung. Bei der feuchten Deposition werden die Partikel in übersättigtem Wasserdampf aktiviert und wachsen zu Nebel- oder Wolkenröpfchen, die schließlich ausregnen. Zudem können fallende Regentropfen Aerosolpartikel einfangen und aus der Atmosphäre auswaschen. Allgemein steigt mit der Partikelgröße die Wahrscheinlichkeit der Deposition [66]. Die atmosphärische Lebensdauer von Aerosolen liegt im Bereich von Stunden bis Wochen und ist abhängig von den Aerosoleigenschaften, sowie den meteorologischen Bedingungen [66, 68, 86].

Abbildung 1.4 zeigt eine idealisierte Aerosolverteilung und fasst die wesentlichen Prozesse für atmosphärische Aerosole zusammen.

Atmosphärische Aerosole können Sulfate, Nitrate, Ammonium, organisches Material, mineralische Bestandteile, elementaren Kohlenstoff, Meersalz, Wasserstoffionen und Wasser enthalten [76]. Die chemische Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols ist abhängig von den jeweiligen Quellen. Tabelle 1.2 zeigt typische Zusammensetzungen von Aerosolen verschiedener Regionen [40].

Sowohl die Größe als auch die chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmen die klimatisch, chemisch und gesundheitlich wichtigen Eigenschaften der Aerosole:

- **Hygroskopizität und Wolkenbildung:** Aerosole beeinflussen die Bildung von Wolken, sowie deren optischen Eigenschaften und Niederschlagseffizienz. In warmen Wolken wird z.B. die Niederschlagseffizienz durch eine erhöhte Partikelkonzentration erniedrigt. Der Einfluss der Aerosole auf die Wolkenbildung und deren optischen Eigenschaften wird als indirekter Effekt auf die Strahlungsbilanz der Erde bezeichnet [2].
- **Optische Eigenschaften:** Atmosphärische Aerosole können elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und infraroten Bereich absorbieren oder streuen und somit einen direkten Effekt auf die Strahlungsbilanz der Erde ausüben [2].



**Abbildung 1.4:** Größenverteilung, Quellen und Senken atmosphärischer Aerosolpartikel. Entnommen aus Finlayson-Pitts und Pitts (2000) [28].

Die Partikel werden entsprechend ihrer Entstehung in zwei Größenbereiche unterteilt. Die feine Partikelfraktion ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) und die grobe Partikelfraktion ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ). Die grobe Partikelfraktion umfasst die vornehmlich mechanisch generierten Partikel. Die feine Partikelfraktion ist in weitere Moden unterteilt. Die Mode ultrafeiner Partikel ( $< 10 \text{ nm}$ ) auch Nukleationsmode genannt entsteht durch die Konversion gasförmiger Verbindungen. Die Aitken-Mode ( $0,01 - 0,08 \mu\text{m}$ ) entsteht durch die Kondensation übersättigter Dämpfe. Die Akkumulationsmode ( $0,08 - 2,5 \mu\text{m}$ ; häufig bimodal) entsteht durch die Kondensation gering flüchtiger Verbindungen auf bestehende kleine Partikel oder durch die Koagulation von Partikeln.

Die durchgezogene Linie stellt die Theorie einer trimodalen Verteilung von Whitby und Sverdrup (1980) [85] dar. Als gestrichelte Linien ist die Mode der ultrafeinen Partikel sowie die bimodale Akkumulationsmode eingezeichnet.

- **Chemische Reaktivität:** Chemische Reaktionen können sowohl an der Oberfläche als auch in der partikulären Phase von Aerosolen ablaufen und somit die Eigenschaften von Aerosolen und die atmosphärische Gasphasenchemie beeinflussen [66].
- **Auswirkungen auf die Gesundheit:** Epidemologische Studien zeigen, dass atmosphärische Aerosole zu erhöhter Sterblichkeit, Herz- und Gefäßerkrankungen, sowie Atemwegserkrankungen und Allergien führen können. Insbesondere Partikel mit einem Durchmesser  $< 100$  nm haben Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. Diese Aerosolfraction ist lungengängig und kann darüber hinaus auch Membranen durchdringen. Die Aerosolkomponenten gelangen somit in den menschlichen Blutkreislauf [66].

### 1.3 Bildung von sekundärem organischem Aerosol

Die Bildung von sekundärem organischem Aerosol (SOA) erfolgt durch die Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre durch Ozon, OH- und  $\text{NO}_3$ -Radikale. Es entstehen Produkte mit höherer Polarität und niedrigerem Dampfdruck als die Ausgangsverbindungen [62, 77]. Wird der Sättigungsdampfdruck einer Verbindung überschritten, erfolgt Kondensation. Die Konzentration der organischen Verbindung in der Aerosolphase steigt in der Folge proportional mit der Bildung der Verbindung an. Die Konzentration der Verbindung in der Gasphase bleibt konstant und entspricht ihrem Sättigungsdampfdruck (Gl. 1.6). Für die Verteilung der Verbindung (i) zwischen Gas- und Partikelphase gilt Gl. 1.5 [76]:

$$C_{total,i} = C_{gas,i} + C_{aerosol,i} \quad (1.5)$$

$$C_{gas,i} = C_{gl,i} = \frac{p_i^0 M_i}{RT} \quad (1.6)$$

Die Gesamtkonzentration des gebildeten Produkts ist abhängig von der Konzentration des Edukts.

$$C_{total,i} = a_i \frac{M_i}{M_{Edukt}} \Delta \text{Edukt} = \alpha_i \Delta \text{Edukt} \quad (1.7)$$

$C_{total,i}$	Gesamtkonzentration des Produkts (i)	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$C_{gas,i}$	Konzentration des Produkts (i) in der Gasphase	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$C_{aerosol,i}$	Konzentration des Produkts (i) in der Aerosolphase	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$C_{gl,i}$	Gasphasenkonzentration des Produkts (i) bei Erreichen von $p_i^0$	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$p_i^0$	Sättigungsdampfdruck des Produkts (i)	[Pa]
$M_i$	Molare Masse des Produkts (i)	$[\text{g mol}^{-1}]$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$[\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
$T$	Temperatur	[K]
$a_i$	Molare Ausbeute des Produkts (i)	
$M_{Edukt}$	Molare Masse des Edukts	$[\text{g mol}^{-1}]$
$\Delta\text{Edukt}$	Konzentration des reagierten Edukts	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$\alpha_i$	Massenausbeute des Produkts (i)	

Die Aerosolausbeute ( $Y_i$ ) einer Verbindung (i) ist definiert als die Konzentration des gebildeten Produkts (i) in der Aerosolphase im Verhältnis zu der Konzentration des reagierten Eduktes (Gl. 1.8).

$$Y_i = \frac{C_{aerosol,i}}{\Delta\text{Edukt}} \quad (1.8)$$

Bei Überschreitung des Sättigungsdampfdrucks des Produkts (i) lässt sich die Aerosolausbeute ( $Y_i$ ) der Verbindung (i) durch die Kombination der Gleichungen 1.8, 1.7 und 1.5 ausdrücken. Man erhält die Gleichung 1.9:

$$Y_i = \alpha_i - \frac{p_i^0 M_i}{RT \Delta\text{Edukt}} \quad (1.9)$$

Die Aerosolausbeute steigt folglich mit der Konzentration des umgesetzten Edukts an und nähert sich der Gesamtausbeute des Produkts  $\alpha_i = a_i \frac{M_i}{M_{\text{Edukt}}}$  an [76]. Ein hoher Sättigungsdampfdruck ( $p_i^0$ ) führt zu einer geringen Aerosolausbeute.

Dieser Mechanismus der SOA-Bildung gilt streng genommen nur für ein Ein-Produkt-System. Er ist in erster Linie für die initiale Bildung von SOA und für die Nukleation von Bedeutung. In Gegenwart organischer Aerosole spielt zudem die Absorption der Gasphasenprodukte eine Rolle. Somit können auch Gasphasenprodukte zur SOA-Ausbeute beitragen, auch wenn sie Konzentrationen unterhalb des Sättigungsdampfdrucks aufweisen. *Pankow et. al.* [64] haben dies durch einen Verteilungskoeffizienten ( $K_{org,i}$ ) zwischen organischer Aerosolfraktion und Gasphase für das jeweilige Produkt beschrieben (Gl. 1.10). Der von *Pankow et. al.* verwendete Ansatz ist analog zum Henry Gesetz für ideal verdünnte Lösungen gültig.

$$K_{org,i} = \frac{C_{org,i}}{C_{gas,i}C_{aerosol,org}} = \frac{RT}{\overline{M}_{org}a_{org,i}p_{L,i}^0} \quad (1.10)$$

$K_{org,i}$	Verteilungskoeffizient des Produkts (i)	$[\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}]$
$C_{org,i}$	Konzentration des Produkts (i) in der org. Aerosolfraktion	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$C_{gas,i}$	Konzentration des Produkts (i) in der Gasphase	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$C_{aerosol,org}$	Gesamtkonzentration der org. Aerosolfraktion	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$[\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$T$	Temperatur	$[\text{K}]$
$\overline{M}_{org}$	Mittlere Molare Masse der org. Aerosolfraktion	$[\text{g mol}^{-1}]$
$a_{org,i}$	Aktivitätskoeffizient des Produkts (i) in der org. Aerosolfraktion	
$p_{L,i}^0$	Dampfdruck des flüssigen Produkts (i)	$[\text{Pa}]$

Die Kombination der Gleichungen 1.7, 1.8, 1.5 und 1.10 ergibt die Aerosolausbeute des Produkts (i) in Gegenwart absorbierender organischer Aerosole (Gl. 1.11) [62]:

$$Y_i = \frac{K_{org,i}C_{aerosol,org}\alpha_i}{1 + K_{org,i}C_{aerosol,org}} \quad (1.11)$$

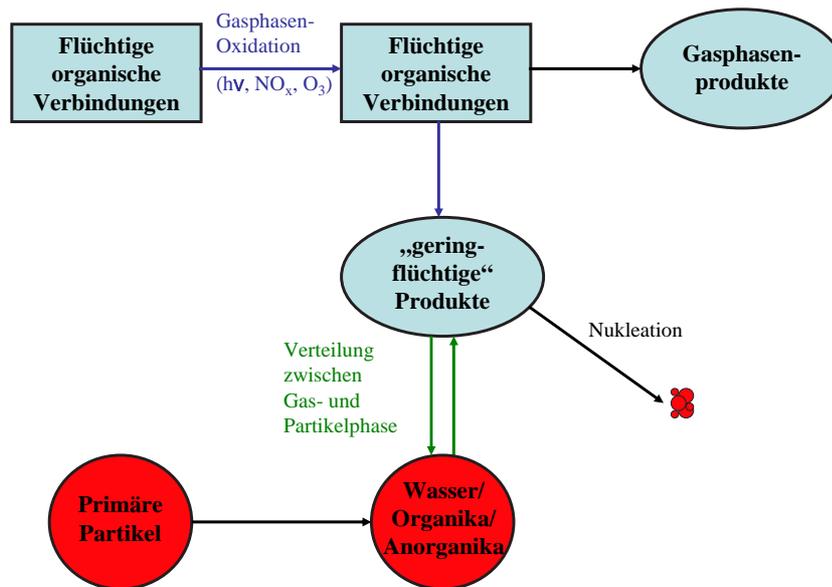
Die Gesamtausbeute des organischen Aerosols wird durch die Summe der Einzelausbeuten beschrieben (Gl. 1.12):

$$Y = \sum_i Y_i = C_{aerosol,org} \sum_i \frac{K_{org,i}\alpha_i}{1 + K_{org,i}C_{aerosol,org}} \quad (1.12)$$

Aus Gleichung 1.12 geht hervor, dass die SOA-Ausbeute für ein umgesetztes Edukt nicht konstant ist. Bei einer niedrigen Konzentration der absorbierenden organischen Aerosolfraktion und für Produkte mit kleinem Verteilungskoeffizienten ist die SOA-Ausbeute proportional zur Gesamtkonzentration der organischen Aerosolfraktion. Für nicht flüchtige Produkte und große Konzentrationen der organischen Aerosolfraktion nähert sich die SOA-Ausbeute der Massenausbeute des Produkts i ( $\alpha_i$ ) an.

Die SOA-Ausbeute ist abhängig von der Temperatur, da der Verteilungskoeffizient (Gl. 1.10) temperaturabhängig ist.

Die für die Bildung von sekundärem organischem Aerosol relevanten Prozesse sind in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.5:** Bildung von sekundärem organischem Aerosol nach Seinfeld und Pankow (2003) [77]

Organische Oxidationsprodukte mit niedrigem Dampfdruck können auf Aerosolpartikel kondensieren oder homogen nukleieren und somit neue Partikel bilden.

## 1.4 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Simulationsexperimente zur Oxidation von Monoterpenen durchgeführt, den wichtigsten Vorläufern für atmosphärische sekundäre organische Aerosole. Die untersuchten Reaktionssysteme zeichnen sich dadurch aus, dass bereits aus einem einzigen Vorläufer ein Spektrum von Produkten gebildet wird, die sich zudem zwischen Gas- und Partikelphase verteilen. Das Verständnis solcher Reaktionssysteme erfordert die simultane Beobachtung der Gas- und Partikelphase, die in dieser Arbeit durch den Einsatz eines PTR-MS zur Messung von Vorläufern und gasförmigen Oxidationsprodukten, sowie eines SMPS (Gesamtvolumen) und eines AMS (Gesamtmasse) zur Charakterisierung der Partikelphase realisiert wurde.

Ziel dieser Arbeit war es Methoden zu entwickeln, die die Evaluation von PTR-MS-Daten auf den Ebenen Speziation (Kap. 4.1.1 und 4.1.2), Massenbilanz der Gasphasenprodukte (Kap. 4.1.3) und Kohlenstoffbilanz der Gasphasenprodukte (Kap. 4.1.4) ermöglichen. Dies sollte unter Ausnutzung der hohen Zeitauflösung und der hohen Datendichte, im Zusammenspiel mit den Partikelmessungen geschehen. Der Einsatz massenspektrometrischer Methoden sollte zu einer weitgehenden Charakterisierung der Gas- und Partikelphase führen, um die Massen- oder Kohlenstoffbilanzen der untersuchten Reaktionssysteme bestimmen zu können.

In dieser Arbeit wurde die Bildung von SOA aus der Ozonolyse von Monoterpenen untersucht, um den Einfluss der Temperatur und der relativen Feuchte auf die SOA-Bildung zu bestimmen (Kap. 4.2.3). Darüber hinaus sollte das SOA-Bildungspotential verschiedener Monoterpene untersucht werden (Kap. 4.1.3). Dabei sollten temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten der Monoterpen-Ozonolyse (Kap. 4.2.2) und molare Reaktionsausbeuten wichtiger Oxidationsprodukte (Kap. 4.2.1) bestimmt werden. Diese Parameter können für die Modellierung atmosphärischer Reaktionen verwendet werden.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Messung der Monoterpene und ihrer flüchtigen Oxidationsprodukte

Zur Messung von Monoterpenen und deren Oxidationsprodukten in der Gasphase wurde in dieser Arbeit ein Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) verwendet. Die Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie hat sich seit ihrer Entwicklung in den 90er Jahren zu einer wertvollen Methode zur direkten Messung von VOCs in der Atmosphäre entwickelt. Sie kombiniert eine zeitlich hohe Auflösung mit einer Nachweisgrenze von wenigen pptV. Das verwendete high-sensitivity-PTR-MS ist ein kommerziell erhältliches Gerät der Firma *IONICON Analytik*, Innsbruck.

#### 2.1.1 Beschreibung des PTR-MS

Die Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie basiert auf der chemischen Ionisation [59] eines Analyten mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen [35, 56] und nachfolgender Detektion des protonierten Analyten mit einem Massenspektrometer.

Das verwendete PTR-MS setzt sich aus drei Hauptkomponenten zusammen (siehe Abb. 2.1):

- Einer **Ionenquelle**, in der aus Wasserdampf  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gebildet werden.
- Einer **Driftröhre**, in der die chemische Ionisation des Analyten stattfindet.
- Einer **Detektionseinheit** bestehend aus einem Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher als Detektor.

Die Ionenquelle besteht aus einer Hohlkathode, in der Wasserdampf ionisiert wird. Im Anschluss daran befindet sich eine kurze, mit Wasserdampf gefüllte Quellen-Driftröhre. Die primär gebildeten Ionen reagieren hierin mit dem Wasserdampf zu  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen mit einer Reinheit von  $\geq 99,5\%$ .

Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden in die Driftröhre (Reaktionsraum) extrahiert. Am Einlass der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen wird über einen Venturi-Einlass das Probengas in die Driftröhre zugegeben. Hieraus resultiert ein Druck von ca. 2,2 hPa. In dem Reaktionsraum findet die chemische Ionisation des im Probengas befindlichen Analyten durch eine Protonentransferreaktion (Protonierung) statt:



Eine Protonierung analog Gl. 2.1 findet nur statt, wenn die Protonenaffinität (PA) des Analyten höher ist als die des Wassers. Die Protonenaffinität ist definiert als die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta H^0$ ) der folgenden Hinreaktion [42]:



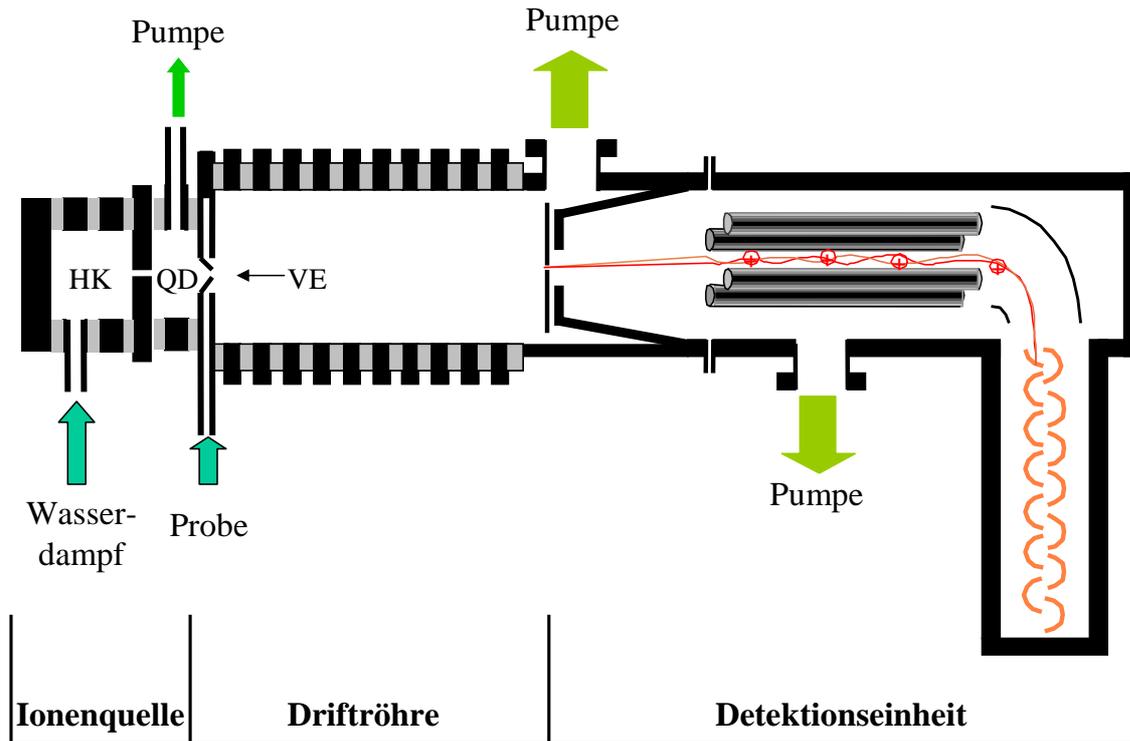


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines PTR-MS nach [56]  
 HK: Hohlkathode; QD: Quellen-Driftröhre; VE: Venturi-Einlass.

Wasser besitzt eine höhere Protonenaffinität als die Hauptkomponenten der Luft. Dies führt zu einer Diskriminierung dieser Komponenten und vereinfacht somit die Ionisierung und Messung organischer Spurenstoffe der Luft, die zumeist eine Protonenaffinität größer als die des Wassers aufweisen. Tabelle 2.1 zeigt die Protonenaffinitäten ausgewählter Luftbestandteile.

Der Reaktionsraum für die Protonentransferreaktion ist ein beheizbarer Zylinder der Länge  $l = 9,7$  cm, an den in axialer Richtung eine elektrische Spannung ( $U$ ) von 400 - 600 V angelegt wird, um die Ionen in Richtung der Detektionseinheit zu beschleunigen. Die hohe kinetische Energie der Ionen vermindert die Bildung von Wasser-Clustern der Reaktant- und Produktionen. Zudem lässt sich durch die Variation der Spannung die Aufenthaltszeit der Ionen und somit die Reaktionszeit in der Driftröhre variieren. Die Reaktionszeit ( $t_d$ ) wird durch die Verweilzeit der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen im Reaktionsraum bestimmt und kann aus der Länge der Driftröhre ( $l$ ) und der Driftgeschwindigkeit ( $v_d$ ) der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen errechnet werden (Gl. 2.3).

$$v_d = \frac{l}{t_d} = \mu E . \quad (2.3)$$

mit  $E = \frac{U}{l}$  : Elektrische Feldstärke und  $\mu$  : Mobilität.

Auflösen der Gl. 2.3 nach  $t_d$  liefert Gl. 2.4.

$$t_d = \frac{l^2}{\mu U} . \quad (2.4)$$

Tabelle 2.1: Protonenaffinitäten ausgewählter Luftbestandteile [42]

Substanz	Summenformel	Protonenaffinität [kJ/mol]
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	421
Stickstoff	N <sub>2</sub>	493,8
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	540,5
Kohlenmonoxid	CO	594
<b>Wasser</b>	H <sub>2</sub> O	<b>691</b>
Formaldehyd	HCHO	712,9
Ameisensäure	HCOOH	742
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	750,4
Methanol	H <sub>3</sub> COH	754,3
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	812
Isopren	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	826,4

Die Mobilität ( $\mu$ ) der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen ist abhängig von der Temperatur ( $T$ ) und dem Druck ( $p$ ) in der Driftröhre (Gl. 2.5).

$$\mu = \left(\frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right) \mu_0 . \quad (2.5)$$

$\mu$	Ionenmobilität	[cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatur	[K]
$T_0$	Referenztemperatur = 273 K	
$p$	Druck	[hPa]
$p_0$	Referenzdruck = 1013 hPa	
$\mu_0$	Reduzierte Ionenmobilität [26]	[cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]

Unter den Standardbedingungen der PTR-MS-Messung ( $T = 323$  K und  $p = 2,2$  hPa) folgt hieraus eine Reaktionszeit ( $t_d$ ) von 94  $\mu$ s.

Für das in der Driftröhre herrschende Reaktionssystem gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz [35]:

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \left(1 - e^{-k[\text{R}]t_d}\right) \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{R}] kt_d \quad (2.6)$$

$[\text{RH}^+]$	Konzentration des protonierten Analyten	$[\text{cm}^{-3}]$
$[\text{R}]$	Konzentration des Analyten	$[\text{cm}^{-3}]$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$	Konzentration der $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen	$[\text{cm}^{-3}]$
$t_d$	Reaktionszeit	$[\text{s}]$
$k$	Geschwindigkeitskonstante der Protonentransferreaktion	$[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$

Die Geschwindigkeitskonstante der Protonentransferreaktion ist für wenige atmosphärische Spurenstoffe in der Literatur angegeben und liegt im Bereich von  $(1,5 - 3) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [88].

Im Reaktionsraum ist die Konzentration des protonierten Analyten  $[\text{RH}^+]$  im Vergleich zu der Konzentration der Primärionen  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  klein, so dass deren Konzentration als konstant angesehen werden kann. Mit dem Massenspektrometer werden die Zählraten von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{RH}^+$  gemessen. Diese sind proportional zu den entsprechenden Ionenkonzentrationen  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  und  $[\text{RH}^+]$  im Reaktionsraum.

Mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes 2.6 lässt sich aus den gemessenen Zählraten, der Geschwindigkeitskonstante und der Reaktionszeit die Konzentration des Analyten im Reaktionsraum berechnen.

Die chemische Ionisation durch Protonentransfer ist eine *weiche Ionisationsmethode*, d.h. die Fragmentierung des Analyten ist gering im Vergleich zur Elektronenstoßionisation. Dennoch tritt bei vielen Molekülen eine Fragmentierung auf. Da die Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie in der Regel ohne vorherige Separierung der Probe durchgeführt wird, ist die Interpretation der Massenspektren von Substanzgemischen aufgrund sich überlagernder Ionensignale schwierig. Dies erschwert folglich auch eine Quantifizierung mittels Gleichung 2.6, da diese voraussetzt, dass alle Fragmentesignale in der Auswertung berücksichtigt werden (siehe z.B. [87]). Aus diesem Grund ist eine Kalibration des PTR-MS mit Einzelsubstanzen oftmals notwendig. Diese liefert neben der Empfindlichkeit des Systems für eine bestimmte Substanz auch das entsprechende Fragmentierungsmuster. Die Fragmentierung eines Analyten ist abhängig von der Reaktionstemperatur und der Exothermizität (Differenz der Protonenaffinitäten des Wassers und des Analyten) der Protonentransferreaktion [71]. Sie ist außerdem abhängig von der angelegten elektrischen Feldstärke an der Driftröhre, da ein hohes elektrisches Feld die kinetische Energie der Ionen erhöht und somit eine Fragmentierung begünstigt [82].

### 2.1.2 Kalibration des PTR-MS

Die Gasphasenkalibration des PTR-MS erfolgt sowohl mit zertifizierten Gasstandards als auch mit Hilfe einer Diffusionsquelle. Die Verwendung einer Diffusionsquelle bietet hohe Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung eines Gasgemisches. So lassen sich Konzentration und Zusammensetzung eines Gasgemisches nahezu beliebig variieren.

Die verwendete Diffusionsquelle [29] besteht aus einem thermostatisierten Glasgefäß (Diffusionsraum), in dem Diffusionsgefäße mit den entsprechenden Flüssigsubstanzen stehen (siehe Abb. 2.2). Ein Diffusionsgefäß besteht aus einem Glasfläschchen mit einem aufgesetzten Diffusionswiderstand (Abb. 2.3).

Entsprechend der Flüchtigkeit der verwendeten Flüssigkeit wird die Temperatur des Diffusionsraumes und der Diffusionswiderstand gewählt, um eine bestimmte Diffusionsrate (Ab-

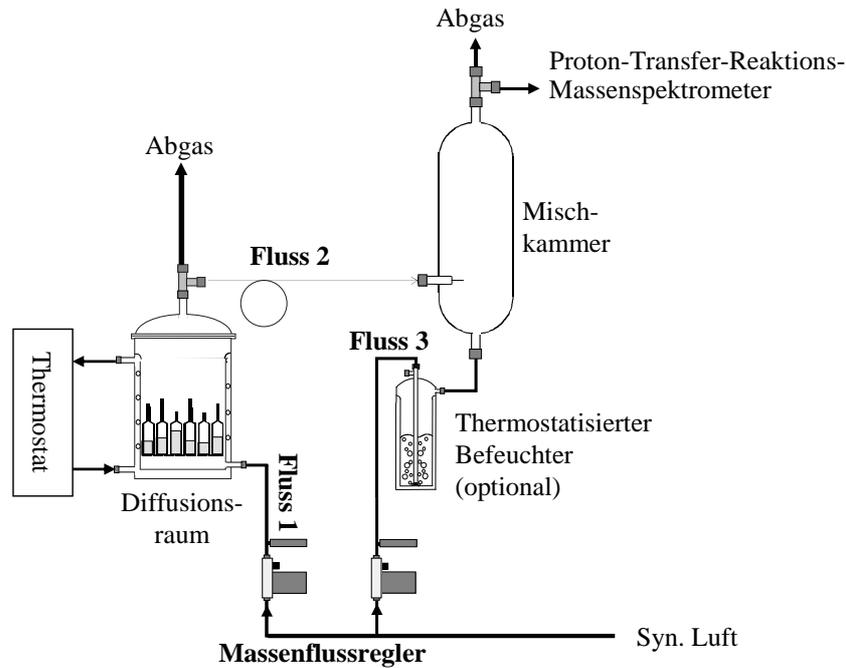


Abbildung 2.2: Aufbau der Diffusionsquelle

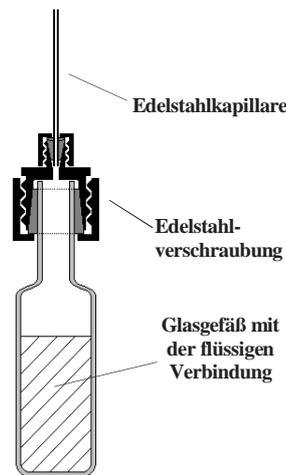


Abbildung 2.3: Diffusionsgefäß

dampftrate) zu erreichen. Die Diffusionsrate wird gravimetrisch durch Wägung der Diffusionsgefäße auf einer Analysenwaage bestimmt. Dies geschieht in klar definierten Zeitabständen, so dass der gemessene Gewichtsverlust ( $\Delta m$ ) im jeweiligen Zeitintervall ( $\Delta t$ ) die Diffusionsrate ( $r' = \Delta m / \Delta t$ ) der Substanz ergibt. Das Volumen des Diffusionsraums wird kontinuierlich mit einem Gasstrom gespült. Dieser Spülstrom wird durch einen Massenflussregler konstant auf  $\dot{V} = 5 \text{ L min}^{-1}$  gehalten. Man erhält somit eine Konzentration der Reinsubstanz im Spülstrom von  $c = r' / \dot{V}$ . Ein geringer Teil des Spülstroms wird durch eine Kapillare in eine Mischkammer geleitet, während der Hauptanteil verworfen wird. Durch Variation des Kapillardurchmessers und der Kapillarlänge lässt sich das Verzweungsverhältnis steuern. Der in die Mischkammer geleitete Gasstrom wird durch einen variablen Volumenstrom aus synthetischer Luft verdünnt. Die erhaltenen Mischungsverhältnisse sind somit im atmosphärisch relevanten Bereich von wenigen

ppt bis hin zu mehreren ppb regulierbar. Die Berechnung der Mischungsverhältnisse der Einzelsubstanzen in der Gasmischung erfolgt mittels Gl. 2.7. Der relative Fehler des Mischungsverhältnisse wird durch Gl. 2.8 berechnet, wobei der Fehler der Teilchenzahldichte als vernachlässigbar angesehen wird:

$$MV = \frac{r' \lambda N_A}{M N} 10^3 \quad (2.7)$$

$$\frac{\Delta MV}{MV} = \sqrt{\left(\frac{\Delta r'}{r'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)^2} \quad (2.8)$$

$MV$	Mischungsverhältnis der Substanz in der Gasmischung	[ppb]
$r'$	Diffusionsrate	$[\mu\text{g min}^{-1}]$
$\Delta r'$	Standardabweichung der Diffusionsrate	$[\mu\text{g min}^{-1}]$
$\lambda$	Verdünnungsfaktor	$[\text{min mL}^{-1}]$
$\Delta \lambda$	Standardabweichung des Verdünnungsfaktors	$[\text{min mL}^{-1}]$
$N_A$	Avogadrozahl	$[\text{mol}^{-1}]$
$N$	Teilchenzahldichte	$[\text{mL}^{-1}]$
$M$	Molare Masse der Substanz	$[\text{g mol}^{-1}]$

Für die Kalibration des PTR-MS wird direkt ein Teilvolumenstrom aus der Mischkammer entnommen und eine Verdünnungsreihe der Einzelsubstanzen oder eine definierte Mischung aus nicht miteinander interferierenden Substanzen vermessen. Die gemessenen Zählraten der Summe der Einzelsignale einer Substanz werden gegen die vorgegebenen Mischungsverhältnisse aufgetragen (siehe Abb. 2.4). Die Empfindlichkeit des PTR-MS für eine Substanz resultiert aus der Steigung der Regressionsgeraden. Der  $1\text{-}\sigma$ -Fehler der Steigung bestimmt die Genauigkeit der PTR-MS-Messung für diese Substanz. Für die Berechnung der Genauigkeit und der Regressionsteigung werden die Standardabweichungen der vorgegebenen Mischungsverhältnisse (gegeben durch Gl. 2.8) und die Standardabweichung des gemessenen PTR-MS-Signals berücksichtigt.

Die Empfindlichkeit des PTR-MS ist abhängig von der Anzahl der Primärionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})$ ) und dem Druck in der Reaktionskammer. Diese Größen können über längere Messzeiträume variieren. Aus diesem Grund werden die gemessenen Zählraten, angegeben in  $\text{cps} = \text{counts per second}$ , auf einen Druck von 2,2 hPa und eine Zählrate der Primärionensignale von  $1 * 10^6$  cps normiert, so dass man die Einheit  $\text{ncps} = \text{norm counts per second}$  erhält. Die gemessenen Empfindlichkeiten werden folglich in  $\text{ncps ppb}^{-1}$  angegeben.

Die Geräteparameter des PTR-MS werden regelmäßig durch die Vermessung eines Arbeitsstandards (Benzol-, Toluol-, Xylol-Gemisch in  $\text{N}_2$ ) überprüft. Dieser wird bei jeder Kalibration, sowie vor und nach den einzelnen Messreihen, vermessen. Sind die gemessenen Werte des Arbeitsstandards bei Kalibration und Messung konstant, ist die Übertragbarkeit der Kalibrationsdaten auf die Messergebnisse gegeben. Ist dies nicht der Fall, so werden die Kalibrationsdaten

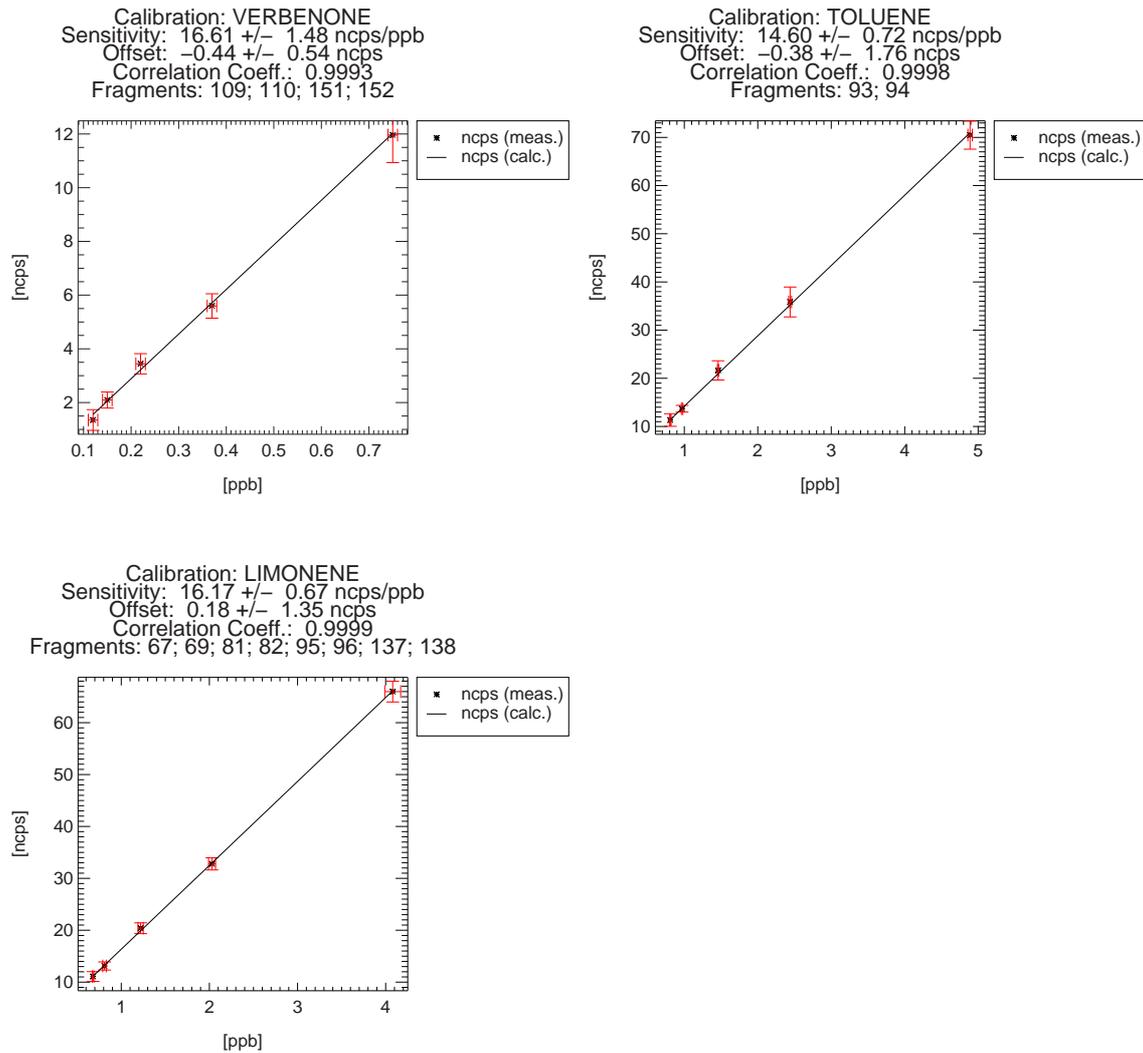


Abbildung 2.4: Kalibration des PTR-MS mittels der Diffusionsquelle

der Diffusionsquelle mit einem Faktor skaliert. Der Skalierungsfaktor ( $f_s$ ) ist das Verhältnis der gemessenen Empfindlichkeiten für Toluol aus der Arbeitsstandardkalibration ( $E_A(\text{Toluol})$ ) und der Diffusionsquellenkalibration ( $E_D(\text{Toluol})$ ):

$$f_s = \frac{E_A}{E_D} \quad (2.9)$$

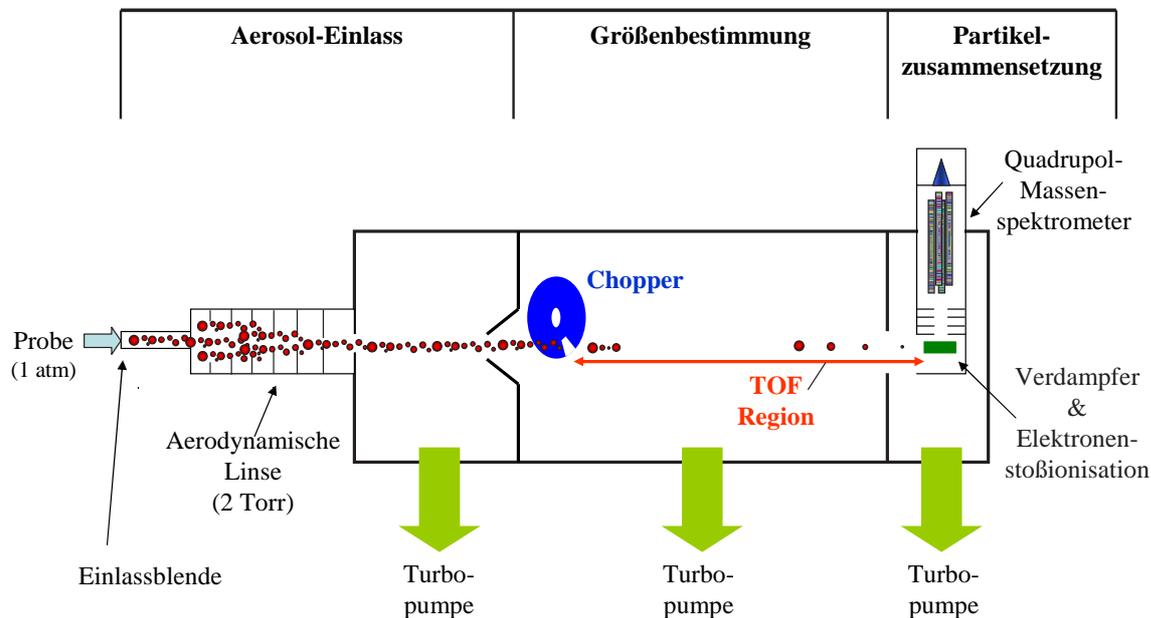
Die Vermessung des Arbeitsstandards zeigt über einen Zeitraum von mehreren Monaten eine signifikante Variation der gemessenen Empfindlichkeiten der Standardkomponenten. Das Verhältnis der Empfindlichkeiten der Einzelkomponenten zueinander, bleibt jedoch über den betrachteten Zeitraum konstant. Folglich ist auch das Verhältnis der Empfindlichkeiten von Toluol und einer beliebigen Verbindung aus der zeitgleichen Diffusionsquellenmessung konstant. Toluol wurde somit als interne Standardverbindung bei der Diffusionsquellenkalibration eingesetzt, um den Skalierungsfaktor entsprechend Gl. 2.9 berechnen zu können. Dies ermöglicht es, Messergebnisse mit den Kalibrationsfaktoren der Diffusionsquellenmessung auswerten zu können, ohne dass diese Empfindlichkeiten zeitnah bestimmt wurden. Die Auswertung der PTR-MS-Daten ist Gegenstand von Kap. 3.1.

## 2.2 Aerosolmassenspektrometrie: Charakterisierung der Partikelphase

Die Aerosolmassenspektrometrie bietet die Möglichkeit direkt die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln aufgelöst nach ihrer Größe und mit hoher Zeitaufösung zu messen. Ein Vergleich verschiedener Aerosol-Massenspektrometer (AMS) findet sich in *Middlebrook et al. 2003* [58]. Dieser Arbeit liegen Messungen zugrunde, die mit dem AMS der Firma *Aerodyne Research Inc., Billerica* durchgeführt wurden.

### 2.2.1 Beschreibung des Aerosol-Massenspektrometers

Das *Aerodyne* Aerosol-Massenspektrometer ist aus drei Komponenten aufgebaut [45, 47]: Dem Aerosoleinlasssystem, einer Flugzeit-Sektion zur aerodynamischen Größenbestimmung der Partikel und der massenspektrometrischen Analyse des verdampfbaren Aerosolanteils. Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Aufbau des AMS.



**Abbildung 2.5:** Schematischer Aufbau des Aerosol-Massenspektrometers der Fa. *Aerodyne* nach [45]

Das Aerosoleinlasssystem besteht aus einer Blende, die den Probenahmestrom des AMS auf  $1,4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  einstellt und einem aerodynamischen Linsensystem, das den Partikelstrahl auf eine Breite von  $\leq 1 \text{ mm}$  fokussiert. Das Linsensystem besitzt im Partikelgrößenbereich von 70 - 500 nm eine Transmission von  $\sim 100 \%$  [45].

Der Partikelstrahl wird in eine Flugzeit(TOF)-Sektion geführt, die aus einer Hochvakuumkammer von 39,7 cm Länge besteht. Die Partikel erhalten durch die Überschall-Expansion in die Hochvakuumkammer größenabhängige Geschwindigkeiten. Ein Chopper schneidet ein Partikelpaket aus dem Aerosolstrahl heraus und bestimmt somit den Startzeitpunkt der TOF-Messung. Aus der Flugzeit ( $\sim 2 - 8 \mu\text{s}$ ) der Partikel zwischen Chopper und der Detektionseinheit, wird der vakuumaerodynamische Durchmesser der Partikel bestimmt. Als Detektor für die größenseparierten Partikel dient die Massenspektrometer-Einheit. Alternativ zur Messung mit Chopper

(TOF-Modus), kann dieser auch völlig aus dem Partikelstrahl entfernt werden, so dass der gesamte Partikelstrahl größenunabhängig die Detektionseinheit erreicht (MS-Modus). Dies führt zu einer Verbesserung der Nachweisgrenzen der Aerosolkomponenten, da eine höhere Aerosolkonzentration die Massenspektrometereinheit erreicht.

Die Partikel treffen schließlich auf einen Ofen (ca. 600 °C) auf, an dem die verdampfbaaren Anteile des Aerosols in die Gasphase überführt werden. Das Substanzgemisch wird durch Elektronenstoßionisation bei 70 eV ionisiert und die gebildeten Ionen werden in ein Quadrupol-Massenspektrometer geleitet. Als Detektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet.

Die Messung der Aerosolzusammensetzung im TOF-Modus erfolgt aufgrund der geringen Zeitaufösung des Quadrupol-Massenspektrometers auf Basis ausgesuchter  $m/z$ -Verhältnisse. Im MS-Modus wird über den  $m/z$ -Bereich bis 300 durchgestimmt. Somit lässt sich aus dem MS-Modus die Zusammensetzung und die Gesamtkonzentration der Partikel im Größenbereich der 100 %igen Transmission berechnen. Die chemische Zusammensetzung des Aerosols wird entsprechend einem Ansatz von *Allan et al., 2004* [4] aus dem Gesamtmassenspektrum extrahiert. Unter Verwendung einer Fragmentierungstabelle werden die Rohdaten des AMS in Teilmassenspektren zerlegt und diese jeweils chemischen Substanzen oder Substanzklassen zugeordnet.

Die Quantifizierung der bestimmten Spezies im Aerosol erfolgt entsprechend der Gl. 2.10 [47, 4].

$$C_S = 10^{12} \frac{M_{\text{NO}_3^-}}{R I E_S I E_{\text{NO}_3^-} Q N_A} \sum_i I_{S,i} \quad (2.10)$$

$C_S$	Massenkonzentration der Substanz $S$	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$M_{\text{NO}_3^-}$	Molare Masse von $\text{NO}_3^-$	$[\text{g mol}^{-1}]$
$R I E_S$	Relative Ionisierungseffizienz von $S$ bezogen auf $I E_{\text{NO}_3^-}$	
$I E_{\text{NO}_3^-}$	Ionisierungseffizienz von $\text{NO}_3^-$	
$N_A$	Avogadrozahl	$[\text{mol}^{-1}]$
$Q$	Probenahmefluss	$[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$
$\sum_i I_{S,i}$	Summe aller Signalintensitäten des Teilmassenspektrums der Substanz $S$	$[\text{Hz}]$

Die relativen Ionisierungseffizienzen für die Substanzen bzw. Substanzklassen können aus der Literatur [47] entnommen werden. Die Ionisierungseffizienz der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen wird regelmäßig mit dem AMS vermessen.

### 2.2.2 Kalibration des AMS

Für jede Messreihe wurden Kalibrationen des AMS durchgeführt. Für das AMS spezifisch ist die Überprüfung der Ionisierungseffizienz und die Kalibration der Partikelgrößenbestimmung.

Die Ionisierungseffizienz ist das Verhältnis der Anzahl detektierter Ionen zu der Anzahl verfügbarer Moleküle. Entsprechend dieser Definition umfasst dieser Parameter neben der Ionisierungseffizienz auch die Transmissions-effizienz der Ionen [47]. Die Überprüfung der Ionisierungseffizienz des AMS erfolgt für  $\text{NO}_3^-$ -Ionen. Hierzu wird eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung versprüht und das entstandene Aerosol durch einen Diffusionstrockner geleitet. Anschließend wird eine Größenklasse des Aerosols mittels eines Elektromobilitätsanalysators selektiert. Das getrockne-

te, monodisperse  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosol bekannter Größe wird mit dem AMS vermessen. Das leicht verdampfbare  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wird als Referenz verwendet, da die Ionisierungseffizienz, die Dichte und der Formfaktor der generierten Partikel bekannt sind.

$\text{NO}_3^-$ -Ionen liefern im Massenspektrometer zwei Signale. Die Signalintensitäten werden aufsummiert und in Relation zu den zur Verfügung gestellten Partikel gesetzt ( $N_{Ionen}$  = Ionen pro Partikel). Die Anzahl ( $N_{Molek.}$ ) der verfügbaren  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Moleküle errechnet sich entsprechend Formel 2.11 [3]:

$$N_{Molek.} = \frac{M_{\text{NO}_3^-} + M_{\text{NH}_4^+}}{\pi/6 D_p^3 \rho_{\text{NH}_4\text{NO}_3} f_F N_A} \quad (2.11)$$

$N_{Molek.}$	Anzahl der $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Moleküle pro Partikel	
$M_{\text{NO}_3^-}$	Molare Masse von $\text{NO}_3^-$	[g mol <sup>-1</sup> ]
$M_{\text{NH}_4^+}$	Molare Masse von $\text{NH}_4^+$	[g mol <sup>-1</sup> ]
$D_p$	Partikeldurchmesser	[cm]
$\rho_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$	Dichte der Partikel	[g cm <sup>-3</sup> ]
$N_A$	Avogadrozahl	[mol <sup>-1</sup> ]
$f_F$	Formfaktor der $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Partikel = 0,8	

Das Verhältnis  $N_{Ionen}/N_{Molek.}$  entspricht der Ionisierungseffizienz ( $IE$ ) der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen.

Die Kalibration der Partikelgrößenbestimmung erfolgt mit Hilfe zertifizierter Partikelstandards. Hierzu wird eine Suspension aus Polystyrol-Partikeln bekannten Durchmessers versprüht und die entsprechende Flugzeit im TOF-Modus gemessen. Die Messungen verschiedener Größen in Abhängigkeit zur Flugzeit liefern die Kalibrationsparameter.

## 2.3 Messung der Partikelgrößenverteilung mittels eines Elektromobilitätsanalysators

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurde ein Elektromobilitätsanalysator (Electrostatic Classifier: EC) in Verbindung mit einem Kondensationskeimzähler (Condensation Particle Sizer: CPC) verwendet. In dieser Kombination wird die Messanordnung als Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) (*Modell 3934, TSI Inc., Shoreview*) bezeichnet. Der Elektromobilitätsanalysator separiert hierbei eine Partikelgrößenklasse aus einer gegebenen Verteilung entsprechend ihrer Elektromobilität, die in Relation zu dem Partikeldurchmesser steht. Hierzu wird die polydisperse Aerosolprobe zunächst durch einen Neutralisator (Kr-85-Quelle) geleitet, um eine bekannte, größenabhängige Ladungsverteilung der Partikel zu erreichen. Die geladenen Partikel werden dann in einen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) geleitet. Der DMA besteht aus einem Zylinder und einem im Zylinder zentrisch angeordneten Sammelstab. Entlang des Sammelstabs wird eine laminare Strömung partikelfreier Schleierluft geleitet. Zusätzlich wird entlang der Innenwand des Zylinders der laminare Aerosolprobstrom geleitet. Eine kontrollierte, negative Spannung am Sammelstab zieht die positiv geladenen Partikel durch die Schleierluft hindurch an.

In Abhängigkeit von der angelegten Spannung trifft eine entsprechende Mobilitätsklasse auf eine Öffnung im Sammelstab und wird aus dem DMA geleitet. Somit wird ein monodisperses Aerosol aus der Probe generiert. Die Anzahl der monodispersen Aerosolpartikel wird anschließend mit dem CPC gemessen. Eine Aerosolanzahlverteilung ( $dN$  aufgetragen gegen  $D_p$ ) erhält man durch ein Abfahren der Aerosolgrößenklassen. Aus der gemessenen Anzahlverteilung lassen sich die entsprechenden Verteilungen für die Oberfläche ( $dS = \pi D_p^2 dN$ ) und das Volumen ( $dV = \pi/6 D_p^3 dN$ ) berechnen.

Mit dem verwendeten SMPS können Partikel einer Größe von 13 - 750  $\mu\text{m}$  gemessen werden. Bei einem Partikeldurchmesser von 750 nm besitzt das SMPS eine 50 %ige Nachweiseffizienz, die durch die Verwendung eines Impaktors vor dem SMPS-Einlass bedingt ist. Eine 100 %ige Nachweiseffizienz ist für Partikel mit einem Durchmesser  $< 600$  nm gegeben.

Das SMPS wurde bei der entsprechenden Experimenttemperatur betrieben, um die Veränderung der Partikelgrößen durch Verdampfung oder Kondensation halbflüchtiger Verbindungen zu vermeiden. Die verwendete Schleierluft wurde aus der Probenluft generiert. Hierzu wurde ein Hocheffizienz-Filter (*Pall Corp., East Hills*) verwendet.

Eine Größenklassenkalibration erfolgt wie auch im Fall des AMS durch die Verwendung zertifizierter Partikelstandards. Hierzu wird eine Suspension aus Polystyrol-Partikeln bekannten Durchmessers versprüht und das Aerosol mittels SMPS vermessen. Die gemessenen Partikeldurchmesser stimmten dabei stets mit den Solldurchmessern überein.

## 2.4 Atmosphärensimulationskammern

Atmosphärensimulationskammern ermöglichen die Untersuchung chemischer Prozesse variabler Gasgemische weitgehend unabhängig von meteorologischen Einflüssen und unter Ausschluss nicht quantifizierter Quellen und Senken atmosphärischer Spurenstoffe.

Die Experimente zur Untersuchung der Bildung von sekundärem organischem Aerosol (SOA) aus der Oxidation von Monoterpenen wurde in zwei verschiedenen Atmosphären-Simulationskammern durchgeführt:

- **Die Aerosolkammer des Forschungszentrums Jülich**

Diese Kammer ist speziell für die Untersuchung der Nachtchemie atmosphärischer Spurenstoffe ausgelegt und bietet somit die Möglichkeit die SOA-Bildung bei der Ozonolyse von Monoterpenen zu untersuchen. Diese Simulationskammer ermöglicht es zudem, chemische Reaktionen in Gegenwart verschiedener Kondensationskeime durchzuführen.

- **Die AIDA-Kammer des Forschungszentrums Karlsruhe**

AIDA: Aerosols, Interactions and Dynamics in the Atmosphere

Die AIDA-Kammer ist für die Untersuchung atmosphärischer Prozesse unter variablen Druck- und Temperaturbedingungen ausgelegt. Somit konnte die Temperaturabhängigkeit der SOA-Bildung aus der Oxidation von Monoterpenen untersucht werden.

Die beiden Atmosphärensimulationskammern werden nachfolgend im Detail beschrieben.

### 2.4.1 Die Aerosolkammer des FZJ

Der Aufbau der Aerosolkammer des FZJ [57] ist schematisch in Abb. 2.6 dargestellt. Die Kammer weist ein Volumen von  $\sim 260 \text{ m}^3$  und eine Wandoberfläche von  $\sim 250 \text{ m}^2$  auf, womit sich

ein Oberfläche/Volumen-Verhältnis von  $0,96 \text{ m}^{-1}$  ergibt. Dieses niedrige Verhältnis minimiert Wandeffekte, wie die Deposition von Aerosolen oder Spurengasen, sowie die heterogene Bildung von Substanzen.

Die Aerosolkammer besteht aus einem gasdichten Aluminiumgehäuse mit einer chemisch inerten Innenwand aus FEP-Teflonfolie. FEP (Perfluorethylenpropylen) ist ein gaspermeables Material, weshalb der Zwischenraum zwischen Teflonfolie und Außenwand stetig mit synthetischer Luft (*Linde, Worms*, Reinheitsgrad: 99,9999%) gespült wird. Hierdurch werden mögliche Memoryeffekte vermindert, die aus der Diffusion von Gasen durch die Teflonfolie entstehen können. Der Druck in der Kammer wird zudem geringfügig über dem Außendruck gehalten, was die Leckage von Außenluft in die Innenkammer unterdrückt.

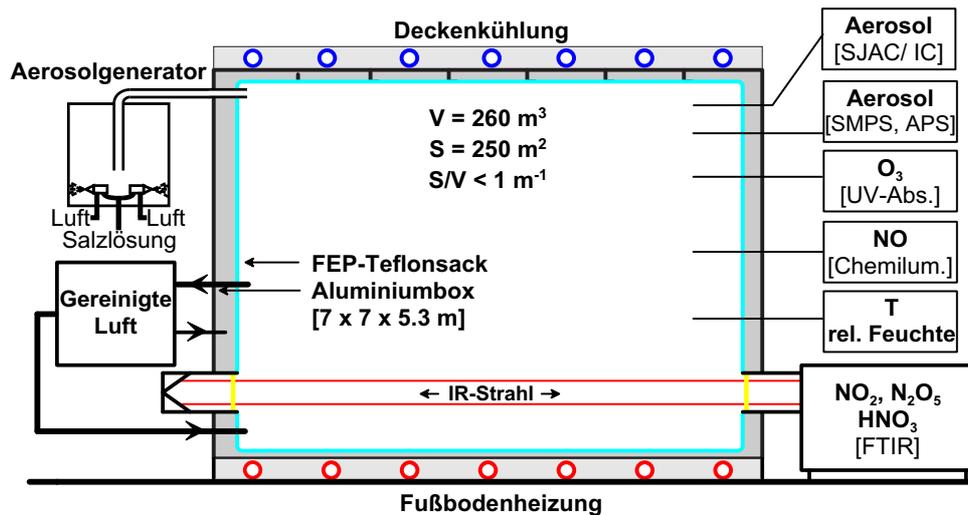
Eine Fußbodenheizung gewährleistet eine homogene Verteilung von Spurengasen durch die konvektive Durchmischung der Kammeratmosphäre. Die Fußbodenheizung wird bei einer Temperatur von  $30 \text{ °C} \pm 4 \text{ °C}$  und einer Periode von 2 Std. betrieben. Dies führt zu einer Amplitude der Kammertemperatur von  $\pm 0,25 \text{ °C}$ . Die daraus resultierende Mischzeit der Kammer beträgt  $\leq 10 \text{ min}$  [80].

Ein externer Aerosolgenerator ermöglicht es Aerosole in der Kammer vorzulegen, die als Kondensationskeime für organische Verbindungen dienen. Dazu wird eine wässrige Lösung der gewünschten Aerosolkomponente über Zweistoffdüsen in einer Vorkammer versprüht. Große Aerosolpartikel werden an den Wänden der Vorkammer abgeschieden. Die feine Fraktion des Aerosols wird in die Aerosolkammer geleitet [80].

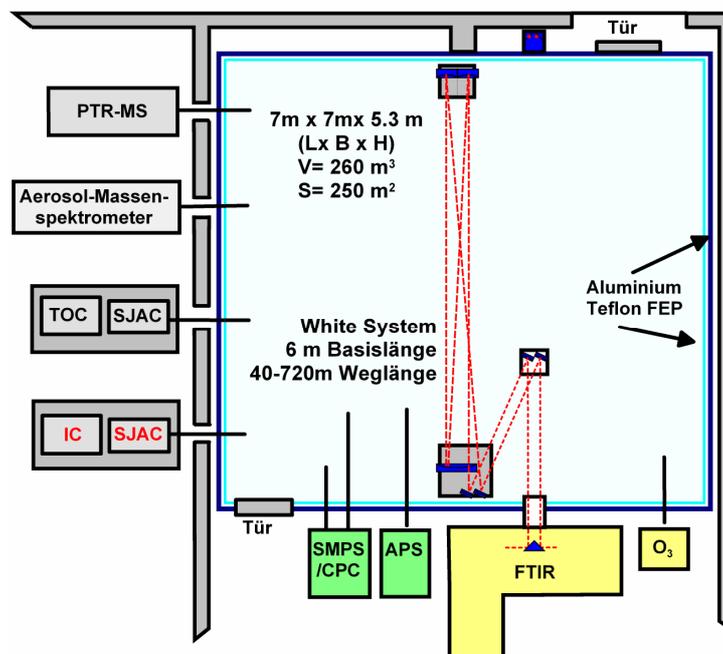
Die Instrumentierung der Aerosolkammer (siehe Abb. 2.6) ermöglicht sowohl eine Charakterisierung der Partikelphase als auch der Gasphase. Parameter wie Temperatur, relative Feuchte und Druck wurden während der Experimente permanent überwacht. Die Ozonmischungsverhältnisse wurden mit einem Gerät der Fa. *Ansyco, Karlsruhe, Modell 41M* über die Messung der UV-Absorption bestimmt.

Die Messung der Monoterpene und deren Gasphasen-Oxidationsprodukte wurde mit dem PTR-MS durchgeführt. Die PTR-MS Probenahme erfolgte über eine PFA-Leitung (PFA: Perfluoralkoxyalkan), die ca. 0,5 m in die Aerosolkammer hineinragt. Der Probenahmestrom wurde bei Experimenttemperatur über einen Teflonfilter (*Millipore, Billerica*, Porengröße  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) geleitet, um den partikulären Anteil der Monoterpen-Oxidationsprodukte von den Gasphasenprodukten zu separieren. Im Anschluss an den Filter folgte eine 1 m lange 1/8"-PFA-Leitung die mit dem Einlass des PTR-MS verbunden war. Alle Leitungen im PTR-MS, sowie die Driftröhre wurden auf  $50 \text{ °C}$  geheizt, um Adsorptionseffekte zu vermeiden. Der Probenahmestrom betrug  $390 \text{ mL/min}$ . Für die Hintergrundmessungen wurde trockene synthetische Luft (*Linde, Worms*, Reinheitsgrad: 99,9999%) verwendet. Die mit dem PTR-MS erfassten Signale decken einen Bereich von  $m/z$  21 - 200 ab. Für die Massen unterhalb von  $m/z$  50 wurden variable Verweilzeiten verwendet, um diese den zum Teil sehr hohen Signalintensitäten anzupassen. Oberhalb von  $m/z$  50 wurde eine Verweilzeit von 2 s gewählt, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei einer angemessenen Zeitauflösung von 6 min zu erzielen.

Die Größenverteilung der Aerosolpartikel wurde mit dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Elektromobilitätsanalysator (SMPS) gemessen. Die Probenahme erfolgte über eine 6 mm (Aussendurchmesser) Edelstahlleitung bei einem Fluss von  $300 \text{ mL min}^{-1}$ . Die benötigte Schleierluft wurde aus gefilterter Experimentluft generiert. Die Zeitauflösung der Größenverteilungsmessungen in einem Bereich von 13 nm bis 750 nm betrug 7 min.



(a) Seitenansicht



(b) Draufsicht

**Abbildung 2.6:** Aufbau der Aerosolkammer

Die Aerosolkammer hat ein Volumen von  $260 \text{ m}^3$  und ein Oberfläche/Volumen-Verhältnis von  $\sim 1 \text{ m}^{-1}$ . Aerosole werden in einer Vorkammer mit Hilfe von Dispersionsdüsen erzeugt und in die Kammer gespült.  $\text{O}_3$  wird von einem UV-Detektor gemessen. Zur Untersuchung der kondensierten Phase wird ein SMPS verwendet. Die Messung der Partikelzusammensetzung erfolgt mit dem AMS. Organischen Spurenstoffe der Gasphase werden mittels PTR-MS gemessen. Weitere, in dieser Abb. aufgeführte Messgeräte stehen zur Verfügung, finden allerdings in den betrachteten Experimenten keine Verwendung.

Die Messung der Partikelzusammensetzung erfolgte mit dem Aerosolmassenspektrometer. Die Probenahme erfolgte zunächst über eine 1 m lange Edelstahlleitung (6 mm Aussendurchmesser) mit einem Fluss von  $0,4 \text{ L min}^{-1}$ . Dieser Probenahmeffluss wurde durch einen CPC (*Modell 3022A, TSI Inc., Shoreview*) zusammen mit dem AMS erzieht. Im Anschluss daran folgte eine 0,5 m lange Edelstahlleitung, die mit dem Einlass des AMS verbunden war. Der Probenahmeffluss des AMS betrug  $0,1 \text{ L min}^{-1}$ . Dies resultiert in einer Aufenthaltszeit der Partikel in der Probenahmeleitung von 4 s. Die Temperatur der Probenahmeleitung entsprach der Kammertemperatur. Somit wurde eine Veränderung der Partikelzusammensetzung durch Kondensation oder Verdampfung halbflüchtiger Substanzen in der Probenahmeleitung vermieden. Die Zeitauflösung der AMS-Datenerfassung wurde mit 5 min festgesetzt, wobei ein Massenbereich bis zu  $m/z$  300 erfasst wurde. Die Partikel wurden bei einer Ofentemperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  im AMS verdampft. Für die nachfolgend betrachteten Auswertungen wurden ausschließlich die Daten des MS-Modus verwendet.

Die Durchführung der Experimente erfolgte bei Umgebungsdruck und -temperatur. Vor jedem Experiment wurde die Kammer zunächst über 2 Tage mit gefilterter Außenluft und anschließend mit Reinstluft (*Linde, Worms*, Reinheitsgrad: 99,9999%) mit einem Volumenstrom von  $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  gespült. Die Befeuchtung erfolgte durch die Verdampfung der benötigten Menge hochreinen Wassers (Milli-Q-Wasser, *Millipore, Billerica*) in der Kammer. Kondensationskeime für die organischen Oxidationsprodukte wurden mittels des zuvor beschriebenen Aerosolgenerators aus einer wässrigen  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Lösung ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) generiert. Die Monoterpene wurden mit Hilfe einer Microliter-Spritze als flüssige Reinsubstanzen ca. 4 m über dem Kammerboden in die Kammer injiziert. Nach erfolgter Durchmischung der Kammer wurde Ozon in die Kammer eingefüllt und damit die Reaktion gestartet. Bei der Verwendung von Kondensationskeimen, wurde Ozon stufenweise in die Kammer gegeben, um eine Partikelneubildung zu verhindern. Ozon wurde durch eine stille elektrische Entladung in Sauerstoff (*Linde, Worms*, Reinheitsgrad: 99,998%) erzeugt und in die Kammer gespült.

Eine Übersicht der durchgeführten Experimente befindet sich in Tabelle 4.1.

#### 2.4.2 Die AIDA-Kammer des FZK

Eine schematische Darstellung der AIDA-Kammer zeigt Abb. 2.7. Sie besteht aus einem Aluminiumreaktor mit einem Volumen von  $84,3 \text{ m}^3$ , der in einer thermisch isolierten Kammer untergebracht ist. Die Temperatur der Kammer kann in einem Bereich von  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+60 \text{ }^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden [73]. Vor jedem Experiment wurde der Reaktor bis auf einen Druck von  $0,02 \text{ hPa}$  evakuiert und anschließend mit partikelfreier, befeuchteter Luft (*Linde, Worms*, Reinheitsgrad: 99,9999%) bis auf Umgebungsdruck gefüllt.

In der AIDA-Kammer wurde die Ozonolyse verschiedener Monoterpene in einem Temperaturbereich von  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+30 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Die Experimente wurden sowohl in Gegenwart von Cyclohexan als OH-Fänger als auch ohne diesen durchgeführt. Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente findet sich in Tabelle 4.2.

Der zeitliche Ablauf der Experimente war in der Regel gegeben durch das Befeuchten der Kammer, die Zugabe des OH-Fängers in Mischungsverhältnissen von ca. 500 ppm und der Zugabe von Ozon mit anschließender, stufenweisen Zugabe des Monoterpens. Ozon wurde extern aus Sauerstoff (*Linde, Worms*, Reinheitsgrad: 99,999%) durch einen Ozongenerator produziert und in die Kammer gespült. Anschließend wurden die Monoterpene gasförmig in die Kammer

injiziert, indem die Monoterpene aus einem Pufferbehälter bekannten Volumens mit synthetischer Luft in die Kammer gespült wurden. Der Partialdruck der Monoterpene im Pufferbehälter wurde zuvor gemessen, so dass die injizierte Menge bekannt war.

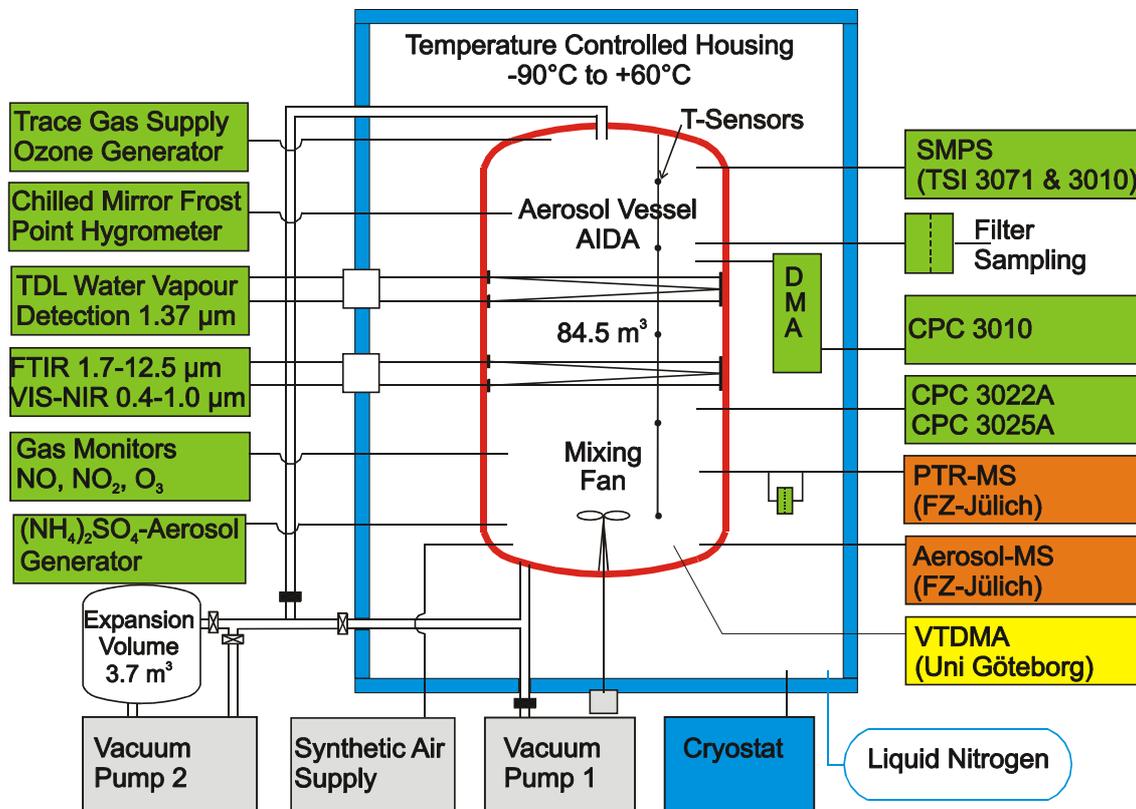


Abbildung 2.7: Instrumentierung der AIDA-Kammer

Die AIDA-Kammer hat ein Volumen von  $84,3 \text{ m}^3$  und ist über einen Bereich von  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+60 \text{ }^\circ\text{C}$  temperierbar. Ein PTR-MS wurde zur Messung organischer Spurenstoffe der Gasphase verwendet. Die Messung von Ozon erfolgte mittels UV-Detektor. Zur Charakterisierung der Partikelphase standen CPC's, SMPS und ein AMS zu Verfügung. Messdaten weiterer Messinstrumente wurden in dieser Arbeit nicht verwendet.

Diese Arbeit berücksichtigt Messungen der Gasphasenkonzentrationen der Monoterpene und deren Oxidationsprodukte mittels PTR-MS und der Ozonkonzentration durch UV-Absorption. Die Probenahme mittels PTR-MS erfolgte über eine Edelstahlkanüle, die in die Kammer hineinragte. Der Probenahmestrom ( $\sim 400 \text{ mL min}^{-1}$ ) konnte alternativ über einen Teflon-Filter (Sartorius, Göttingen, Porenweite:  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ), der bei Experimenttemperatur gehalten wurde, oder durch eine geheizte Teflonleitung ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zum PTR-MS geleitet werden. Um Adsorptionseffekte zu minimieren, wurde die Teflonleitung im Anschluss an den Filter, das Einlasssystem und der Reaktionsraum des PTR-MS auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Die Messungen über den temperierten Filter verhinderten, dass verdampfbare Aerosolkomponenten mit dem PTR-MS erfasst wurden. Die Vergleichsmessung ohne Filter eröffnete die Möglichkeit den Anteil der semivolatilen Aerosolkomponenten zu erfassen. Analog zu den Messungen an der Aerosolkammer wurden mit dem PTR-MS die Signalintensitäten im Bereich von  $m/z$  21 - 200 gemessen.

Die Größenverteilung der Aerosolphase wurde mittels eines SMPS gemessen. Diese Messungen wurden von der Arbeitsgruppe "Aerosols and Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere" des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Die Zusammensetzung des Aerosols wurde mit dem AMS bestimmt, wobei die Einlassleitungen jeweils auf Experimenttemperatur gehalten wurden, um eine möglichst quantitative Messung der Aerosolzusammensetzung auch bei niedrigen Temperaturen zu gewährleisten. Die übrigen Messbedingungen des AMS wurden analog zu den Bedingungen der Aerosolkammerexperimente (siehe Kapitel 2.4.1) gewählt.

# 3 Verfahren zur Auswertung von Atmosphären-Simulationskammer Experimenten

Die durchgeführten Atmosphären-Simulationskammer Experimente behandeln Oxidationsreaktionen biogener Substanzen unter unterschiedlichen Bedingungen wie Temperatur, relative Feuchte und die Gegenwart oder Abwesenheit von Kondensationskeimen.

Der zeitliche Rahmen eines Experiments erstreckt sich über Stunden. Die durchgeführten Messungen der Gas- als auch der partikulären Phase sollen eine möglichst umfangreiche und zeitlich hoch aufgelöste Beschreibung der Experimente liefern (Zeitauflösung  $\sim 5$  min). Aus diesem Grund wurden massenspektroskopische Verfahren, wie die Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie und die Aerosolmassenspektrometrie verwendet. In Ergänzung zur Aerosolmassenspektrometrie wurde für die Charakterisierung der Partikelphase ein SMPS herangezogen. Ziel der Datenauswertung ist die Beschreibung der Konzentrationsverläufe der Edukte, der Gasphasenprodukte und der organischen Aerosolphase. Aus der Analyse dieser Konzentrationsverläufe sollen schließlich folgende Größen abgeleitet werden:

- Die molaren Reaktionsausbeuten identifizierbarer Gasphasenprodukte.
- Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Ozonolyse von Monoterpenen.
- Die temperaturabhängigen Ausbeuten sekundärer organischer Aerosole.
- Die Verteilung der organischen Masse der Produkte zwischen Gas- und Aerosolphase.
- Die Verteilung des organischen Kohlenstoffs der Produkte zwischen Gas- und Aerosolphase zur Überprüfung der Kohlenstoffbilanz im geschlossenen Reaktionssystem "Simulationskammer".

## 3.1 Auswertung von PTR-MS-Daten

Die Daten der PTR-MS-Messung sind die Grundlage für alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden, als ein Schwerpunkt dieser Arbeit, Verfahren zur Auswertung von PTR-MS-Daten entwickelt. Ziele dieser Methodenentwicklung waren:

- Die Bestimmung des Signalspektrums der Ozonolyseprodukte der eingesetzten Monoterpenen.
- Die Bestimmung von Querempfindlichkeiten.
- Die quantitative Auswertung der Messdaten unter Berücksichtigung der Querempfindlichkeiten auch ohne Identifikation von Produkten.

- Die Ausnutzung der hohen zeitlichen Auflösung und nahezu simultanen Bestimmung von Edukt- und Gasphasenproduktkonzentrationen zur Berechnung der molaren Reaktionsausbeuten.

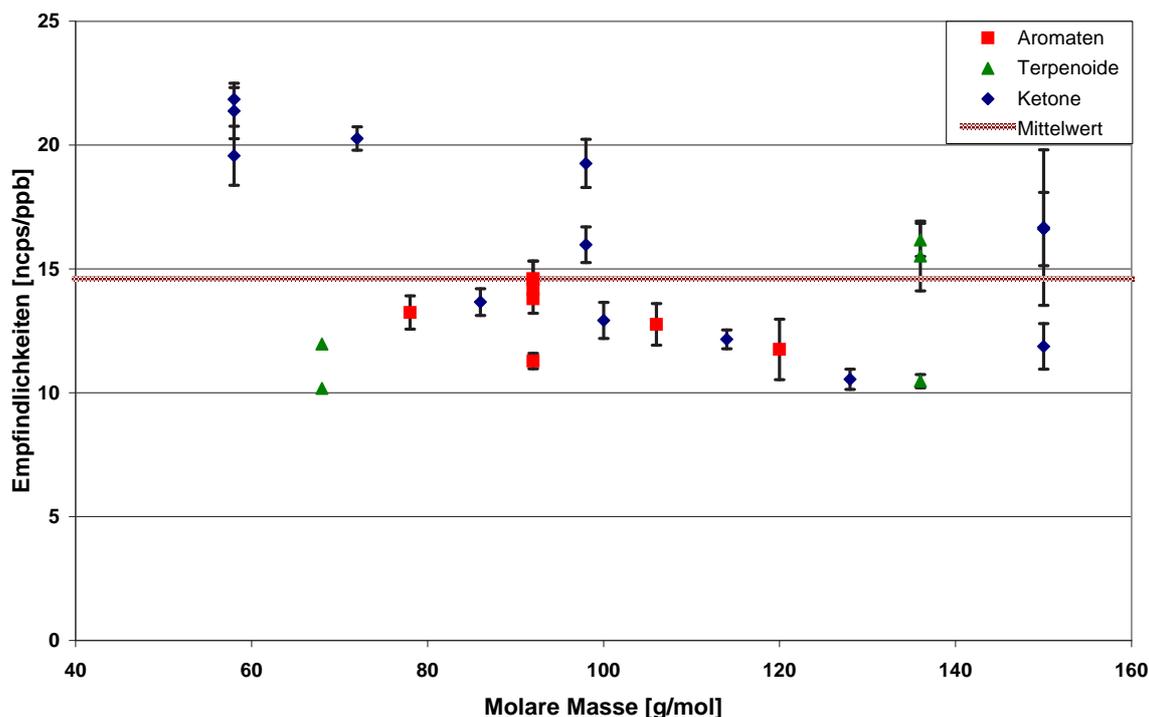
Die Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie liefert aufgrund der relativ geringen zugeführten Ionisierungsenergie eine überschaubarere Fragmentierung eines Analyten, als dies z.B. bei der Elektronenstoßionisation der Fall ist. Aus diesem Grund wird die Analyse eines Substanzgemischs in der Regel ohne vorherige Separation durchgeführt. Die beschriebenen Simulationskammer Experimente behandeln überwiegend die Oxidation eines einzigen Edukts. Die Anzahl der gebildeten Produktverbindungen bleibt somit begrenzt. Die Massenspektren der betrachteten Einzelkomponenten überlagern sich vielfach nur teilweise, so dass die Analyse sich überlagernder Spektren aufgrund von interferenzfreien Fragmentensignalen oft möglich ist. So können z.B. Verbindungen gleicher molarer Masse voneinander unterschieden werden, wenn sie ein eindeutiges interferenzfreies Fragmentierungsmuster aufweisen [56]. Dem Signal  $m/z$  59 können beispielsweise die Verbindungen Aceton und Propanal zugeordnet werden. Während Aceton nicht fragmentiert, tritt bei Propanal nach der Protonierung zum Teil die Abspaltung von Wasser auf, so dass diese Verbindung ebenfalls ein Signal bei  $m/z$  41 aufweist. Ist das Fragmentierungsverhältnis der Einzelverbindungen eines Zweistoffgemischs aus z.B. Aceton und Propanal bekannt und erfolgt die Messung eines Signals ( $m/z$  41) interferenzfrei, so kann der Beitrag des Propanals zum Signal  $m/z$  59 berechnet werden und eine eindeutige Quantifizierung des Propanals und des Acetons erfolgen. Ist das Fragmentierungsmuster nicht bekannt, so kann nur die Summe aus Aceton und Propanal quantifiziert werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Protonentransferreaktion weisen einen Wertebereich von  $1,5 - 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  auf [88]. Folglich ist eine Berechnung von Mischungsverhältnissen mit einer Genauigkeit von  $\pm 50 \%$  auf Basis einer mittleren Geschwindigkeitskonstanten von  $2,25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  möglich (siehe Gl. 2.6).

Im Rahmen der durchgeführten Kalibrationen des PTR-MS wurden homologe Reihen von Verbindungsklassen untersucht, um die Variation der Empfindlichkeiten innerhalb dieser Klassen zu bestimmen (siehe Abb. 3.1). Dies umfasste die Messung von Ketonen (C3 bis C8), Terpenen (C5 und C10) und Aromaten (C6 bis C9). Eine Abhängigkeit der Empfindlichkeiten dieser Verbindungsklassen von der molaren Masse ist nicht zu beobachten. Dieses Verhalten wäre zu erwarten, wenn ausschließlich die Transmission des Massenspektrometers die Variation der Empfindlichkeiten bestimmt. Im Mittel schwanken die bestimmten Empfindlichkeiten aller vermessenen Substanzen 21 % ( $1\sigma$ ) um den Wert  $14,6 \text{ ncps ppb}^{-1}$ . Diese relativ geringe Schwankungsbreite legt nahe, eine Berechnung von Mischungsverhältnissen selbst dann durchzuführen, wenn ein Signal nicht identifiziert werden kann, bzw. die Empfindlichkeit des PTR-MS für eine Substanz nicht durch eine Kalibration bestimmt werden konnte.

Um eine möglichst vollständige Charakterisierung der Gasphase während der durchgeführten Experimente zu erreichen, wurde immer über einen Bereich von  $m/z$  21 - 200 gemessen. Die verwendete Verweilzeit auf den meisten Signalen wurde mit 2 s gewählt, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei insgesamt hoher Zeitauflösung zu erreichen.

In den nachfolgenden Abschnitten zur Auswertung von PTR-Massenspektren aus Simulationskammer Experimenten wird die Quantifizierung von Substanzen oder Substanzgemischen unter Verwendung von Fragmentierungstabellen beschrieben. Weiterhin wird die Identifikation von Edukt-, Produkt- und Fragmentensignalen mittels einer Korrelationsanalyse behandelt. Die



**Abbildung 3.1:** Empfindlichkeiten des PTR-MS für homologe Reihen organischer Substanzen, bestimmt durch Kalibration mittels der Diffusionsquelle.

Die Fehlerbalken geben den  $1\sigma$ -Fehler der Empfindlichkeit wieder. Der Mittelwert aller Empfindlichkeiten beträgt  $14,6 \text{ ncps ppb}^{-1}$  ( $\pm 21 \%$ ).

Bestimmung von Fragmentierungsverhältnissen und molaren Reaktionsausbeuten der Produkte der Monoterpenoxidation wird auf Basis einer Regressionsanalyse der Zeitreihen von PTR-Massensignalen erzielt.

### 3.1.1 Quantifizierung organischer Spurengase

Für die Auswertung der Zeitreihen der PTR-Massenspektren wurde ein Programm in der Programmiersprache *IDL* (*Interactive Data Language*) entwickelt, das Mischungsverhältnisse, Massenkonzentrationen und deren Fehler für vorgegebene Verbindungen berechnet. Zur Berechnung der Mischungsverhältnisse aus den gemessenen Zählraten (cps) unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des PTR-MS für eine Verbindung gilt folgende Gleichung (3.1):

$$MV = \left( \underbrace{\frac{\sum_i (m_i - m_{i,0})}{E}}_{\text{Term 1}} + \underbrace{\frac{\sum_i f_i (m_{ref} - m_{ref,0})}{E}}_{\text{Term 2}} \right) \underbrace{\frac{p_{ref} [\text{H}_3\text{O}^+]_{ref}}{p [\text{H}_3\text{O}^+]}}_{\text{Term 3}} \quad (3.1)$$

$MV$	Mischungsverhältnis der Substanz	[ppb]
$E$	Empfindlichkeit	[ncps ppb <sup>-1</sup> ]
$m_i$	Signalintensität des Molekül- oder Fragmentions $i$	[cps]
$m_{i,0}$	Signalintensität der Nullluftmessung des Molekül- oder Fragmentions $i$	[cps]
$m_{ref}$	Signalintensität eines Referenzions	[cps]
$m_{ref,0}$	Signalintensität der Nullluftmessung des Referenzions	[cps]
$f_i$	Fragmentierungsverhältnis $m_i/m_{ref}$	
$p_{ref}$	Normierungsdruck = 2,2 hPa	
$[H_3O^+]_{ref}$	Normierungszählrate der Primärionen $H_3O^+ = 10^6$ cps	
$p$	Druck in der Reaktionskammer	[hPa]
$[H_3O^+]$	Zählrate der Primärionen $H_3O^+$	[cps]

### Beschreibung:

- **Term 1** berücksichtigt die Summe der interferenzfreien Signale einer Verbindung zur Berechnung des Mischungsverhältnisses.
- Durch **Term 2** werden die Mischungsverhältnisse auf Basis von Fragmentierungsverhältnissen berechnet. Die Zählrate eines erwarteten Fragments wird aus dem Fragmentierungsverhältnis und dem entsprechenden interferenzfreien Referenzsignal bestimmt. Dies ist von Vorteil, wenn Interferenzen auf dem Signal  $m_i$  auftreten.
- Durch **Term 3** werden die bestimmten Zählraten auf die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Normbedingungen des Reaktionsraumes korrigiert.

Als Eingabe für das Auswerteprogramm dienen die Zeitreihen der Signalintensitäten und eine Fragmentierungstabelle mit den Namen der für die Auswertung gewünschten Verbindungen und den entsprechenden Fragmentierungsmustern und Auswerteparametern. Abb. 3.2 zeigt eine solche Fragmentierungstabelle.

Die nötigen Eingaben für die Verbindungen sind in Spalten sortiert. Im oberen fett umrahmten Abschnitt der Tabelle sind die Auswerteparameter und zusätzliche Informationen zur Verbindung aufgeführt. Die erste Spalte im unteren Abschnitt der Tabelle enthält eine Auflistung aller mit dem PTR-MS erfassten m/z-Signale. Innerhalb einer Zeile sind diesen Signalen Auswerteanweisungen zugeordnet, entsprechend denen das Signal verarbeitet wird. Dies lässt die Korrektur von Interferenzen zu (für die Zeile "mass.137" blau gekennzeichnet) und die Verwendung von Fragmentierungsverhältnissen (grün gekennzeichnet). Ein Fragmentierungsverhältnis beschreibt das Verhältnis von zu erwartender Intensität eines Signals  $m_i$  zu einem Referenzsignal (blau gekennzeichnet)  $m_{ref}$ . Dieses Referenzsignal sollte möglichst ausgeprägt und interferenzfrei sein. Somit eignet sich die Verwendung von Fragmentierungsverhältnissen insbesondere bei Signalen, die entweder sehr klein sind oder eine Querempfindlichkeit aufweisen. Ist in der Fragmentierungstabelle einem Signal der Wert "0" zugeordnet, so wird dieses für die Auswertung der entsprechenden Substanz nicht verwendet.

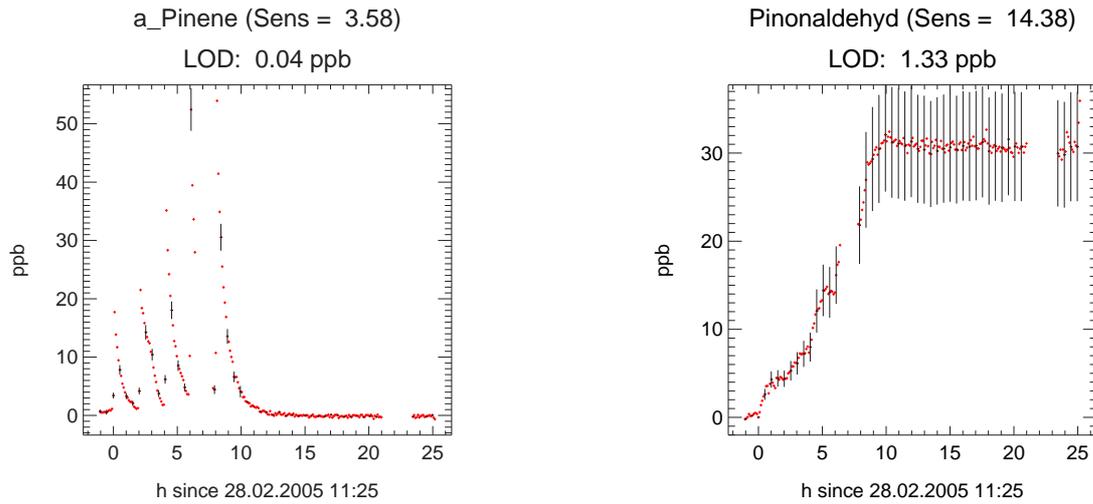
Verbindung	a_Pinene	Pinonaldehyd
Experiment	AIDA	AIDA
Experiment-Datum	28.02.2005	28.02.2005
Empfindlichkeit [ncps/ppb]	3.58	14.38
1 $\sigma$ -Fehler der Empfindlichkeit [ncps/ppb]	0.22	2.88
Systematischer Fehler der Empfindlichkeit [ncps]	0	0
Molare Masse [g/mol]	136	168
Anzahl der C-Atome	10	10
Datum der Kalibration	17.02.2005	02.02.2006
mass_30	0	0
....	....	....
mass_106	0	0
mass_107	0	1.37738*mass_151
mass_108	0	0.17473*mass_151
mass_109	0	0
....	....	....
mass_122	0	0
mass_123	0	0.194472*mass_151
mass_124	0	0.02635*mass_151
mass_125	0	0
....	....	....
mass_136	0	0
mass_137	1*mass_137- 0.063348*mass_151	0.063348*mass_151
mass_138	0.11*mass_137	0
mass_139	0	0
....	....	....
mass_150	0	0
mass_151	0	1*mass_151
mass_152	0	0.11*mass_151
mass_153	0	0
....	....	....
mass_168	0	0
mass_169	0	1*mass_169
mass_170	0	0.11*mass_169
mass_171	0	0
....	....	....
mass_199	0	0

**Abbildung 3.2:** Ausschnitt einer Fragmentierungstabelle für das Experiment AIDA-SOA05-1 vom 28.02.05.

Zur Erläuterung sei auf den Text verwiesen.

Die entsprechend den Auswerteanweisungen korrigierten Signale werden innerhalb einer Spalte aufsummiert und durch die Empfindlichkeit dividiert; dieses entspricht Term 1 und 2 in Gl. 3.1. Ist die Empfindlichkeit einer Substanz mit "0" angegeben, erfolgt eine Berechnung der Mischungsverhältnisse analog Gl. 2.6, unter Annahme einer Geschwindigkeitskonstante für den Protonentransfer von  $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Abbildung 3.3 zeigt die unter Verwendung der Fragmentierungstabelle 3.2 errechneten Mischungsverhältnisse für  $\alpha$ -Pinen und Pinonaldehyd.

Subtrahiert man die Summe der verarbeiteten Rohsignale innerhalb einer Zeile der Fragmentierungstabelle von den Rohdaten, so erhält man das Residuum, d.h. die unberücksichtigte Intensität des Signals  $m_i$  (siehe Abb. 3.4 und 3.5). Die Residuen sollten bei einer vollständigen Verwertung des Signals um den Wert 0 cps schwanken. Tritt z.B. ein Offset auf oder ist eine Struktur auf den zeitabhängigen Residuen zu erkennen, so weist dies auf eine Interferenz



**Abbildung 3.3:** Berechnete Mischungsverhältnisse für das Experiment AIDA-SOA05-1 vom 28.02.05.

Die eingezeichneten Fehlerbalken stellen den entsprechend Gl. 3.3 berechneten  $1\sigma$ -Gesamtfehler dar.

oder aber auf eine fehlerhafte Auswerteanweisung der Signale hin. Die Residuen der Signale  $m_i$  werden somit zur Qualitätskontrolle der Auswerteanweisungen eingesetzt.

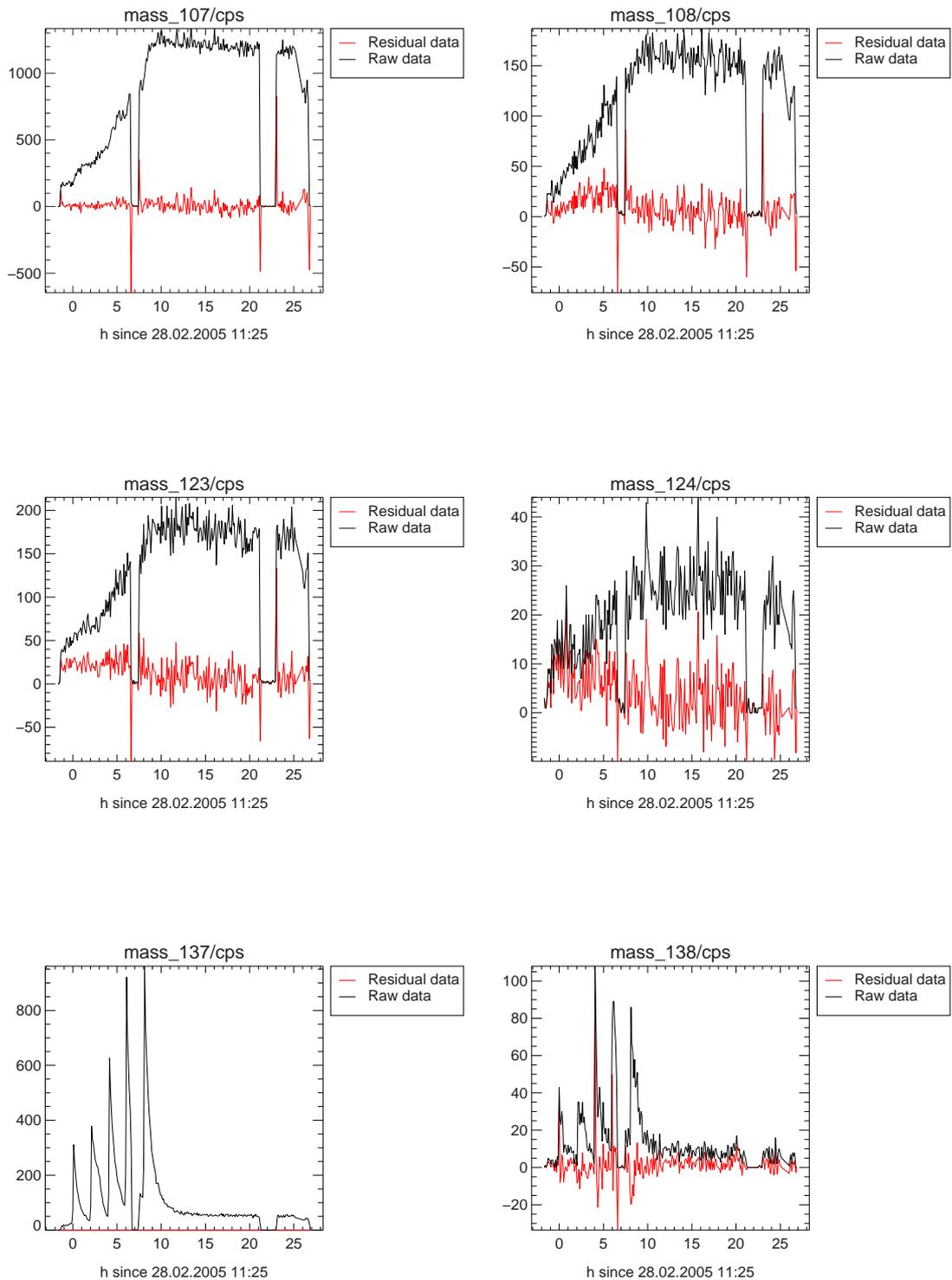
Durch die Multiplikation der errechneten Mischungsverhältnisse einer Substanz mit der Anzahl der entsprechenden Kohlenstoffatome pro Molekül erhält man ein Kohlenstoff-Mischungsverhältnis (Einheit: ppbC), das zur Erstellung der Kohlenstoffbilanzen verwendet wird (siehe Kapitel 3.1.4).

Massenkonzentrationen der Verbindungen wurden entsprechend Gl. 3.2 aus den Mischungsverhältnissen berechnet. Die Massenkonzentration der Edukte wurde für die Berechnung der SOA-Ausbeuten und die Erstellung von Massenbilanzen verwendet.

$$MK = \frac{10 \cdot MV \cdot M \cdot p}{R \cdot T} \quad (3.2)$$

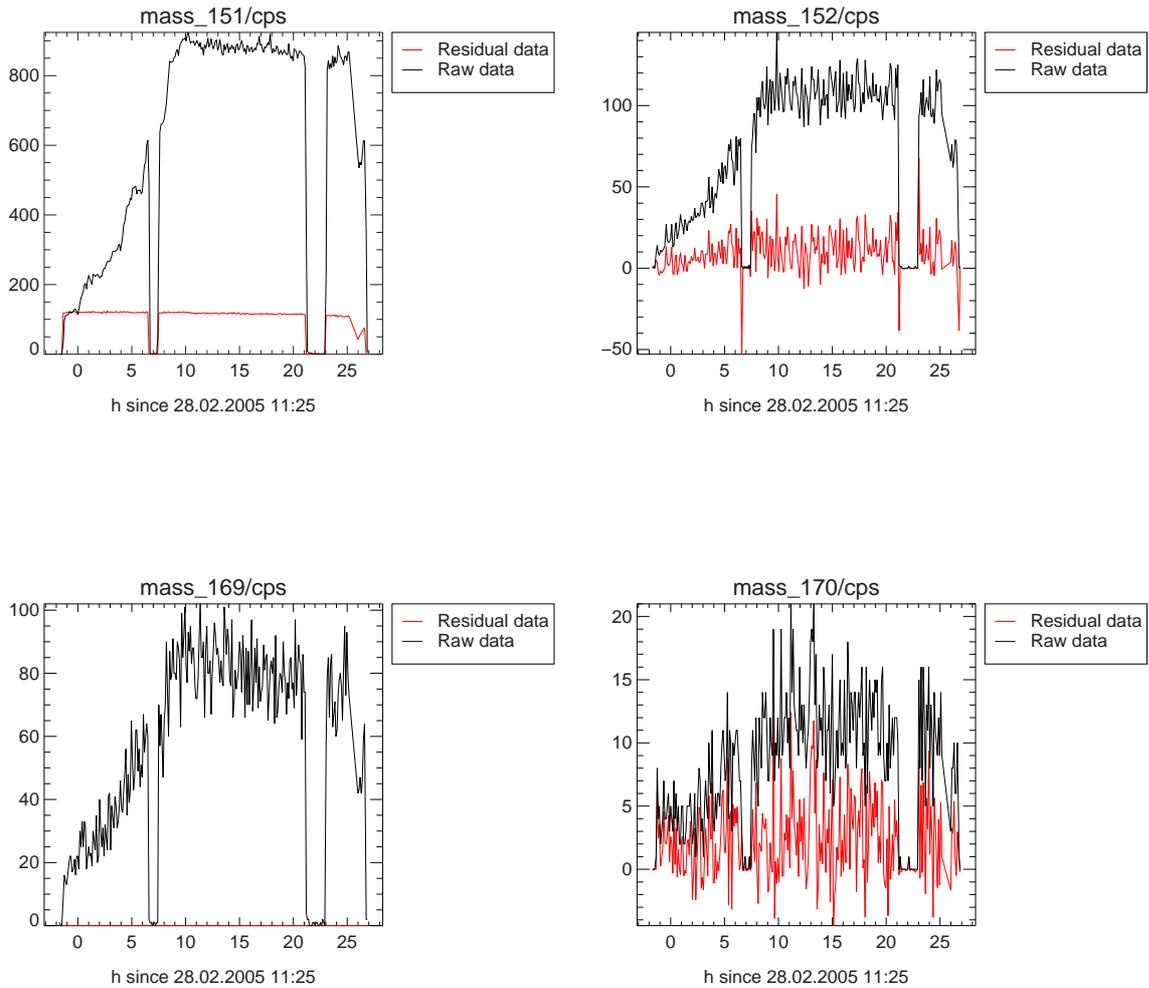
$MK$	Massenkonzentration der Substanz	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$MV$	Mischungsverhältnis der Substanz	[ppb]
$M$	Molare Masse der Substanz	$[\text{g mol}^{-1}]$
$p$	Experimentdruck	[hPa]
$T$	Experimenttemperatur	[K]
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$[\text{hPa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$

Der Gesamtfehler der berechneten Mischungsverhältnisse wurde durch Fehlerfortpflanzung entsprechend Gl. 3.3 bestimmt. Hierbei wurden die Fehler der Druckmessung und der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Signalmessung als gering angesehen. Die Signalintensität des  $\text{H}_3\text{O}^+$  ist  $> 10^6$  cps. Folglich ist der entsprechende Fehler ( $\sqrt{10^6}/10^6 = 0,1\%$ ) vernachlässigbar.



**Abbildung 3.4:** Residuen und Rohsignale der ausgewerteten PTR-MS-Signale  $m_i$  für das Experiment AIDA-SOA05-1 vom 28.02.05.

Die Datenreihen enthalten zwei Nullpunktmessungen (bei 7 h und 21 h), zu deren Beginn und Ende die Residuen häufig Spitzen aufweisen. Diese Spitzen sind bedingt durch den zeitlichen Versatz der sich schnell ändernden Messgrößen  $m_i$  (berücksichtigtes Rohsignal) und  $m_{ref}$  (Referenzsignal).



**Abbildung 3.5:** Residuen und Rohsignale der ausgewerteten PTR-MS-Signale  $m_i$  für das Experiment AIDA-SOA05-1 vom 28.02.05 (Fortsetzung).

Die Datenreihen enthalten zwei Nullpunktmessungen (bei 7 h und 21 h), zu deren Beginn und Ende die Residuen häufig Spitzen aufweisen. Diese Spitzen sind bedingt durch den zeitlichen Versatz der sich schnell ändernden Messgrößen  $m_i$  (berücksichtigtes Rohsignal) und  $m_{ref}$  (Referenzsignal).

Das  $mass_{151}$ -Signal wurde um einen Offset korrigiert, der in der entsprechenden Fragmentierungstabelle (Abb. 3.2) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt wurde. Das entsprechende Residuum schwankt daher nicht um den Wert null.

$$\frac{\Delta MV}{MV} = \sqrt{\left[ \frac{\sqrt{\sum_i (m_i + \Delta m_{i,0}^2)}}{\sum_i (m_i - m_{i,0})} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta E}{E} \right]^2} \quad (3.3)$$

Der berechnete Fehler umfasst die Präzision und die Genauigkeit der Messung. Die Genauigkeit ist durch den Fehler der ermittelten Empfindlichkeiten bestimmt (siehe Kapitel 2.1.2). Die Präzision der Messung wird aus dem Fehler der Hintergrundmessungen und dem Signalrauschen

berechnet. Das Signalrauschen wird durch die Poission-Verteilung beschrieben. Damit ist der relative Fehler des Messsignals durch  $\sqrt{\bar{m}_i}/m_i$  gegeben.

### 3.1.2 Korrelationsanalyse von PTR-Massenspektren

Die Korrelation zweier Größen liefert Informationen über die Abhängigkeit der beiden Größen voneinander. In den behandelten Experimenten wurden Zeitreihen der Produkte und Edukte mit dem PTR-MS nahezu zeitgleich gemessen. Die erhaltenen Messsignale können Edukt- bzw. Eduktfragmentsignale, Produkt- oder Produktfragmentsignale oder Isotopensignale darstellen und sind während des Ablaufs einer Reaktion zeitlich voneinander abhängig. Durch eine Korrelationsanalyse ist somit die Zuordnung der Signale in diese Gruppierungen möglich.

Für eine Einteilung in mögliche Edukt-, Produkt- und Isotopensignale wurden die Zeitreihen jedes  $m/z$ -Signals  $m_i(t)$  mit allen übrigen Zeitreihen  $m_j(t)$  korreliert. Es wurde somit überprüft, ob beide Zeitreihen in einem linearen Zusammenhang zueinander stehen. Der berechnete Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizient (siehe Gl. 3.4) ( $r$  mit  $-1 \leq r \leq +1$ ) [15] weist dabei an den Extremwerten folgende Charakteristika auf:

- **$r = +1$ :**  
Beide Signale haben das gleiche Zeitverhalten, d.h. sie sind beide jeweils Produkte oder Produktfragmente bzw. Edukte oder Eduktfragmente.
- **$r = -1$ :**  
Beide Signale weisen ein entgegengesetztes Zeitverhalten auf. Ein Signal steigt an, während das Andere abfällt. Dies tritt bei einer Produkt-Edukt-Beziehung auf.
- **$r = 0$ :**  
Die Signale weisen keine Interdependenz auf.

$$r = \frac{\sum_{t=0}^t (m_i(t) - \bar{m}_i) (m_j(t) - \bar{m}_j)}{\sqrt{\sum_{t=0}^t (m_i(t) - \bar{m}_i)^2 \sum_{t=0}^t (m_j(t) - \bar{m}_j)^2}} \quad (3.4)$$

Um einen aussagekräftigen Korrelationskoeffizienten zu erhalten, ist es notwendig, dass die Wertepaare einen großen Wertebereich überstreichen und möglichst viele Wertepaare miteinander korreliert werden. Der Vertrauensbereich des Korrelationskoeffizienten erhöht sich mit der Anzahl der miteinander korrelierten Wertepaare (siehe Tabelle im Anhang B), so dass das gewählte Zeitfenster für eine Korrelationsanalyse möglichst groß sein sollte. In diesem Zeitfenster muss die Reaktion noch eine deutliche Dynamik aufweisen.

Als Unterscheidungskriterium für die Signalzuordnung in die Gruppierungen Edukt-, Produkt- oder Isotopensignal wurde ein Schwellenwert für den Korrelationskoeffizienten verwendet. Unter Berücksichtigung der Anzahl der miteinander korrelierten Wertepaare und einer wählbaren statistischen Unsicherheit wurde aus Tabelle B.1 im Anhang B der Schwellenkorrelationswert  $\pm r_s$  bestimmt. Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) im Bereich  $-r_s < r < +r_s$  weisen hierbei auf eine nicht-lineare Beziehung der miteinander korrelierten Wertepaare hin. Signale, die in der Korrelation mit den übrigen Signalen ausschließlich einen Korrelationskoeffizienten in diesem Bereich aufweisen, werden in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt, da sie kein Edukt-, Produkt-

oder Isotopensignal darstellen. Die wählbare statistische Unsicherheit von  $r_s$  umfasst einen Bereich von 0,1 bis 10 %. Dies bestimmt die Wahrscheinlichkeit mit der  $\pm r_s$  erreicht werden kann, ohne dass ein linearer Zusammenhang zwischen den betreffenden Wertepaaren besteht.

Für die Durchführung der Korrelationsanalyse wurde ein *IDL*-Auswerteprogramm entwickelt. Dieses erstellt unter Vorgabe der statistischen Unsicherheit und des gewählten Zeitintervalls aus den Messreihen des PTR-MS eine Korrelationskoeffizienten-Matrix aller Signale.

Am Beispiel des Experiments Nr. 184 (Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen) werden die berechnete Korrelationsmatrix und die aus ihr resultierenden Schlussfolgerungen erläutert. Abb. 3.6 zeigt einen Contour-Plot dieser Matrix.

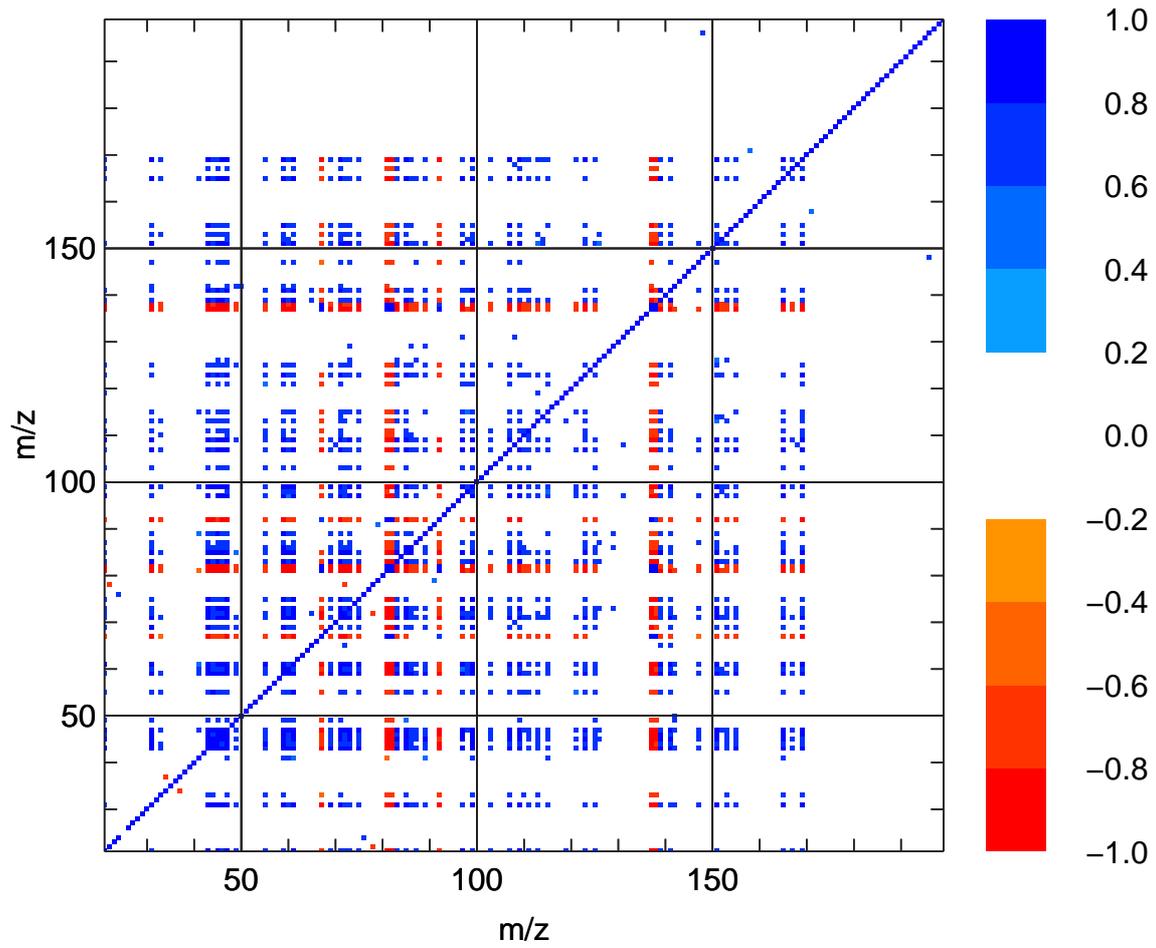
Der ausgewählte Zeitbereich für die Datenanalyse umfasst  $n = 27$  Wertepaare. Dies resultiert in einem Korrelationsschwellenwert von  $\pm 0,597$  bei einer statistischen Unsicherheit von 0,1 % (siehe Tab. B.1 im Anh. B). Folglich sind in der Korrelationsmatrix nur Werte in dem Bereich  $r \geq 0,597$  und  $r \leq -0,597$  abgebildet. Die Wertepaare mit  $0,597 > r > -0,597$  weisen keinen zeitlichen Zusammenhang auf.

Die Darstellung in Abb. 3.6 zeigt folgende Charakteristika:

- Die blaue Diagonale ist die Autokorrelationslinie mit  $r = +1$ . Der Plot ist symmetrisch zu dieser Linie, d.h. die dargestellten Korrelationskoeffizienten spiegeln sich an der Autokorrelationslinie.
- Die Signale m/z 67, 81, 82, 92, 137 und 138 weisen weitgehend negative Korrelationen  $r \leq -0,597$  zu den übrigen Signalen auf. Dies verdeutlicht sich in rot ausgeprägten horizontalen und vertikalen Signaturen. Die Signale m/z 67, 81, 82, 92, 137 und 138 stehen somit zu den übrigen Signalen in einer Edukt-Produkt-Beziehung. m/z 137 entspricht dem protonierten  $\alpha$ -Pinen ( $M = 136$  g/mol) und wurde somit als Edukt identifiziert. Die Signale m/z 67, 81 und 92 sind Fragmente des ionisierten  $\alpha$ -Pinen, m/z 82 und 138 sind entsprechende  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignale. Dies lässt sich aus der positiven Korrelation der Signale untereinander folgern. Alle m/z-Signale die zu den Eduktsignalen negativ korreliert sind, sind Produktsignale.
- Die Mehrheit der detektierten Signale sind positiv zueinander korreliert. Dies zeigt sich in ausgeprägten blauen horizontalen und vertikalen Strukturen. Diese Signale stammen von den Ozonolyseprodukten des  $\alpha$ -Pinen, die untereinander ein ähnliches Zeitverhalten während der Reaktion aufweisen. So ist z.B. das Signal m/z 151, ein Fragmentensignal des protonierten Pinonaldehyds (m/z 169), das unter Abspaltung von Wasser entsteht, positiv mit der Mehrzahl der anderen m/z-Signale korreliert. Es weist negative Korrelationen lediglich zu den Eduktsignalen auf.

Die Korrelation eines Eduktsignals mit allen übrigen Massensignalen liefert bereits zahlreiche Informationen über Produkt- und Eduktsignale. Aus diesem Grund wurde die Korrelation mit dem Signal m/z 137 detaillierter analysiert. Abb. 3.7 zeigt die entsprechenden Korrelationskoeffizienten und stellt einen Ausschnitt aus der Korrelationsmatrix dar.

Die ermittelten Schwellenwerte für die Korrelation ( $\pm 0,597$ ) sind als rote bzw. blaue, gestrichelte Linien in Abb. 3.7 eingezeichnet. Die Darstellung des Korrelationskoeffizienten in Abhängigkeit zum m/z-Verhältnis gibt die Qualität der Korrelation wieder. Die blau gezeichneten Eduktsignale weisen jeweils Korrelationskoeffizienten auf, die deutlich über dem bestimmten

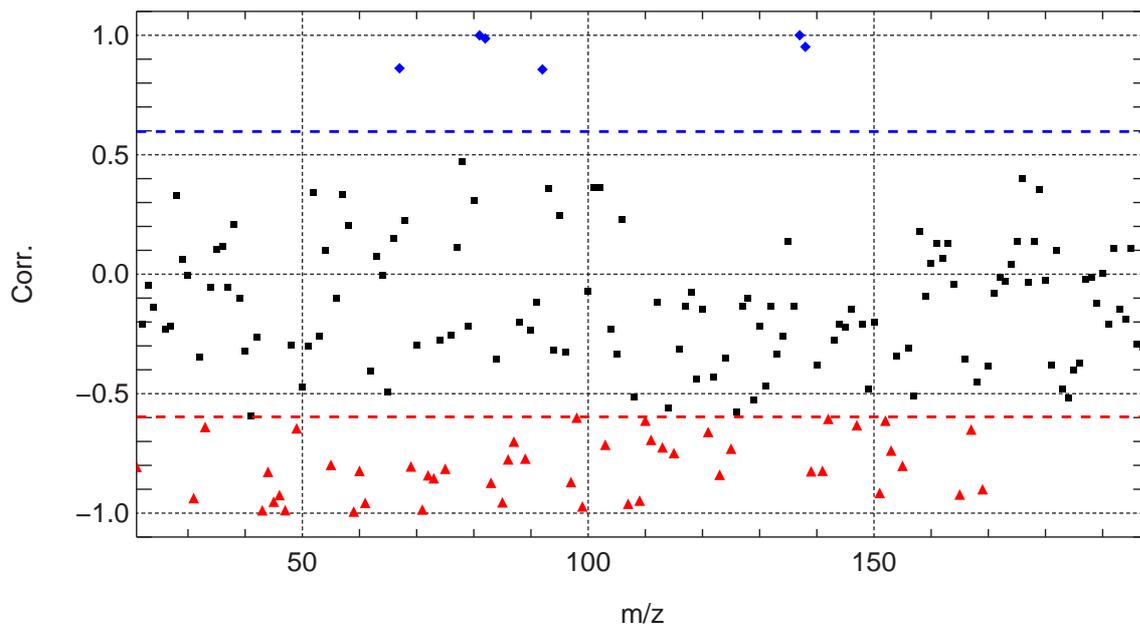


**Abbildung 3.6:** Contour-Plot der PTR-MS-Daten des Experiments Nr. 184 ( $\alpha$ -Pinen +  $O_3$ , in Gegenwart von  $NH_4HSO_4$ -Aerosol).

Zur besseren Übersichtbarkeit wurden nur Signalintensitäten über 10 cps eingezeichnet, die einen Korrelationskoeffizienten außerhalb der Grenzen von  $\pm 0,597$  aufweisen (Statistische Unsicherheit von 0,1 % bei  $n = 27$  Wertepaare). Die Korrelationskoeffizienten wurden entsprechend der nebenstehenden Skala farblich hervorgehoben.

Schwellenwert liegen. Sie sind eindeutig als Edukt- oder Eduktfragmentionen identifizierbar, da sie positiv mit dem Eduktsignal  $m/z$  137 korreliert sind. Zudem ist eine signifikante Interferenz auf den identifizierten Eduktsignalen durch mögliche Produktionen aufgrund des hohen Korrelationskoeffizienten unwahrscheinlich. Dies wird durch eine Kontrolle der entsprechenden Zeitreihen bestätigt. Alle rot markierten Signale stellen die Produktionen oder Produktfragmentionen dar. In diesem Fall wurden 47 Produktsignale bestimmt, wovon eines ( $m/z$  21,  $H_3^{18}O^+$ ) nicht als solches gewertet werden darf, da es aus der Ionenquelle des PTR-MS stammt.

Der Fokus der Korrelationsanalyse liegt auf der Identifikation von Produktsignalen. Daher wird im anschließenden Ergebnisteil eine übersichtlichere Form der Darstellung der Korrelationskoeffizienten gewählt, die ausschließlich negative Korrelationskoeffizienten der Massensignale zu dem Signal  $m/z$  137 darstellt (Abb. 3.8). Die Darstellung wird nachfolgend als Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum bezeichnet und ermöglicht den Vergleich mehrerer entsprechender Spektren. Wie aus Abb. 3.8 ersichtlich ist, weisen die beiden  $\alpha$ -Pinen-



**Abbildung 3.7:** Korrelation des Eduktsignals  $m/z$  137 gegen alle Signale des Experiments Nr. 184.

Die Darstellung stellt einen Ausschnitt der Korrelationsmatrix aus Abb. 3.6 dar.

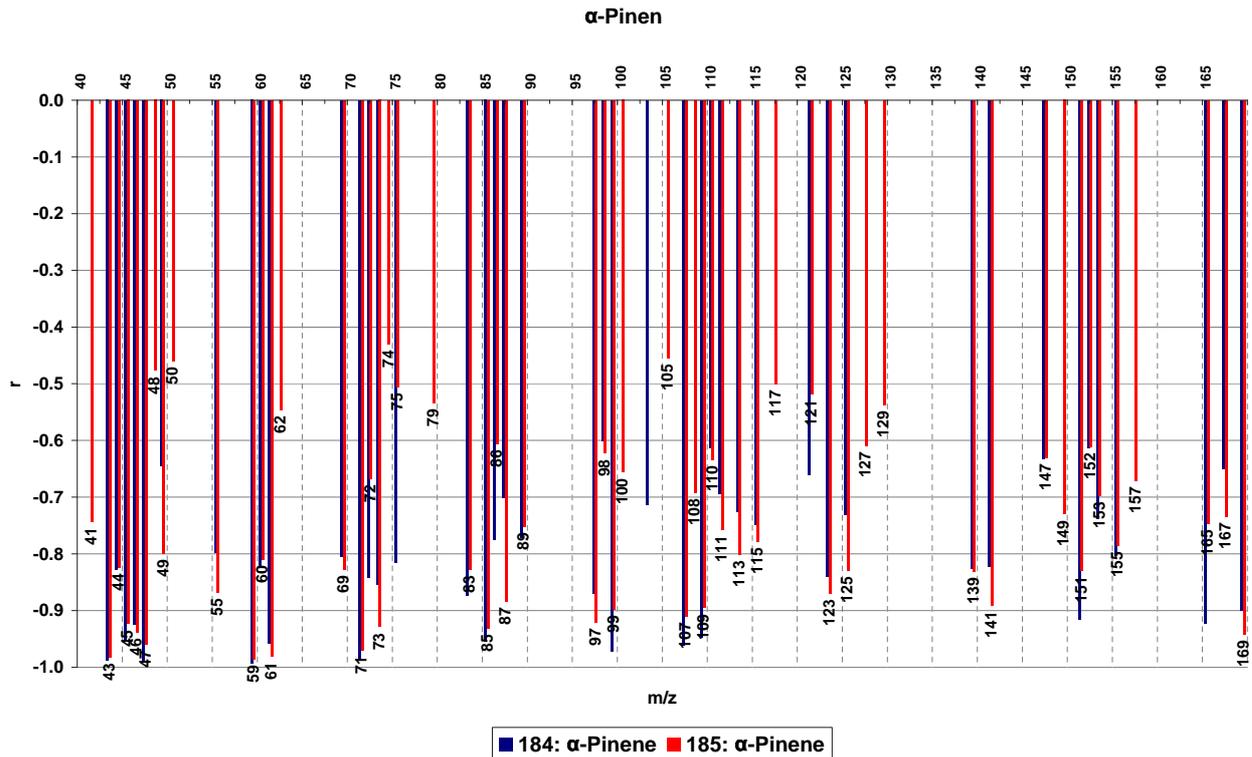
Experimente Nr. 184 und 185 vergleichbare Spektren auf. Dies belegt die Reproduzierbarkeit der Produktsignalidentifikation mittels der Korrelationsanalyse.

Die berechneten Korrelationskoeffizienten liegen bei Experiment Nr. 184 nicht in allen Fällen eindeutig unterhalb des Schwellenwertes von  $r = -0,597$ . Mögliche Ursachen dafür können das Rauschen der Datenpunkte sein, welches insbesondere bei niedrigen Signalintensitäten ins Gewicht fällt, oder aber das Auftreten von Sekundärreaktionen. Der Einfluss dieser beiden Größen auf die Identifikation von Produktsignalen durch die Korrelationsanalyse wurde mit Hilfe einer Konzeptstudie untersucht.

Mit Hilfe des Differentialgleichungslösers *Facsimile* wurde ein vereinfachtes, numerisches Modell der Oxidation eines Monoterpens, das sich wie  $\alpha$ -Pinen verhält, aufgestellt. Das Modell beschreibt den zeitlichen Verlauf des Monoterpen-Abbaus und die Bildung eines Primärprodukts, das wie das  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukt Pinonaldehyd behandelt wurde. Für die Abbaureaktionen wurden Oxidationspfade mit Ozon und OH-Radikalen berücksichtigt [10]. OH-Radikale entstehen bei der Ozonolyse von Monoterpenen. Als zusätzliche Verlustpfade für Ozon und OH-Radikale wurde eine  $\text{HO}_x$ -Chemie in das Modell integriert.

Das Primärprodukt wurde in diesem vereinfachten Ansatz als einziges organisches Produkt der Monoterpen-Oxidation betrachtet. Um den Einfluss der Sekundärreaktionen auf den Korrelationskoeffizienten untersuchen zu können, wurden dem Primärprodukt Lebensdauern ( $\tau$ ) im Bereich von 1 Std bis  $\infty$  zugewiesen. Zum Vergleich: Die erwartete Lebensdauer von Pinonaldehyd in den zugrunde liegenden Experimenten der  $\alpha$ -Pinen-Oxidation ohne OH-Fänger liegt im Bereich weniger Stunden. Die Oxidation des Pinonaldehyds erfolgt nahezu ausschließlich über die Reaktion mit dem OH-Radikal.

Die Zeitschritte für die Modellierung wurden der PTR-MS-Zeitauflösung angepasst, so dass die Anzahl der modellierten Wertepaare denen der Experimente entsprach. Anschließend wurden die



**Abbildung 3.8:** Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des  $\alpha$ -Pinens.

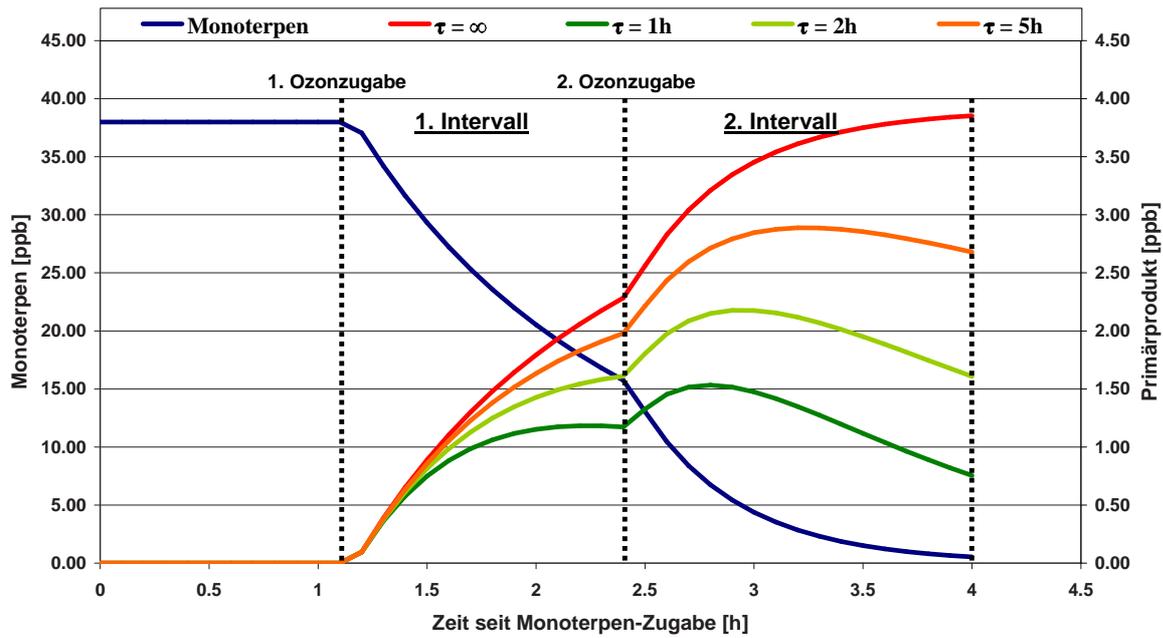
Dargestellt sind die negativen Korrelationskoeffizienten der Massesignale zu dem Eduktsignal  $m/z$  137. Diese Massen stellen somit das Produktsignalspektrum dar. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Produktsignalidentifikation werden die Korrelationskoeffizienten-Massenspektren der beiden  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse Experimente 184 und 185 verglichen.

modellierten Zeitreihen des Monoterpens und des Primärprodukts miteinander korreliert. Dies wurde zudem für 3 verschiedene Zeitintervalle durchgeführt, um den Einfluss des gewählten Zeitfensters auf den Korrelationskoeffizienten zu untersuchen.

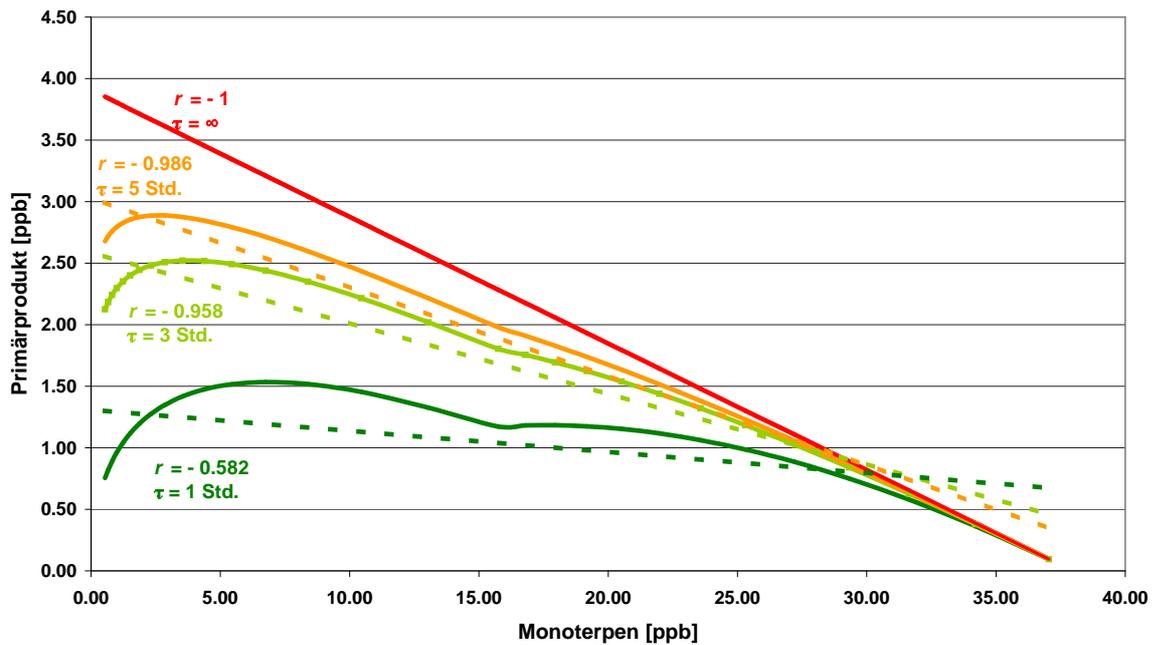
Abb. 3.9(a) zeigt den modellierten Abbau des Monoterpens entsprechend dem Experimentverlauf Nr. 184. Dem modellierten Primärprodukt wurden verschiedene Lebensdauern ( $\tau = 1$  h, 2 h, 5 h und  $\infty$ ) zugewiesen, um den Einfluss von Verlustprozessen, wie sekundäre Oxidation oder Wandverlust, zu simulieren. In die Modellierung wurde die im Exp. Nr. 184 durchgeführte stufenweise Zugabe von je 50 ppb und 100 ppb Ozon integriert. Dies ist durch vertikale gestrichelte Linien in Abb. 3.9(a) verdeutlicht. Die zweistufige Ozonzugabe definiert ein *1. Reaktionsintervall* und ein *2. Reaktionsintervall*.

Abb. 3.9(b) zeigt die Auftragung der Primärprodukt-Mischungsverhältnisse gegen die Monoterpen-Mischungsverhältnisse. Als gestrichelte Linie sind die Regressionsgeraden eingezeichnet. Die Abweichung der modellierten Wertepaare von der Regressionsgeraden zeigt qualitativ die Güte der Korrelation, die wiederum mit abnehmender Lebensdauer des Primärprodukts abnimmt.

Abb. 3.10(a) gibt die Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten von der Lebensdauer ( $\tau$ ) des Primärproduktes wieder. Als horizontale Linien sind die 0,1 % Schwellenwerte des Korrelationskoeffizienten ( $r_s$ ) eingezeichnet, die als Entscheidungskriterium für die Produktidentifikation dienen. Um zusätzlich den Einfluss des gewählten Zeitfensters auf den Korrelationskoeffizienten zu



(a) Modellergebnisse

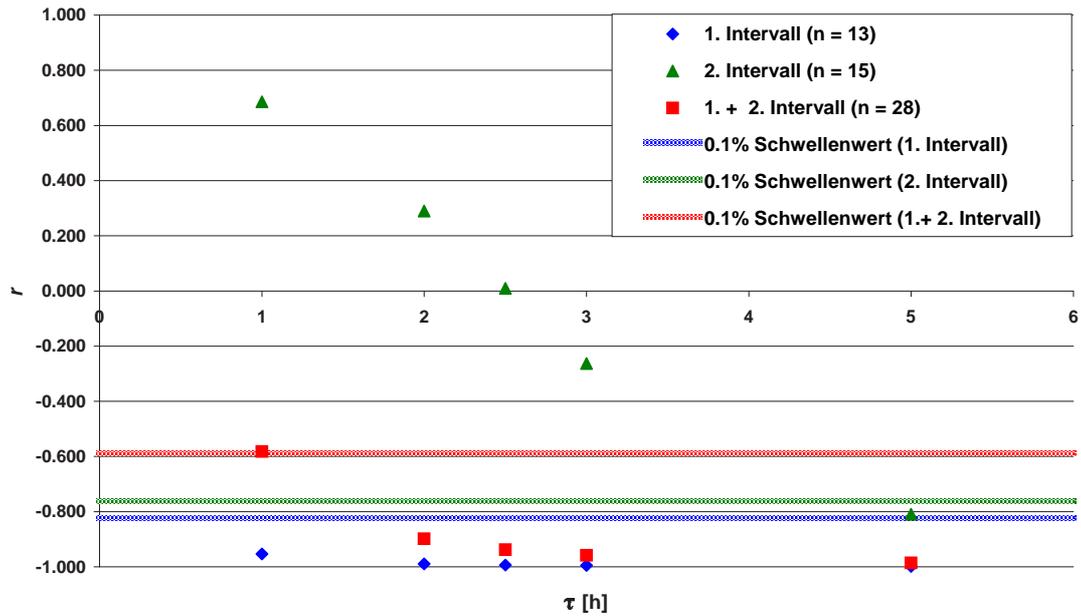


(b) Regressionsgeraden

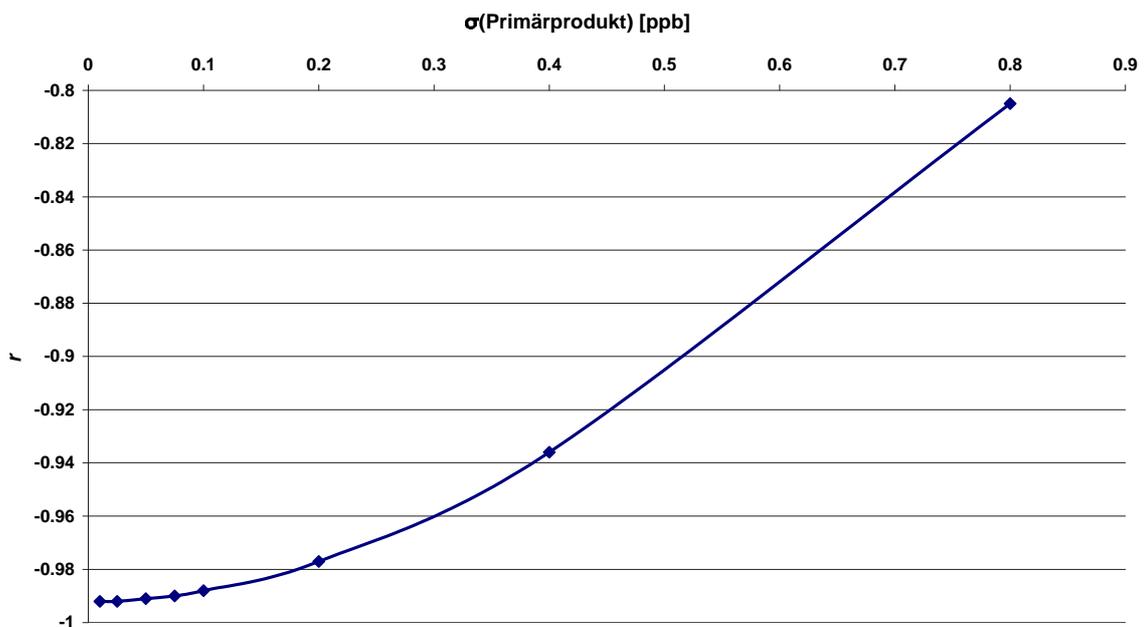
**Abbildung 3.9:** Modellrechnungen zur Bestimmung des Einflusses von Sekundärreaktionen auf den Korrelationskoeffizienten ( $r$ ).

(a) Mischungsverhältnisse des Monoterpens und des Primärproduktes, dem verschiedene Lebensdauern ( $\tau$ ) aufgeprägt wurden.

(b) Regressionsplot der in Abb. (a) dargestellten Daten.



(a) Abhängigkeit von der Lebensdauer



(b) Abhängigkeit vom Signalrauschen

**Abbildung 3.10:** Modellrechnungen zur Bestimmung des Einflusses von Sekundärreaktionen und Signalrauschen auf den Korrelationskoeffizienten ( $r$ ).

(a) Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten von der Lebensdauer des Primärproduktes.

(b) Abhängigkeit von  $r$  vom Rauschen des Primärproduktsignals. Das Rauschen ist als Standardabweichung ( $\sigma$ ) in [ppb] ausgedrückt.

verdeutlichen, wurde die Korrelation jeweils in drei verschiedenen Zeitfenstern durchgeführt. Diese sind das *1. Intervall*, das *2. Intervall* und die Summe der beiden Intervalle. Aus Abb. 3.10(a) ist ersichtlich, dass die Korrelationskoeffizienten des *2. Intervalls* für ein Primärprodukt mit  $\tau < 5$  h den Schwellenwert von  $-0,76$  nicht unterschreiten und somit die Produktidentifikation fehlschlägt. Im *2. Intervall* ist die Sekundäroxidation bedeutender als die Bildung des Primärproduktes, so dass  $r$  für die Korrelation mit dem Monoterpen schließlich positiv wird.

Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten für den *1. Zeitintervall* liefert ausschließlich Werte unterhalb des  $0,1$  % Schwellenwertes von  $-0,82$ . Die Bildung des Primärprodukts dominiert über die Sekundäroxidation und die Produktidentifikation ist bei  $\tau < 1$  h möglich.

Bei einer Korrelationsanalyse über den *gesamten Zeitbereich* wird für Primärprodukte mit einer Lebensdauer von  $\tau \geq 1$  h der Schwellenwert von  $-0,59$  ebenfalls unterschritten. Aufgrund der höheren Anzahl miteinander korrelierter Wertepaare ist der Schwellenwert im Fall des Gesamtintervalls höher als im Fall des *1. Intervalls*. Die Produktidentifikation ist also in beiden Fällen möglich. Um auch Produkte mit geringer Ausbeute identifizieren zu können, wurde nachfolgend für die Durchführung der Korrelationsanalyse ein möglichst großer Zeitraum mit vielen Wertepaaren verwendet.

Abb. 3.10(b) zeigt die Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten vom angenommenen Rauschen ( $\sigma$ ) des Primärproduktsignals. Hierbei wurde den modellierten Zeitreihen des Primärprodukts mit  $\tau = 3$  h ein statistisches Rauschen zugewiesen und der Korrelationskoeffizient berechnet. Dem Monoterpen wurde in allen Fällen ein Rauschen von  $0,05$  ppb zugewiesen. Dies entspricht der in Experiment Nr. 184 mittleren beobachteten Präzision der  $\alpha$ -Pinen-Messung. Aus Abb. 3.10(b) wird deutlich, dass ein Signalrauschen von  $0,5$  ppb, wie es durch PTR-MS Messungen maximal zu erwarten ist, den Betrag des Korrelationskoeffizienten um  $10$  % verringert und keinen signifikanten Einfluss auf die Produktidentifikation mittels der Korrelationsanalyse hat.

Die Bestimmung von Fragmentensignalen einer Substanz erfolgte, wie zuvor am Beispiel des Edukts  $\alpha$ -Pinen erläutert, auf Basis der positiven Korrelation der Signale untereinander. Unter der Voraussetzung, dass interferenzfreie Fragmentensignale vorliegen, können mittels der Korrelationsanalyse auch die Fragmentensignale eines aus der Literatur bekannten Produktes identifiziert werden. Eine genaue Signalzuordnung ist Voraussetzung für eine quantitative Auswertung. Die den Produkten zugeordneten Signale liefern schließlich die Eingaben für die Fragmentierungstabellen zur Auswertung der Mischungsverhältnisse der Einzelsubstanzen, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die Korrelationsmethode wurde immer zur Überprüfung der Zeitreihen der PTR-Massenspektren durchgeführt. Sie stellte das Hauptentscheidungskriterium bei der Identifikation von Produktsignalen und Fragmentensignalen dar.

### 3.1.3 Regressionsanalyse von PTR-Massenspektren

Die zuvor behandelte Korrelationsanalyse setzt einen linearen Zusammenhang zwischen den Variablen  $m_i(t)$  und  $m_j(t)$  voraus. Dieser lineare Zusammenhang wird mit der Regressionsanalyse genauer beschrieben. Durch eine Regression wird die zeitliche Abhängigkeit einer Variablen  $m_i(t)$  von der Variablen  $m_j(t)$  beschrieben. Im Fall der linearen Regression wird an die Wertepaare eine Gerade entsprechend dem Prinzip der kleinsten Quadrate angepasst. Der hier verwendete Begriff *Regressionsanalyse* bezieht sich auf die lineare Regression von Zeitverläufen der Messsignale  $m_i(t)$  und  $m_j(t)$ . Die Regressionskoeffizienten  $b$  und  $a$  sind die Steigung und der Achsen-

abschnitt der Regressionsgeraden. Die Definition der Regressionskoeffizienten ist durch Gl. 3.5 und 3.6 gegeben [15].

$$b = \frac{\sum_{t=0}^t (m_i(t) - \bar{m}_i) (m_j(t) - \bar{m}_j)}{\sum_{t=0}^t (m_i(t) - \bar{m}_i)^2} \quad (3.5)$$

$$a = \bar{m}_j - b \bar{m}_i \quad (3.6)$$

Für die Analyse der PTR-Massenspektren ist die Steigung der Regressionsgeraden von Bedeutung. Diese liefert Informationen über Fragmentierungs-Verhältnisse, molare Reaktionsausbeuten und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse der untersuchten Verbindungen.

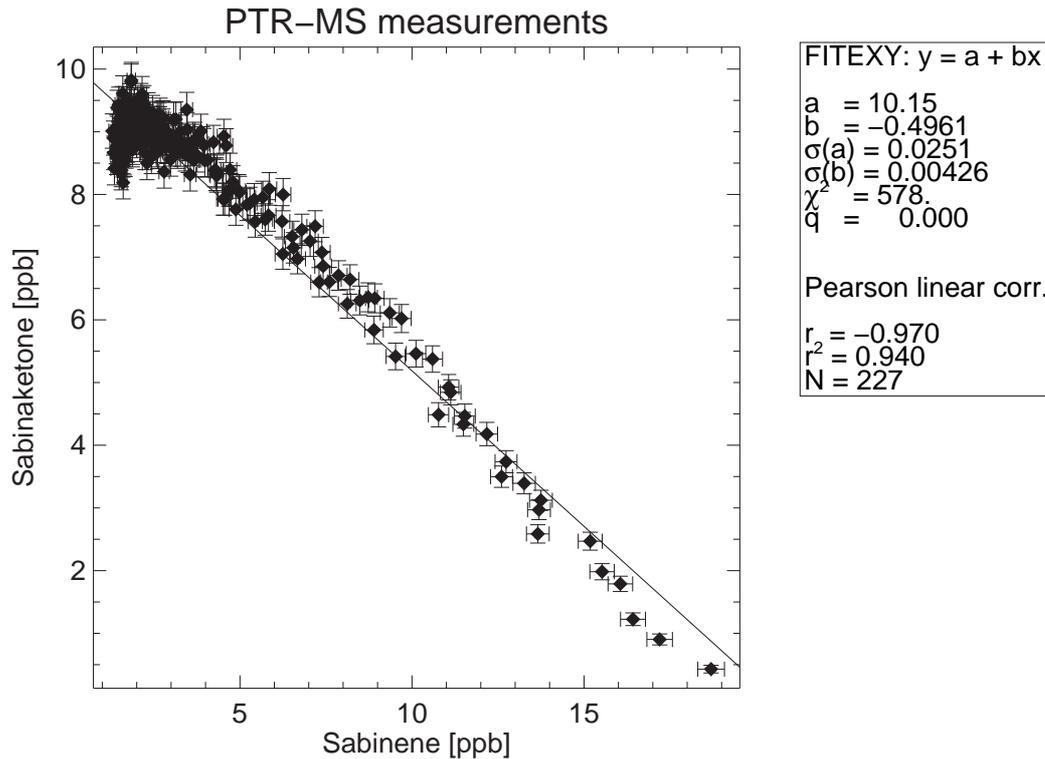
Aus dem Verhältnis von  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  kann unter Berücksichtigung der relativen Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ -Isotops von 0,011 die Anzahl der Kohlenstoffatome eines Molekül- oder Fragmentions berechnet werden. Hierzu wird das aus der Regressionsanalyse erhaltene Verhältnis der Signale  $[(m/z + 1)(t)]/[m/z(t)]$  durch 0,011 dividiert. Das Ergebnis gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome des entsprechenden Ions an, die für die Berechnung von Kohlenstoffmischungsverhältnissen von Bedeutung ist. Diese Methode ist nur bei ausgeprägten Signalintensitäten für das Isotopensignal anwendbar, da sonst der Fehler der Regressionssteigung zu groß wird.

Bei der Anwendung auf die Rohdatensignale des PTR-MS entspricht die Steigung der Regressionsgeraden dem Verhältnis  $\Delta m_i/\Delta m_j$ , d.h. den relativen Signalintensitäten der Ionen  $m_i$  und  $m_j$ . Sind diese Ionensignale interferenzfreie Signale von zwei Fragmentionen einer Verbindung, so entspricht die Steigung der Regressionsgeraden einem Fragmentierungsverhältnis. Für die Auswertung sich überlagernder Massenspektren mehrerer Verbindungen sind diese Fragmentierungsverhältnisse von entscheidender Bedeutung. Existiert mindestens ein interferenzfreies Fragmentionensignal einer Verbindung und ist das entsprechende Fragmentierungsmuster bekannt, so kann das Massenspektrum der Verbindung berechnet werden. Dies ist für die Quantifizierung von Verbindungen häufig notwendig. Durch Subtraktion des Massenspektrums der Einzelverbindung von dem Gesamtmassenspektrum erhält man auf diese Weise ein neues reduziertes Spektrum sich überlagernder Einzelspektren. Im Idealfall lassen sich alle Einzelspektren der Mischung extrahieren. Die für die Auswertung der PTR-MS-Daten entwickelte Fragmentierungstabelle ermöglicht es Fragmentierungsverhältnisse zur Quantifizierung von Einzelverbindungen einzusetzen (siehe Kap. 3.1.1).

Vornehmlich wurde die Regressionsanalyse zur Berechnung molarer Reaktionsausbeuten verwendet. Die molare Reaktionsausbeute ( $Y$ ) ist definiert als das Verhältnis (Gl. 3.7):

$$Y = \frac{\text{Produkt}(t) - \text{Produkt}(t=0)}{\text{Edukt}(t) - \text{Edukt}(t=0)} \quad (3.7)$$

Das Verhältnis ( $Y$ ) entspricht dem Betrag der Regressionssteigung  $|b|$  der Volumenmischungsverhältnisse von Edukt und Produkt. Als Beispiel wurde in Abb. 3.11 das Mischungsverhältnis des Produkts Sabinaketon gegen das Mischungsverhältnis des Edukts Sabinen aufgetragen. Die Steigung ( $b$ ) der eingezeichneten Regressionsgeraden beträgt  $-0,496 \pm 0,004$ . Folglich ist die



**Abbildung 3.11:** Lineare Regression zur Bestimmung der molaren Reaktionsausbeute.  $a$  bezeichnet den Achsenabschnitt der linearen Regression und  $b$  die Steigung.  $\sigma(a)$  und  $\sigma(b)$  bezeichnen die Fehler der Regressionsparameter.  $r$  stellt den Korrelationskoeffizienten der Daten dar.  $N$  gibt die Anzahl der miteinander korrelierten Datenpaare wieder. Die eingezeichneten Fehlerbalken beschreiben die  $1\sigma$ -Präzision der Messdaten.

molare Reaktionsausbeute von Sabinaketone 49,6 %. Der Gesamtfehler der bestimmten Reaktionsausbeute errechnet sich aus dem Fehler der Regressionssteigung (Präzision der molaren Ausbeute) ( $\sigma(b)/b$ ) und der Genauigkeit ( $\Delta E/E$ ) der gemessenen Mischungsverhältnisse (Gl. 3.8):

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{Edukt}}^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{Produkt}}^2} \quad (3.8)$$

Für die Berechnung der molaren Reaktionsausbeuten der Gasphasenprodukte aus den gemessenen Zeitreihen des PTR-MS wurden nur Produkte verwendet, die identifizierbar sind und in den betrachteten Zeitintervallen keine signifikanten Verlustprozesse aufweisen. Verlustprozesse würden zu einer Unterschätzung der molaren Reaktionsausbeute führen und verdeutlichen sich in einer schlechten Korrelation. Aus diesem Grund wurde eine Regressionsanalyse nur durchgeführt, wenn der entsprechende Korrelationskoeffizient innerhalb des 95%-Vertrauensbereiches des Korrelationskoeffizienten, entsprechend Tabelle B.1, liegt.

### 3.1.4 Berechnung der Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte

Die Verwendung des PTR-MS im Scan-Modus über einen Bereich von 21 bis 200 amu ermöglicht die Messung aller Produkte der Oxidation von organischen Verbindungen mit Ausnahme von CO

und CO<sub>2</sub>. Werden Monoterpene als organische Ausgangsverbindung eingesetzt, können zugleich die Edukte der Reaktion quantifiziert werden. Dies ermöglicht die Berechnung einer Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte, die das Verhältnis der gebildeten Gasphasenprodukte zum umgesetzten Edukt darstellt. Diese Gesamtausbeute kann auf Basis der Mischungsverhältnisse, der Massenkonzentrationen oder der Kohlenstoffmischungsverhältnisse der konsumierten Edukte und gebildeten Produkte erfolgen. Die Verwendung von Mischungsverhältnissen liefert eine molare Gesamtreaktionsausbeute der Gasphasenprodukte. Werden der Berechnung Massenkonzentrationen zugrunde gelegt, erhält man die Massenausbeute. Die Verwendung von Kohlenstoffmischungsverhältnissen liefert die Kohlenstoffausbeute der Gasphasenprodukte. Für eine Bilanzierung der Ausbeuten der Gas- und Aerosolphasenprodukte ist insbesondere die Kohlenstoffausbeute von Vorteil, da die Summe der Kohlenstoffausbeuten in einem geschlossenen System im Idealfall 100 % ergibt. Bilanzen auf Basis der Masse oder molaren Ausbeute ergeben Werte > 100 %, da entweder die Masse des Sauerstoffs oder die Bildung niedermolekularer Verbindungen zur Ausbeute beitragen. Nachfolgend werden die Ausbeuteberechnungen der gesamten Gasphasenprodukte auf Basis der Masse und des Kohlenstoffs betrachtet. Die Gesamtausbeuten der Gas- und Aerosolphasenprodukte werden für die Erstellung von zeitabhängigen Produktverteilungen verwendet. Die Auswertung der Ausbeuten aus den PTR-MS-Daten erfolgt unter Verwendung der in Kapitel 3.1.2 behandelten Korrelationsanalyse zur Bestimmung der Produktsignale aus den PTR-Massenspektren und der Verwendung der Fragmentierungstabellen zur Quantifizierung der Produkte und Edukte.

Durch eine Korrelationsanalyse können Signale von sowohl eindeutig bestimmbareren Produkten als auch von unbekanntem Produkten identifiziert werden. Mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen mittleren Empfindlichkeit atmosphärischer Spurenstoffe können auch für nicht benannte Produktsignale Mischungsverhältnisse berechnet werden. Die Ungenauigkeit dieser Mischungsverhältnisse beträgt ~ 21 %. Die Mischungsverhältnisse wurden, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, in die gewünschten Kohlenstoffmischungsverhältnisse bzw. Massenkonzentrationen umgerechnet.

Die entsprechenden Werte aller Produkte zu einem Zeitpunkt  $t$  der Messung wurden aufsummiert und in Relation der zum Zeitpunkt  $t$  verbrauchten Edukte gesetzt. Dies stellt die Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte zu Zeitpunkt  $t$  dar (Gl. 3.9). Diese Gesamtausbeute wurde für jedes aufgenommene Massenspektrum berechnet und somit eine zeitabhängige Ausbeute, entsprechend der Zeitauflösung des PTR-MS, bestimmt.

$$Y_{gas}(t) = \frac{\sum_i C_{i,gas}(t)}{\Delta C_{Edukt}(t)} \quad (3.9)$$

$Y_{gas}(t)$	Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte zum Zeitpunkt $t$
$C_{i,gas}(t)$	Mischungsverhältnis, Kohlenstoffmischungsverhältnis oder Massenkonzentration des Produkts (i) zum Zeitpunkt $t$
$\Delta C_{Edukt}(t)$	Mischungsverhältnis, Kohlenstoffmischungsverhältnis oder Massenkonzentration des zum Zeitpunkt $t$ verbrauchten Edukts

Für die Berechnung der Massenausbeute der Gasphase wurden die Massenkonzentrationen nicht identifizierter Produkte mit der aus den Massenspektren erhaltenen molaren Masse der entsprechenden Ionensignale umgerechnet. Da diese Signale auch Fragmente von Produktmolekülen darstellen können, ist die errechnete Massenkonzentration eine untere Abschätzung der

realen Massenkonzentration. Somit stellt auch die errechnete Gesamtmassenausbeute der Gasphasenprodukte eine untere Abschätzung dar.

Durch die auftretende Fragmentierung der Produkte wird tendenziell auch die bestimmte Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte auf der Basis des Kohlenstoffs unterschätzt. Für die Berechnung einer fraktionierten Kohlenstoffausbeute muss die Anzahl der Kohlenstoffatome in jedem Produktmolekül genau bekannt sein. Nur selten liefert die Korrelationsanalyse der Isotopenpeaks von Produkt- oder Produktfragmentationen-Signalen die Kohlenstoffanzahl der Produkte. In den meisten Fällen wurden die Kohlenstoffatome eines Produkts aus der molaren Masse des Produkt- oder Produktfragmentations abgeschätzt. Diese Abschätzung wurde in dieser Arbeit auf Basis folgender Annahmen durchgeführt:

Die hier betrachtete Oxidation der Monoterpene mit OH-Radikalen oder Ozon liefert oxygenierte Kohlenwasserstoffe als Produkte. Die Produkte sind aus den Bausteinen  $\text{CH}_3-$  (15 amu),  $-\text{CH}_2-$  (14 amu),  $-\text{CH}-$  (13 amu), Kohlenstoff (12 amu) und Sauerstoff (16 amu) aufgebaut. Für kleine  $m/z$ -Signale ist die Zusammensetzung der gemessenen Produktionen überschaubar, so dass direkt aus der gemessenen molaren Masse die Kohlenstoffanzahl des Produktions abgeleitet werden kann. Ab einem gemessenen  $m/z$ -Signal von 59 amu können bereits ein oder zwei Sauerstoffatome in den entsprechenden Produktmolekülen (Aceton, Propionaldehyd oder Glyoxal) vorhanden sein. Bei molaren Massen  $\geq 59$  amu wurde vereinfacht angenommen, dass sich maximal ein Sauerstoffatom in dem entsprechenden Produktion befindet. Oxygenierte Verbindungen, wie die Aldehyde, Alkohole, Hydroperoxide und Carbonsäuren fragmentieren zudem häufig unter Abspaltung von Wasser, wodurch ein Sauerstoffatom aus dem Molekül entfernt wird. Dies stützt den Ansatz den maximalen Sauerstoffgehalt eines Produktions mit 1 anzunehmen. Auf dieser Basis wurde eine Abschätzung der Kohlenstoffanzahl ( $C_A$ ) aus der mit dem PTR-MS gemessenen molaren Masse ( $M$ ) eines Signals mittels der Gleichung 3.10 durchgeführt.

$$C_A = \frac{M - 1}{14} - 1 \quad (3.10)$$

Diese Gleichung berücksichtigt, dass die Produkte im Mittel aus Bausteinen mit der molaren Masse 14 amu aufgebaut sind, ein Proton aus der chemischen Ionisation und ein Sauerstoffatom enthalten. Im Fall eines Produktfragmentations wird bei diesem Ansatz die Kohlenstoffanzahl unterschätzt, da die gemessene molare Masse geringer ist als die des Produktmoleküls. Der maximale Fehler der berechneten Kohlenstoffanzahl beträgt 33 %, unter der Annahme, dass ein zusätzliches Sauerstoffatom in einem Produktion mit der molaren Masse = 59 amu enthalten ist.

Multipliziert man das Mischungsverhältnis einer Verbindung mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, erhält man ein Kohlenstoffmischungsverhältnis. Zur Berechnung der Gesamtkohlenstoffausbeute der Gasphasenprodukte werden die Kohlenstoffmischungsverhältnisse der Produkte aufsummiert und in Relation zu den Kohlenstoffmischungsverhältnissen des verbrauchten Edukts gesetzt (Gl 3.9). Zusammen mit den Kohlenstoffausbeuten der Aerosolphasenprodukte (siehe Kapitel 3.2) erhält man eine Kohlenstoffbilanz der Experimente (siehe Kapitel 4.1.4).

Die Durchführung der Aerosolkammer-Experimente lassen die Abschätzungen der Gesamtausbeuten der Gasphasenprodukte aus den PTR-MS-Messungen zu. Für die AIDA-Experimente gilt dies nicht, da die Reaktionen in Gegenwart eines OH-Fängers (Cyclohexan bzw. 1-Butanol) durchgeführt wurden. Die Reaktion des OH-Radikals mit dem OH-Fänger führt zu Produk-

ten, die mit dem PTR-MS gemessen wurden. Da auch aus diesen Produkten Signale im PTR-Massenspektrum auftreten können, die nicht eindeutig identifizierbar sind, ist die Berechnung einer Gesamtproduktausbeute für die AIDA-Experimente nicht möglich.

### 3.2 Auswertung von AMS-Daten

Den dargestellten Auswertungen liegen ausschließlich die AMS-Messergebnisse des MS-Modus zugrunde, der u.a. Massenkonzentrationen der organischen Fraktion des Aerosols liefert. Die Berechnung der Massenkonzentrationen, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, wurde nach dem Ansatz von *Allan et al.* [4] durchgeführt. Die Massenkonzentration der organischen Aerosolfraktion wurde für die Berechnung der SOA-Ausbeuten entsprechend Gl. 3.11 verwendet.

$$Y_{SOA}(t) = \frac{\Delta C_{org}(t)}{\Delta C_{Edukt}(t)} \quad (3.11)$$

$Y_{SOA}(t)$	SOA-Ausbeute zum Zeitpunkt $t$	
$\Delta C_{org}(t)$	Massenkonzentration des zur Zeit $t$ gebildeten org. Aerosolanteils	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$\Delta C_{Edukt}(t)$	Massenkonzentration des zur Zeit $t$ konsumierten Edukts	$[\mu\text{g m}^{-3}]$

Die Berechnung der Kohlenstoffausbeute der Aerosolphase erfolgt in Analogie zur Berechnung der SOA-Ausbeute, wobei das Kohlenstoffmischungsverhältnis der gebildeten organischen Aerosolkomponenten in Relation zum Kohlenstoffmischungsverhältnis des konsumierten Edukts gesetzt wird. Dies erfordert die Umrechnung der bestimmten Massenkonzentrationen der Aerosolphasenprodukte in Kohlenstoffmischungsverhältnisse entsprechend Gl. 3.12. Die darin verwendete mittlere Anzahl der Kohlenstoffatome  $\overline{N}_{C,org}$  der Aerosolphasenprodukte und ihre mittlere molare Masse  $\overline{M}_{org}$  wurden zum Teil aus Literaturdaten [89, 44, 52] berechnet. So wurden die mittleren molaren Massen der Aerosolprodukte des Sabinens mit 162 g/mol und die des  $\alpha$ -Pins mit 183 g/mol bestimmt. Die ermittelte Kohlenstoffanzahl der Aerosolprodukte beträgt 9 C-Atome für Sabinen und 10 C-Atome für  $\alpha$ -Pinen. Die abgeschätzten Fehler dieser Größen betragen jeweils 10 %, da die nicht flüchtigen Produkte der Aerosolphase überwiegend Verbindungen mit hoher molekularer Masse (d.h. hoher Oxidationsgrad und hohe Kohlenstoffanzahl) darstellen.

Für das in den Experimenten betrachtete Monoterpen Myrcen existieren keine Literaturdaten der molaren Ausbeuten und Summenformeln der Aerosolprodukte. Aus diesem Grund wurde ein allgemeiner Ansatz zur Berechnung des Verhältnisses von  $N_{C,org}/M_{org}$  abgeleitet, der in Gl. 3.12 verwendet wird. Eine hohe Anzahl an Kohlenstoffatomen in einer Verbindung bedingt zugleich eine hohe molare Masse. Daher weist das in Gl. 3.12 enthaltene Verhältnis  $N_{C,org}/M_{org}$  organischer Aerosolkomponenten eine geringere Schwankung auf, als  $N_{C,org}$  oder  $M_{org}$  für sich allein. Aus diesem Grund wurde das Verhältnis  $N_{C,org}/M_{org}$  der in der Literatur [89, 44, 52] beschriebenen Aerosolprodukte der Monoterpenoxidationen bestimmt und zur Berechnung der SOA-Kohlenstoffausbeute verwendet. Die Literaturangaben betrachten die Oxidation von  $\alpha$ -Pinen, 3-Caren,  $\beta$ -Pinen, Sabinene und Limonen mit OH-Radikalen und Ozon. Die 36 in der Literatur identifizierten Oxidationsprodukte der Aerosolphase ergeben im Mittel für das Verhältnis  $N_{C,org}/M_{org}$  den Wert 0,053 mol/g mit einer Standardabweichung von 0,006

mol/g. Für die Auswertung der Experimente mit den Edukten Limonen, Myrcen und einem Monoterpen-Gemisch wurde dieses Verhältnis zur Berechnung der Kohlenstoffausbeute in der Aerosolphase verwendet.

$$Y(C)_{SOA}(t) = \frac{\Delta C_{org}(t) \bar{N}_{C,org} V_M^0}{\bar{M}_{org} \Delta MV(C)_{Edukt}(t)} \quad (3.12)$$

$Y(C)_{SOA}(t)$	SOA-Kohlenstoffausbeute zum Zeitpunkt $t$	
$\Delta C_{org}(t)$	Massenkonzentration des zur Zeit $t$ gebildeten org. Aerosolanteils	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
$\bar{N}_{C,org}$	Mittlere Kohlenstoffanzahl der Aerosolprodukte	
$V_M^0$	Molares Volumen = 22,4 L mol <sup>-1</sup>	
$\bar{M}_{org}$	Mittlere molare Masse der Aerosolprodukte	$[\text{g mol}^{-1}]$
$\Delta MV(C)_{Edukt}(t)$	Kohlenstoffmischungsverhältnis des zur Zeit $t$ konsumierten Eduktes	$[\text{ppbC}]$

Die Berechnung der SOA-Ausbeuten auf Kohlenstoff- oder Massenbasis erfolgte entsprechend der Zeitauflösung des PTR-MS (6 min), da dieses im Vergleich zum AMS die niedrigere Zeitauflösung aufweist. Durch die Kombination der beiden massenspektrometrischen Verfahren, ist die Untersuchung zeitlicher Veränderungen der SOA-Ausbeute während einer Reaktion möglich.

### 3.3 Auswertung von SMPS-Daten

In Ergänzung zu den mittels AMS ermittelten Massenkonzentrationen, können auch aus den SMPS-Daten die Massenkonzentrationen der organischen Aerosolphase abgeleitet werden. Diese werden ebenfalls zur Berechnung der SOA-Ausbeute und der Kohlenstoffausbeute in der Aerosolphase verwendet.

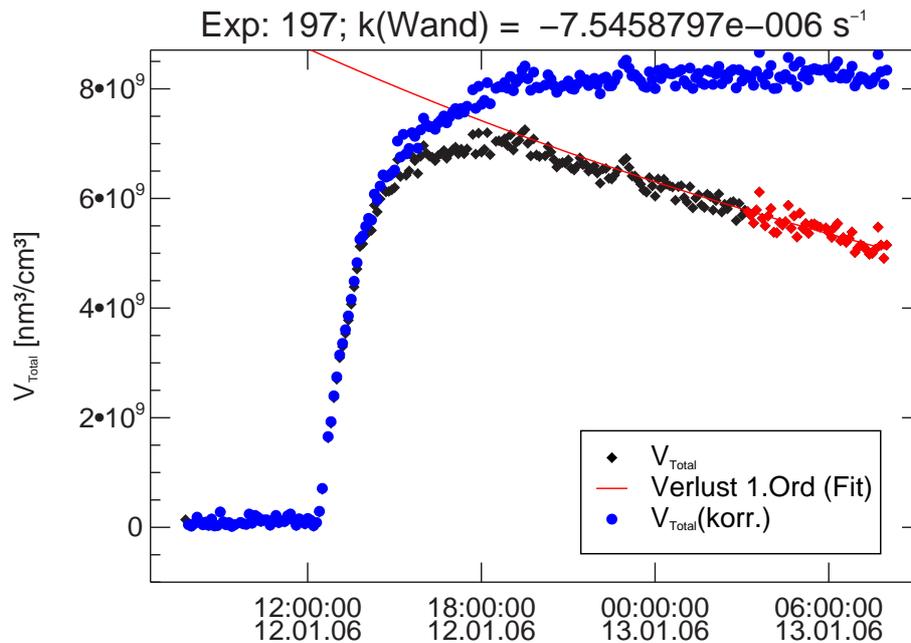
Das SMPS liefert mit einer Zeitauflösung von 6 - 7 Minuten Anzahlgrößenverteilungen (Partikel cm<sup>-3</sup>) der Aerosolpartikel. Hieraus wurde, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, die Volumengrößenverteilung des Aerosols berechnet. Die erhaltenen Volumengrößenverteilungen wurden aufsummiert und somit die Gesamtvolumenkonzentrationen des Aerosols entsprechend der Zeitauflösung des SMPS erhalten.

#### Experimente ohne Kondensationskeime

Experimente, die über einen Zeitraum von mehreren Stunden verlaufen, weisen signifikante Aerosolverluste auf. In diesen Fällen wurde die gemessene Volumenkonzentration entsprechend einer Aerosolverlustrate 1. Ordnung korrigiert. Nach vollständigem Umsatz des eingesetzten Monoterpens ist die Volumenkonzentration in Abwesenheit von Sekundärreaktionen theoretisch konstant. Daher wurde die gemessene Abnahme der Volumenkonzentration nach vollständigem Umsatz des Monoterpens verwendet, um die Geschwindigkeitskonstante für den Aerosolverlust

zu bestimmen. Die gemessene Volumenkonzentration wurde um den zeitlich kumulierten Aerosolverlust korrigiert [67]. Das Verhältnis der korrigierten zur gemessenen Volumenkonzentration wurde auch verwendet, um die mit dem AMS gemessenen Aerosolmassenkonzentrationen zu korrigieren. Abb. 3.12 zeigt die gemessenen Volumenkonzentrationen von Experiment Nr. 197 im Vergleich zu den korrigierten Daten. Die korrigierten Volumenkonzentrationen der SMPS-Messung wurden mit einer angenommenen Aerosoldichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  multipliziert, um die Massenkonzentration der organischen Aerosole zu erhalten.

Die Lebensdauer des Aerosols in der Simulationskammer des FZJ wurde mit 35 - 40 h bestimmt.

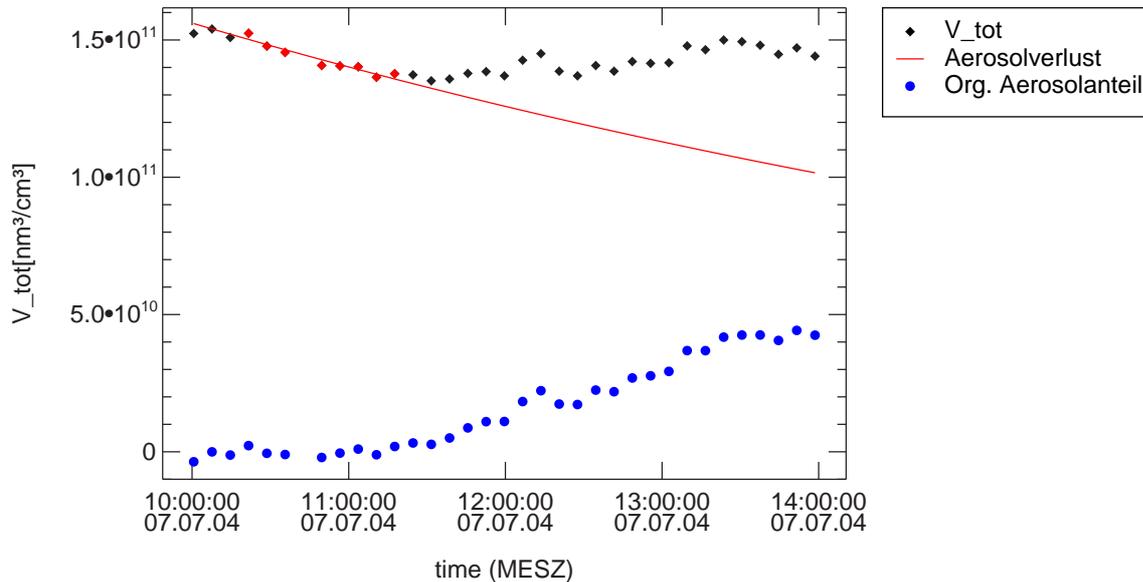


**Abbildung 3.12:** Bestimmung der Aerosolverlustrate für Experiment Nr. 197 (Sabinen +  $\text{O}_3$ ): Die Abnahme der Volumenkonzentration wurde nach vollständigem Umsatz des Sabinens (rot markiert) durch einen Verlust 1. Ordnung beschrieben (rote Line). Die gemessenen Volumenkonzentrationen (schwarz) wurden um den Aerosolverlust korrigiert. Die blau markierten Daten zeigen die korrigierten Volumenkonzentrationen.

### Experimente mit $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Partikeln als Kondensationskeime

Bei der Verwendung von Kondensationskeimen liefern die SMPS-Daten die Summe der Volumenkonzentrationen der Kondensationskeime und der organischen Aerosolfraction. Aufgrund der Größe der Kondensationskeime ist in den betrachteten Reaktionszeiträumen die Aerosolverlustrate signifikant. Der Prozess der SOA-Bildung ist dem Verlust der Aerosolpartikel überlagert. Die Umsetzung des Monoterpens erfolgte in diesen Experimenten stets nach der Zugabe der  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Kondensationskeime. Der Zeitraum nach vollständiger Durchmischung der Kondensationskeime und vor Beginn der Oxidation wurde verwendet, um eine Aerosolverlustrate 1. Ordnung zu bestimmen. Dieser Verlust wurde über den Zeitraum der Oxidationsreaktion extrapoliert. Die Differenz des extrapolierten Aerosolverlusts der Kondensationskeime und der gemessenen SMPS-Volumenkonzentration beschreibt die Volumenkonzentration des organischen Aerosolanteils. Die Bildung einer anorganischen Aerosolfraction wurde aufgrund der Experi-

mentführung ( $\text{NO}_x$ - und  $\text{SO}_2$ -freies System) ausgeschlossen. Die Umrechnung der organischen Volumenkonzentration in eine Massenkonzentration erfolgte mit einer angenommenen Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . Abb. 3.13 zeigt den Verlauf der Volumenkonzentration für das Experiment Nr. 184.



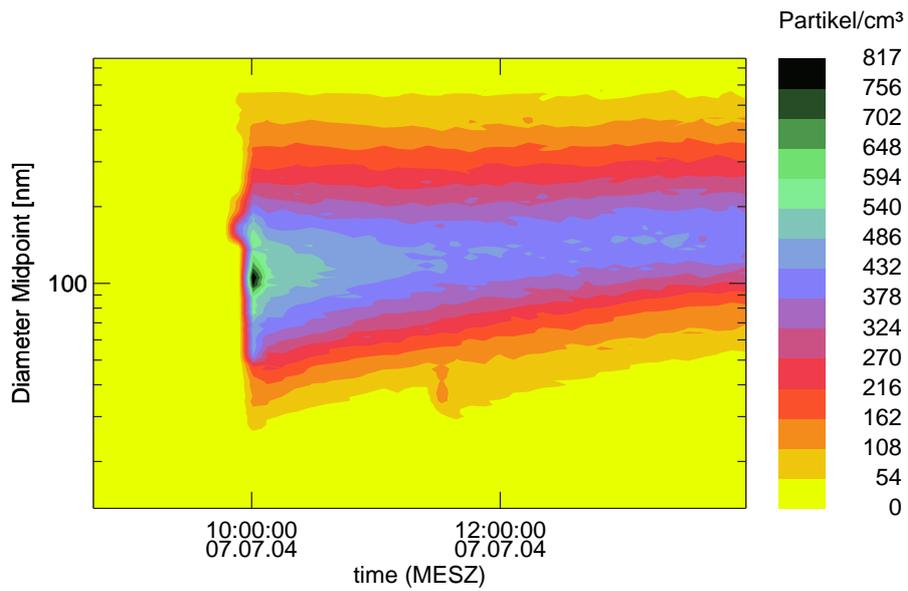
**Abbildung 3.13:** Extraktion der organischen Aerosolfraktion aus SMPS-Messungen des Experiments Nr. 184 ( $\alpha$ -Pinen +  $\text{O}_3$  in Gegenwart von Kondensationskeimen):

Die Zugabe des  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Aerosols wurde um 9:59 Uhr abgeschlossen. Die Injektion des  $\alpha$ -Pinsens erfolgte um 10:40 Uhr. Die Oxidation wurde durch die Zugabe von Ozon um 11:24 Uhr gestartet. Die Verlustrate des Aerosols wurde in einem Zeitraum bestimmt, der mit der völligen Durchmischung des Aerosols beginnt und mit der Injektion des Ozons endet (rote Markierungen). Der Aerosolverlust wurde entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung behandelt, und die Verlustrate über den Zeitraum der  $\alpha$ -Pinenoxidation extrapoliert (rote Linie). Die Differenz zwischen gemessener Volumenkonzentration (Rauten) und dem extrapolierten Aerosolverlust beschreibt den Zeitverlauf der organischen Aerosolfraktion aus der Monoterpenoxidation (blaue Markierung).

Die Massenkonzentration der organischen Aerosolfraktion der Experimente mit und ohne Kondensationskeimen entspricht der Konzentration der Aerosolphasenprodukte aus der Oxidation der Monoterpene. Auf Basis dieser SMPS-Daten wurde die SOA-Ausbeute und die Kohlenstoffausbeute der Aerosolphase entsprechend Gl. 3.11 und 3.12 berechnet.

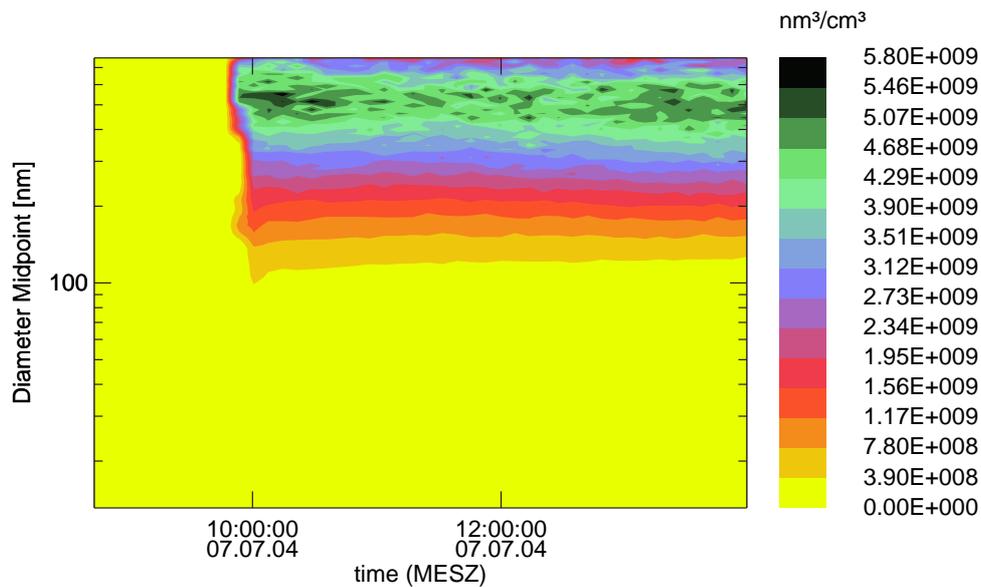
In Abb. 3.14 sind die zeitabhängigen Anzahl- und Volumenverteilungen für ein Experiment mit  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Kondensationskeimen dargestellt. Das Maximum der dargestellten Anzahlverteilung (Abb. 3.14(a)) liegt bei einem Durchmesser von  $\sim 100 \text{ nm}$  und befindet sich damit innerhalb des SMPS-Messbereichs. Das Maximum der entsprechenden Volumenverteilung (Abb. 3.14(b)) liegt bei  $\sim 500 \text{ nm}$ . Der Messbereich des SMPS umfasst die Partikeldurchmesser von  $13$  bis  $750 \text{ nm}$ . Somit wird ein Teil der Volumenkonzentration mit dem SMPS nicht mehr erfasst. Anttila et al. [6] haben gezeigt, dass die Filmdicke der organischen Aerosolfraktion in anorganischen/organischen Mischerosolen mit dem Partikeldurchmesser abnimmt. Das korrespondierende Massenverhältnis der organischen Aerosolfraktion zur anorganischen Aerosolfraktion nimmt dabei in einem Partikeldurchmesserbereich von  $200 - 600 \text{ nm}$  von  $\sim 2$  auf  $\sim 0,3$  ab. Zudem geht die Anzahlkonzentration der Partikel mit einem Durchmesser  $> 750 \text{ nm}$  gegen null. Aus diesem Grund

## Anzahl-Verteilung (dN)



(a) Anzahlverteilung

## Volumen-Verteilung (dV)



(b) Volumenverteilung

**Abbildung 3.14:** Zeitabhängige Anzahl- und Volumenverteilungen

(a) Anzahlverteilung des Experiments 184 ( $\alpha$ -Pinen + O<sub>3</sub> in Gegenwart von Kondensationskeimen)

(b) Volumenverteilung der in (a) dargestellten Daten

wurde die organische Aerosolfraktion der Mischaerosolpartikel mit einem Durchmesser  $> 750$  nm vernachlässigt.

### 3.4 Modellierung der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse

Die Modellierung des Abbaus von  $\alpha$ -Pinen durch Ozon hatte die Bestimmung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der in 3.13 dargestellten Reaktion zum Ziel. Die Auswertung beschränkt sich auf AIDA-Experimente in Gegenwart von Cyclohexan als OH-Fänger, da durch die Ozonolyse gebildete OH-Radikale sonst zu einem zusätzlichen Abbau des  $\alpha$ -Pinsens führen würden und somit die bestimmte Geschwindigkeitskonstante überschätzt würde.



Verwendet wurde der *Master Chemical Mechanism* (MCM; Version 3.1) [46, 74]. Die Modellierung erfolgte mit dem *FACSIMILE*-Interface EASY, das einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus für die Anpassung von Modellparametern beinhaltet [19]. Die Anpassung erfolgte für die Geschwindigkeitskonstante der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse ( $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$ ) und für eine Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung, die einen zusätzlichen Verlustterm für Ozon darstellt ( $k(\text{O}_3 + \text{Wand})$ ). Dies entspricht den Ozon-Wandverlusten und der Reaktion von Ozon mit Verunreinigungen in der AIDA-Kammer.

Die Zugabe von  $\alpha$ -Pinen und Ozon erfolgte in den AIDA-Experimenten stufenweise (siehe Abb. 4.11(a)). Für die Modellierung wurden Zeitintervalle der Messreihen für Ozon,  $\alpha$ -Pinen, Temperatur und Druck extrahiert, die frei von diesen Zugaben sind und zugleich eine maximale Anzahl an Datenpunkten umfassen. Als Startwerte für die Modellierung wurden die gemessenen anfänglichen Mischungsverhältnisse von Ozon und  $\alpha$ -Pinen im selektierten Zeitraum gewählt. Die Modellparameter  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  und  $k(\text{O}_3 + \text{Wand})$  wurden entsprechend dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus über eine  $\chi^2$ -Minimierung an die experimentellen Daten angepasst. Für die Berechnung des  $\chi^2$  wurden dem Programm die Präzision der Ozon- und  $\alpha$ -Pinen-Messung übergeben. Als Startparameter für die Anpassung wurde die im MCM enthaltene Geschwindigkeitskonstante  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  und eine aus dem Ozonverlust in der leeren AIDA-Kammer bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k(\text{O}_3 + \text{Wand})$  verwendet. Die Ergebnisse der Anpassung sind ein  $\chi^2$  des letzten Fits und die Skalierungsfaktoren für die entsprechenden initialen Geschwindigkeitskonstanten mit den entsprechenden Fehlern. Das errechnete  $\chi^2$  bestimmt über die Beziehung  $\chi^2/\nu$  mit  $\nu = \text{Freiheitsgrade}$  die Qualität der angepassten Parameter. Eine völlige Übereinstimmung von Modell und Messung ist bei  $\chi^2/\nu = 1$  gegeben. Mit abnehmender Anpassungsqualität wird  $\chi^2/\nu > 1$ . Für die weitere Auswertung werden nur Skalierungsfaktoren für  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  mit  $\chi^2/\nu < 1,2$  verwendet.

Die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte bei mehreren Temperaturen, so dass die mit den ermittelten Skalierungsfaktoren korrigierten Geschwindigkeitskonstanten gegen die Temperatur aufgetragen werden konnten. Entsprechend der Arrhenius-Gleichung (Gl. 3.14) wurde an diese Werte eine Funktion angepasst und daraus die Arrhenius-Parameter  $A$  und  $E_A/R$  bestimmt.

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.14)$$

---

$k$	Geschwindigkeitskonstante	$[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$
$A$	Frequenzfaktor	$[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$
$E_A$	Aktivierungsenergie	$[\text{J mol}^{-1}]$
$R$	Ideale Gaskonstante	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$T$	Temperatur	$[\text{K}]$

Die Fehler der bestimmten Arrheniusparameter wurden mittels Bootstrap-Analyse [22] ermittelt.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die durchgeführten Experimente in den Atmosphären-Simulationskammern betrachten die Ozonolyse von Monoterpenen. Die untersuchten Monoterpene sind  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Sabinen und Myrcen, sowie eine Mischung aus Sabinen, Myrcen und Limonen. Die eingesetzten Mischungsverhältnisse der Ausgangsverbindungen liegen im Bereich von 6 bis 50 ppb. Die Ozonolyse von Monoterpenen liefert neben den organischen Produkten auch Hydroxyl-Radikale [10]. Die Experimente in der Aerosolkammer wurden ausschließlich ohne einen Radikal-Fänger durchgeführt, so dass die Oxidation der Monoterpene und z.T. auch deren Produkte durch Ozon und OH-Radikale erfolgt. Als Radikalfänger verwendet man organische Verbindungen oder CO. Die Produkte der Reaktion aus OH-Radikal und organischen Radikalfängern, erschweren eine Produktzuordnung und stellen eine zusätzliche Quelle von organischem Kohlenstoff im Reaktionssystem dar. Um dies zu vermeiden, wurden die Aerosolkammer-Experimente bewusst ohne einen Radikalfänger durchgeführt.

Die Experimente an der AIDA-Kammer wurden überwiegend mit Cyclohexan als OH-Fänger durchgeführt, wodurch ausschließlich die Ozonolyse zum Monoterpenabbau führte. Die Kohlenstoffbilanz dieser Experimente wurde nicht betrachtet. Die Verwendung von OH-Radikalfängern beeinflusst zudem die Criegee-Radikalchemie der betrachteten Reaktionen und hat somit Einfluss auf die SOA-Ausbeute, wenn auch die Oxidationsprodukte der OH-Radikalfänger nicht direkt zur Aerosolausbeute beitragen [24, 50].

In Gegenwart von Ozon werden die Monoterpene abgebaut und es wird die Bildung von Gas- und Aerosolphasenprodukten beobachtet. Die Aerosolphasenprodukte werden als die Summe der kondensierten organischen Masse betrachtet, da eine Spezifizierung der Einzelkomponenten im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist.

In den folgenden Kapiteln werden die Aerosolkammer-Experimente zur Bestimmung molarer Reaktionsausbeuten wichtiger Gasphasenprodukte der Monoterpenozonolyse verwendet. Weiterhin wird die Partitionierung der Oxidationsprodukte zwischen Gas- und Aerosolphase betrachtet. Dies erfolgt auf Basis der Massenausbeuten der Produkte und dem reaktiven Kohlenstoff. Die AIDA-Experimente werden zur Untersuchung temperatur- und feuchteabhängiger Größen verwendet. So wird die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse bestimmt, sowie die Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Bildung untersucht.

Tab. 4.1 und 4.2 liefern eine Übersicht der in der Aerosol- und AIDA-Kammer durchgeführten Experimente. Abb. 4.2 und 4.11 zeigen exemplarisch die Reaktionsverläufe dieser Experimente.

**Tabelle 4.1:** Übersicht der Aerosolkammer-Experimente zur Monoterpen-Oxidation

Exp.	Exp. Datum	Monoterpen	MV(MT) [ppb]	MV(O <sub>3</sub> ) [ppb]	rH [%]	T [K]	Kondensationskeime
183	16.06.2004	Sabinen	14	90 + 90 + 180	60	298	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>
184	07.07.2004	α-Pinen	40	50 + 100	60	298	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>
185	15.07.2004	α-Pinen	44	50 + 100	<3	298	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>
197	09.01.2006	Sabinen	18	50	60	294	
198	16.01.2006	Sabinen	34	100	32	293	Org. Aerosol
199	20.01.2006	Limonen	18	50	70	291.5	
200	26.01.2006	Myrcen	15	30	75	291.5	
201	30.01.2006	Monoterpen-Mischung	16	50	72	291.5	

Monoterpen-Mix: Sabinen + Limonen + Myrcen im Verhältnis 1:1:1

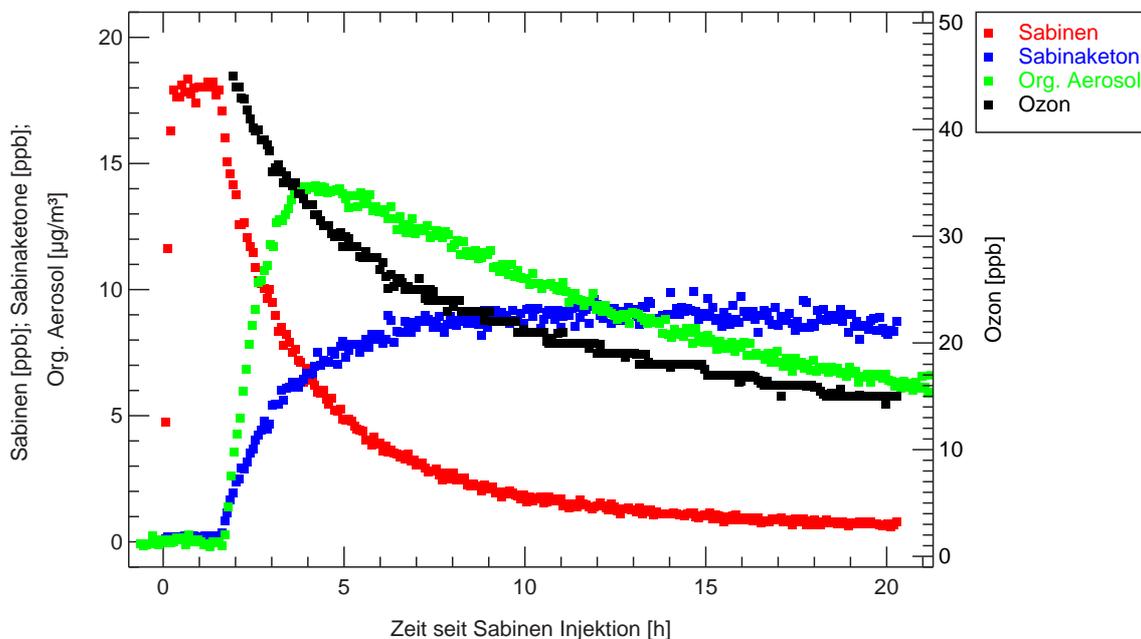
**Tabelle 4.2:** Übersicht der ausgewerteten AIDA-Experimente zur Monoterpen-Oxidation

Exp.	Exp. Datum	Mono-terpen	MV(Monoterpen) [ppb]	MV(O <sub>3</sub> ) [ppb]	rH [%]	T [K]	Radikalfänger
SOA05-1	28.02.05	α-Pinen	17 + 17 + 34 + 48 + 48	50-300	44	303	Cyclohexan
SOA05-2	02.03.05	α-Pinen	18 + 17 + 34 + 49 + 49	130-300	0	303	Cyclohexan
SOA05-4	04.03.05	Limonen	14 + 14 + 28 + 40 + 40	90-200	42	293	Cyclohexan
SOA05-5	07.03.05	Limonen	6 + 14 + 27 + 40 + 40	90-200	53	253	Cyclohexan
SOA05-6	08.03.05	Limonen	7 + 14 + 27 + 40 + 40	80-170	0	253	Cyclohexan
SOA05-7	09.03.05	α-Pinen	8 + 17 + 33 + 48 + 48	200-270	0	253	Cyclohexan
SOA05-8	10.03.05	α-Pinen	8 + 17 + 33 + 48 + 48	220-280	86	253	Cyclohexan
SOA05-9	11.03.05	α-Pinen	9 + 17 + 32 + 49	250-320	100	243	Cyclohexan
SOA05-10	14.03.05	α-Pinen	8 + 17 + 33 + 48	220-320	0	243	Cyclohexan
SOA05-12	16.03.05	α-Pinen	16 + 17 + 33	80-270	44	303	-
SOA05-13	17.03.05	α-Pinen	17 + 17 + 33 + 48 + 48	130-270	44	303	Cyclohexan
SOA06-4	10.02.06	Limonen	40 + 40	50-200	44	303	Cyclohexan
SOA06-5	13.02.06	Limonen	14 + 14 + 40 + 40	90-220	70	273	Cyclohexan
SOA06-6	14.02.06	α-Pinen	16 + 17 + 48 + 48	110-220	70	273	Cyclohexan

Cyclohexan wurde in Mischungsverhältnissen von 500 ppm als Radikalfänger eingesetzt.

## 4.1 Aerosolkammer-Experimente: Molare Reaktionsausbeuten, Massenbilanzen und reaktiver Kohlenstoff

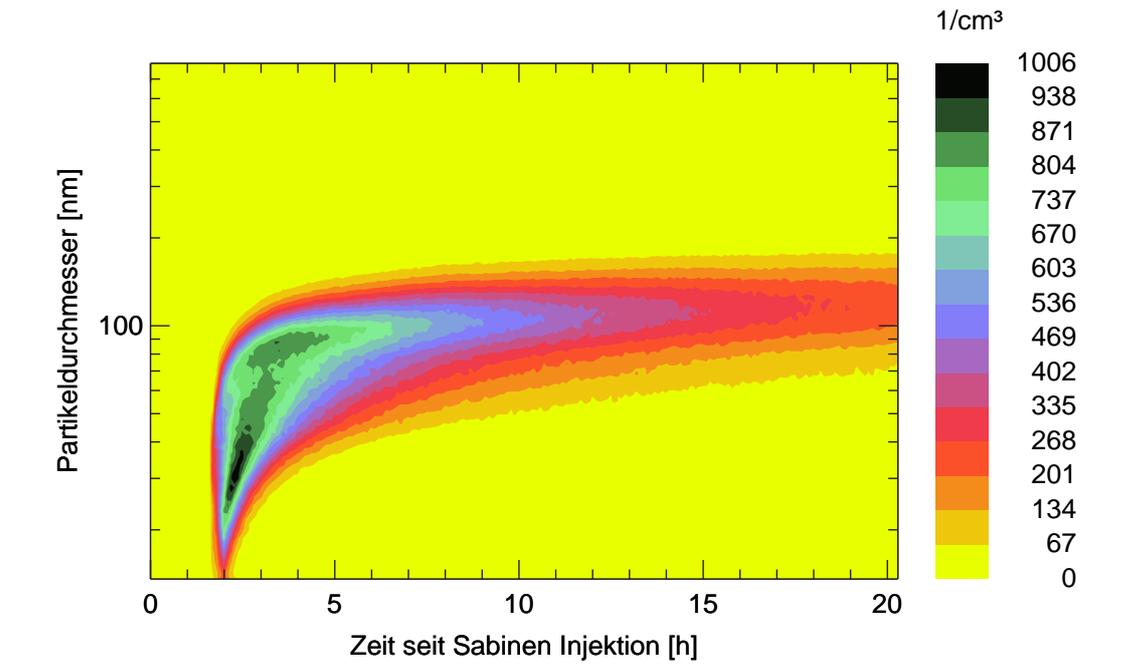
Abbildung 4.1 beschreibt den Experimentverlauf der Oxidation von Sabinen und zeigt exemplarisch die Durchführung aller Aerosolkammer-Experimente. Nach der Injektion des Sabinens ist innerhalb von  $< 15$  min eine vollständige Durchmischung der Kammer erreicht (Zeitauflösung der PTR-MS-Daten  $\sim 5$  min). Innerhalb der folgenden 1,5 h ist keine Abnahme des Sabinen-Mischungsverhältnisses zu beobachten, was auf eine vernachlässigbare Wandverlustrate der Ausgangsverbindung hinweist. Nach Zugabe von  $\sim 50$  ppb Ozon erfolgt die Oxidation des Sabinens, die durch  $O_3$  und OH-Radikale erfolgt. Die molare OH-Radikal-Ausbeute ist in der Literatur mit 0,26 bzw. 0,33 angegeben [10]. Die Lebensdauern von Sabinen gegenüber der Reaktion mit  $O_3$  (28 ppb) beträgt 4,8 h und 1,2 h gegenüber der Reaktion mit dem OH-Radikal ( $2,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ) [10]. Bei einer erwarteten OH-Radikal-Konzentration von  $1,5 - 3,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  beträgt der erwartete Anteil der Oxidation des Sabinens durch OH-Radikale  $\sim 25$  % der Gesamtoxidation. Dies wurde unter Verwendung eines *Facsimile*-Modells (siehe Anhang E) unter Berücksichtigung einer einfachen  $HO_x$ -Chemie errechnet.



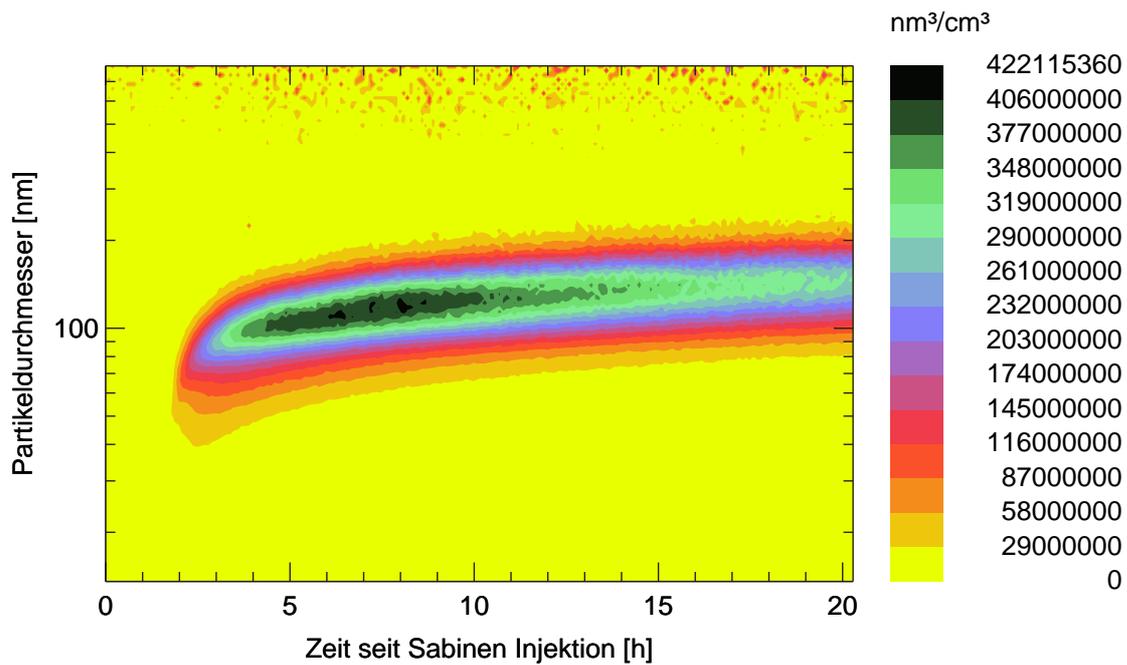
**Abbildung 4.1:** Verlauf der Aerosolkammerexperimente: Zeitverläufe der Edukte Ozon und Sabinen, des Gasphasenprodukts Sabinaketon und der organischen Aerosolfraction des Experiments 197 (Sabinen +  $O_3$ )

Nach ca. 20 h ist ein vollständiger Abbau des Sabinens erreicht. Das Hauptprodukt der Gasphase, Sabinaketon, weist nahezu über den gesamten Reaktionsverlauf eine Zunahme des Mischungsverhältnisses auf. Folglich ist eine Sekundäroxidation des Sabinaketons nicht von Bedeutung. Literaturangaben [10] für die atmosphärischen Lebensdauern von Sabinaketon betragen gegenüber  $O_3$  (28 ppb)  $> 330$  Tage und gegenüber dem OH-Radikal ( $2,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ) 2,3 Tage.

In Abb. 4.1 ist ebenfalls der Verlauf der Massenkonzentration des organischen Aerosolanteils (AMS-Messung) aufgetragen. Nach einem Anstieg innerhalb von 2 Stunden nach Beginn der



(a) Anzahlverteilung



(b) Volumenverteilung

**Abbildung 4.2:** Verlauf der Aerosolkammerexperimente:

(a) Anzahlverteilung des Experiments 197

(b) Volumenverteilung der in (a) dargestellten Daten

Oxidation, nimmt die SOA-Massenkonzentration stetig ab. Bei  $t \approx 4$  h (bzw. 2 h Reaktionszeit) tritt ein Kompensationspunkt auf, an dem Bildungsrate und Verlustrate gleich sind. Zu diesem Zeitraum sind noch 7 ppb Sabinen in der Kammer vorhanden, die in der Folge umgesetzt werden und somit auch zur organischen Aerosolfraction beitragen sollten. Die Abnahme der organischen Aerosolfraction nach dem Kompensationspunkt ist größer als die erwartete Aerosolverlustrate in der Kammer (Lebensdauer: 35 – 40 h) und konnte nicht geklärt werden.

Abb. 4.2(a) zeigt die zeitliche Veränderung der Partikelanzahlverteilung während des Experiments. Unmittelbar nach der Injektion des Ozons erfolgt die Nukleation. Am Anfang der Reaktion nimmt der Partikeldurchmesser und die Partikelanzahl schnell zu. Im Anschluss erfolgt in erster Linie durch Koagulation eine Verringerung der Partikelanzahl. Die beobachtete Zunahme des Partikeldurchmessers ist durch die Koagulation der Partikel und durch die Kondensation der Oxidationsprodukte mit niedrigem Dampfdruck auf die vorhandenen Partikel zu erklären. Dies wird durch Abb. 4.2(b) verdeutlicht, in der die Volumenverteilung des gebildeten Aerosols dargestellt wird. Das Maximum der Volumenverteilung verschiebt sich hierbei mit fortlaufender Reaktion zu größeren Partikeldurchmessern und beschreibt somit ein Partikelwachstum.

#### 4.1.1 Bedeutende Gasphasenprodukte

Aus den Aerosolkammer-Experimenten wurden die molaren Reaktionsausbeuten bedeutender Gasphasenprodukte der Monoterpen-Ozonolyse bestimmt. Hierzu wurden die Produkt- und Eduktsignale der PTR-MS-Messungen mit Hilfe der Korrelationsanalyse (Kap. 3.1.2) identifiziert und bekannten Oxidationsprodukten zugeordnet. Für einige bedeutende Produkte der betrachteten Monoterpen-Oxidationen sind Signalzuordnungen (siehe Tab. 4.3) eindeutig durchführbar. Alle übrigen Produktsignale (siehe Abb. 4.4 bis 4.7) wurden ausschließlich für die Berechnung der Gesamtgasphasenausbeuten benutzt, ohne sie einem bestimmten Produkt zuzuordnen.

Die als Produkt identifizierte Masse  $m/z$  47 lässt die Summenformeln  $\text{HC}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$  zu, welche der protonierten Ameisensäure bzw. dem protonierten Ethanol zugeordnet werden können. Im folgenden wird die Masse  $m/z$  47 als Ameisensäure gewertet, da sie im Gegensatz zu Ethanol in der Literatur als Produkt der Monoterpen-Oxidation beschrieben wird [10]. Ameisensäure entsteht primär aus der Ozonolyse endständiger Doppelbindungen und ist aufgrund seiner Reaktivität gegenüber stabilisierten Criegee-Biradikalen für die Atmosphäre von Bedeutung (siehe Kap. 1.1).

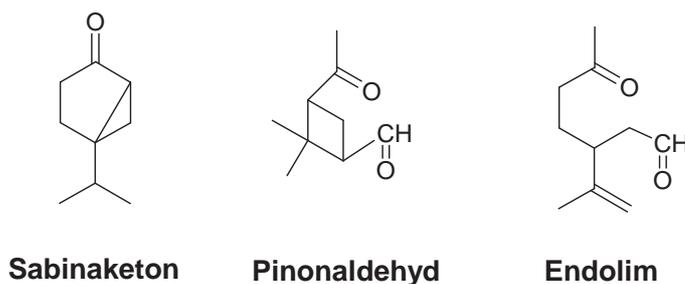
Die Masse  $m/z$  59 mit dem entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignal  $m/z$  60 kann den Summenformeln  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^+$  zugeordnet werden. Dies entspricht den Verbindungen Aceton, Propionaldehyd und Glyoxal. Weder Propionaldehyd noch Glyoxal sind als mögliche Produkte aus den betrachteten Monoterpen-Oxidationsreaktionen zu erwarten. Aceton wurde jedoch in allen Fällen als Produkt identifiziert [10]. Die Massen  $m/z$  59 und 60 wurden somit als Aceton ausgewertet. Aceton ist für die Atmosphäre von Bedeutung, da es aufgrund seiner langen Lebensdauer in die obere Troposphäre transportiert werden kann, dort photolysiert und somit eine Quelle für Peroxyacetylnitrat darstellt. Dieses ist eine bedeutende Quelle für  $\text{HO}_x$ -Radikale [79].

Die dem Produkt Pinonaldehyd zugeordneten Massen wurden durch den Vergleich der Zeitverläufe der Fragmentensignale mit dem Quasimolekülionensignal  $m/z$  169 bzw. dem unter Wasserabspaltung entstandenen  $m/z$  151 ermittelt. Eine Fragmentzuordnung mittels Korrelationsanalyse liefert aufgrund der relativ geringen Signalintensitäten und dem damit verbundenen starken Rauschen keine eindeutigen Ergebnisse.

Die Korrelationsanalyse der PTR-MS-Daten des Experiments 199 (Oxidation von Limonen) identifiziert einige hohe  $m/z$ -Verhältnisse als Produktmassen, die auch bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen entstehen. Ein Teil dieser  $m/z$ -Verhältnisse konnten in den Experimenten Nr. 184 und 185 dem Produkt Pinonaldehyd zugeordnet werden. Pinonaldehyd ist kein Oxidationsprodukt der Ozonolyse von Limonen. In der Literatur wird Endolim als ein mögliches Oxidationsprodukt des Limonens aufgeführt [10]. Endolim und Pinonaldehyd haben die gleichen Summenformeln und eine ähnliche Struktur (siehe Abb. 4.3). Daher wurde Endolim mit dem gleichen Fragmentierungsmuster wie Pinonaldehyd ausgewertet.

Sabinaketon fragmentiert nur geringfügig, so dass das Hauptsignal auf die Quasimolekülionenmasse  $m/z$  139 entfällt. Durch den Vergleich der Zeitverläufe der übrigen Produktsignale mit  $m/z$  139 konnten dem Produkt Sabinaketon auch die Fragmente  $m/z$  121 (Sabinaketon – H<sub>2</sub>O),  $m/z$  83 und 97 zugeordnet werden. Der Vergleich der Fragmente  $m/z$  83, 97 und 139 mit dem Fragmentierungsmuster des entsprechenden Edukts Sabinen weist auf ein ähnliches Fragmentierungsverhalten der beiden Verbindungen hin. Die Fragmente des Sabinens  $m/z$  81, 95 und 137 entsprechen den um 2 amu niedrigeren Sabinaketonensignalen. Die Differenz von 2 amu entspricht der Substitution einer CH<sub>2</sub>-Gruppe durch ein Sauerstoffatom.

Die Strukturen der Monoterpen-Oxidationsprodukte Sabinaketon, Pinonaldehyd und Endolim aus Tab. 4.3 sind in Abb. 4.3 dargestellt. Sie stellen die Hauptprodukte der Sabinen-,  $\alpha$ -Pinen- und Limonen-Ozonolyse dar.



**Abbildung 4.3:** Strukturen der Monoterpen-Oxidationsprodukte Sabinaketon, Pinonaldehyd und Endolim

Die Ozonolyse von Monoterpenen liefert, neben den in dieser Arbeit identifizierten Verbindungen, auch Oxidationsprodukte deren Fragmentierungsmuster unbekannt ist. Diese nicht identifizierten Oxidationsprodukte können eine Querempfindlichkeit für die in Tab. 4.3 aufgeführte Produkte darstellen. Die aus den Signalintensitäten berechneten Konzentrationen und Mischungsverhältnisse würden überschätzt. Diese mögliche Querempfindlichkeit wurde dadurch minimiert, dass ausschließlich die identifizierbaren Hauptprodukte der Monoterpenoxidationen ausgewertet wurden.

Entstehen aus einem Produkt Fragmentsignale, die von Signalen anderer Verbindungen überlagert werden, so ist die Fragmentzuordnung nicht mehr eindeutig möglich. Der Anteil des Fragmentsignals zu den Einzelverbindungen würde nicht berücksichtigt, was zu einer Unterschätzung der entsprechenden Konzentrationen bzw. Mischungsverhältnisse führen würde.

Für die in Tab. 4.3 aufgeführten Oxidationsprodukte wurden die molaren Reaktionsausbeuten mit Hilfe der Regressionsanalyse bestimmt.

Die Abb. 4.4 bis 4.7 geben eine Übersicht aller als Produktmassen identifizierten  $m/z$ -Verhältnisse der durchgeführten Monoterpenoxidationen wieder. Dargestellt sind die negati-

Tabelle 4.3: Substanzzuordnung der PTR-MS-Signale aus der Monoterpen-Oxidation

m/z-Signal	Summenformel	Zuordnung
Eingesetzte Monoterpene:		
67, 81, 82, <b>137</b> , 138	$C_{10}H_{16}H^+$	$\alpha$ -Pinen
67, 81, 82, 95, 96, 135, <b>137</b> , 138	$C_{10}H_{16}H^+$	Sabinen
67, 69, 81, 82, 95, 96, <b>137</b> , 138	$C_{10}H_{16}H^+$	Limonen
67, 69, 81, 82, 95, 96, <b>137</b> , 138	$C_{10}H_{16}H^+$	Myrcen
Produktsignale mit Substanzzuordnung:		
<b>47</b>	$HC(OH)_2^+$	Ameisensäure
<b>59</b> , 60	$C_3H_6OH^+$	Aceton
107, 108, 123, 124, 151, 152, <b>169</b> , 170	$C_{10}H_{16}O_2H^+$	Pinonaldehyd
83, 97, 121, <b>139</b> , 140	$C_9H_{14}OH^+$	Sabinaketon
107, 108, 123, 124, 151, 152, <b>169</b> , 170	$C_{10}H_{16}O_2H^+$	Endolim

Hervorgehoben sind die Quasimolekülionenmassen ( $m/z$ ) der aufgeführten Verbindungen. Die in Abb. 4.4, 4.5, 4.6 und 4.7 identifizierten und in der Tabelle nicht aufgeführten Produktmassen wurden für die Auswertung der Bilanzen (Kap. 4.1.3 und 4.1.4) verwendet.

ven Korrelationskoeffizienten aller  $m/z$ -Signale gegen das Hauptproduktsignal  $m/z$  137 in einem Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum. Die Experimente zur  $\alpha$ -Pinen- und Sabinen-Ozonolyse wurden unter veränderten Reaktionsbedingungen wiederholt. Die Abb. 4.5 und 4.4 zeigen die Korrelationskoeffizienten-Massenspektren der Wiederholungen und belegen die Reproduzierbarkeit der Produktmassen-Identifikation mittels der angewandten Methode, da die Hauptproduktmassen in allen Experimenten identifiziert werden. Für die Monoterpene Sabinen, Limonen und  $\alpha$ -Pinen werden Produktmassen mit hohem  $m/z$ -Verhältnis identifiziert. Folglich entstehen in diesen Fällen flüchtige Oxidationsprodukte mit hoher molarer Masse. Im Fall der Myrcen-Ozonolyse werden hauptsächlich Produktmassen  $m/z \leq 115$  detektiert. Myrcen bildet somit überwiegend flüchtige Oxidationsprodukte niedriger molarer Masse. Dies lässt die Struktur des Myrcens auch vermuten, da es ein offenkettiges Monoterpen mit drei Doppelbindungen ist. Diese können sukzessive gespalten werden und somit zu kurzketten Oxidationsprodukten führen.

Aus allen Korrelationskoeffizienten-Massenspektren wird deutlich, dass hauptsächlich ungerade  $m/z$ -Verhältnisse als Produktmassen identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um organische Verbindungen, die ausschließlich aus den Atomen H,  $^{16}O$  und  $^{12}C$  aufgebaut sind. Es befindet sich kein Stickstoffatom in den betrachteten Verbindungen, da dies zu geraden  $m/z$ -Verhältnissen führen würde. Die identifizierten Produktmassen mit geraden  $m/z$ -Verhältnissen enthalten ein  $^{13}C$ -Isotop im Molekül und treten immer mit einem entsprechenden Signal ( $m/z - 1$ ) auf.

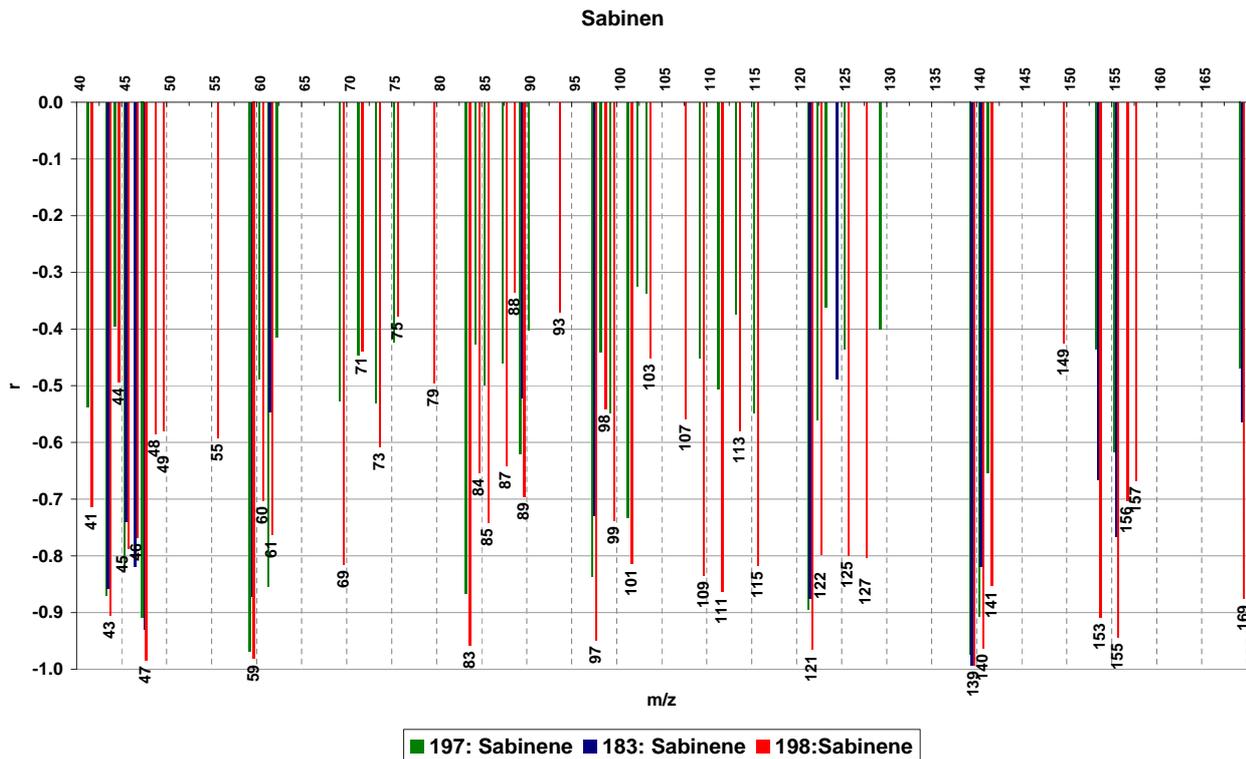


Abbildung 4.4: Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des Sabinens für die Experimente Nr. 183, 197 und 198. (Korrelationen zum Eduktsignal  $m/z$  137.)

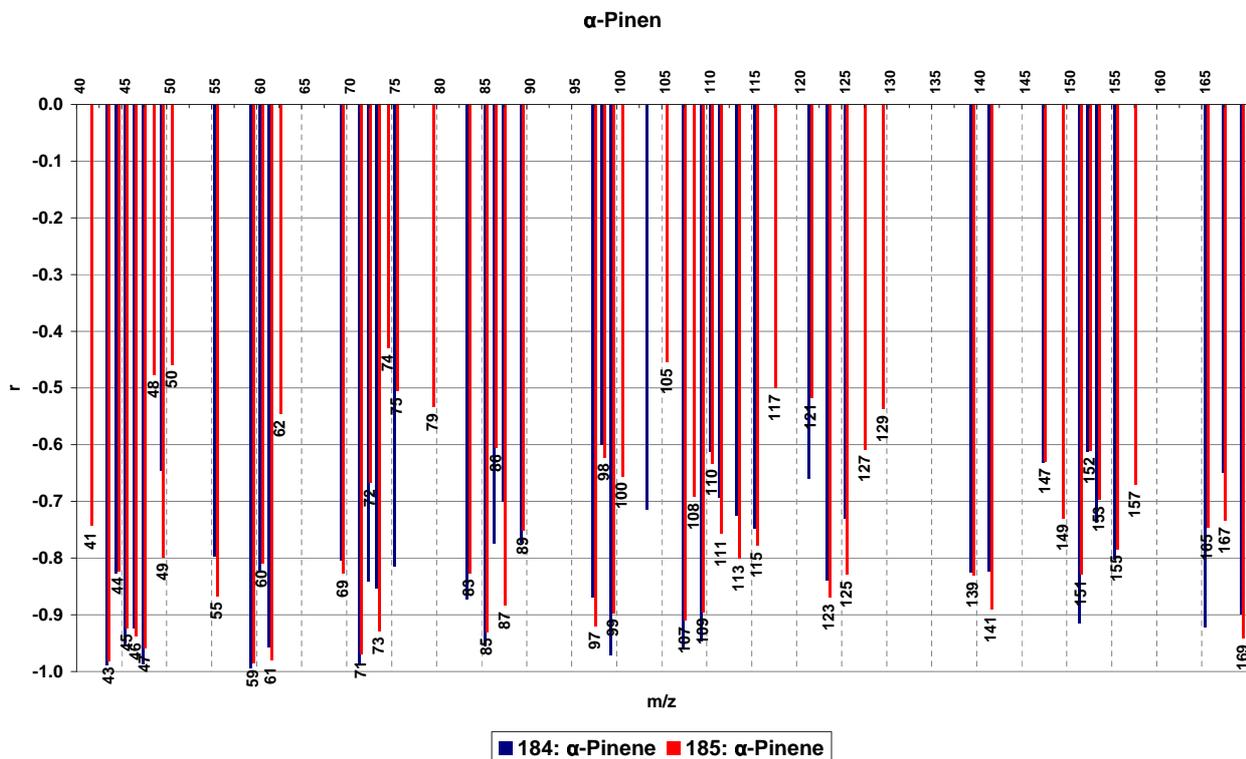


Abbildung 4.5: Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des  $\alpha$ -Pinsens für die Experimente Nr. 184 und 185. (Korrelationen zum Eduktsignal  $m/z$  137.)

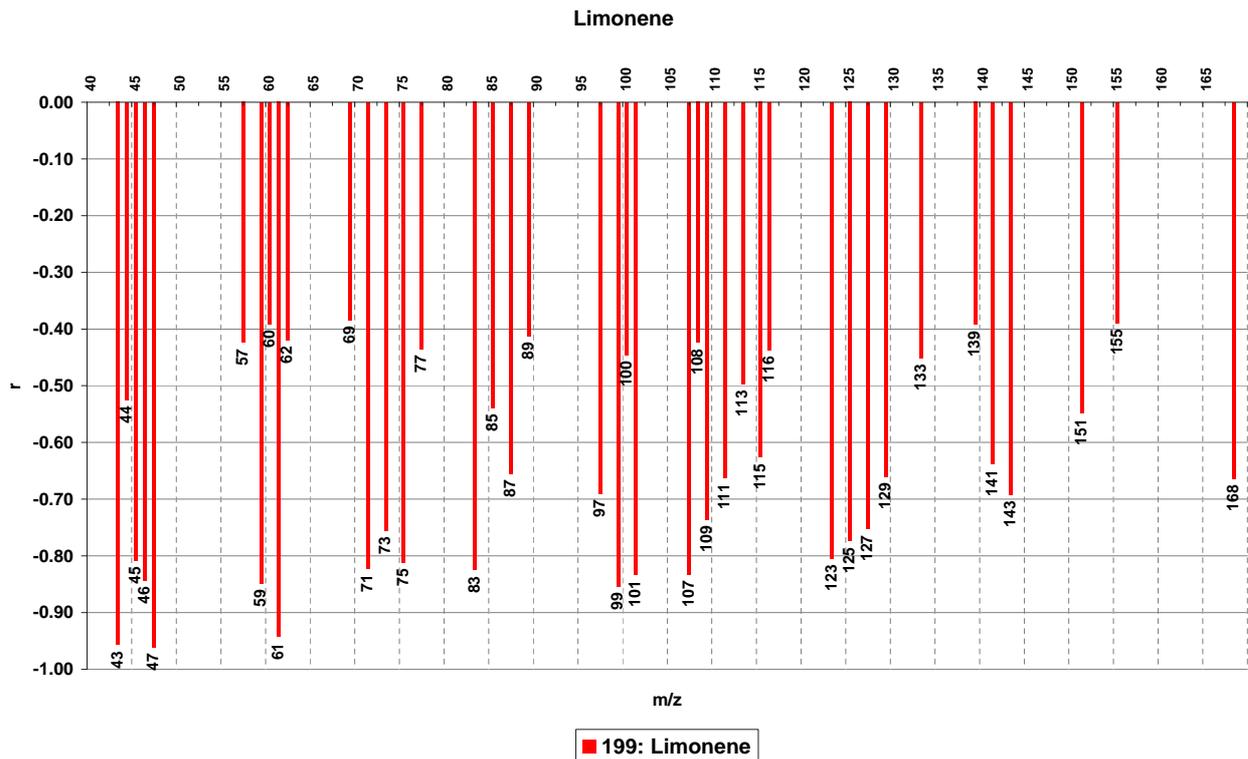


Abbildung 4.6: Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des Limonens für das Experiment Nr. 199. (Korrelationen zum Eduktsignal  $m/z$  137.)

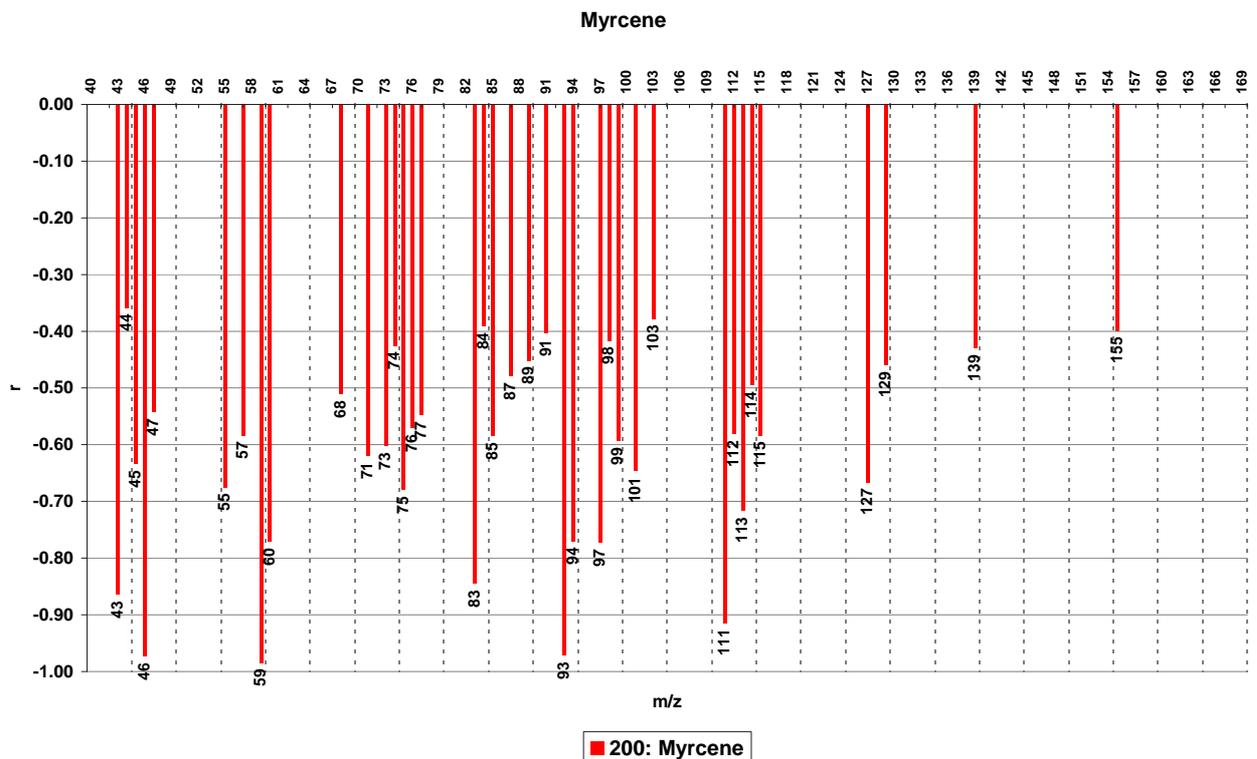


Abbildung 4.7: Korrelationskoeffizienten-Massenspektrum der Oxidationsprodukte des Myrcens für das Experiment Nr. 200. (Korrelationen zum Eduktsignal  $m/z$  137.)

### 4.1.2 Molare Reaktionsausbeuten identifizierter Gasphasenprodukte der Monoterpen-Ozonolyse

Ein Vergleich der gemessenen molaren Reaktionsausbeuten mit den Literaturdaten ist nur bedingt möglich, da die betrachteten Produkte der Monoterpen-Oxidation sowohl aus der Ozonolyse als auch aus der Reaktion mit den OH-Radikalen stammen können. Aus den Aerosolkammermessungen sind die Anteile der Produkte aus den jeweiligen Oxidationspfaden nicht unterscheidbar. Durch Modellierung wurde allerdings der maximale Beitrag der OH-Radikal-Reaktion an der Monoterpen-Oxidation berechnet. Dieser kann bis zu 55 % betragen und hat somit einen signifikanten Einfluss auf die Primärproduktbildung. Die Modelle zur Oxidation der untersuchten Monoterpene wurden mit Hilfe des Differentialgleichungslösers *Facsimile* aufgestellt. Vorgaben für die verwendeten Modelle sind:

- Die OH-Radikal-Ausbeuten aus der Ozonolyse der Monoterpene entnommen aus [10].
- Die Geschwindigkeitskonstanten der Ozonolyse und OH-Radikal-Reaktion der Monoterpene entnommen aus [20].
- Die Startkonzentrationen der Monoterpene und des Ozons.
- Eine HO<sub>x</sub>-Chemie als zusätzlicher Verlustpfad für Ozon und OH-Radikale [76].

Im Anhang E ist exemplarisch der *Facsimile*-Code der Sabinen-Oxidation für das Experiment Nr. 197 angegeben.

### Gasphasenprodukte des Sabinens

Die Oxidation von Sabinen erfolgte im Fall der Experimente Nr. 183 und 197 bei ähnlicher relativer Feuchte und Temperatur, jedoch wurden in Experiment Nr. 197 keine Kondensationskeime vorgelegt. Experiment Nr. 183 wurde mit NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>-Kondensationskeimen durchgeführt. Das Experiment Nr. 198 zeigt die Oxidation von Sabinen bei bereits vorhandenem organischem Aerosol, das aus der vollständigen Umsetzung von Sabinen mit Ozon und OH-Radikalen gebildet wurde. Die Aerosoloberfläche zu Beginn dieses Experiments war jedoch zu klein, um eine Partikelneubildung durch die Sabinen-Oxidation zu verhindern. Trotz der unterschiedlichen Rahmenbedingungen sind die molaren Ausbeuten von Sabinaketon und Aceton in allen drei Experimenten (183, 197 und 198) im Rahmen der Genauigkeit gleich (siehe Tab. 4.4). Das Oxidationsprodukt Ameisensäure weist in Experiment 198 höhere molare Ausbeuten auf. Experiment Nr. 198 wurde im Vergleich zu Experiment Nr. 197 bei einer niedrigeren relativen Feuchte durchgeführt. Mechanistisch sollte eine höhere H<sub>2</sub>O-Konzentration zu einer erhöhten Ameisensäurekonzentration auf Basis der Reaktion in Gl. 4.1 führen [36].



Das stabilisierte Criegee-Radikal ( $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}$ ) ist ein Produkt, das aus der Ozonolyse endständiger Doppelbindungen, wie sie in Sabinen vorliegt, entsteht. Da die experimentelle Beobachtung dieser Theorie nicht folgt, weist die höhere molare Reaktionsausbeute für Ameisensäure aus Experiment Nr. 198 auf eine heterogene Reaktion bereits vorhandener Aerosolphasenverbindungen hin, deren Produkt Ameisensäure ist.

Tabelle 4.4: Molare Reaktionsausbeuten der Sabinenoxidation

Produkt	Molare Ausbeute der OH-Radikal-Reaktion	Molare Ausbeute der Ozonolyse	Literatur bzw. Experiment
Sabinaketon	0,17		[7]
	$0,17 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,09$	[33]
	$0,24 \pm 0,10$		[52]
		0,466	[89]
		<b><math>0,55 \pm 0,11^a</math></b>	<b>Exp. 183</b>
		<b><math>0,50 \pm 0,11^a</math></b>	<b>Exp. 197</b>
		<b><math>0,57 \pm 0,13^a</math></b>	<b>Exp. 198</b>
Aceton	$0,19 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$	[70]
	$0,09 \pm 0,03$		[52]
		<b><math>0,12 \pm 0,01^a</math></b>	<b>Exp. 183</b>
		<b><math>0,12 \pm 0,01^a</math></b>	<b>Exp. 197</b>
		<b><math>0,12 \pm 0,01^a</math></b>	<b>Exp. 198</b>
Ameisensäure	$0,36 \pm 0,04$		[52]
		<b><math>0,23 \pm 0,02^a</math></b>	<b>Exp. 197</b>
		<b><math>0,33 \pm 0,02^a</math></b>	<b>Exp. 198</b>

<sup>a</sup> ohne OH-Fänger

Der Vergleich der bestimmten molaren Reaktionsausbeute von Sabinaketon mit den Literaturdaten zeigt im Rahmen der Gesamtfehler der Messungen eine gute Übereinstimmung. Mit Ausnahme der Messungen von Yu *et al.* [89] sind die in der Literatur beschriebenen Experimente unter hohen Anfangsmischungsverhältnissen der eingesetzten Monoterpene ( $\sim 1$  ppm) erfolgt. Somit wurde für Sabinaketon die molare Reaktionsausbeute bei niedrigen Konzentrationen und Umsatzraten bestätigt. Die bestimmte molare Reaktionsausbeute des Acetons ist höher als die in der Literatur angegebene. Legt man einen maximalen Anteil des OH-Radikals an der Oxidation des Sabinens von 25 % zugrunde, so ist das gewichtete Mittel der molaren Reaktionsausbeuten von Aceton aus der Ozonolyse und der OH-Radikal-Reaktion maximal 0,07 ( $0,25 * 0,19 + 0,75 * 0,03 = 0,07$ ). Dieser Berechnung liegen die molaren Acetonausbeuten von Reissell *et al.* [70] zugrunde. Die in dieser Arbeit bestimmte molare Reaktionsausbeute des Acetons beträgt  $0,12 \pm 0,01$ . Die molare Ausbeute von Ameisensäure aus der Ozonolyse von Sabinen wurde mit  $0,28 \pm 0,05$  erstmals bestimmt.

### Gasphasenprodukte des $\alpha$ -Pinens

Die betrachteten Experimente (Nr. 184 und 185) zur  $\alpha$ -Pinen-Oxidation wurden bei verschiedenen relativen Feuchten (r.H. = 60 % bzw. < 3 %) aber sonst gleichen Bedingungen durch-

**Tabelle 4.5:** Molare Reaktionsausbeuten der  $\alpha$ -Pinenoxidation (Pinonaldehyd)

Produkt	Molare Ausbeute der OH-Radikal-Reaktion	Molare Ausbeute der Ozonolyse	Literatur bzw. Experiment
Pinonaldehyd	0,29		[7]
	$0,56 \pm 0,04$		[38]
	$0,28 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,04$	[33]
	$0,87 \pm 0,20$		[61]
	$0,34 \pm 0,09$		[88]
	$0,06 \pm 0,02$		[52]
	$0,28 \pm 0,05$		[8]
	$0,47 - 0,83$		[54]
		$0,51 \pm 0,06^a$	[37]
		$0,143 \pm 0,024$	[5]
		$0,06 - 0,19$	[89]
		$0,164 \pm 0,029$	[14]
		$0,23 \pm 0,05^b$	[84]
		$0,53 \pm 0,05^c$	[84]
		$0,42 \pm 0,05^b$	[16]
		$0,32 \pm 0,04^c$	[16]
	$0,19 - 0,34$	[53]	
	<b><math>0,21 \pm 0,04^{a,c}</math></b>	<b>Exp. 184</b>	
	<b><math>0,21 \pm 0,04^{a,b}</math></b>	<b>Exp. 185</b>	

<sup>a</sup> ohne OH-Fänger<sup>b</sup> trocken<sup>c</sup> feucht

geführt. Die bestimmten molaren Reaktionsausbeuten von Pinonaldehyd und Aceton stimmen in beiden Experimenten im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten überein und sind somit unabhängig von der H<sub>2</sub>O-Konzentration (siehe Tab. 4.5 und 4.6). Dies bestätigt die Beobachtungen von *Baker et al.* [14], die über einen Bereich von 5 – 50 % r.H. eine molare Ausbeute von  $0,164 \pm 0,029$  für Pinonaldehyd ergeben. *Berndt et al.* [16] und *Warscheid und Hoffmann* [84] beobachteten bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen in Gegenwart eines OH-Fängers eine Feuchteabhängigkeit der molaren Reaktionsausbeute von Pinonaldehyd. *Berndt et al.* [16] bestimmten eine niedrigere Ausbeute unter feuchten Reaktionsbedingungen während *Warscheid und Hoffmann* [84] eine Zunahme der molaren Reaktionsausbeute von Pinonaldehyd bei zunehmender relativer Feuchte beobachteten. Allgemein weisen die Literaturdaten eine große Schwankungsbreite der bestimmten Ausbeuten auf, die durch die unterschiedlichen Experimentdurchführungen be-

Tabelle 4.6: Molare Reaktionsausbeuten der  $\alpha$ -Pinenoxidation (Aceton)

Produkt	Molare Ausbeute der OH-Radikal-Reaktion	Molare Ausbeute der Ozonolyse	Literatur bzw. Experiment
Aceton	$0,110 \pm 0,027$		[9]
	$0,09 \pm 0,06$		[61]
	$0,05 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	[63]
	$0,11 \pm 0,02$		[88]
	$0,11 \pm 0,03$		[52]
	$0,06$		[54]
		$0,08 \pm 0,02$	[70]
		<b><math>0,13 \pm 0,02^{a,c}</math></b>	<b>Exp. 184</b>
	<b><math>0,11 \pm 0,01^{a,b}</math></b>	<b>Exp. 185</b>	

<sup>a</sup> ohne OH-Fänger<sup>b</sup> trocken<sup>c</sup> feucht

dingt sind. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte molare Reaktionsausbeute von Pinonaldehyd liegt innerhalb der Schwankungsbreite der Literaturdaten. Für Aceton wurde mit 0,11 - 0,13 eine molare Ausbeute bestimmt, die vergleichbar mit den Literaturdaten ist. Der durch Modellrechnungen bestimmte maximale Anteil der OH-Reaktion an der Oxidation des  $\alpha$ -Pinen wurde für die Experimente Nr. 184 und 185 mit 46 % bestimmt. Da die in der Literatur beschriebenen molaren Reaktionsausbeuten von Aceton und Pinonaldehyd sowohl für die Ozonolyse als auch für die Reaktion mit OH-Radikalen ähnlich sind, hat dies keine sichtbaren Auswirkungen auf die bestimmten molaren Reaktionsausbeuten.

In allen Experimenten wurde Aceton als ein Oxidationsprodukt der untersuchten Monoterpen-Ozonolysen detektiert. Die molaren Reaktionsausbeuten sind abhängig vom eingesetzten Monoterpen und liegen im Bereich von 0,05 – 0,40. Aufgrund der hohen Emissionsraten der Monoterpen ist somit die Ozonolyse dieser biogenen Kohlenwasserstoffe eine bedeutende Quelle atmosphärischen Acetons. Die globale Quellstärke von Aceton wird auf 40 – 95 Tg yr<sup>-1</sup> geschätzt [43]. Der Anteil des aus Monoterpenen gebildeten Acetons wird in der Literatur [43] mit 7 – 40 Tg yr<sup>-1</sup> angegeben.  $\alpha$ -Pinen ist das häufigste Monoterpen in der Atmosphäre. *Kesselmeier et al.* [49] haben in den Tropen den Anteil des  $\alpha$ -Pinen an der Summe der Monoterpen mit  $\sim 50$  % bestimmt. Legt man die in dieser Arbeit bestimmte molare Reaktionsausbeute von Aceton aus  $\alpha$ -Pinen und die von *Guenther et al.* [32] ermittelte globale Quellstärke der Monoterpen von 127 Tg C yr<sup>-1</sup> zugrunde, so entstehen allein aus  $\alpha$ -Pinen  $\sim 4$  Tg Aceton yr<sup>-1</sup>. Dies entspricht einem Anteil von 4 – 10 % an der globalen, jährlichen Gesamtquellstärke. Somit ist die Monoterpenoxidation eine signifikante Quelle für atmosphärisches Aceton. Aceton ist von Bedeutung für die Chemie der Troposphäre, da seine Photolyse in der oberen Troposphäre eine Quelle für Peroxyacetylnitrat und HO<sub>x</sub>-Radikale darstellt [79].

## Gasphasenprodukte des Limonens

Tabelle 4.7: Molare Reaktionsausbeuten der Limonenoxidation

Produkt	Molare Ausbeute der OH-Radikal-Reaktion	Molare Ausbeute der Ozonolyse	Literatur bzw. Experiment
Endolim	0,28		[7]
	$0,29 \pm 0,06$		[33]
		$\sim 0,01$	[10]
	n.d.		[52]
	$0,68 \pm 0,07$		[54]
		<b><math>0,04 \pm 0,01^a</math></b>	<b>Exp. 199</b>
Aceton	$< 0,03$	$< 0,02$	[70]
		$\sim 0,02$	[72]
	n.d.		[52]
	0,004		[54]
		<b><math>0,05 \pm 0,01^a</math></b>	<b>Exp. 199</b>
Ameisensäure		0,03 – 0,10	[72]
	$0,54 \pm 0,10$		[52]
	0,07		[54]
		<b><math>0,29 \pm 0,03^a</math></b>	<b>Exp. 199</b>

<sup>a</sup> ohne OH-Fänger

Die bestimmte molare Endolimausbeute von  $0,04 \pm 0,01$  ist im Vergleich zur Ausbeute des Pinaldehyds aus  $\alpha$ -Pinen trotz ähnlicher Molekülstrukturen der Ausgangs- und Produktverbindungen gering. Ruppert *et al.* [10] haben für die Ozonolyse des Limonens eine Endolim-Ausbeute von  $\sim 0,01$  bestimmt. In Experiment Nr. 199 wurde die Ozonolyse des Limonens in Abwesenheit eines OH-Fängers durchgeführt. Entsprechend den Literaturdaten liefert die Oxidation des Limonens mit OH-Radikalen eine molare Ausbeute des Endolims von  $0,28 - 0,68$  [7, 33, 54]. Aus Modellrechnungen wurde der maximale Anteil der OH-Radikal-Reaktion an der Oxidation des Limonens mit 48 % bestimmt. Die gewichtete molare Reaktionsausbeute des Endolims beträgt somit  $0,14$  und ist höher als die in dieser Arbeit bestimmte molare Endolimausbeute von  $0,04 \pm 0,01$ . Weiterhin wurden die molaren Reaktionsausbeuten der Oxidationsprodukte Aceton und Ameisensäure bestimmt (siehe Tab. 4.7). Die mit  $0,05$  bestimmte molare Ausbeute des Acetons übersteigt die entsprechenden Literaturangaben für die Oxidation des Limonens mit OH-Radikalen und Ozon. Der Mechanismus der Limonen-Ozonolyse ist bisher nicht geklärt. Die in dieser Arbeit bestimmten molaren Reaktionsausbeuten weisen allerdings Aceton und Ameisensäure als bedeutende Gasphasenprodukte der Limonen-Ozonolyse aus.

### Gasphasenprodukte des Myrcens

Für die Oxidation von Myrcen (Exp. Nr. 200) konnte die molare Reaktionsausbeute von Aceton bestimmt werden. Das aus der Reaktion gebildete Ameisensäuremischungsverhältnis lag unter dem PTR-MS-Detektionslimit von 0,3 ppb. Somit kann für die molare Ausbeute von Ameisensäure nur eine Obergrenze von  $< 0,03$  angegeben werden. *Ruppert et al.* [72] haben eine molare Ausbeute der Ameisensäure von  $< 0,01$  für die Ozonolyse von Myrcen bestimmt. Die bestimmte Acetonausbeute ist nahezu um einen Faktor 2 höher als die in der Literatur angegebene Ausbeute für die Ozonolyse (siehe Tab. 4.8). Für Experiment Nr. 200 liefert die Modellrechnung einen Anteil der OH-Radikal-Reaktion an der Oxidation des Myrcens von 54 %, so dass ein signifikanter Anteil des Acetons aus der Oxidation des Myrcens durch OH-Radikale entstanden sein kann. Die molare Acetonausbeute dieser Reaktion beträgt 0,36 – 0,45 [70, 63]. Das gewichtete Mittel der molaren Reaktionsausbeuten von Aceton aus der OH-Radikal-Oxidation und der Ozonolyse des Myrcens entsprechend den Bedingungen in Experiment Nr. 200 beträgt 0,36. Dieser Berechnung liegen die molaren Acetonausbeuten von *Reissell et al.* [70] zugrunde. Die in dieser Arbeit bestimmte molare Reaktionsausbeute des Acetons von  $0,40 \pm 0,05$  bestätigt somit die Literaturdaten von *Reissell et al.* [70].

**Tabelle 4.8:** Molare Reaktionsausbeuten der Myrcenoxidation

Produkt	Molare Ausbeute der OH-Radikal-Reaktion	Molare Ausbeute der Ozonolyse	Literatur bzw. Experiment
Aceton	$0,45 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,04$	[70]
	$0,36 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,06$	[63]
		$0,21 \pm 0,03$	[69]
		0,23	[53]
		<b><math>0,40 \pm 0,05^a</math></b>	<b>Exp. 200</b>

<sup>a</sup> ohne OH-Fänger

#### 4.1.3 Massenausbeuten der Gas- und Partikelphase

Eine vollständige Spezifizierung der Oxidationsprodukte der Monoterpen-Ozonolyse ist nur mit hohem analytischem Aufwand möglich. Die hier verwendeten massenspektrometrischen Verfahren lassen nur eine eingeschränkte Spezifizierung der Oxidationsprodukte zu. Allerdings können mit Hilfe dieser Analyseverfahren Summenparameter, wie die Gesamtgasphasen- und Gesamtaerosolphasenkonzentration der organischen Oxidationsprodukte ohne Spezifizierung bestimmt werden. Die Auswertung der PTR-MS-Daten beruht hierbei auf allen aus der Korrelationsanalyse erhaltenen Produktsignalen. Im Fall der AMS-Daten wird nur die organische Fraktion des Aerosols für die Auswertung verwendet. Aus den Gesamtgasphasen- und Gesamtaerosolphasenkonzentrationen werden zeitabhängige, fraktionale Massenausbeuten berechnet. Die Auswertung erfolgte entsprechend den Ausführungen in den Kapiteln 3.1.4, 3.2 und 3.3.

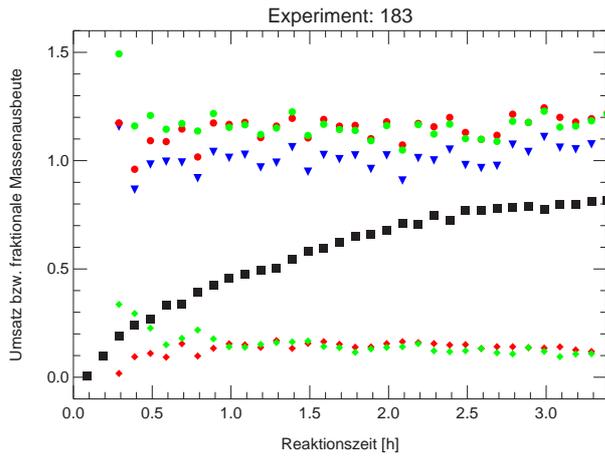
Die SOA-Bildung beruht auf der Interaktion von Gasphasen- und Aerosolphasenprodukten. Um die entsprechenden Kondensationsprozesse und den Einfluss von Sekundärreaktionen auf die

SOA-Bildung zu analysieren, wurden die aus den MS-Messungen bestimmten Summenparameter verwendet. Die hohe Zeitaufösung dieser Analysemethoden ist hierbei von entscheidender Bedeutung.

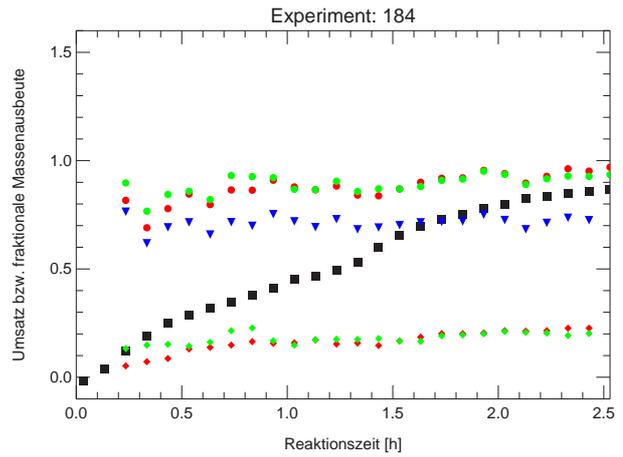
Die untersuchten Reaktionssysteme betrachteten die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen, Sabinen, Limonen, Myrcen und einer Mischung aus Myrcen, Sabinen und Limonen. In den Experimenten wurde, wie in Kapitel 3.1.4 erläutert, bewusst auf einen OH-Fänger verzichtet, so dass die Oxidation der Monoterpene zum Teil auch durch die Reaktion mit OH-Radikalen hervorgerufen wurde. Dies führt im Vergleich zur reinen Ozonolyse zu einer Erweiterung des Produktspektrums [1].

Abb. 4.8 zeigt die zeitabhängigen Massenausbeuten über den betrachteten Reaktionsverlauf der Experimente. Die dargestellten Gesamtmassenausbeuten beziehen sich auf die Summe der Gasphasenausbeute der PTR-MS-Messung und den Aerosolphasenmessungen mittels SMPS oder AMS.

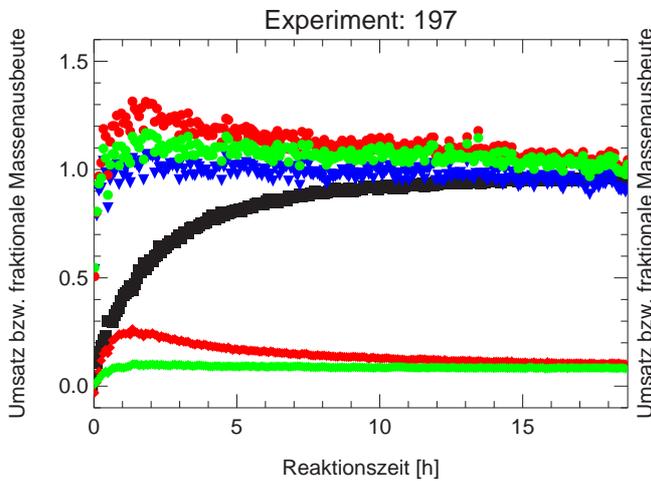
Mit Ausnahme der  $\alpha$ -Pinen-Experimente treten Gesamtmassenausbeuten von über 1 auf, die mit der Zunahme der molaren Masse der Oxidationsprodukte durch die Einbindung von Sauerstoff zu erklären sind.



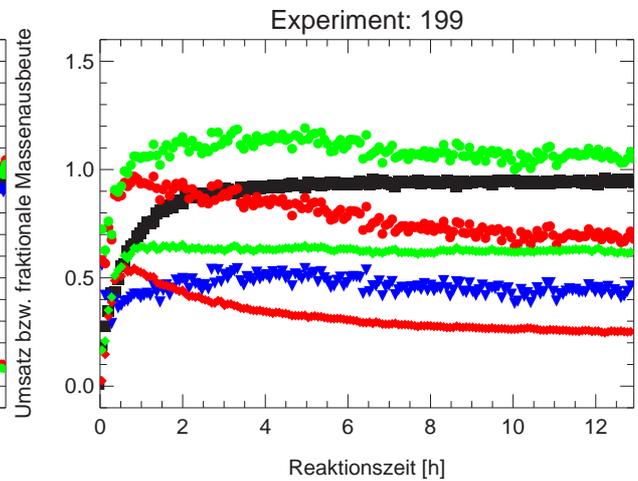
(a) Sabinen +  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Kondensationskeime



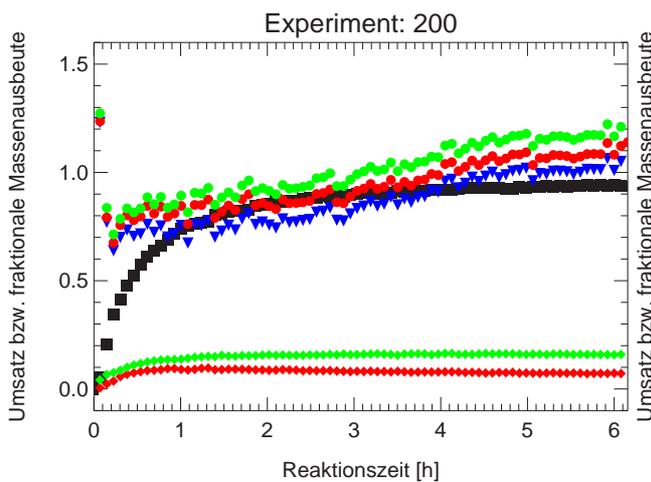
(b)  $\alpha$ -Pinen +  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Kondensationskeime



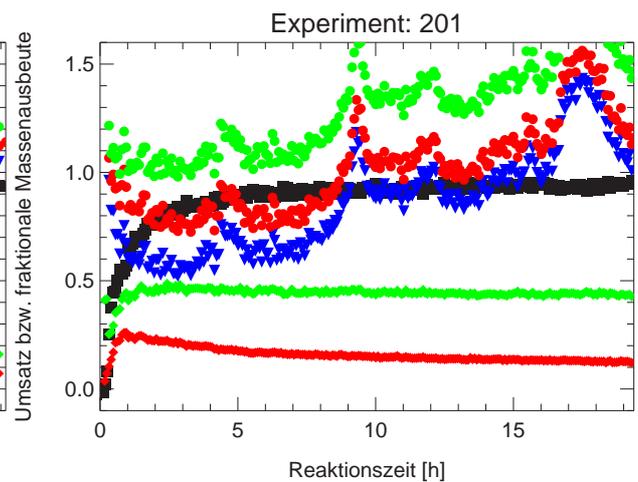
(c) Sabinen



(d) Limonen



(e) Myrcen



(f) Monoterpen-Mix

**Abbildung 4.8:** Zeitreihen der fraktionalen Massenausbeuten von Monoterpenen  
 (▼): Gasphasen-Massenausbeute(PTR-MS); (■): relativer Umsatz des Monoterpens  
 (◆): Aerosolphasen-Massenausbeute(SMPS); (●): Gesamt-Massenausbeute(SMPS + PTR-MS)  
 (♦): Aerosolphasen-Massenausbeute(AMS); (●): Gesamt-Massenausbeute(AMS + PTR-MS)

## Experimente mit $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Kondensationskeimen

Für Sabinen weist das Experiment mit  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Kondensationskeimen (Exp. Nr. 183; Abb. 4.8(a)) über den betrachteten Reaktionsverlauf eine nahezu konstante Gesamtausbeute der Aerosol- und Gasphaseprodukte auf, wie sie aufgrund chemischer Reaktionen ohne signifikante Sekundärreaktion zu erwarten ist. Neben der Oxidation des Sabinens erfolgen keine weiteren bedeutenden Oxidationsreaktionen, die einen Eintrag von Sauerstoff in das Reaktionssystem und damit eine zeitliche Ausbeutezunahme zur Folge hätten. Das Hauptprodukt der Gasphase Sabinaketon weist eine hohe molare Reaktionsausbeute ( $0,55 \pm 0,15$ ) und gleichzeitig hohe Lebensdauern gegenüber den vorhandenen Oxidantien OH-Radikal und Ozon auf (siehe Kapitel 4.1). Da die Oxidation der Monoterpene vornehmlich über die Spaltung der Doppelbindung abläuft und Sabinen nur eine Doppelbindung besitzt, laufen Sekundärreaktionen anderer möglicher Oxidationsprodukte des Sabinens voraussichtlich auch nur sehr langsam ab. Dies führt zu den über den Reaktionsverlauf beobachteten stabilen Massenausbeuten in der Gas- und Aerosolphase.

Im Fall der  $\alpha$ -Pinen-Experimente Nr. 184 und 185 (Abb. 4.8(b)) ist ein geringer Zuwachs in der SOA-Ausbeute mit der Zeit zu verzeichnen. Dieser Zuwachs lässt sich sowohl durch Sekundärreaktion des Hauptprodukts Pinonaldehyd als auch durch die Abhängigkeit der SOA-Ausbeute von der mit der Zeit ansteigenden organischen Aerosolfraktion deuten. Eine Unterscheidung der beiden Effekte aus den Messdaten ist nicht eindeutig möglich, da das Experiment vor der vollständigen Umsetzung des  $\alpha$ -Pinsens abgebrochen wurde. Das gemessene Mischungsverhältnis des Primärprodukts Pinonaldehyd nimmt jedoch mit der Zeit ab, was auf eine signifikante Sekundärreaktion des Pinonaldehyds mit OH-Radikalen schließen lässt. Als Produkt dieser Reaktion entsteht u.a. Pinonsäure [1], die einen niedrigen Sättigungsdampfdruck aufweist und somit einen SOA-Bildner darstellt. Dies deutet darauf hin, dass, entgegen der Messung von *Nga et al.* [60], in Gegenwart von OH-Radikalen auch Sekundärprodukte der  $\alpha$ -Pinen-Oxidation zur SOA-Bildung beitragen.

Die Experimente Nr. 183 und 197 weisen vergleichbare Aerosol- und Gasphasenausbeuten auf (siehe auch Abb. 4.9). Experiment Nr. 183 wurde mit  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  als Kondensationskeim durchgeführt, Experiment Nr. 197 ohne Kondensationskeime. Im direkten Vergleich der beiden Experimente nehmen die verwendeten Kondensationskeime keinen Einfluss auf die Aerosolausbeuten. Es wird jedoch deutlich, dass in Abwesenheit von Kondensationskeimen zu Beginn der Reaktion ein Anstieg der Aerosolausbeute erfolgt, der bei einem Experiment mit Kondensationskeimen nicht ausgeprägt ist. Zu Beginn der Reaktion erfolgt zunächst eine Nukleation von Partikel, im Anschluss daran dominiert die Kondensation der Oxidationsprodukte auf das vorhandene Aerosol. Während der Nukleationsphase werden potentielle Verbindungen der Aerosolphase zunächst nur teilweise erfasst, da ein Teil der Aerosolpartikel Durchmesser unterhalb der Nachweisgrenzen der Partikelmessgeräte aufweisen. In Gegenwart von Kondensationskeimen findet keine Nukleation statt. Die entsprechenden SMPS-Messungen weisen keine Nukleationsmode auf. Das Wachstum der vorhandenen Partikel wird von den Aerosolmessgeräten bereits bei geringen Umsätzen erfasst, so dass zu Beginn der Monoterpenoxidation kein signifikanter Anstieg der fraktionalen Aerosolausbeute festgestellt werden kann.

### Experimente ohne Kondensationskeime

Die Gesamtausbeuten der Gasphasenprodukte sind für die Experimente zur Oxidation von Sabinen,  $\alpha$ -Pinen und Limonen über die gesamten Reaktionsverläufe stabil. Bei der Oxidation von Myrcen (Experimente Nr. 200 und 201) steigt die Gesamtausbeute der Gasphasenprodukte mit fortlaufender Reaktion an. Myrcen ist ein offenkettiges Monoterpen mit drei Doppelbindungen. Die Oxidation dieser Verbindung führt zu kurzkettingen Oxidationsprodukten mit hoher Flüchtigkeit. Die vergleichsweise hohe Anzahl an Doppelbindungen führt zudem zu Sekundäroxidationen der Primärprodukte. Dies führt mit der Zeit zu einer Zunahme der fraktionalen Massenausbeute der Gasphasenprodukte. Für die cyclischen Monoterpene Sabinen,  $\alpha$ -Pinen und Limonen mit nur einer bzw. zwei Doppelbindungen wird keine zeitliche Zunahme der fraktionalen Massenausbeute der Gasphasenprodukte beobachtet, da die entsprechenden Primärprodukte eine niedrigere Flüchtigkeit und zugleich eine höhere Stabilität gegenüber der Oxidation mit OH-Radikalen und Ozon aufweisen.

Die mittels SMPS bestimmten zeitabhängigen SOA-Ausbeuten der Experimente weisen im kondensationsdominierten Bereich konstante Werte auf. Die entsprechenden, um den Aerosolverlust korrigierten AMS-Daten zeigen hingegen einen exponentiellen Abfall der SOA-Ausbeute. Das AMS misst eine Massenkonzentration, während die aus den SMPS-Daten bestimmten Volumenkonzentrationen mit einer angenommenen, konstanten Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  in eine Massenkonzentration umgerechnet werden. Aus dem Verhältnis der Massenausbeuten der SMPS- und AMS-Messung sollte sich direkt die Dichte der Aerosolpartikel in  $\text{g cm}^{-3}$  ableiten lassen. Die Messdaten des AMS liefern in den Experimenten Nr. 199, 200 und 201 niedrigere Massenausbeuten der Aerosolphase, als die entsprechenden SMPS-Daten. Folglich wäre in diesem Fall die Aerosoldichte  $< 1 \text{ g cm}^{-3}$ . In Experiment 197 misst das AMS höhere Massenausbeuten, die Aerosoldichte wäre mit  $> 1 \text{ g cm}^{-3}$  anzunehmen. Das Verhältnis der Massenausbeuten aus den AMS- und SMPS-Messungen ist zeitlich nicht konstant und weist Veränderungen um die Faktoren 1,4 – 2,5 auf (siehe Abb. C.1 im Anhang C). Eine Veränderung der Aerosoldichte mit fortschreitender Reaktion ist aufgrund einer Veränderung der Aerosolzusammensetzung zwar möglich, jedoch ist eine Veränderung über die beobachteten Bereiche unrealistisch. Somit sind die beobachteten Unterschiede zwischen den bestimmten Aerosolausbeuten sehr wahrscheinlich durch die verwendeten Analysemethoden bedingt.

In der Literatur werden Aerosoldichten durch den Vergleich des vakuum-aerodynamischen Durchmessers der Partikel mit dem elektrischen Mobilitätsdurchmesser der Partikel bestimmt [23]. Den vakuum-aerodynamischen Durchmesser ( $d_{va}$ ) erhält man aus den TOF-Messungen des AMS, den elektrischen Mobilitätsdurchmesser ( $d_m$ ) aus den SMPS-Messungen [23]. Aus den gemessenen Verteilungen wird jeweils der Median-Durchmesser gewählt und die effektive Aerosoldichte ( $\rho_{eff}$ ) entsprechend der Gl. 4.2

$$\rho_{eff} = \frac{d_{va}}{d_m} \rho_0 \quad (4.2)$$

berechnet.  $\rho_0$  entspricht der Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Ergebnisse dieser Auswertung ergeben für die Experimente Nr. 197, 199, 200 und 201 Aerosoldichten in einem Bereich von  $1,2 - 1,4 \text{ g cm}^{-3}$  (siehe Abb. C.1 in Anh. C). Diese stehen im Widerspruch zu den Werten, die aus dem Vergleich der AMS- und SMPS-Massenausbeuten berechnet wurden, entsprechen jedoch den erwarteten Dichten organischer Aerosole [13].

Die Bestimmung einer Aerosoldichte mittels Gl. 4.2 erfolgt wesentlich genauer, als es durch den Vergleich der mittels SMPS und AMS bestimmten Volumen- und Massenkonzentrationen möglich ist. Die Konzentrationsbestimmung mittels AMS beruht auf einer mittleren Ionisierungseffizienz der organischen Verbindungen des Aerosols. Die Bestimmung der Volumenkonzentration mittels SMPS beruht auf einer 100%-igen Zähleffizienz der Partikel. Diese sind jedoch Parameter, die nicht überprüft werden können. Die Diskrepanz zwischen AMS- und SMPS-Messung ist wahrscheinlich auf diese Messunsicherheiten zurückzuführen. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Unterschiede im zeitlichen Verlauf der bestimmten SOA-Ausbeuten, ausschließlich durch den Verlust semivolatiler Substanzen in der aerodynamischen Linse des AMS bedingt sind (siehe Anhang D), bzw. dass ein Teil des Aerosols während der Reaktion durch fortschreitendes Partikelwachstum aus dem Messbereich des AMS (70 – 500 nm) herauswandert. Dies wird aus Abb. 4.2(b) deutlich.

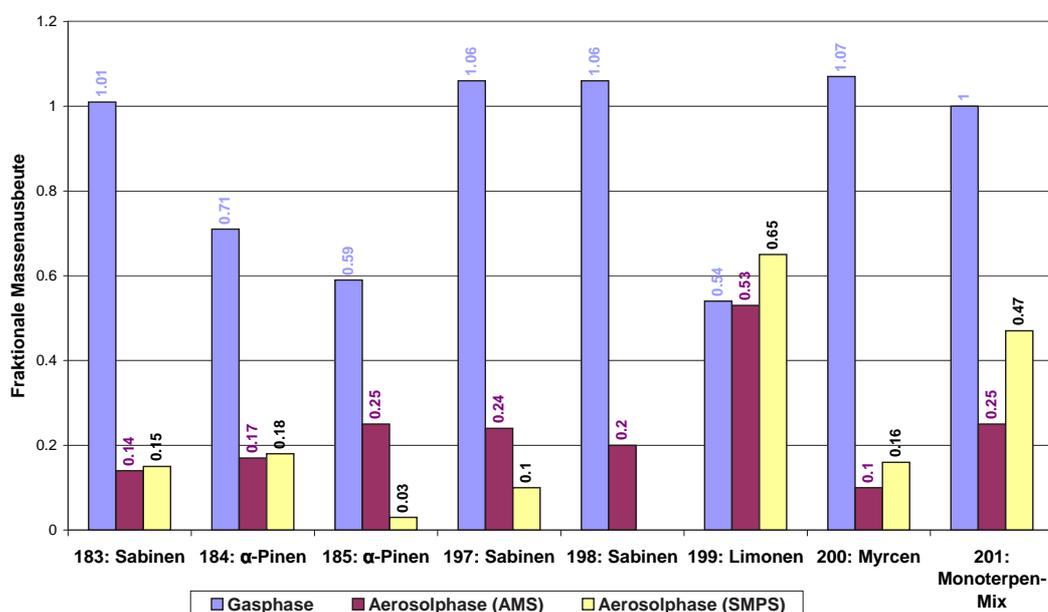


Abbildung 4.9: Fraktionale Massenausbeuten der Aerosolkammerexperimente

Die Oxidation einer Mischung aus Sabinen, Myrcen und Limonen (Experiment Nr. 201) zeigt SOA-Ausbeuten, die zwischen den Einzelausbeuten der entsprechenden Experimente zur Oxidation der Einzelsubstanzen liegen. Dies gilt auch für die Gesamt-Gasphasenausbeute. Die Ausbeuten im Mischsystem können folglich aus der Messung der Ausbeuten der Einzelkomponenten abgeleitet werden. Das Mittel der in Abb. 4.9 bestimmten fraktionalen Gesamtausbeuten der Einzelkomponenten beträgt für die Gasphase 0,86; für die SMPS-Messung der Aerosolphase 0,28 und für die AMS-Messung 0,29. Dies ist im Rahmen der Genauigkeit der Ausbeutebestimmungen vergleichbar mit den für die Mischung bestimmten Werten von 1,00 (Gasphase), 0,43 (Aerosolphase, SMPS) und 0,21 (Aerosolphase, AMS). Die in Experiment Nr. 201 in der Gasphasenausbeute beobachteten Spitzen sind auf Spitzen in der Messung der Produkte Ameisensäure und Essigsäure zurück zu führen. Die Ursache dafür ist nicht bekannt.

Abb. 4.9 gibt eine Übersicht über die bestimmten fraktionalen Gesamtausbeuten der Gas- und Aerosolphase. Für Experimente ohne Kondensationskeime sind die 98%-Perzentile der über den gesamten Experimentverlauf gemessenen Ausbeuten angegeben. Das 98%-Perzentil wurde verwendet, da die zeitabhängigen, fraktionalen Aerosolphaseausbeuten der AMS-Messung nicht

normalverteilt sind. Gleichzeitig wurden somit Messspitzen, wie sie bei geringem Umsatz des Monoterpens zu Beginn einer Messung auftreten können, eliminiert. Für die Experimente mit Kondensationskeimen wurden die Mittelwerte der fraktionalen Massenausbeuten berechnet. Diese zeitabhängigen Daten sind normalverteilt.

Aus Abb. 4.9 geht hervor, dass Monoterpene mit exocyclischen Doppelbindungen (Sabinen und Myrcen) hohe Gasphasen-Ausbeuten ( $\geq 1,0$ ) aufweisen. Monoterpene mit endocyclischer Doppelbindung (Limonen und  $\alpha$ -Pinen) weisen Gasphasen-Ausbeuten  $< 1,0$  auf. Limonen mit einer endocyclischen und einer exocyclischen Doppelbindung ist ein ausgesprochen guter SOA-Bildner. Im Fall endocyclischer Doppelbindungen führt die Ozonolyse zu einer Ringöffnung. Es entstehen mindestens zwei funktionelle Gruppen am stabilen Primärprodukt. Diese funktionellen Gruppen können Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxyl- oder Hydroperoxy-Gruppen sein. Die Polarität dieser Primärprodukte bedingt eine niedrige Flüchtigkeit und damit eine erhöhte SOA-Ausbeute. Im Gegensatz dazu entstehen aus Monoterpenen mit nur einer exocyclischen Doppelbindung zwei primäre Reaktionsprodukte. Diese beiden Produkte haben eine geringere molare Masse und geringere Polarität als das vergleichbare Primärprodukt der Monoterpene mit endocyclischer Doppelbindung. Hieraus resultiert die niedrige SOA-Ausbeute der Monoterpene Sabinen und Myrcen.

Der Vergleich der experimentell bestimmten SOA-Ausbeuten mit den Literaturdaten verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit der SOA-Ausbeute (siehe Tab. 4.9). Für die Ausgangsverbindungen Sabinen und  $\alpha$ -Pinen existieren Messdaten über Temperaturbereiche von mehreren Kelvin. Hohe Temperaturen führen zu niedrigen SOA-Ausbeuten und umgekehrt. Für  $\alpha$ -Pinen liegen Ergebnisse über einen Bereich von 289 – 322 K vor. Die entsprechenden Aerosolausbeuten steigen dabei um eine Größenordnung im Bereich von 0,083 – 0,671 an. Auf die Temperaturabhängigkeit der SOA-Ausbeute wird in Kapitel 4.2.3 näher eingegangen. Die experimentellen Rahmenbedingungen sind nur für die Messungen der SOA-Ausbeute aus der Ozonolyse von Myrcen mit Werten von 0,10 – 0,16 (Exp. Nr. 200) und  $0,09 \pm 0,01$  [53] bei einer Temperatur von 292 K sowie für die SOA-Ausbeuten der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen bei Temperaturen von 303 K (0,186; [30]) und 298 K (0,17 – 0,24; Exp. Nr. 184 und 185) vergleichbar. In allen Fällen wurde die Aerosolausbeute mit einer Aerosoldichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  berechnet bzw. nachträglich korrigiert.

#### 4.1.4 Kohlenstoffbilanz heterogener Reaktionssysteme

Die Stoffmenge des Kohlenstoffs in einem geschlossenen Reaktionssystem, wie einer Atmosphären-Simulationskammer, ist eine Erhaltungsgröße. Die Gesamtbilanz des Kohlenstoffs entspricht somit dem Wert eins. Auf die zuvor behandelte Massenbilanz trifft dies nicht zu. Der Vorteil der Kohlenstoffbilanz ist, dass eine Widerfindungsrate und gleichzeitig eine Verteilung des umgesetzten Kohlenstoffs in einem heterogenen System, wie einem Aerosol, bestimmt werden kann. Dies erfolgt unabhängig vom Oxidationsgrad der Produkte und somit auch unabhängig von möglichen Sekundärreaktionen. Mit Ausnahme der Produkte CO und CO<sub>2</sub> können alle Monoterpen-Oxidationsprodukte mit den verwendeten Messmethoden (PTR-MS, AMS und SMPS) erfasst werden. Durch eine mögliche Fragmentierung der mittels PTR-MS gemessenen Verbindungen können die bestimmten Kohlenstoffmischungsverhältnisse der Gasphase eine untere Abschätzung sein, so dass die ermittelte Gesamtbilanz des umgesetzten Kohlenstoffs  $\leq 1$  sein muss. Für die Bestimmung einer Kohlenstoffbilanz müssen mehrere Größen, wie z.B. der

**Tabelle 4.9:** Vergleich der Ausbeuten sekundärer organischer Aerosole mit Literaturdaten  
Die SOA-Ausbeuten der Literatur beziehen sich ausschließlich auf die Ozonolyse der Monoterpene.

Monoterpen	T [K]	r.H. [%]	$\Delta$ MT [ppb]	SOA-Ausbeute	Literatur; Experiment
<b>Sabinen</b>	<b>298</b>	<b>60</b>	<b>14</b>	<b>0,14<sup>a</sup></b>	<b>Exp. 183</b>
	<b>294</b>	<b>60</b>	<b>18</b>	<b>0,24<sup>a</sup></b>	<b>Exp. 197</b>
	<b>298</b>	<b>60</b>	<b>14</b>	<b>0,15</b>	<b>Exp. 183</b>
	<b>294</b>	<b>60</b>	<b>18</b>	<b>0,10</b>	<b>Exp. 197</b>
	306		92	0,035	[89]
	306 – 309	5	12 – 92	0,021 – 0,036	[30]
<b><math>\alpha</math>-Pinen</b>	<b>298</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>0,17<sup>a</sup></b>	<b>Exp. 184</b>
	<b>298</b>	<b>&lt; 3</b>	<b>44</b>	<b>0,25<sup>a</sup></b>	<b>Exp. 185</b>
	<b>298</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>0,18</b>	<b>Exp. 184</b>
	<b>298</b>	<b>&lt; 3</b>	<b>44</b>	<b>0,03<sup>b</sup></b>	<b>Exp. 185</b>
	306 – 308		40 – 65	0,159 – 0,186	[89]
	303 – 310	5	17 – 65	0,083 – 0,186	[30]
	319 – 322		38 – 154	0,137 – 0,23	[41]
	289		89	0,671	[41]
292	4	186	0,33 $\pm$ 0,02	[53]	
<b>Limonen</b>	<b>292</b>	<b>70</b>	<b>18</b>	<b>0,53<sup>a</sup></b>	<b>Exp. 199</b>
	<b>292</b>	<b>70</b>	<b>18</b>	<b>0,65</b>	<b>Exp. 199</b>
<b>Myrcen</b>	<b>292</b>	<b>72</b>	<b>15</b>	<b>0,10<sup>a</sup></b>	<b>Exp. 200</b>
	<b>292</b>	<b>72</b>	<b>15</b>	<b>0,16</b>	<b>Exp. 200</b>
	293	7	98	0,09 $\pm$ 0,01	[53]

<sup>a</sup> SOA-Ausbeuten aus AMS-Messungen

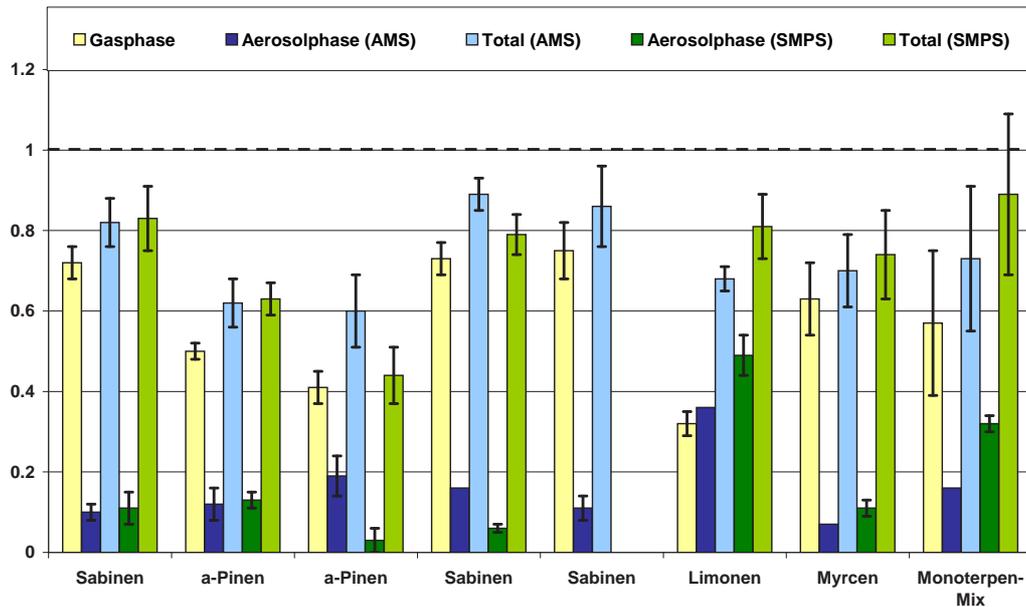
<sup>b</sup> Die SOA-Ausbeute wird aufgrund des Verlusts der Kondensationskeime unterschätzt.

In allen Fällen wurde die Aerosolausbeute mit einer Aerosoldichte von 1 g/cm<sup>3</sup> berechnet bzw. entsprechend korrigiert.

Kohlenstoffgehalt der Produkte oder die molare Masse der Aerosolphasenprodukte abgeschätzt werden.

Die fraktionalen Kohlenstoffausbeuten der Gas- und Aerosolphase und somit die Kohlenstoffbilanz des Reaktionssystems wurden für die in der Aerosolkammer durchgeführten Experimente bestimmt. Der zeitliche Verlauf der fraktionalen Kohlenstoffausbeuten ist vergleichbar mit den entsprechenden fraktionalen Massenausbeuten (Abb. 4.8). Abb. 4.10 gibt die Mittelwerte der bestimmten fraktionalen Kohlenstoffausbeuten der Aerosolkammer-Experimente wieder. Die mit

Total (AMS) bzw. Total (SMPS) bezeichneten Werte stellen die Summen der Gasphasenausbeute und der mit den entsprechenden Verfahren gemessenen Aerosolphasenausbeuten dar.



**Abbildung 4.10:** Fraktionale Kohlenstoffausbeuten der Aerosolkammerexperimente. Angegeben sind die Mittelwerte der über die Experimentdauer gemessenen fraktionalen Kohlenstoffausbeuten. Die Fehlerbalken geben die Präzision ( $1\sigma$ -Standardabweichung) der bestimmten Kohlenstoffausbeuten an.

Für die  $\alpha$ -Pinen-Experimente wurden Gesamtkohlenstoffausbeuten von  $< 0,65$  bestimmt. Die verwendeten Messverfahren erfassen in diesen Fällen nicht den gesamten reaktiven Kohlenstoff des Reaktionssystems. *Larsen et al.* [52] haben aus der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen mit OH-Radikalen molare Reaktionsausbeuten für die hier nicht gemessenen Oxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub> von 0,83 und 1,25 bestimmt. Dies entspricht Kohlenstoffausbeuten von 0,083 und 0,125. Die Summe dieser Ausbeuten ist geringer als die Differenz zwischen der beobachteten Kohlenstoffausbeute und dem Wert "1". Das System ist unterbestimmt, da eventuell semivolatile Verbindungen mit den verwendeten Messverfahren nicht vollständig erfasst werden können.

Berücksichtigt man in den Oxidations-Experimenten der Monoterpene Sabinen, Limonen und Myrcen, sowie für die Monoterpen-Mischung, die zu erwartenden Kohlenstoffausbeuten von CO und CO<sub>2</sub>, so kann die Kohlenstoffbilanz dieser Experimente als geschlossen betrachtet werden. Folglich werden mit Ausnahme von CO und CO<sub>2</sub> alle Oxidationsprodukte durch die verwendeten Messgeräte erfasst.

Aus den Kohlenstoffbilanzen können die gleichen Schlussfolgerungen getroffen werden, wie aus den zuvor behandelten Massenbilanzen. Den Massenbilanzen wurde in dieser Arbeit der Vorzug gegeben, da sie zumindest für die Darstellung der SOA-Ausbeute, die in der Literatur gebräuchliche Form darstellt.

## 4.2 AIDA-Experimente: Die Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Bildung

In Abb. 4.11 sind die Ergebnisse der PTR-MS-, AMS-, Ozon- und CPC-Messung des Experiments SOA05-02 ( $\alpha$ -Pinen + Ozon in Gegenwart von 500 ppm Cyclohexan bei  $T = 303$  K, rel. Feuchte = 0 %) dargestellt. Abb. 4.11(a) zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Ozon-Mischungsverhältnisse. Ozon wurde in die befeuchtete, mit Cyclohexan befüllte Kammer gegeben. Die anfängliche Abnahme des Ozon-Mischungsverhältnisses weist auf eine bedeutende Verlustrate entweder durch die Reaktion mit Verunreinigungen oder durch Wandverlust hin. Nach der ersten  $\alpha$ -Pinen-Zugabe tritt eine sichtbare Zunahme des Ozonverlustes auf, die durch die Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinsens bedingt ist. Während des Experimentverlaufs wurde mehrfach Ozon und  $\alpha$ -Pinen in die Kammer injiziert, um eine hohe Aerosolvolumenkonzentration zu erhalten. Die Folgeinjektionen von  $\alpha$ -Pinen erfolgten nach nahezu vollständigem Umsatz des zuvor zugegebenen  $\alpha$ -Pinsens.

Das primäre Oxidationsprodukt der Gasphase, Pinonaldehyd, wurde mit dem PTR-MS gemessen. Die Experimentführung resultiert in einer stufenweisen Zunahme des Pinonaldehyd-Mischungsverhältnisses mit der Ausbildung nahezu konstanter Plateaus innerhalb der Reaktionsintervalle. Dies weist auf eine vernachlässigbare Verlustrate des Pinonaldehyds hin. In Anwesenheit eines OH-Fängers und Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  ist eine Sekundärreaktion des Pinonaldehyds ausschließlich durch Ozon möglich. Die Lebensdauer des Pinonaldehyds gegenüber Ozon (28 ppb) beträgt  $> 2,2$  Jahre [10] und ist daher für die betrachtete Reaktion nicht relevant.

Die in Abb. 4.11(a) dargestellte Konzentration der organischen Aerosolfraktion aus der AMS-Messung weist einen ähnlichen zeitlichen Verlauf auf wie das Gasphasenprodukt Pinonaldehyd. Bei hohen Aerosolkonzentrationen ist wie auch in den Aerosolkammerexperimenten eine Abnahme der Konzentration der organischen Aerosolphase zu beobachten (siehe 4. Plateau in Abb. 4.11(a)).

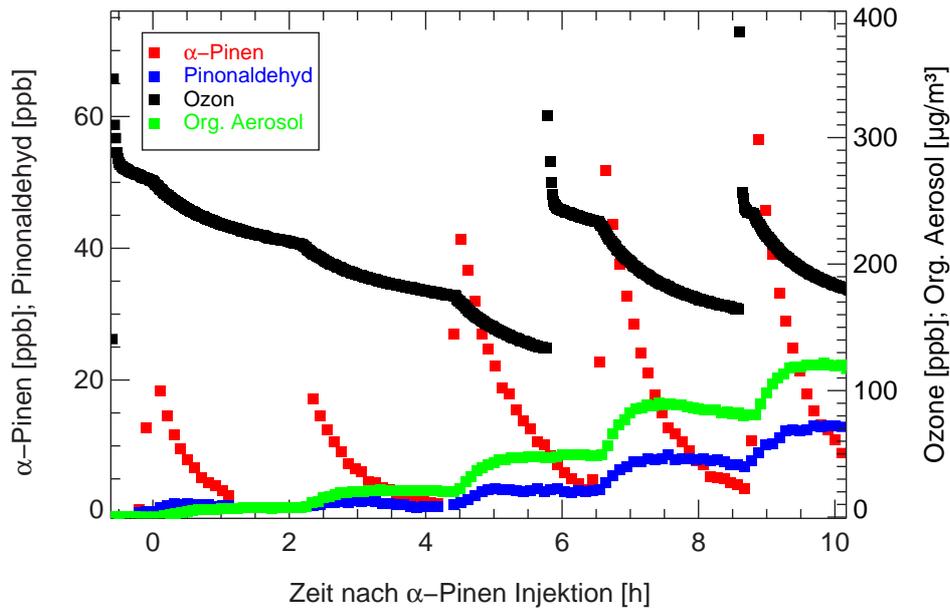
In der Abb. 4.11(b) sind die Ergebnisse der CPC-Messung während des Experiments SOA05-02 aufgezeigt. Zum Zeitpunkt der  $\alpha$ -Pinen-Injektion ( $t = 0$ ) erfolgt ein schneller Anstieg der Partikelkonzentration, die im weiteren Reaktionsverlauf abnimmt. Bei erneuter Ozon- oder  $\alpha$ -Pinen-Zugabe erfolgt keine Partikelneubildung, d.h. die entstehenden schwerflüchtigen Reaktionsprodukte kondensieren ausschließlich auf den bereits vorhandenen Aerosolpartikeln.

### 4.2.1 Molare Reaktionsausbeuten identifizierter Gasphasenprodukte

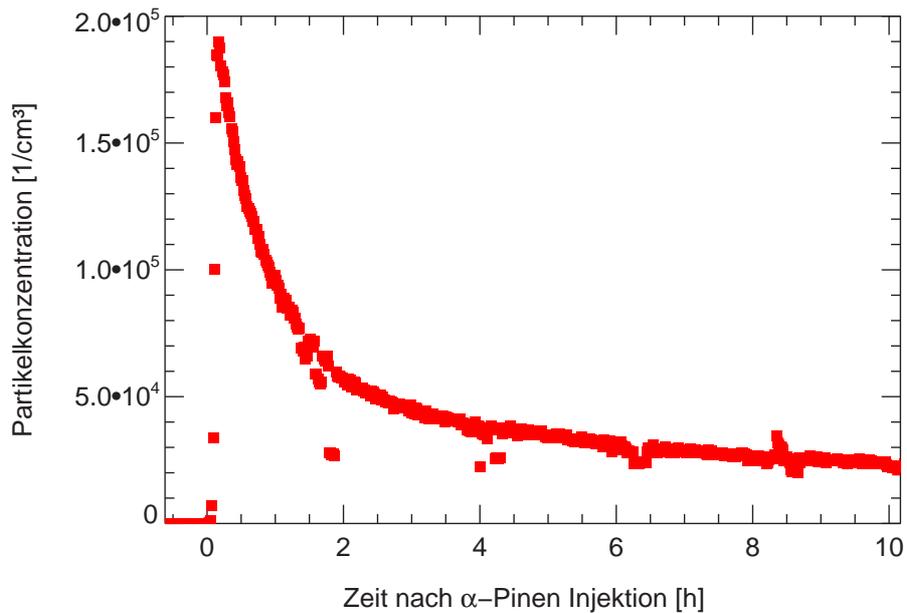
Die Experimente der AIDA-Kammer lassen die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gasphasenproduktkonzentrationen zu. Diese werden nachfolgend als molare Reaktionsausbeuten dargestellt, die mittels Regressionsanalyse (Kapitel 3.1.3) bestimmt wurden. Der Einfluss der relativen Feuchte und der Verwendung von OH-Radikalfängern wurden ebenfalls untersucht. Die Bestimmung der molaren Reaktionsausbeute erfolgte immer in einem Reaktionsabschnitt nach einer Monoterpen-Injektion bis zur Folgeinjektion (vergl. Abb. 4.11).

#### Gasphasenprodukte des $\alpha$ -Pinsens

Die  $\alpha$ -Pinen-Oxidation wurde in den meisten Fällen mit 500 ppm Cyclohexan als OH-Fänger durchgeführt. Abb. 4.12 und 4.13 geben die molaren Reaktionsausbeuten von Aceton und Pinonaldehyd bei verschiedenen Experimentbedingungen wieder. Die Nomenklatur der Abzisse



(a) Gas- und Aerosolphasenmessung



(b) Partikelkonzentration

**Abbildung 4.11:** Verlauf der AIDA-Experimente

(a) Zeitverläufe der Edukte Ozon und  $\alpha$ -Pinen, des Gasphasenprodukts Pinonaldehyd und der organischen Aerosolphase des Experiments SOA05-02 ( $\alpha$ -Pinen +  $\text{O}_3$ )

(b) Partikelkonzentration des Experiments SOA05-02

entspricht der Experimentbezeichnung aus Tabelle 4.2 mit einem zusätzlichen Index [\*] für den ausgewerteten Reaktionsabschnitt, der durch die Injektionszeitpunkte definiert wird. Blau ge-

kennzeichnet sind Experimente, die ohne OH-Fänger durchgeführt wurden. Rosa markiert sind Messungen, die ohne einen Filter in der PTR-MS-Probenahmeleitung durchgeführt wurden. D.h. der flüchtige Anteil der Aerosolpartikel wurde in der Probenahmeleitung bei einer Temperatur von 50 °C in die Gasphase überführt und mit dem PTR-MS gemessen (Abb. 4.12 und 4.13).

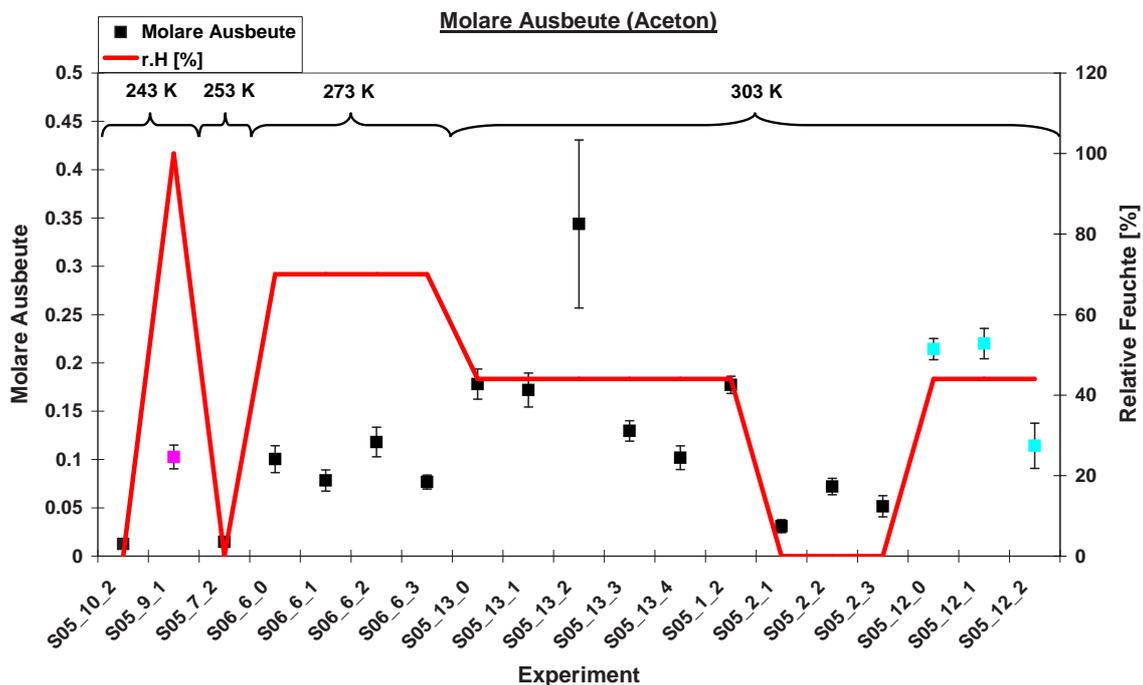
Die molare Reaktionsausbeute von **Aceton** aus  $\alpha$ -Pinen bei 303 K ist unabhängig von der Präsenz von OH-Radikalen während der Ozonolyse. Die Experimente S05.13.\* und S05.1.\*, die mit Cyclohexan als OH-Fänger durchgeführt wurden, führen zu molaren Reaktionsausbeuten, wie sie in Experiment S05.12.\* ohne OH-Fänger beobachtet wurden. Die mittlere molare Ausbeute der Experimente S05.13.\* und S05.1.\* beträgt jeweils 0,18. Im Vergleich zu diesen Experimenten weist das Experiment S05.2.\* signifikant niedrigere molare Ausbeuten von Aceton auf, im Mittel 0,05. Dieses Experiment (S05.2.\*) wurde bei einer relativen Feuchte von 0,02 % unter sonst vergleichbaren Bedingungen wie in den Experimenten S05.13.\* und S05.1.\* ( $T = 303$  K, r.H. = 44 %) durchgeführt. Bei extremer Trockenheit (< 3 % r.H.) hat die niedrige H<sub>2</sub>O-Konzentration offensichtlich einen Einfluss auf die Bildung von Aceton. Aus dem *Master Chemical Mechanism* (MCM) für  $\alpha$ -Pinen ist ein Einfluss der Wasserkonzentration auf die Bildung des Acetons nicht ersichtlich (siehe Anhang G). Es ist jedoch möglich, dass in Abwesenheit von Wasser ein größerer Anteil des Acetons im organischen Aerosol gelöst wird und dies zu einer Reduktion der Gasphasenausbeute beiträgt. Verglichen mit den Aerosolkammermessungen bei  $T = 298$  K und 60 bzw. 3 % relativer Feuchte ist die Ausbeute der AIDA-Kammer-Messungen bei 303 K und 44 % r.H. im Rahmen der Präzision gleich.

Aus Abb. 4.12 wird deutlich, dass eine Absenkung der Temperatur auf 273 K (Experiment S06.6.\*) eine Absenkung der molaren Reaktionsausbeute bewirkt ( $Y_{Aceton} = 0,09$ ). Dies ist durch die Verteilung des Acetons zwischen Gas- und Partikelphase bedingt. Bei niedrigeren Temperaturen wird ein größerer Anteil des Acetons von der Aerosolphase absorbiert. Die hier betrachteten molaren Ausbeuten beziehen sich nur auf die in der Gasphase gemessenen Produktmischungsverhältnisse. Unter der Annahme, dass bei 303 K und 44 % r.H. Aceton ausschließlich in der Gasphase vorliegt ( $Y_{Aceton} = 0,18$ ), berechnet sich der Anteil des bei  $T = 273$  K in der Aerosolphase befindlichen Acetons zu  $100 - 0,09/0,18 * 100 = 50$  %. Dass die Gesamtausbeute des Acetons temperaturunabhängig ist, verdeutlicht Experiment S05.9.1 ( $T = 243$  K, r.H. = 100 %). Hier wurde die Probenahme ohne einen Partikelfilter durchgeführt. Die Probe wurde durch eine auf 50 °C beheizte Probenahmeleitung geleitet, wobei der semivolatile Anteil des Aerosol in die Gasphase überführt wurde. Die molare Ausbeute des Acetons beträgt 0,11. Dieser Wert liegt im Bereich der molaren Ausbeute bei  $T = 273$  K und unter der molaren Ausbeute bei  $T = 303$  K. In den Experimenten bei niedriger Temperatur mit Filter in der Probenahmeleitung ist eine Ausbeute von  $\leq 0,01$  zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass Aceton bei Temperaturen < 273 K nahezu vollständig in der Aerosolphase vorliegt.

Das Oxidationsprodukt **Pinonaldehyd** wurde in den AIDA-Experimenten gemessen und die entsprechenden molaren Reaktionsausbeuten bestimmt (Abb. 4.13). In Experiment S05.12.\* (ohne OH-Fänger; nicht in 4.13 enthalten) wurde Pinonaldehyd zwar detektiert, allerdings nimmt das Mischungsverhältnis mit fortlaufender Reaktion nicht stetig zu, was auf eine signifikante Sekundäroxidation des Pinonaldehyds durch OH-Radikale hindeutet. Die mittlere molare Ausbeute des Pinonaldehyds bei  $T = 303$  K und r.H. = 44 % in Gegenwart von 500 ppm Cyclohexan (S05.13.\* und S05.1.\*) beträgt 0,25 und ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Aerosolkammer-Messungen ( $0,21 \pm 0,04$ ). Wie schon bei Aceton beobachtet, ist die molare Pinonaldehydausbeute bei einer relativen Feuchte von 0,02 % signifikant niedriger als bei 44 % r.H.

Dies lässt auch hier die Vermutung zu, dass ein Einfluss der relativen Feuchte auf die molaren Reaktionsausbeuten der Ozonolyse von Monoterpenen erst bei sehr niedrigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen auftritt. Im MCM (siehe Anhang G) für  $\alpha$ -Pinen wird ein Einfluss der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration auf die Bildung von Pinonaldehyd berücksichtigt, so dass die niedrigere Ausbeute sowohl durch die veränderten Reaktionsbedingungen als auch durch eine verstärkte Absorption durch die Aerosolphase hervorgerufen werden kann. Die entsprechenden Modellrechnungen zeigen jedoch, dass die Pinonaldehydkonzentration bei trockenen Experimenten eher überschätzt wird, während sie bei feuchten Experimenten eher unterschätzt wird. Dies lässt darauf schließen, dass Pinonaldehyd von trockenem organischem Aerosol verstärkt absorbiert wird.

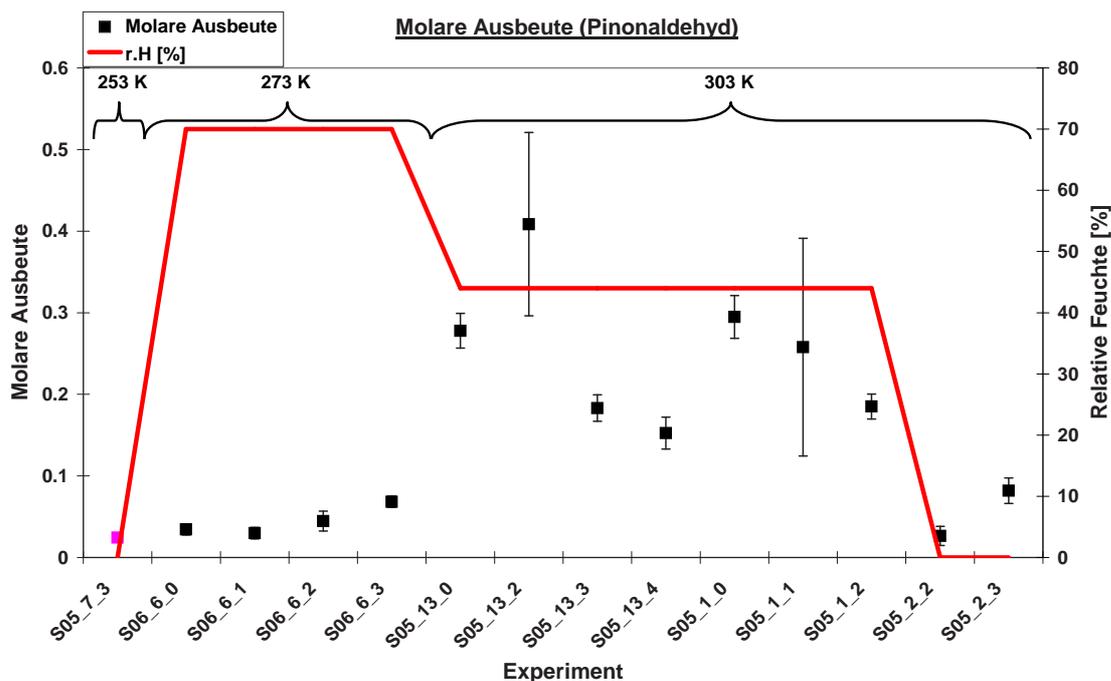
Die molare Reaktionsausbeute des Pinonaldehyds ist bei einer Temperatur von 273 K im Mittel 0,04. Unter der Annahme, dass bei 303 K und 44 % r.H. Pinonaldehyd ausschließlich in der Gasphase vorliegt ( $Y_{\text{Pinonaldehyd}} = 0,25$ ), berechnet sich der Anteil des bei  $T = 273$  K in der Aerosolphase befindlichen Pinonaldehyds zu 84 %. Bei Temperaturen  $< 273$  K ist kein Pinonaldehyd in der Gasphase nachweisbar und es liegt vollständig in der kondensierten Phase vor. Experiment S05\_7.3 ist eine Messung bei  $T = 253$  K und 0 % relativer Feuchte ohne Filter in der Probenahmeleitung. Die molare Ausbeute ist mit 0,02 vergleichbar mit den Messungen bei  $T = 303$  K und 0 % relativer Feuchte ( $Y_{\text{Pinonaldehyd}} = 0,05$ ). Dies belegt, dass sich Pinonaldehyd in der Aerosolphase befindet. In den übrigen Experimenten bei Temperaturen  $< 273$  K konnte kein Pinonaldehyd in der Gasphase detektiert werden.



**Abbildung 4.12:** Molare Reaktionsausbeute von Aceton aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte.

Rosa Markierung: Messung ohne Aerosolfilter in der Probenahmeleitung.

Blaue Markierung: Messung ohne OH-Fänger.



**Abbildung 4.13:** Molare Reaktionsausbeute von Pinonaldehyd aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte.

Rosa Markierung: Messung ohne Aerosolfilter in der Probenahmeleitung.

#### 4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse

Die Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen wurde in einem Temperaturbereich von 243 – 303 K ermittelt.  $\alpha$ -Pinen weist nur eine Doppelbindung auf und besitzt somit nur ein reaktives Zentrum für die Bildung eines Ozonids. Folglich sind Sekundärreaktionen der Ozonolyseprodukte mit Ozon vernachlässigbar und der Verlust des Ozons ist nur durch die Reaktion mit  $\alpha$ -Pinen und durch Wandreaktionen bestimmt. Die anfängliche Geschwindigkeitskonstante des Ozon-Wandverlusts wurde aus Ozonmessungen bestimmt, die in der mit Cyclohexan und Ozon befüllten AIDA-Kammer durchgeführt wurden.

Für Limonen, ein Monoterpen mit zwei Doppelbindungen, können signifikante Ozonverluste durch die Ozonolyse der entstehenden Primärprodukte auftreten. Aus diesem Grund wurde für diese Verbindung zunächst keine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante bestimmt.

Abb. 4.14 zeigt eine entsprechende Modellierung des  $\alpha$ -Pinen- und Ozonverlusts des ersten Reaktionsintervalls aus Experiment SOA05-02 (siehe auch Abb. 4.11). Die modellierten Daten stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Verwendet wurden hierbei die im MCM integrierten, nicht skalierten Geschwindigkeitskonstanten. Die Fehlerbalken der gemessenen  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnisse stellen die Präzision der Messwerte dar. Im Rahmen der Modellierungen weist die Geschwindigkeitskonstante  $k(\text{O}_3 + \text{Wand})$  die stärksten Variationen auf, da sie abhängig vom Verschmutzungsgrad der AIDA-Kammer ist.  $k(\text{O}_3 + \text{Wand})$  beschreibt folglich die Summe aller Ozonverlusttherme mit Ausnahme des Verlusts durch die Reaktion mit  $\alpha$ -Pinen.

Abb. 4.15 zeigt die aus der Levenberg-Marquart-Anpassung erhaltenen Fit-Parameter für  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  aus den Modellläufen der gewählten Experimentintervalle. Dargestellt sind ausschließlich Modellläufe, in denen das statistische Maß der Anpassungsqualität

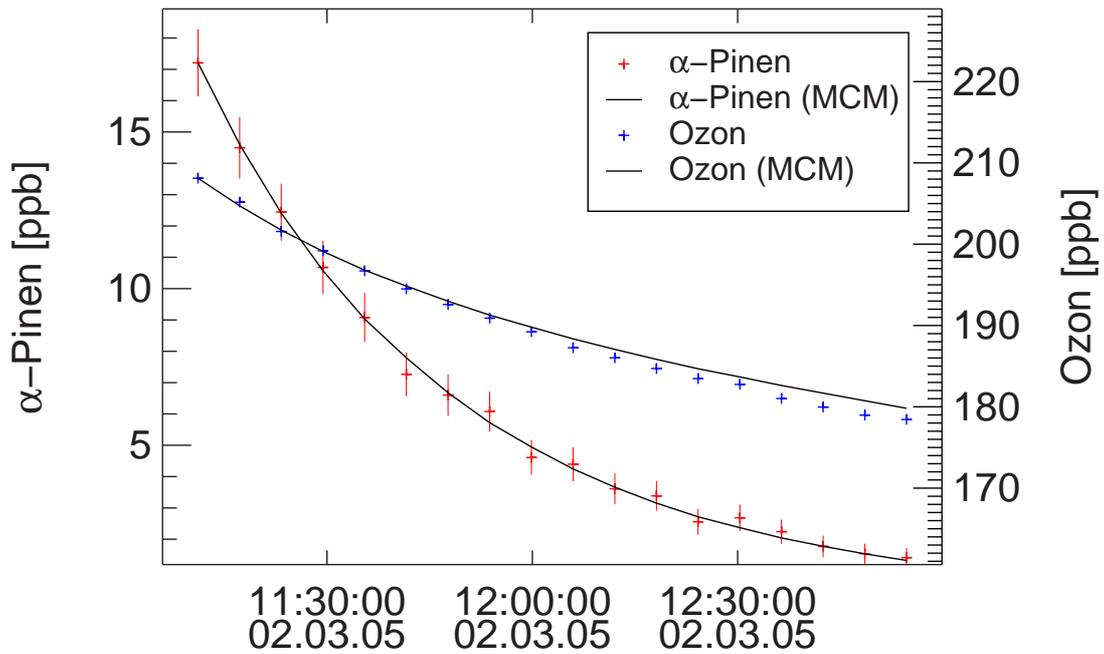


Abbildung 4.14: Modellierung des ersten Reaktionsabschnitts des Experiments SOA05-02 ( $\alpha$ -Pinen +  $O_3$ ;  $T = 303$  K; 0 % r.H.; 500 ppm Cyclohexan) mittels des MCM.

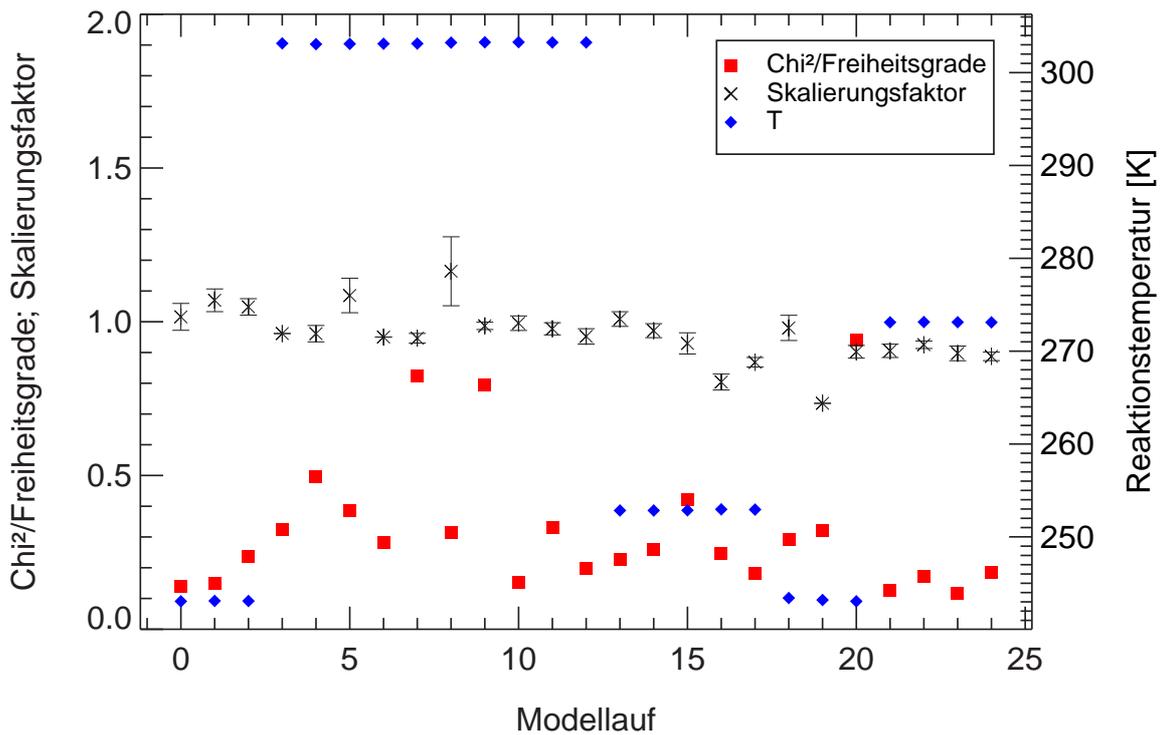


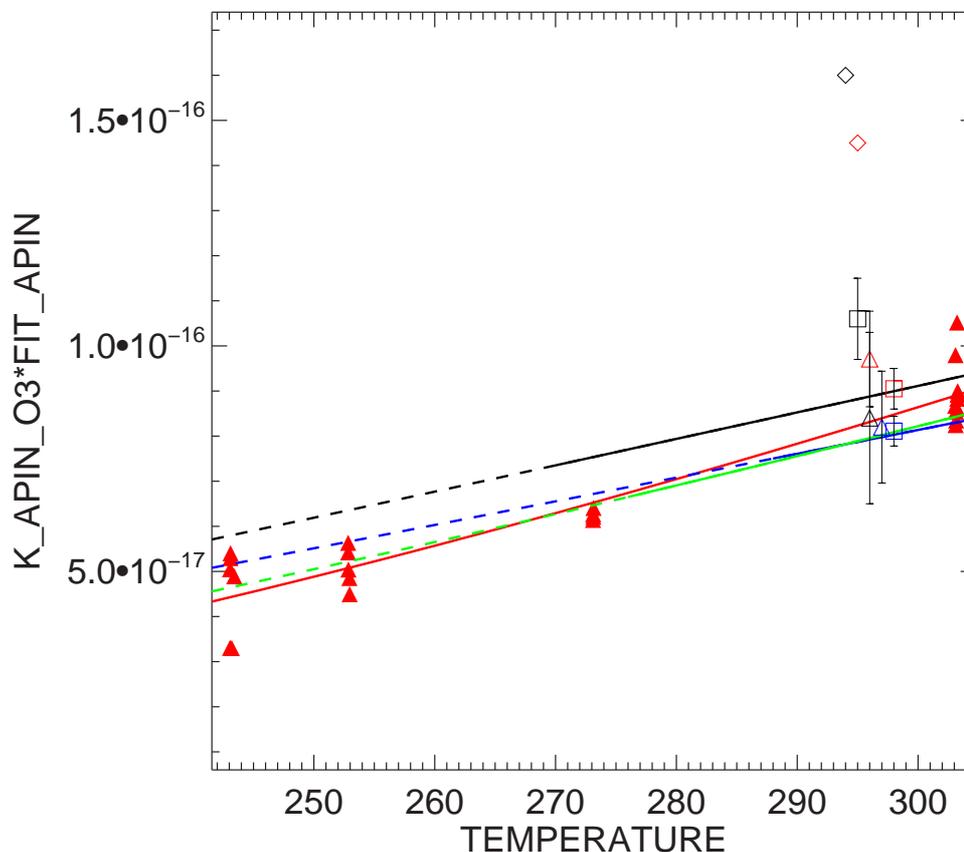
Abbildung 4.15:

Parameter des Levenberg-Marguardt-Fits für  $k(\alpha\text{-Pinen} + O_3)$ .

Dargestellt sind ausschließlich Fit-Parameter für die gilt  $\chi^2/\text{Freiheitsgrade} < 1,2$ . Der Skalierungsfaktor bezieht sich auf die Geschwindigkeitskonstante ( $k(\alpha\text{-Pinen} + O_3) = 1,01 \times 10^{-15} e^{(-732/T)}$ ) des MCM.

( $\chi^2/\text{Freiheitsgrade}$ ) Werte  $< 1,2$  aufweisen. Entgegen der erwarteten, theoretischen Untergrenze von  $\chi^2/\text{Freiheitsgrade} = 1$  treten auch Werte  $< 1$  auf. Dies ist auf eine konservative Abschätzung der Präzision der  $\alpha$ -Pinen-Messung zurückzuführen und hat keinen Einfluss auf die Anpassung der Modellparameter. Die in Abb. 4.15 angegebenen Skalierungsfaktoren beziehen sich auf die im MCM angegebene Geschwindigkeitskonstante  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  und liegen in allen Fällen bei  $\approx 1$ . Folglich weicht die aus den Experimenten bestimmte Geschwindigkeitskonstante nur geringfügig von der des MCMs ab.

Die mit dem Skalierungsfaktor korrigierten Geschwindigkeitskonstanten des MCM wurden gegen die Experimenttemperatur aufgetragen (Abb. 4.16). Die aus dem entsprechenden Fit erhaltenen Arrhenius-Parameter sind  $A = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $E_A/R = (-860 \pm 70) \text{ K}$ . Die angegebenen  $1\sigma$ -Fehler wurden mittels Bootstrap-Analyse bestimmt ( $N = 30$  Samples). Die Geschwindigkeitskonstante  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  wurde bisher nur in einem Temperaturbereich von  $276 - 363 \text{ K}$  bestimmt [12, 27, 51] und konnte nun auf atmosphärisch relevante Temperaturen  $< 276 \text{ K}$  ausgedehnt werden.



**Abbildung 4.16:**

Vergleich der aus der numerischen Analyse bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3)$  mit den Literaturdaten. Die Ratenkoeffizienten-Daten wurden dem IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation - Data Sheet Ox\_VOC8 entnommen [27].

(—): Fit aus den AIDA-Daten; (—): Atkinson et al., 1982  
(—): Kamaganov and Hites, 2001; (—): IUPAC-Empfehlung, 2005

Als gestrichelte Linien sind die aus den Literaturdaten extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten dargestellt.

Abb. 4.16 enthält neben den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten die Literaturdaten. Liegen Arrheniusparameter vor, so wurden die entsprechenden Daten über den betrachteten Temperaturbereich extrapoliert. Die von der IUPAC empfohlenen Daten entsprechen dem Mittel der Temperaturabhängigkeit aus den Daten von *Atkinson et al., 1982* [12] und *Khamaganov und Hites, 2001* [51]. Der präexponentielle Faktor wurde dem Mittel der 298 K-Geschwindigkeitskonstanten von *Atkinson, 1982 und 1990, Nolting et al., 1988, Khamaganov und Hites, 2001* und *Witter et al. 2002* angepasst [27]. Die IUPAC-Empfehlung liefert in dem betrachteten Temperaturbereich höhere Geschwindigkeitskonstanten als die hier bestimmten. Bei Temperaturen unter 270 K wird die Geschwindigkeitskonstante der IUPAC-Empfehlung um bis zu 25 % überschätzt. Die extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten von *Atkinson et al.* weichen in diesem Temperaturbereich nur um bis zu 5 % von den Ergebnissen dieser Arbeit ab. Im Temperaturbereich  $\leq 270$  K wird daher empfohlen sich auf die in dieser Arbeit bestimmte oder die durch *Atkinson et al.* bestimmte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante zu beziehen.

In den tropischen Regionen der Erde können Luftmassen mit Aufwindgeschwindigkeiten von bis zu  $20 \text{ m s}^{-1}$  [55] sehr schnell in hohe Regionen transportiert werden. Dabei können die Luftmassen innerhalb von weniger als einer Stunde auf Temperaturen unter 276 K abkühlen. Für diese Abschätzung wurde eine Aufwindgeschwindigkeit von  $2 \text{ m s}^{-1}$ , eine Bodentemperatur von 313 K und ein Temperaturgradient von  $6 \times 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$  angenommen. In den Tropen werden  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnisse von bis zu 400 ppt beobachtet, bei Ozon-Mischungsverhältnissen  $< 20$  ppb [49]. Die Lebensdauer des  $\alpha$ -Pinsens unter diesen Bedingungen liegt im Bereich mehrerer Stunden [10]. Dies verdeutlicht, dass eine Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen bei Temperaturen  $< 276$  K in der oberen Troposphäre stattfinden kann und zeigt die Notwendigkeit die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten auch für diesen Temperaturbereich zu bestimmen.

### 4.2.3 SOA-Ausbeuten der Ozonolyse von Monoterpenen

Die durchgeführten Experimente in der AIDA-Kammer ermöglichen die Untersuchung der Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Ausbeuten der Ozonolysereaktionen von  $\alpha$ -Pinen und Limonen über einen Temperaturbereich von 243 bis 303 K. Die SOA-Ausbeuten wurden aus Volumenkonzentrationsdaten der SMPS-Messung und den Monoterpen-Messungen des PTR-MS mit einer Zeitauflösung von 5 Minuten bestimmt. Die Umrechnung der Volumenkonzentration in eine Massenkonzentration erfolgte mit einer angenommenen Aerosoldichte von  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Durchführung der AIDA-Experimente erschwerte die Berechnung der SOA-Ausbeuten, für die die Startkonzentration der Monoterpene genau bekannt sein muss (siehe Gl. 3.11 in Kap. 3.2). Die Zugabe der Monoterpene erfolgte in die mit Ozon befüllte Kammer. Während der Injektionsphase reagiert bereits ein signifikanter Anteil des Monoterpens mit Ozon, so dass die zum Injektionszeitpunkt gemessene Monoterpen-Konzentration unterschätzt wurde. Aus diesem Grund wurden die gemessenen Monoterpenkonzentrationen auf den Injektionszeitpunkt extrapoliert. Hierzu wurde der Monoterpenabbau nach erfolgter Injektion entsprechend einer Reaktion pseudo 1. Ordnung behandelt. Die Ozonkonzentration in dem betrachteten Zeitintervall wurde als näherungsweise konstant angenommen.

Ein Vergleich, der aus den extrapolierten Messdaten erhaltenen Injektionsmengen mit den aus den Partialdruckmessungen (vgl. Kap. 2.4.2) berechneten Daten, belegt eine mittlere  $\alpha$ -Pinen-

Wiederfindung von  $102 \pm 10 \%$  (81 - 121 %, N = 37) und eine mittlere Limonen-Wiederfindung von  $68 \pm 11 \%$  (55 - 91 %, N = 18). Eine Abhängigkeit der Wiederfindungsraten von der Experimenttemperatur oder der relativen Feuchte ist nicht ersichtlich. Ebenso weisen diese Wiederfindungsraten keinen zeitlichen Trend auf. Die Präzision der PTR-MS-Monoterpenmessung liegt bei 5 % mit einer Genauigkeit von  $\sim 5 \%$  (Reproduzierbarkeit der Kalibration). Die geringe und schlecht reproduzierbare Wiederfindungsrate des Limonens ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Limonen-Zugabe in die AIDA-Kammer bedingt.

Abb. 4.17 zeigt die gebildete Aerosolkonzentration in Abhängigkeit vom umgesetzten  $\alpha$ -Pinen bzw. Limonen. Diese Art der Darstellung wird nachfolgend als Wachstumsfunktion bezeichnet, da sie das Aerosolwachstum angibt. Die Steigungen der dargestellten Wachstumsfunktionen sind abhängig von der Temperatur und der relativen Feuchte, sowie vom eingesetzten Monoterpen. Sie geben die SOA-Ausbeute ( $Y_{SOA} = c_{Aerosol}/\Delta(Edukt)$ ) wieder, da das vermessene Aerosol nur aus den Oxidationsprodukten der Monoterpen-Ozonolyse und gegebenenfalls Wasser besteht.

Aus Abb. 4.17 wird deutlich, dass mit abnehmender Temperatur die Steigung der Wachstumsfunktionen zunimmt. Folglich nimmt die SOA-Ausbeute mit sinkender Temperatur zu.

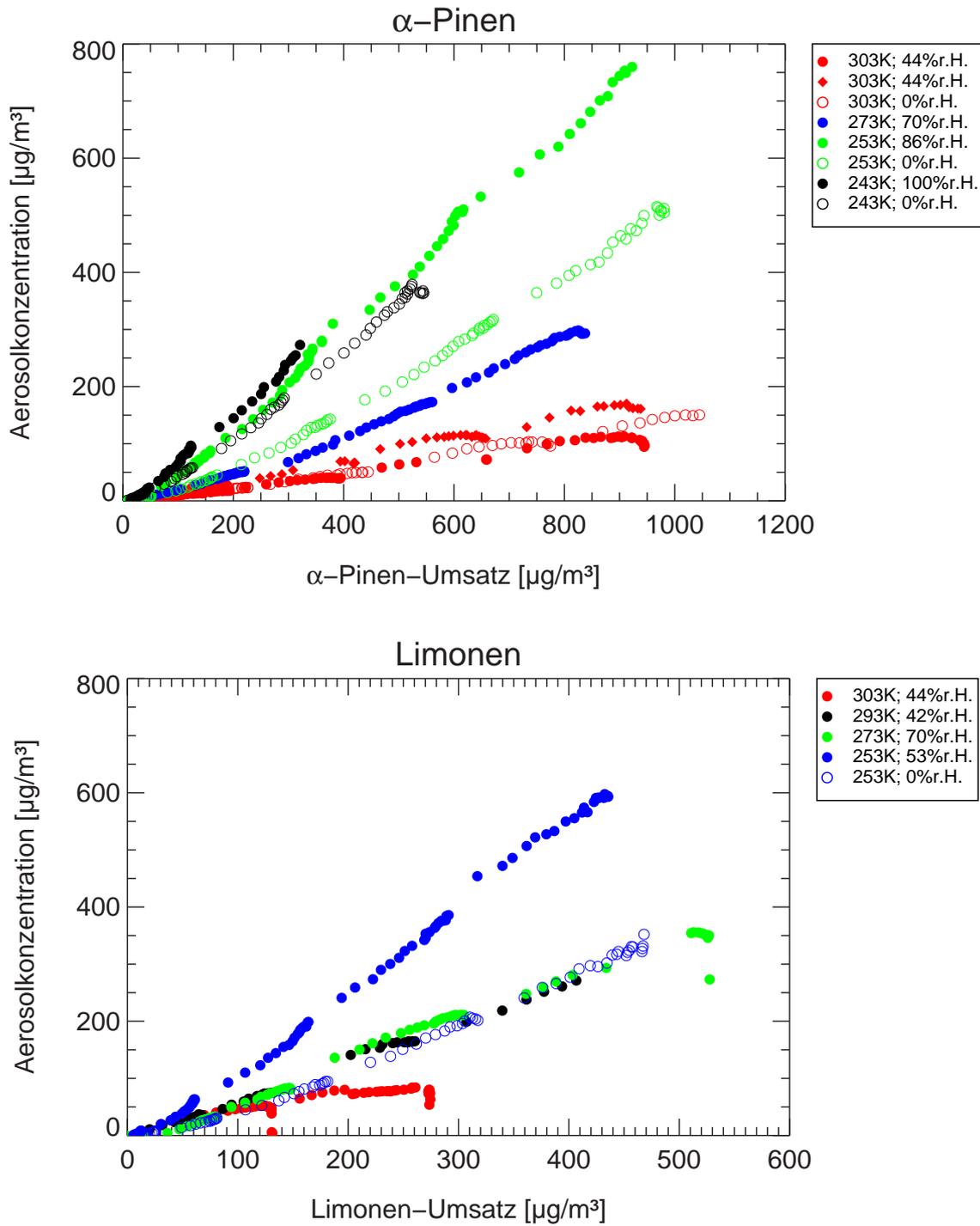
Bei gleicher Temperatur aber verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen unterscheiden sich die Steigungen der Wachstumskurven, mit Ausnahme der Messungen bei 303 K, deutlich voneinander. Unter feuchten Experimentbedingungen nehmen die Steigungen der Wachstumsfunktionen zu und die SOA-Ausbeute wird somit größer. Die Wasserkonzentration hat folglich einen Einfluss auf die SOA-Bildung. Dieser positive Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die SOA-Ausbeute ist zudem bei niedrigen Temperaturen ausgeprägter.

Die Steigungen der Wachstumsfunktionen für Limonen sind bei gleicher Temperatur höher als die bestimmten Steigungen der  $\alpha$ -Pinen-Wachstumsfunktionen. Die Ozonolyse von Limonen führt folglich zu einer höheren Aerosolausbeute als die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen.

Bei niedrigen Temperaturen sind die dargestellten Funktionen insbesondere bei niedrigem Monoterpen-Umsatz konvex, bei 303 K sind sie konkav. Die Abnahme der Steigung mit steigendem Monoterpen-Umsatz (konkave Wachstumsfunktion) ist auf einen Aerosolverlust (Wandverlust) in der Kammer zurückzuführen. Bei niedrigen Temperaturen ist dieser Aerosolverlust geringer. Der Anstieg der Aerosolkonzentration mit zunehmendem Monoterpen-Umsatz und bei niedrigen Temperaturen kann durch einen zunehmenden Beitrag halbflüchtiger Verbindungen zur Aerosolkonzentration erklärt werden. Entsprechend Gl. 1.11 nimmt die Aerosolausbeute, d.h. die Steigung der in der Abb. 4.17 dargestellten Funktionen, mit steigender Aerosolkonzentration zu. Es werden vermehrt halbflüchtige Substanzen vom organischen Aerosol absorbiert.

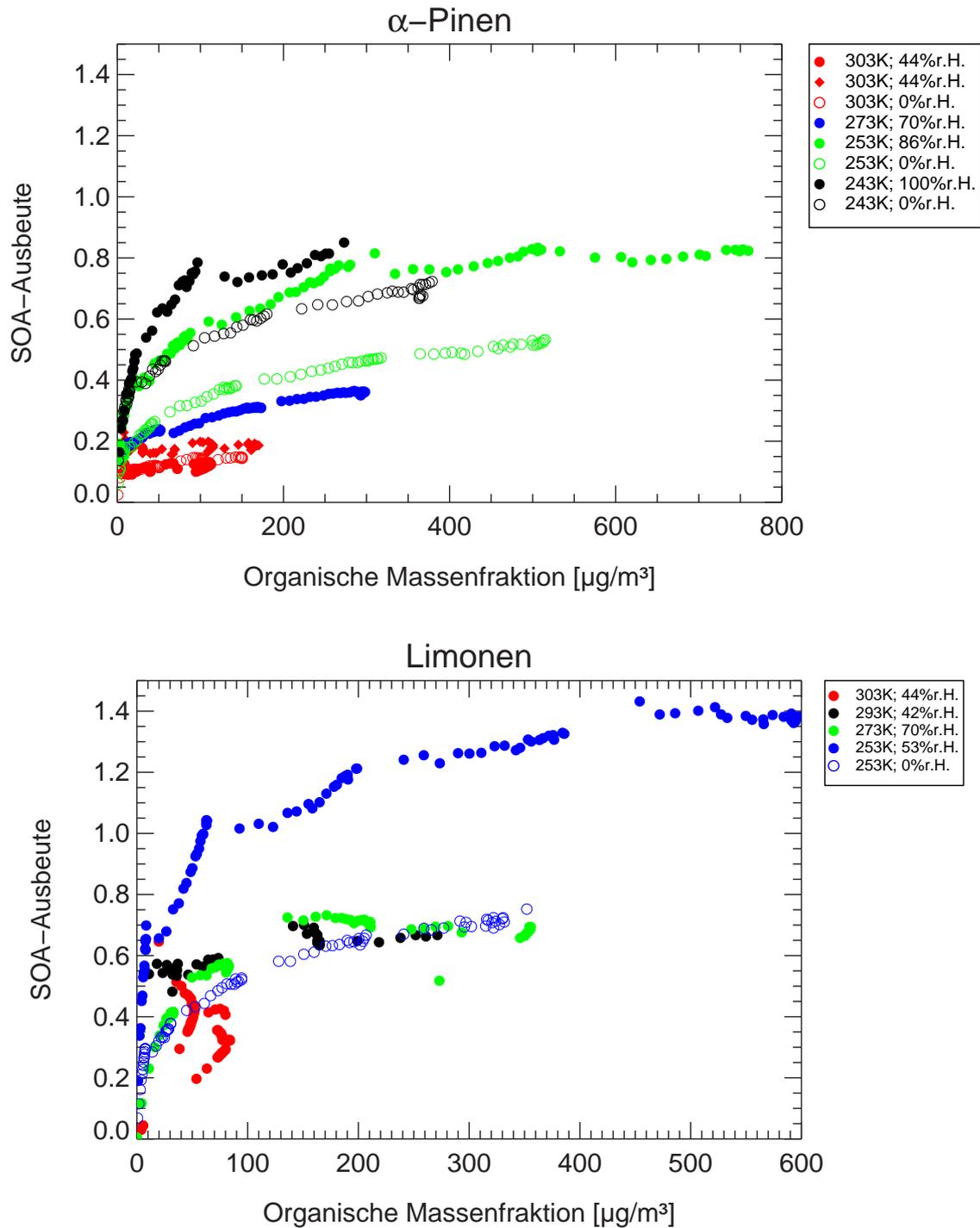
Im Fall des Limonens kann ein Anstieg der Aerosolkonzentration mit zunehmendem Monoterpen-Umsatz auch auf Sekundärreaktionen zurückzuführen sein. Limonen besitzt zwei Doppelbindungen, so dass die gebildeten Primärprodukte noch eine Doppelbindung enthalten können, die folglich durch Ozonolyse gespalten werden kann. Hierbei entstehen aufgrund der höheren Polarität der Sekundärprodukte Verbindungen mit niedrigerem Dampfdruck, die zusätzlich zur Aerosolkonzentration beitragen können. Dieser Effekt würde sich nach langen Reaktionszeiten, d.h. bei einem hohen Monoterpen-Umsatz bemerkbar machen. Da sich die Wachstumsfunktionen des Limonens jedoch bei hohem Monoterpen-Umsatz annähernd linear verhalten, ist dieser Effekt unter den betrachteten Reaktionsbedingungen vernachlässigbar.

Die Auftragung der SOA-Ausbeute in Abb. 4.18 erfolgt gegen die organische Massenkonzentration des Aerosols und verdeutlicht die Abhängigkeit der SOA-Ausbeute von der organischen Aerosolkonzentration, wie sie entsprechend Gl. 1.12 zu erwarten ist.



**Abbildung 4.17:** Umsatz-abhängige Wachstumsfunktionen der Aerosolkonzentration für  $\alpha$ -Pinen und Limonen

Mit offenen Symbolen sind Messergebnisse unter trockenen Bedingungen dargestellt, geschlossene Symbole zeigen Aerosolkonzentrationen, die unter feuchten Reaktionsbedingungen bestimmt wurden. Symbole gleicher Farbe zeigen Aerosolkonzentrationen gleicher Temperatur.



**Abbildung 4.18:** Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Bildung von  $\alpha$ -Pinen und Limonen

Mit offenen Symbolen sind Messergebnisse unter trockenen Bedingungen dargestellt, geschlossene Symbole zeigen Aerosolkonzentrationen, die unter feuchten Reaktionsbedingungen bestimmt wurden. Symbole gleicher Farbe zeigen Aerosolkonzentrationen gleicher Temperatur.

Um eine zeitabhängige bzw. Aerosolmassenabhängige SOA-Ausbeute genau bestimmen zu können, war es notwendig, dass die Messungen des gebildeten Aerosols und des konsumierten Monoterpens genau zeitsynchronisiert wurden. Insbesondere bei hohen Umsatzgeschwindigkeiten ist dies von Bedeutung. Daher wurde auf die Zeitsynchronisation der Messgeräte großen Wert gelegt; jedoch sind zeitliche Abweichungen der verwendeten Messgeräte von maximal  $\pm 2$  Minuten möglich. Ein zeitlicher Versatz in einer der beiden Messungen würde zu fehlerhaften SOA-Ausbeuten und einem nicht idealen Verhalten (Gl. 1.12) der SOA-Ausbeute in Abhängigkeit von der organischen Aerosolfraction führen. Des Weiteren kann eine fehlerhafte Startkonzentration des Monoterpens dieselben Auswirkungen auf die SOA-Ausbeute haben. Ist die Startkonzentration des Monoterpens zu klein oder wird die Messung der aktuellen Monoterpenkonzentration zeitlich zu früh eingeordnet, wird die SOA-Ausbeute überschätzt. Die Steigung der SOA-Ausbeute-Kurve in Abhängigkeit von der organischen Aerosolkonzentration wird unterschätzt. Der absolute Fehler der SOA-Ausbeute durch zeitliche Abweichungen der Messgeräte von  $\pm 2$  Minuten voneinander beträgt maximal 0,05. Dieser Fehler wurde durch Zuweisen eines künstlichen zeitlichen Versatzes auf die Monoterpen-Messungen ermittelt.

Abb. 4.18 zeigt folgende Charakteristika: Zu Beginn einer Reaktion, bei niedriger Konzentration der organischen Aerosolfraction, wird die SOA-Ausbeute von Oxidationsprodukten mit niedrigem Dampfdruck dominiert. Mit fortschreitender Reaktion wird die organische Aerosolmasse größer. Somit steigt die Konzentration des Absorbens für halbflüchtige Substanzen an und die Zunahme der SOA-Ausbeute erfolgt durch die Absorption halbflüchtiger Oxidationsprodukte.

### Einfluss der relativen Feuchte auf die SOA-Bildung

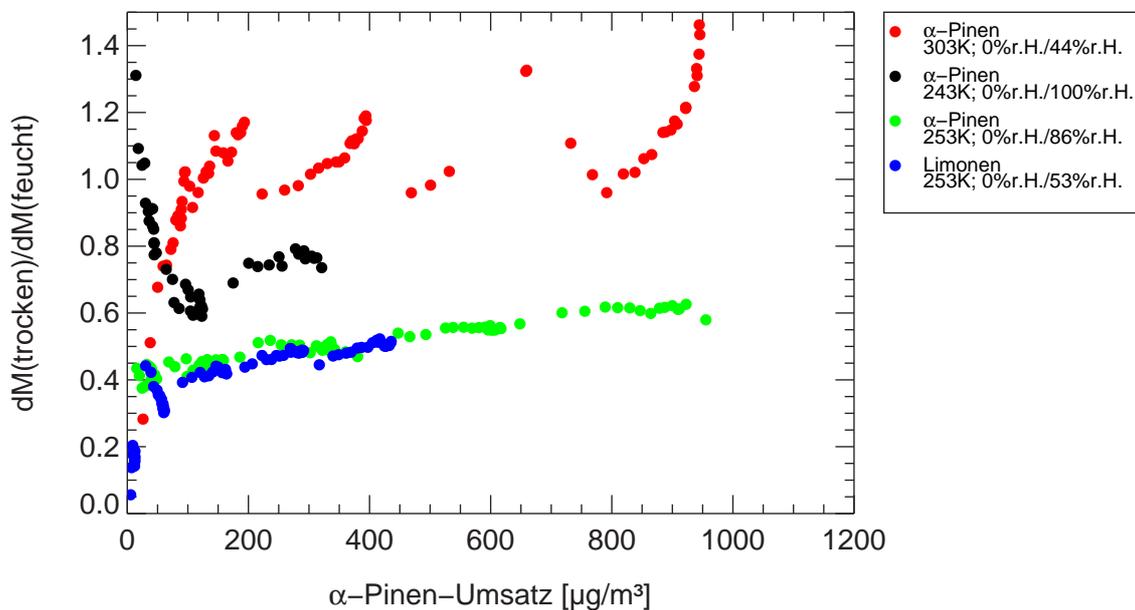


Abbildung 4.19: Feuchteabhängigkeit der SOA-Ausbeuten von  $\alpha$ -Pinen und Limonen.

Die ermittelten SOA-Ausbeuten bei 0 % relativer Feuchte und Temperaturen unter dem Gefrierpunkt von Wasser sind niedriger als bei Experimenten mit einer relativen Feuchte  $> 0$  % (siehe Abb. 4.18). Dies wird in Abb. 4.19 verdeutlicht, in der das Verhältnis der Aerosolkon-

zentrationen unter trockenen und feuchten Bedingungen bei unterschiedlichen Temperaturen für  $\alpha$ -Pinen und Limonen dargestellt wird. Für Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts ist dieses Verhältnis in Abhängigkeit vom Monoterpen-Umsatz  $< 1$ . Bei 303 K ist dieses Verhältnis  $\sim 1$ . Die Streuung der Daten bei 303 K und 243 K ist auf die nicht genau bekannte Injektionsmenge des Monoterpens zurückzuführen. Die in Abb. 4.19 dargestellten Ergebnisse lassen zunächst zwei Erklärungsmöglichkeiten zu, die nachfolgend diskutiert werden:

1. Die partikuläre Wasserkonzentration trägt bei niedrigen Temperaturen signifikant zur Aerosolmasse bei. Die verwendeten Aerosolkonzentrationen der SMPS-Messung erfassen jedoch die Summe aller Aerosolkomponenten inklusive des Wassers, so dass die organische Aerosolfraktion überschätzt wird.
2. Wasser ist ein bedeutender Reaktionspartner in der Umsetzung der intermediär gebildeten Produkte der Monoterpen-Ozonolyse. Die Abwesenheit von Wasser zwingt das Reaktionssystem in Pfade, die zu niedrigeren Ausbeuten kondensierbarer Reaktionsprodukte führen.

### Einfluss des partikulären Wassergehaltes

Um beurteilen zu können, ob der Anteil des partikulären Wassers auf die SOA-Ausbeute einen Einfluss hat, wurden die mittels AMS bestimmten Konzentrationen des Wassers und der organischen Fraktion des Aerosols betrachtet (Abb. 4.20). Die auftretenden Stufen der gemessenen Aerosolfraktionkonzentrationen sind auf die wiederholte Zugabe des Monoterpens in die AIDA-Kammer zurückzuführen. Die dargestellten AMS-Daten wurden nicht für einen möglichen Aerosolverlust korrigiert.

In Experimenten unter feuchten Reaktionsbedingungen ist der Anteil des Wassers an der Aerosolkonzentration  $< 10\%$ . Mit sinkenden Temperaturen nimmt dieser partikuläre Wasseranteil ab (siehe Abb. 4.20). Bei Experimenten gleicher Temperatur und einer relativen Feuchte von  $0\%$  wird durch das AMS kein Wasser im Aerosol detektiert. Eine Ausnahme stellt Experiment SOA05-9 ( $\alpha$ -Pinen, 243 K,  $0\%$  r.H.) dar. In diesem Fall ist auch unter den "trockenen" Bedingungen partikuläres Wasser detektierbar. Allerdings fand dieses Experiment bei einer vergleichsweise hohen Wasserdampfkonzentration von 38 ppm statt. Das entsprechende feuchte Experiment wies eine Wasserdampfkonzentration von 370 ppm auf. In den bislang betrachteten trockenen Experimenten wurden Wasserdampfkonzentrationen von 2 – 9 ppm erreicht. Experiment SOA05-9 ist daher im Rahmen der feuchteabhängigen SOA-Ausbeute nur eingeschränkt aussagekräftig.

Der Wassergehalt von Aerosolen wird durch ihre hygroskopischen Eigenschaften beschrieben. Für organische Aerosole aus der Ozonolyse von Limonen und  $\alpha$ -Pinen wurde diese von *Virkkula et al.* untersucht [83]. SOA, das aus der Ozonolyse von Limonen oder  $\alpha$ -Pinen gebildet wird, weist bei relativen Feuchten von  $84\%$  ( $T = 293\text{ K}$ ) Wachstumsfaktoren von 1,05 bis 1,10 auf [83]. In den durchgeführten Experimenten bei 303 K und  $44\%$  relativer Feuchte wurden die partikulären Wasseranteile mittels AMS mit  $\leq 10\%$  bestimmt. Dies entspricht einem Wachstumsfaktor von  $\leq 1,1$  und bestätigt somit die Literaturdaten [83]. Der Einfluss des Wasserdampfs auf die SOA-Ausbeute wird mit sinkender Temperatur größer (Abb. 4.17 und 4.19), die gemessene partikuläre Wasserkonzentration jedoch geringer (Abb. 4.20). Folglich spielt die Kondensation von Wasser auf Aerosolpartikel eine untergeordnete Rolle. Der Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die SOA-Ausbeute ist also auf einen veränderten Reaktionsmechanismus zurückzuführen.

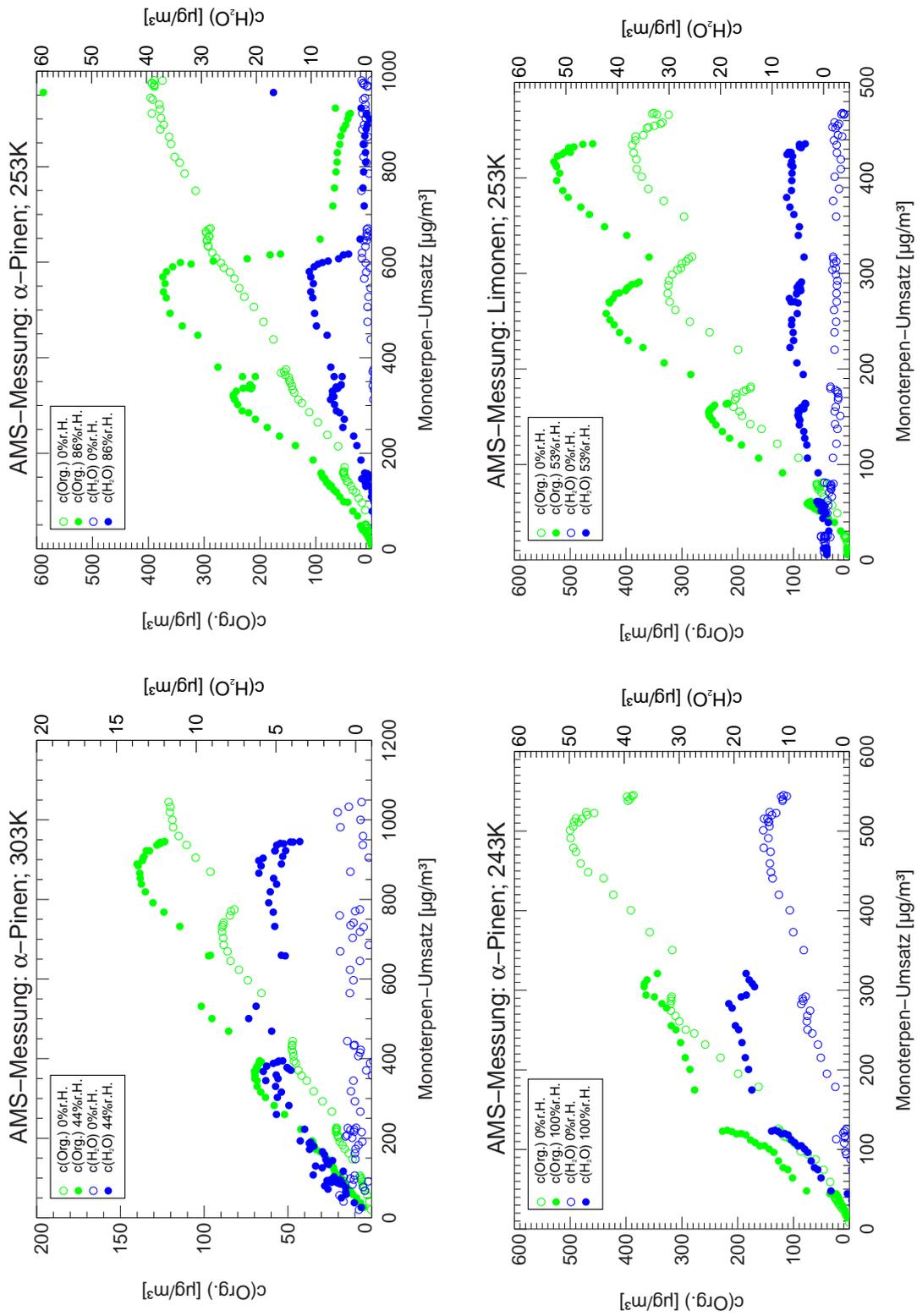


Abbildung 4.20: Wachstumskurven des organischen Aerosolanteils und der partikulären Wasserkonzentration. Daten der AMS-Messungen.

### Einfluss des Wasserdampfs auf den Reaktionsmechanismus der Monoterpen-Ozonolyse

Bei der Ozonolyse von Alkenen entstehen Carbonylverbindungen und intermediäre Criegee-Biradikale. Wie in Kapitel 1.1 dargestellt, reagieren die stabilisierten Criegee-Biradikale (SCB) mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Im angeregten Zustand ist eine Reaktion der Criegee-Biradikale mit Wasserdampf jedoch nicht zu erwarten [39]. Der in Anhang G dargestellte Mechanismus der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse weist zwei Reaktionen aus, die von der Wasserdampfkonzentration abhängig sind (siehe Abb. 4.21).

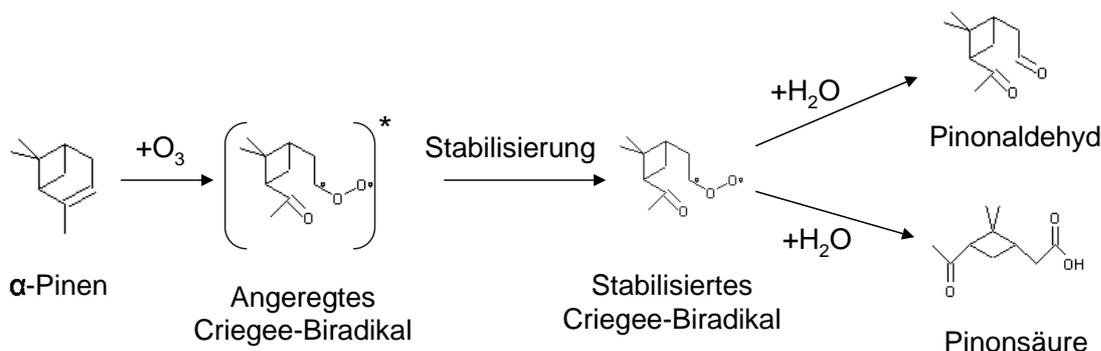


Abbildung 4.21: Feuchteabhängige Reaktionen der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse.

Das Reaktionsprodukt der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse, *Pinonaldehyd*, liegt bei 303 K hauptsächlich in der Gasphase vor und wurde mittels PTR-MS quantifiziert. Der Sättigungsdampfdruck von Pinonaldehyd beträgt bei 298 K 5,1 Pa [34]. Die molare Reaktionsausbeute des Pinonaldehyds wurde unter trockenen Bedingungen bei 303 K mit  $\leq 0,1$  bestimmt. Bei 44 % relativer Feuchte beträgt die Ausbeute hingegen 0,21 (vgl. Abb. 4.13). Dies bestätigt die Abhängigkeit der Pinonaldehyd-Bildung von der relativen Feuchte und lässt den Schluss zu, dass die Bildung des Produkts Pinonsäure ebenfalls feuchteabhängig ist. Die Pinonsäure entsteht entsprechend dem MCM ausschließlich aus der in Abb. 4.21 angegebenen Reaktion, während Pinonaldehyd auch über die Reaktion des stabilisierten Criegee-Biradikals mit Kohlenmonoxid gebildet werden kann. Bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen wird Pinonsäure in Abwesenheit von Wasserdampf folglich nicht gebildet, was zu einer Erniedrigung der SOA-Ausbeute führt, da Pinonsäure aufgrund der hohen molaren Masse und der hohen Polarität ein potentieller SOA-Bildner ist. Dies wird durch den niedrigen Sättigungsdampfdruck von Pinonsäure,  $7 \times 10^{-5}$  Pa bei 296 K [17], deutlich. Die PTR-MS-Messungen zeigen, dass Pinonaldehyd bei Temperaturen  $< 273$  K nahezu ausschließlich in der kondensierten Phase vorliegt. Folglich kann, bei niedrigen Temperaturen und trockenen Bedingungen, auch dieses Oxidationsprodukt zu einer Erniedrigung der SOA-Ausbeute führen.

*Hatakeyama et al.* [39] haben die Ausbeute des in Abb. 4.21 dargestellten stabilisierten Criegee-Biradikals mit  $0,125 \pm 0,040$  bestimmt. Würde das stabilisierte Criegee-Biradikal in Anwesenheit von Wasserdampf vollständig in Pinonsäure und Pinonaldehyd überführt, wäre diese Ausbeute zu gering, um die in den Experimenten bei 253 und 243 K bestimmte Abnahme der SOA-Ausbeute unter trockenen Bedingungen zu erklären. Das aus den Messungen bestimmte Verhältnis der SOA-Ausbeuten unter trockenen und feuchten Experimentbedingungen beträgt bei 253 K ca. 0,5. Die entsprechende SOA-Ausbeute in Gegenwart von Wasserdampf beträgt dagegen  $\sim 0,8$  und unter trockenen Bedingungen  $\sim 0,4$ . Der maximale Beitrag der Oxidationsprodukte Pinonsäure und Pinonaldehyd zur SOA-Ausbeute beträgt allerdings unter Berück-

sichtigung der Ausbeute des SCBs nur 0,17. Die Berechnung erfolgte analog Gl. 4.3 unter der Annahme, dass Pinonsäure und Pinonaldehyd bei 253 K ausschließlich in der kondensierten Phase vorliegen. Bei einer Temperatur von 303 K trägt Pinonaldehyd als halbflüchtige Verbindung in geringerem Maße zur Aerosolausbeute bei. Bei 303 K ist das Verhältnis der SOA-Ausbeuten unter trockenen und feuchten Bedingungen  $\sim 1$ . Folglich wird der Anstieg der SOA-Ausbeute bei niedrigeren Temperaturen durch die Kondensation von Verbindungen hervorgerufen, die bei Raumtemperatur tendenziell in der Gasphase vorliegen.

$$Y_{SOA} = MY_{SCB} \times \frac{MW_{\text{Pinonsäure, Pinonaldehyd}}}{MW_{\alpha\text{-Pinen}}} = 0,125 \times \frac{184 \text{ g mol}^{-1}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0,17 \quad (4.3)$$

$Y_{SOA}$	SOA-Ausbeute	
$MY_{SCB}$	Molare Ausbeute des SCBs	
$MW_{\text{Pinonsäure, Pinonaldehyd}}$	Molare Masse der Pinonsäure bzw. des Pinonaldehyds	[g mol <sup>-1</sup> ]
$MW_{\alpha\text{-Pinen}}$	Molare Masse des $\alpha$ -Pinen	[g mol <sup>-1</sup> ]

Der Beitrag der Reaktionsprodukte des SCBs mit Wasserdampf ist folglich nicht der alleinige Grund für die höheren SOA-Ausbeuten unter feuchten Bedingungen. Um weitere feuchteabhängige Reaktionspfade identifizieren zu können, bedarf es einer Spezifizierung der Aerosolphasenprodukte unter feuchten und trockenen Reaktionsbedingungen.

Die ergänzenden PTR-MS-Messungen des *Acetons* als ein weiteres Produkt der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse weisen jedoch auf feuchteabhängige Reaktionen hin, die bisher im MCM nicht berücksichtigt werden. Folglich können neben den in Reaktionsgleichung 4.21 aufgeführten Produkten auch weitere Produktausbeuten eine Wasserdampfabhängigkeit aufweisen und somit Einfluss auf die SOA-Ausbeute haben.

*Seinfeld et al.* [75] haben den Einfluss der relativen Feuchte auf die SOA-Bildung aus der Ozonolyse von Monoterpenen entsprechend dem Ansatz von *Pankow et al.* [64] untersucht. Die durchgeführten Modellierungen beschreiben den Wassergehalt des Aerosols in Abhängigkeit von relativer Feuchte und eingesetztem Monoterpen sowie den Einfluss der partikulären Wasserkonzentration auf die Gas-Aerosolphasen-Verteilung von Monoterpen-Oxidationsprodukten. Entsprechend dieser Modellierung ist der Anteil des partikulären Wassergehaltes bei relativen Feuchten von  $\leq 80$  % und einer Temperatur von 308 K  $\leq 8$  %. Dieser partikuläre Wasseranteil ist mit den Ergebnissen der AMS-Messungen bei 303 K und den von *Virkkula et al.* [83] bestimmten hygrokopischen Wachstumsfaktoren vergleichbar. Entsprechend der Modellierung von *Seinfeld et al.* [75] wurde die Zunahme der organischen Aerosolfraktion bei 40 % relativer Feuchte in Relation zu trockenen Reaktionsbedingungen mit 12,5 % bestimmt. (Zum Vergleich: Die relative Feuchte der AIDA-Experimente bei 303 K lag bei 44 %.) Diese Modellergebnisse beruhen auf der veränderten Gas-Aerosolphasenverteilung der Oxidationsprodukte durch die Zunahme des partikulären Wassergehalts unter feuchten Bedingungen. Grundlage der Modellierung ist Gl. 1.10. Diese Zunahme der Aerosolausbeute der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse liegt im Rahmen der für 303 K bestimmten SOA-Ausbeuten (siehe Abb. 4.18). Der Einfluss eines sich verändernden Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von Monoterpenen wurde in der Modellierung von

*Seinfeld et al.* [75] nicht berücksichtigt. Allerdings ist dieser Einfluss aus den hier präsentierten Ergebnissen der PTR-MS-Messungen des Pinonaldehyds evident.

Experimentelle Studien des Einflusses der Wasserdampfkonzentration auf die SOA-Ausbeute der Ozonolyse von Monoterpenen wurden z.B. von *Bonn et al.* [18] und *Jonsson et al.* [48] bei Raumtemperatur durchgeführt. *Bonn et al.* [18] finden keinen signifikanten Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die SOA-Ausbeute der Limonen- und  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse mit steigender Wasserdampfkonzentration, während *Jonsson et al.* [48] eine Zunahme der SOA-Ausbeute verzeichnen. Bei einer relativen Feuchte von 43 % und einer Temperatur von 298 K wurde diese Zunahme mit  $\sim 43$  % bestimmt. Die voneinander abweichenden SOA-Ausbeuten können durch die Verwendung verschiedener OH-Radikalfänger verursacht werden [48]. *Jonsson et al.* verwendeten 2-Butanol, in den AIDA-Experimenten und von *Bonn et al.* wurde Cyclohexan verwendet. Während 2-Butanol hauptsächlich  $\text{HO}_2$ -Radikale liefert, entstehen aus der Reaktion von Cyclohexan und OH-Radikalen Cyclohexyl-Radikale [50]. Entsprechend dem in Anhang G aufgeführten Mechanismus entstehen aus der Reaktion der intermediär gebildeten Alkoxy-Radikale der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse und dem Cyclohexyl- und  $\text{HO}_2$ -Radikal verschiedene Produkte, die unterschiedlich zur SOA-Ausbeute beitragen können. Der vergleichsweise starke Einfluss der relativen Feuchte auf die SOA-Ausbeute bei Raumtemperatur kann bei den Ergebnissen von *Jonsson et al.* [48] durch die Verwendung von 2-Butanol als OH-Fänger bedingt sein. Die Ergebnisse von *Bonn et al.* [18] sind bei Verwendung von Cyclohexan als OH-Radikalfänger mit den Ergebnissen der AIDA-Experimente bei 303 K vergleichbar.

Bis hierher wurden die bestimmten, feuchteabhängigen SOA-Ausbeuten weitgehend auf Basis der Ozonolyse-Experimente des  $\alpha$ -Pinsens diskutiert. Die getroffenen Schlussfolgerungen lassen sich jedoch auf die Ozonolyse des Limonens übertragen, da der entsprechende Reaktionsmechanismus ähnlich ist und auch in diesem Fall nur geringe Wasserkonzentrationen im Aerosol detektiert wurden.

Bei der Verwendung experimenteller Daten für regionale und globale Modellrechnungen ist die relative Feuchte folglich ein bedeutender Parameter. Dies gilt insbesondere für Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts, wo die Feuchteabhängigkeit der SOA-Ausbeute der Monoterpen-Ozonolyse ausgeprägter ist. Die Verwendung von SOA-Ausbeuten, die unter trockenen Reaktionsbedingungen bestimmt wurden, sind nur bedingt für solche Modelle verwendbar, da unter atmosphärischen Bedingungen Monoterpen-Emissionen im Zusammenhang mit relativ hohen Wasserdampfkonzentrationen stehen.

### Einfluss der Temperatur auf die SOA-Bildung

Die SOA-Ausbeuten weisen mit abnehmender Reaktionstemperatur einen deutlichen und stetigen Anstieg auf. Dieser Anstieg ist durch den sinkenden Sättigungsdampfdruck ( $p_i^0$ ) der Oxidationsprodukte bedingt, der entsprechend der Clausius-Clapeyronschen-Gleichung (Gl. 4.4) beschrieben wird.  $p_i^0$  geht invers in den Verteilungskoeffizienten (Gl. 1.10) ein, so dass der Anteil der Oxidationsprodukte in der partikulären Phase zunimmt und in der Gasphase abnimmt. Der Verteilungskoeffizient ist zudem abhängig von der organischen Aerosolkonzentration. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Temperatur auf die SOA-Ausbeute auf Basis der Daten aus Abb. 4.18 diskutiert.

$$p_i^0 = B_i \exp\left(\frac{-H_i}{RT}\right) \quad (4.4)$$

$p_i^0$	Sättigungsdampfdruck des Produkts (i)	[hPa]
$B_i$	Präexponentieller Faktor	[hPa]
$H_i$	Verdampfungsenthalpie des Produkts (i)	[J mol <sup>-1</sup> ]
$R$	Allgemeine Gaskonstante	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatur	[K]

Die temperaturabhängigen molaren Gasphasenausbeuten von Aceton und Pinonaldehyd aus den Ozonolyseexperimenten des  $\alpha$ -Pinens (Kap. 4.2.1) weisen auf einen Beitrag dieser Verbindungen zur SOA-Ausbeute bei niedrigen Temperaturen hin. Bei Temperaturen < 273 K wurde kein Pinonaldehyd mehr in der Gasphase detektiert. Gleichzeitig weist auch Aceton mit abnehmender Temperatur sinkende molare Reaktionsausbeuten auf. Diese Verbindungen tragen folglich mit sinkender Temperatur vermehrt zur SOA-Ausbeute bei. Dabei ist im Vergleich zum Pinonaldehyd der Beitrag des Acetons aufgrund seines höheren Sättigungsdampfdrucks geringer.

Bei einem Temperaturrückgang von 303 K auf 253 K steigt unter feuchten Bedingungen im Fall des  $\alpha$ -Pinens die SOA-Ausbeute um den Faktor 4,7 an. Im Vergleich dazu weist Limonen lediglich einen Anstieg um den Faktor 3,3 auf. Die entsprechenden Ausbeuten des  $\alpha$ -Pinens und Limonens bei 303 K betragen 0,18 und 0,43. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass im Fall des  $\alpha$ -Pinens bei 303 K ein hoher Anteil semivolatiler Substanzen gebildet wird, die bei einer Temperaturabnahme zusätzlich zur Aerosolkonzentration und somit zur SOA-Ausbeute beitragen können. Für Limonen ist die SOA-Ausbeute bei 303 K bereits relativ hoch (0,43). Es werden vergleichsweise viele schwerflüchtige Oxidationsprodukte und ein geringerer Anteil halbflüchtiger Verbindungen gebildet. Aus diesem Grund ist die Temperaturabhängigkeit der SOA-Ausbeute der Limonen-Ozonolyse geringer ausgeprägt.

Abb. 4.18 zeigt, dass die Abhängigkeit der SOA-Ausbeute von der organischen Aerosolfraction bei niedrigen Temperaturen stärker ausgeprägt ist, als bei 303 K. Dies ist insbesondere bei niedrigen Aerosolkonzentrationen der Fall. Die Steigung der Kurven für Limonen und  $\alpha$ -Pinen ist bei 303 K gering und nimmt mit sinkender Temperatur zu. Diese Beobachtung stimmt mit dem Ansatz entsprechend Gl. 1.12 überein, da die Steigung der Funktion  $Y = f(C_{aerosol,org})$  durch den Verteilungskoeffizienten ( $K_{org}$ ) bestimmt ist und dieser wiederum durch die Temperatur bestimmt wird. *Sheehan und Bowman* [78] haben die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten durch Gl. 4.5 beschrieben.

$$K_i(T) = K_{i,Ref} \frac{T}{T_{Ref}} \exp \left[ \frac{H_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right] \quad (4.5)$$

$K_i(T)$	Temperaturabhängiger Verteilungskoeffizient der Verbindung i	[m <sup>3</sup> $\mu$ g <sup>-1</sup> ]
$K_{i,Ref}$	Verteilungskoeffizient der Verbindung i bei $T_{Ref}$	[m <sup>3</sup> $\mu$ g <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatur	[K]
$T_{Ref}$	Referenztemperatur	[K]
$H_i$	Verdampfungsenthalpie des Produkts (i)	[J mol <sup>-1</sup> ]
$R$	Allgemeine Gaskonstante	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]

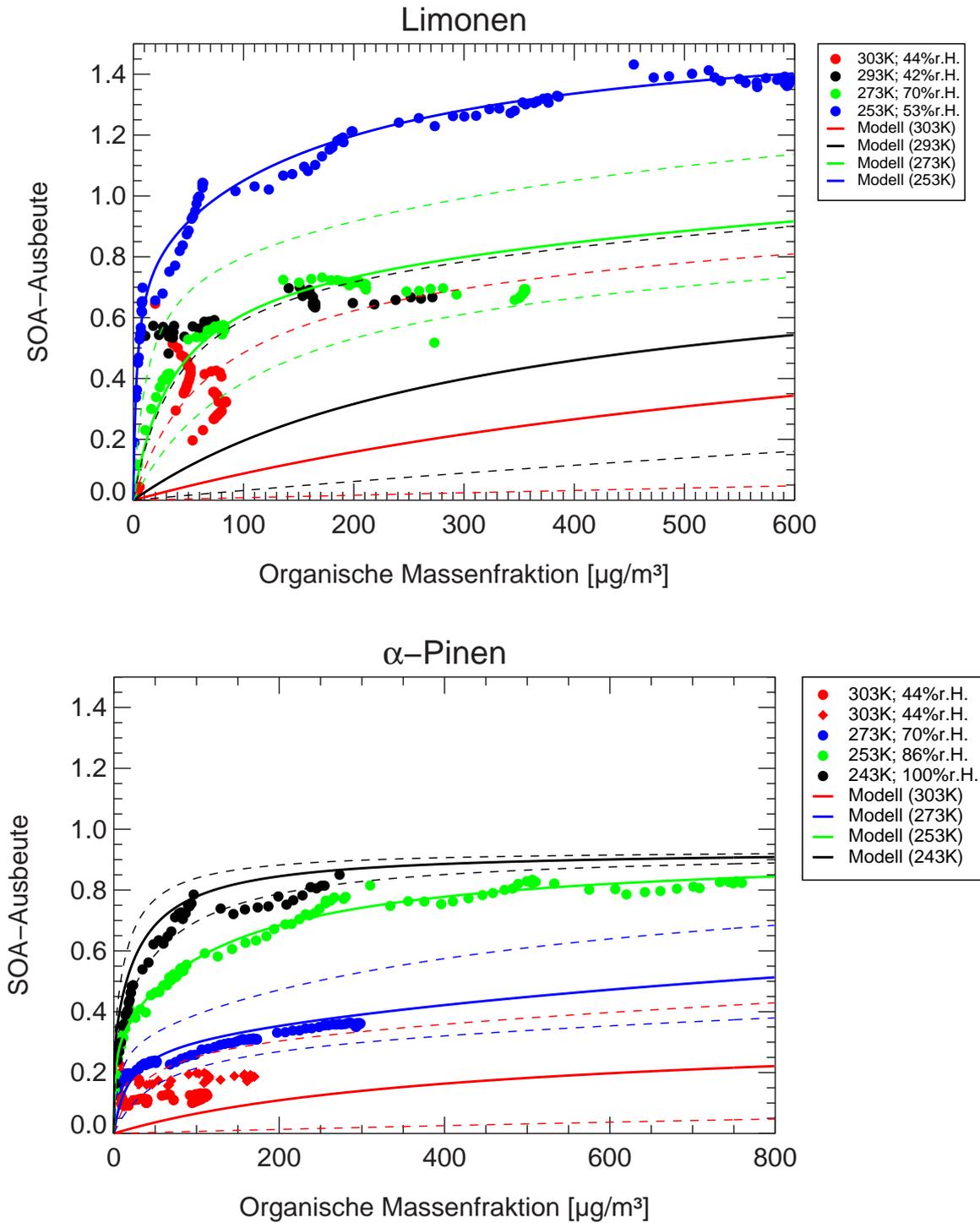
**Tabelle 4.10:** Referenzparameter der Modellierung temperaturabhängiger SOA-Ausbeuten  
Die Referenzparameter wurden aus den Experimenten SOA05-5 und SOA05-8 ermittelt.

Parameter	$\alpha$ -Pinen	Limonen
$K_{1,Ref}$	0,6882 m <sup>3</sup> $\mu$ g <sup>-1</sup>	0,3214 m <sup>3</sup> $\mu$ g <sup>-1</sup>
$K_{2,Ref}$	0,0077 m <sup>3</sup> $\mu$ g <sup>-1</sup>	0,0055 m <sup>3</sup> $\mu$ g <sup>-1</sup>
$\alpha_1$	0,3055	0,7874
$\alpha_2$	0,6274	0,8074
$T_{Ref}$	253 K	253 K
$H_i$	73,27 $\pm$ 31,40 kJ mol <sup>-1</sup>	73,27 $\pm$ 31,40 kJ mol <sup>-1</sup>

In der Literatur wird die Aerosolausbeute häufig durch ein Zwei-Produkt-Modell beschrieben [41, 62]. Hierbei wird der Ansatz von Pankow [64] verwendet (siehe Gl. 1.12). Die beiden "Produkte" repräsentieren ein Modellgemisch (1) der nicht volatilen Produkte mit der Massenausbeute  $\alpha_1$  und dem Verteilungskoeffizienten  $K_{org,1}$  und ein Modellgemisch (2) der semi-volatilen Produkte mit  $\alpha_2$  und  $K_{org,2}$ . An die in Abb. 4.18 dargestellten Daten wurden Funktionen entsprechend dem Zwei-Produkt-Modell angefügt und so die Parameter  $K_{org,1}$ ,  $K_{org,2}$ ,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ermittelt. Dieser Ansatz ist nur bei Temperaturen  $\leq 273$  K möglich, da nur diese Funktionen eine ausgeprägte Abhängigkeit der SOA-Ausbeute von der organischen Aerosolkonzentration aufweisen. Die Bestimmung der Anpassungsparameter wurde durch die experimentellen Rahmenbedingungen (stufenweise Zugabe des Monoterpens und ungenaue Monoterpen-Startkonzentration) erschwert. Aus diesem Grund wurden die Anpassungsparameter für die Experimente der Limonen- und  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse bei 253 K und unter feuchten Reaktionsbedingungen als Referenzparameter für die folgende Modellierung verwendet. Diese gewählten Experimente liefern SOA-Ausbeuten über den größten Bereich der organischen Aerosolkonzentrationen und sind nur wenig von den Monoterpen-Injektionen beeinflusst. Sie weisen nur wenige "Sprünge" in den Funktionen auf. Die ermittelten Referenzparameter sind in Tab. 4.10 aufgelistet.

Auf Basis der in Tab. 4.10 aufgeführten Parameter wurden die aerosolkonzentrations- und temperaturabhängigen SOA-Ausbeuten entsprechend dem Ansatz von Sheehan und Bowman [78] unter Berücksichtigung von Gl. 4.5 und 1.12 modelliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.22 für die Ausgangsverbindungen Limonen und  $\alpha$ -Pinen dargestellt.

Die Modelldaten für Temperaturen  $\leq 273$  K sind sowohl für die SOA-Ausbeute aus der Ozonolyse des Limonens als auch des  $\alpha$ -Pinsens in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Bei Temperaturen  $> 273$  K unterschätzen die Modellergebnisse die gemessenen SOA-Ausbeuten. Hier werden die Grenzen des Zwei-Produkt-Modells sichtbar. Die Referenzparameter  $K_{org,1}$ ,  $K_{org,2}$ ,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  wurden für ein Modellgemisch (1) der halbflüchtigen Produkte und ein Modellgemisch (2) der schwerflüchtigen Produkte bestimmt. Die Zusammensetzung dieser Modellgemische verändert sich jedoch mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der SOA-Ausbeute kann somit nicht ausschließlich auf sich entsprechend dem Sättigungsdampfdruck der angenommenen "Modellgemische" verändernde Parameter  $K_{org,1}$ ,  $K_{org,2}$  zurückgeführt wer-



**Abbildung 4.22:** Temperaturabhängigkeit der SOA-Bildung von  $\alpha$ -Pinen und Limonen  
 Dargestellt sind nur feuchte Experimente. Die durchgezogenen Linien stellen die modellierten Daten dar. Gestrichelt gezeichnet sind die SOA-Ausbeutekurven für  $H_i = 73,27 + 31,40 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $H_i = 73,27 - 31,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

den. Eine weitere Differenzierung der zur Aerosolausbeute beitragenden Oxidationsprodukte ist hierfür notwendig. Allerdings belegen die Modellergebnisse in Abb. 4.22, dass der verwendete Modellansatz über einen begrenzten Temperturbereich ( $\sim 30$  K) anwendbar ist.

Temperaturabhängige SOA-Ausbeuten der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse wurden von *Takekawa et al.* [81] und *Pathak et al.* [65] bei Temperaturen  $\geq 273$  K bestimmt. Im Gegensatz zu den Experimenten der vorliegenden Arbeit, wurden die SOA-Ausbeuten nicht über den gesamten Reaktionsverlauf ermittelt, sondern nach vollständigem Umsatz des Monoterpens. Der Vergleich der somit ermittelten SOA-Ausbeuten wird in Abb. F.1 des Anhangs F dargestellt. Bei 303 und 273 K sind die Daten von *Pathak et al.* [65] und *Takekawa et al.* [81] in guter Übereinstimmung mit den zeitlich hoch aufgelösten SOA-Ausbeuten. Bei geringem Monoterpen-Umsatz und niedrigen Konzentrationen der organischen Aerosolfraktion weisen die SOA-Ausbeuten von *Pathak et al.* [65] einen ausgeprägten Anstieg auf, wie er entsprechend Gl. 1.12 zu erwarten ist. In den AIDA-Experimenten bei 303 K konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden, da die Bestimmung der zeitabhängigen SOA-Ausbeuten bei geringem Monoterpen-Umsatz nur bedingt möglich ist.

*Pathak et al.* [65] haben den Einfluss der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten ( $K_{org}$ ) und der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationspfade und die daraus resultierende geänderte Zusammensetzung des Produktgemischs bei verschiedenen Temperaturen auf die SOA-Ausbeute experimentell untersucht. Bei Temperaturen  $> 288$  K wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten als dominierender Einflussparameter auf die SOA-Ausbeute identifiziert. Allerdings weist die SOA-Ausbeute in diesem Temperaturbereich nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Eine deutliche Zunahme der SOA-Ausbeute wurde erst bei 273 K beobachtet [65]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen zeigen, dass bei Temperaturen  $\leq 273$  K die SOA-Ausbeute am stärksten von der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten beeinflusst wird.

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung massenspektrometrischer Analysemethoden zum Verständnis der Bildung von sekundärem organischem Aerosol aus der Ozonolyse von Monoterpenen. Dazu wurden Experimente in der Aerosolkammer des Forschungszentrums Jülich und der AIDA-Kammer des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Die untersuchten Monoterpene waren  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Sabinen und Myrcen. Monoterpene sind aufgrund ihrer hohen globalen Emissionsrate, ihrer Reaktivität gegenüber den Oxidation Ozon, Hydroxy- und Nitratradikal und ihrem hohen SOA-Bildungspotential von atmosphärischer Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Auswertung von Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektren statistische Methoden entwickelt, die auf einer nahezu zeitgleichen Messung von Produkt- und Eduktsignalen bei zeitlich hoher Auflösung beruhen. Eine Korrelationsanalyse zur Identifikation von Produkt- und Eduktsignalen wurde entwickelt und validiert. Sie ermöglicht es zwischen Primär- und Sekundärproduktsignalen zu unterscheiden. Die Regressionsanalyse wurde zur Bestimmung von molaren Reaktionsausbeuten identifizierter Gasphasenprodukte eingesetzt.

Für die Quantifizierung der mittels PTR-MS bestimmten Gasphasenverbindungen wurde eine Auswerterroutine entwickelt. Die Routine beruht auf der Verwendung von Fragmentierungstabellen, die es ermöglichen die Signalintensitäten einzelner Verbindungen aus einem PTR-Massenspektrum sich überlagernder Substanzspektren zu extrahieren. Dies ist die Grundvoraussetzung für eine interferenzfreie Quantifizierung von organischen Verbindungen, die im PTR-MS zum Teil eine starke Fragmentierung aufweisen. Insbesondere die Quantifizierung der in den Experimenten eingesetzten Monoterpene war von grundlegender Bedeutung für die in dieser Arbeit bestimmten molaren Reaktionsausbeuten der Gasphasenprodukte und SOA-Ausbeuten der Ozonolyse-Reaktionen.

Die molaren Reaktionsausbeuten identifizierter Gasphasenprodukte der behandelten Monoterpene wurden mit Hilfe der PTR-MS-Messungen bestimmt. Die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen, Sabinen und Limonen liefern jeweils folgende bedeutende Primärprodukte: Pinonaldehyd ( $0,21 \pm 0,04$ ), Sabinaketon ( $0,54 \pm 0,13$ ) und Endolim ( $0,04 \pm 0,01$ ). Aceton wurde als Oxidationsprodukt aller untersuchten Monoterpene mit molaren Reaktionsausbeuten im Bereich  $0,05 - 0,40$  bestimmt. Basierend auf der molaren Acetonausbeute des atmosphärisch bedeutendsten Monoterpens  $\alpha$ -Pinen ( $0,12$ ) und seiner globalen Emissionsrate von  $72 \text{ Tg yr}^{-1}$  [32, 49] wurde eine Aceton-Emissionsrate von  $\sim 4 \text{ Tg yr}^{-1}$  bestimmt. Dies entspricht  $4 - 10 \%$  der globalen Quellstärke des Acetons von  $40 - 95 \text{ Tg yr}^{-1}$  [43].

Die Bedeutung der Gasphasenprodukte der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse für die SOA-Ausbeute bei Temperaturen  $\leq 303 \text{ K}$  wurde aus den AIDA-Experimenten hergeleitet. Das Produkt Pinonaldehyd liegt bei Temperaturen  $\leq 273 \text{ K}$  ausschließlich in der kondensierten Phase vor. Bei diesen Temperaturen ist auch Aceton in der kondensierten Phase nachweisbar.

Eine Speziation von Verbindungen in komplexen Reaktionssystemen, wie der Oxidation von Monoterpenen, ist mit hohem analytischen Aufwand verbunden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit massenspektrometrische Methoden verwendet, um die Produktverteilung zwi-

schen Gas- und Aerosolphase zu bestimmen. Die zeitlich hoch aufgelösten Produktverteilungen liefern Informationen über die SOA-Ausbeuten, den Einfluss von Sekundärreaktionen auf die Gasphasen- und Aerosolphaseausbeute und die Nukleation, ohne dass eine Speziation von Oxidationsprodukten notwendig ist. Die Verteilung der Monoterpen-Ozonolyseprodukte zwischen Gas- und Partikelphase wurde sowohl auf Basis der Massenkonzentrationen (Massenbilanzen) als auch auf Basis der Kohlenstoffmischungsverhältnisse (Kohlenstoffbilanzen) betrachtet.

Die erhaltenen zeitabhängigen Massenbilanzen der Sabinen-Ozonolyse sind unabhängig von der Präsenz oder Abwesenheit eines anorganischen Kondensationskeims ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Aerosol). Sabinen weist zudem keinen Einfluss von Sekundärreaktionen auf die Gasphasen- und Aerosolphasenausbeute auf. Dies wird auch im Fall der Limonen-Ozonolyse beobachtet. Die  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse in Abwesenheit eines OH-Fängers zeigt im Gegensatz dazu eine zeitliche Zunahme der SOA-Ausbeute, die durch die Sekundärreaktionen der Oxidationsprodukte bedingt ist. Die Ozonolyse von Myrcen (ohne OH-Fänger) zeigt eine zeitliche Zunahme der Gasphasenausbeute nach vollständigem Umsatz der Ausgangsverbindung. Dies wird durch Sekundärreaktionen hervorgerufen, die zu flüchtigen Reaktionsprodukten führen.

Die SOA-Ausbeuten der Ozonolyse folgender Monoterpene wurden bei Raumtemperatur (292 – 298 K) in Abwesenheit eines OH-Fängers bestimmt: Sabinen (0,10 – 0,15), Limonen (0,65),  $\alpha$ -Pinen (0,18 – 0,25) und Myrcen (0,16). Diese SOA-Ausbeuten zeigen eine Differenzierung zwischen Monoterpenen mit exocyclischen Doppelbindungen (Myrcen und Sabinen: niedrige SOA-Ausbeuten) und Monoterpenen mit endocyclischen Doppelbindungen ( $\alpha$ -Pinen und Limonen: hohe SOA-Ausbeuten).

Die SOA-Ausbeute einer Mischung aus den Monoterpenen Myrcen, Limonen und Sabinen liefert die gleichen Ergebnisse, wie das gewichtete Mittel der SOA-Ausbeuten der Einzelverbindungen.

Die fraktionalen Kohlenstoffausbeuten der Gas- und Aerosolphasenprodukte beschreiben unabhängig vom Oxidationsgrad der Produkte deren Verteilung und ergeben in Summe die Bilanz des Kohlenstoffs im geschlossenen Reaktionssystem "Simulationskammer". Die Widerfindung des umgesetzten Kohlenstoffs durch die eingesetzten Analysemethoden konnte somit für die betrachteten Monoterpene, mit Ausnahme des  $\alpha$ -Pinsens, nachgewiesen werden.

Die bestimmten SOA-Ausbeuten der Limonen- und  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse weisen eine Abhängigkeit von der relativen Feuchte auf. Unter trockenen Reaktionsbedingungen ist diese niedriger als bei relativen Feuchten  $> 0$  %. Diese Abhängigkeit ist bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt ausgeprägt. Die Gasphasenmessungen mittels PTR-MS weisen auf einen Einfluss der relativen Feuchte auf den Mechanismus des Monoterpenabbaus hin. Als ein bedeutender Reaktionspfad für die SOA-Bildung konnte die Reaktion stabilisierter Criegee-Biradikale mit Wasser identifiziert werden. Bei relativen Feuchten  $> 0$  % sind daher die Reaktionsausbeuten nicht flüchtiger Oxidationsprodukte der Monoterpenozonolyse höher als bei trockenen Reaktionsbedingungen. Gleichzeitig konnte durch die Messungen mittels AMS ein signifikanter Beitrag der partikulären Wasserkonzentration zur SOA-Ausbeute ausgeschlossen werden. Bei Temperaturen von 253 K können die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen und Limonen unter trockenen Bedingungen eine um 50 % reduzierte SOA-Ausbeute bewirken. Bei einer Temperatur von 303 K ist der Einfluss der relativen Feuchte auf die SOA-Ausbeute vernachlässigbar.

Die ermittelten SOA-Ausbeuten der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen und Limonen weisen eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Bei einem Temperaturrückgang von 303 K auf 253 K steigt die SOA-Ausbeute des  $\alpha$ -Pinsens um einen Faktor 4,7 an. Unter gleichen Bedingungen weist die SOA-

Ausbeute der Limonen-Ozonolyse einen Anstieg um 3,3 auf. Die entsprechenden SOA-Ausbeuten des  $\alpha$ -Pinen und des Limonens bei 303 K betragen 0,18 und 0,43. Die Modellierung der temperaturabhängigen SOA-Ausbeuten lieferte in einem Temperaturintervall von 243 – 273 K auf Basis eines Zwei-Produkt-Modells gute Übereinstimmung. Dies belegt die thermodynamische Kontrolle der temperaturabhängigen SOA-Bildung. Auf Temperaturen  $> 273$  K sind die bestimmten Modellparameter (Verteilungskoeffizienten und Massenausbeuten) nicht übertragbar. Bei diesen Temperaturen gewinnt der kinetisch kontrollierte Anteil der temperaturabhängigen SOA-Ausbeute an Bedeutung.

Die Geschwindigkeitskonstante der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse wurde als Funktion der Temperatur über einen Bereich von 243 – 303 K bestimmt. Differentialgleichungen des *Master Chemical Mechanism* wurden hierfür an die gemessenen Zeitreihen des Ozons und des  $\alpha$ -Pinen angepasst. Freie Anpassungsparameter waren die Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen und eine Wandverlustrate für Ozon. Der funktionale Zusammenhang wurde mit

$$K(\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3) = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \times \exp\left(\frac{(-860 \pm 70) \text{K}}{T}\right)$$

erstmalig auch für atmosphärisch bedeutende Temperaturen  $< 276$  K experimentell bestimmt.

## Fazit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Verwendung massenspektrometrischer Methoden eine umfassende Beschreibung von Simulationsexperimenten zur Oxidation von Monoterpenen liefern können. Die erzielten Ergebnisse zur SOA-Ausbeute und molaren Reaktionsausbeute sind die Grundlage für eine Modellierung des Monoterpenabbaus durch die Ozonolyse und des daraus resultierenden SOA-Bildungspotentials. Die ermittelte Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der SOA-Ausbeute ist insbesondere für die global wichtigsten Quellregionen der Monoterpene, den Tropen, von Bedeutung. In diesen Breiten können hohe Vertikalgeschwindigkeiten erreicht werden, die die Monoterpene in höhere, kältere Luftschichten transportieren können und dort zur SOA-Bildung beitragen. Vor diesem Hintergrund ist auch die ermittelte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse von Bedeutung. Im Vergleich zur IUPAC-Empfehlung wurden in dieser Arbeit auch Geschwindigkeitskonstanten bei Temperaturen von unter 276 K bestimmt, die bis zu 25 % niedrigere Werte liefern.



# Literaturverzeichnis

- [1] <http://mcm.leeds.ac.uk/mcm/>.
- [2] Aerosols, their direct and indirect effects. In J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson, editors, *Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2001 - The Scientific Basis. A Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pages 289–348. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [3] AerodyneResearch. Ari aerosol mass spectrometer operation manual.
- [4] J. D. Allan, A. E. Delia, H. Coe, K. N. Bower, M. R. Alfarra, J. L. Jimenez, A. M. Middlebrook, F. Drewnick, T. B. Onasch, M. R. Canagaratna, J. T. Jayne, and D. R. Worsnop. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*, 35(7):909–922, 2004.
- [5] A. Alvarado, J. Arey, and R. Atkinson. Kinetics of the gas-phase reactions of oh and no<sub>3</sub> radicals and o<sub>3</sub> with the monoterpene reaction products pinonaldehyde, caronaldehyde, and sabinaketone. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31(3):281–297, 1998.
- [6] T. Anttila, A. Kiendler-Scharr, Th. F. Mentel, and R. Tillmann. Size dependent partitioning of organic material: direct evidence for the formation of organic coatings on aqueous aerosols. *submitted to Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006.
- [7] J. Arey, R. Atkinson, and S. M. Aschmann. Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the oh radical in the presence of no<sub>x</sub>. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 95(D11):18539–18546, 1990.
- [8] S. M. Aschmann, J. Arey, and R. Atkinson. Oh radical formation from the gas-phase reactions of o<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Atmospheric Environment*, 36(27):4347–4355, 2002.
- [9] S. M. Aschmann, A. Reissell, R. Atkinson, and J. Arey. Products of the gas phase reactions of the oh radical with alpha- and beta-pinene in the presence of no. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D19):25553–25561, 1998.
- [10] R. Atkinson and J. Arey. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37:S197–S219, 2003. Suppl. 2.
- [11] R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey, and B. Shorees. Formation of oh radicals in the gas-phase reactions of o<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 97(D5):6065–6073, 1992.

- [12] R. Atkinson, A. M. Winer, and J. N. Pitts. Rate constants for the gas-phase reactions of o-3 with the natural hydrocarbons isoprene and alpha-pinene and beta-pinene. *Atmospheric Environment*, 16(5):1017–1020, 1982.
- [13] R. Bahreini, M. D. Keywood, N. L. Ng, V. Varutbangkul, S. Gao, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, D. R. Worsnop, and J. L. Jimenez. Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an aerodyne aerosol mass spectrometer. *Environmental Science & Technology*, 39(15):5674–5688, 2005.
- [14] J. Baker, S. M. Aschmann, J. Arey, and R. Atkinson. Reactions of stabilized criegee intermediates from the gas-phase reactions of o-3 with selected alkenes. *International Journal of Chemical Kinetics*, 34(2):73–85, 2001.
- [15] G. Bamberg and F. Baur. *Statistik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2002.
- [16] T. Berndt, O. Boge, and F. Stratmann. Gas-phase ozonolysis of alpha-pinene: gaseous products and particle formation. *Atmospheric Environment*, 37(28):3933–3945, 2003.
- [17] M. Bilde and S. N. Pandis. Evaporation rates and vapor pressures of individual aerosol species formed in the atmospheric oxidation of alpha- and beta-pinene. *Environmental Science & Technology*, 35(16):3344–3349, 2001.
- [18] B. Bonn, G. Schuster, and G. K. Moortgat. Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(12):2869–2881, 2002.
- [19] T. Brauers and F. Rohrer. Easy atmospheric chemistry: Manual vers. 2.9, available at [http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/easy\\_doc/](http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/easy_doc/). 1999.
- [20] A. Calogirou, B. R. Larsen, and D. Kotzias. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33(9):1423–1439, 1999.
- [21] J. G. Calvert, R. Atkinson, J. A. Kerr, S. Madronich, G. K. Moortgat, T. J. Wallington, and G. Yarwood. *The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes*. Oxford University Press, 2000.
- [22] A. C. Davison and D. V. Hinkley. *Bootstrap methods and their application*. Cambridge University Press, 1997.
- [23] P.F. DeCarlo, J. G. Slowik, D. R. Worsnop, P. Davidovits, and J. L. Jimenez. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38:1185–1205, 2004.
- [24] K. S. Docherty and P. J. Ziemann. Effects of stabilized criegee intermediate and oh radical scavengers on aerosol formation from reactions of beta-pinene with o-3. *Aerosol Science and Technology*, 37(11):877–891, 2003.
- [25] N. M. Donahue, A. L. Robinson, C. O. Stanier, and S. N. Pandis. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics. *Environmental Science & Technology*, 40(8):2635–2643, 2006.

- [26] I. Dotan, D. L. Albritton, W. Lindinger, and M. Pahl. Mobilities of  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  ions in  $n_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 65(11):5028–5030, 1976.
- [27] IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation. Data sheet ox\_voc8. [http : //www.iupac – kinetic.ch.cam.ac.uk/](http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/), 2005.
- [28] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press, 2000.
- [29] M. Gautrois and R. Koppmann. Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. *Journal of Chromatography A*, 848(1-2):239–249, 1999.
- [30] R. J. Griffin, D. R. Cocker, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D3):3555–3567, 1999.
- [31] W. H. H. Gränicher. *Messung beendet - was nun?* vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, B.G. Teubner, 1996.
- [32] A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman. A global-model of natural volatile organic-compound emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D5):8873–8892, 1995.
- [33] H. Hakola, J. Arey, S. M. Aschmann, and R. Atkinson. Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and  $\text{O}_3$  with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18(1):75–102, 1994.
- [34] M. Hallquist, I. Wangberg, and E. Ljungstrom. Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from alpha-pinene and delta(3)-carene: Determination of rate of reaction with OH and  $\text{NO}_3$  radicals, UV absorption cross sections, and vapor pressures. *Environmental Science & Technology*, 31(11):3166–3172, 1997.
- [35] A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, and W. Lindinger. Proton-transfer reaction mass-spectrometry - online trace gas-analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry*, 150:609–619, 1995.
- [36] S. Hatakeyama, H. Bandow, M. Okuda, and H. Akimoto. Reactions of  $\text{CH}_2\text{OO}$  and  $\text{CH}_2(1a1)$  with  $\text{H}_2\text{O}$  in the gas-phase. *Journal of Physical Chemistry*, 85(15):2249–2254, 1981.
- [37] S. Hatakeyama, K. Izumi, T. Fukuyama, and H. Akimoto. Reactions of ozone with alpha-pinene and beta-pinene in air - yields of gaseous and particulate products. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 94(D10):13013–13024, 1989.
- [38] S. Hatakeyama, K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, and N. Washida. Reactions of OH with alpha-pinene and beta-pinene in air - estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96(D1):947–958, 1991.
- [39] S. Hatakeyama, H. Kobayashi, and H. Akimoto. Gas-phase oxidation of  $\text{SO}_2$  in the ozone-olefin reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 88:4736–4739, 1984.

- [40] J. Heintzenberg. Fine particles in the global troposphere - a review. *Tellus*, 41B:149–160, 1989.
- [41] T. Hoffmann, J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26(2):189–222, 1997.
- [42] E. P. L. Hunter and S. G. Lias. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27(3):413–656, 1998.
- [43] D. J. Jacob, B. D. Field, E. M. Jin, I. Bey, Q. B. Li, J. A. Logan, R. M. Yantosca, and H. B. Singh. Atmospheric budget of acetone. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D10), 2002.
- [44] M. Jaoui and R. M. Kamens. Mass balance of gaseous and particulate products from beta-pinene/o-3/air in the absence of light and beta-pinene/nox/air in the presence of natural sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45(2):101–141, 2003.
- [45] J. T. Jayne, D. C. Leard, X. F. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, and D. R. Worsnop. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2):49–70, 2000.
- [46] M. E. Jenkin, S. M. Saunders, V. Wagner, and M. J. Pilling. Protocol for the development of the master chemical mechanism, mcm v3 (part b): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3:181–193, 2003.
- [47] J. L. Jimenez, J. T. Jayne, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, X. F. Zhang, K. A. Smith, J. W. Morris, and P. Davidovits. Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D7), 2003.
- [48] A. M. Jonsson, M. Hallquist, and E. Ljungstrom. Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene, delta(3)-carene, and alpha-pinene. *Environmental Science & Technology*, 40(1):188–194, 2006.
- [49] J. Kesselmeier, U. Kuhn, A. Wolf, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. D. Vasconcellos, T. de Oliva, T. Tavares, and P. Artaxo. Atmospheric volatile organic compounds (voc) at a remote tropical forest site in central amazonia. *Atmospheric Environment*, 34(24):4063–4072, 2000.
- [50] M. D. Keywood, J. H. Kroll, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of oh scavenger and the role of radical chemistry. *Environmental Science & Technology*, 38(12):3343–3350, 2004.
- [51] V. G. Khamaganov and R. A. Hites. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, alpha- and beta-pinene, and limonene as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(5):815–822, 2001.

- [52] B. R. Larsen, D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen, and J. Hjorth. Gas-phase oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38(3):231–276, 2001.
- [53] A. Lee, A. H. Goldstein, M. D. Keywood, S. Gao, V. Varutbangkul, R. Bahreini, N. L. Ng, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D7), 2006.
- [54] A. Lee, A. H. Goldstein, J. H. Kroll, N. L. Ng, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D17), 2006.
- [55] G. H. Liljequist and K. Cehak. *Allgemeine Meteorologie*. Vieweg, Braunschweig, 3. auflage edition, 1984.
- [56] W. Lindinger, A. Hansel, and A. Jordan. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (ptr-ms) - medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry*, 173(3):191–241, 1998.
- [57] Th. F. Mentel and A. Wahner. A large reaction chamber for nighttime atmospheric chemistry: Design and characteristics of the reaction chamber. Technical report, 1996.
- [58] A. M. Middlebrook, D. M. Murphy, S. H. Lee, D. S. Thomson, K. A. Prather, R. J. Wenzel, D. Y. Liu, D. J. Phares, K. P. Rhoads, A. S. Wexler, M. V. Johnston, J. L. Jimenez, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, and R. C. Flagan. A comparison of particle mass spectrometers during the 1999 atlanta supersite project. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D7), 2003.
- [59] M. S. B. Munson and F. H. Field. Chemical ionization mass spectrometry .i. general introduction. *Journal of the American Chemical Society*, 88(12):2621–2630, 1966.
- [60] N. L. Ng, J. H. Kroll, M. D. Keywood, R. Bahreini, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, A. Lee, and A. H. Goldstein. Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 40(7):2283–2297, 2006.
- [61] B. Noziere, I. Barnes, and K. H. Becker. Product study and mechanisms of the reactions of alpha-pinene and of pinonaldehyde with oh radicals. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D19):23645–23656, 1999.
- [62] J. R. Odum, T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science & Technology*, 30(8):2580–2585, 1996.
- [63] J. J. Orlando, B. Noziere, G. S. Tyndall, G. E. Orzechowska, S. E. Paulson, and Y. Rudich. Product studies of the oh- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D9):11561–11572, 2000.

- [64] J. F. Pankow. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 28(2):189–193, 1994.
- [65] R. K. Pathak, C. O. Stanier, N. M. Donahue, and S. N. Pandis. Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112:D03201, 2007.
- [66] U. Poschl. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(46):7520–7540, 2005.
- [67] A. A. Presto and N. M. Donahue. Investigation of  $\alpha$ -pinene plus ozone secondary organic aerosol formation at low total aerosol mass. *Environmental Science & Technology*, 40(11):3536–3543, 2006.
- [68] F. Raes, R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J. P. Putaud, J. H. Seinfeld, and P. Adams. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34(25):4215–4240, 2000.
- [69] A. Reissell, S. M. Aschmann, R. Atkinson, and J. Arey. Products of the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of myrcene and ocimene. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D12), 2002.
- [70] A. Reissell, C. Harry, S. M. Aschmann, R. Atkinson, and J. Arey. Formation of acetone from the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of a series of monoterpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D11):13869–13879, 1999.
- [71] W. J. Richter and H. Schwarz. Chemical ionization - mass-spectrometric analytical procedure of rapidly increasing importance. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 17(6):424–439, 1978.
- [72] L. Ruppert and et al. Product and aerosol formation from the ozonolysis of monoterpenes. In J. D. Fuentes, editor, *Workshop on Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer*, pages 127–130. Univ. of Va. , Charlottesville, 1997.
- [73] H. Saathoff, O. Moehler, U. Schurath, S. Kamm, B. Dippel, and D. Mihelcic. The aida soot aerosol characterisation campaign 1999. *Journal of Aerosol Science*, 34(10):1277–1296, 2003.
- [74] S. M. Saunders, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, and M. J. Pilling. Protocol for the development of the master chemical mechanism, mcm v3 (part a): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3:161–180, 2003.
- [75] J. H. Seinfeld, G. B. Erdakos, W. E. Asher, and J. F. Pankow. Modeling the formation of secondary organic aerosol (soa). 2. the predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the  $\alpha$ -pinene-,  $\beta$ -pinene-, sabinene-,  $\delta$ (3)-carene-, and cyclohexene-ozone systems. *Environmental Science & Technology*, 35(9):1806–1817, 2001.
- [76] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience, 1997.

- [77] J. H. Seinfeld and J. F. Pankow. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54:121–140, 2003.
- [78] P. E. Sheehan and F. M. Bowman. Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations. *Environmental Science & Technology*, 35(11):2129–2135, 2001.
- [79] H. B. Singh, M. Kanakidou, P. J. Crutzen, and D. J. Jacob. High-concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, 378(6552):50–54, 1995.
- [80] J. Stier. *Untersuchung des physikalischen Verhaltens von Aerosolen und deren heterogener Reaktion mit Stickoxiden in einer großen Reaktionskammer*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1996.
- [81] H. Takekawa, H. Minoura, and S. Yamazaki. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 37(24):3413–3424, 2003.
- [82] A. Tani, S. Hayward, and C. N. Hewitta. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (ptr-ms). *International Journal of Mass Spectrometry*, 223(1-3):561–578, 2003.
- [83] A. Virkkula, R. Van Dingenen, F. Raes, and J. Hjorth. Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, alpha-pinene, and beta-pinene. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D3):3569–3579, 1999.
- [84] B. Warscheid and T. Hoffmann. On-line measurements of a-pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer. *Atmospheric Environment*, 35(16):2927–2940, 2001.
- [85] K. T. Whitby and G. M. Sverdrup. California aerosols: Their physical and chemical characteristics. In G. M. Hidy, P. K. Mueller, D. Grosjean, B. R. Appel, and Wesolowski. J. J., editors, *The Character and Origins of Smog Aerosols: A Digest of Results from the California Aerosols Characterization Experiment (ACHEX)*. John Wiley and Sons, New York, NY, 1980.
- [86] J. Williams, M. de Reus, R. Krejci, H. Fischer, and J. Strom. Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2:133–145, 2002.
- [87] J. Williams, U. Poschl, P. J. Crutzen, A. Hansel, R. Holzinger, C. Warneke, W. Lindinger, and J. Lelieveld. An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest of surinam. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38(2):133–166, 2001.
- [88] A. Wisthaler, N. R. Jensen, R. Winterhalter, W. Lindinger, and J. Hjorth. Measurements of acetone and other gas phase product yields from the oh-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectrometry (ptr-ms). *Atmospheric Environment*, 35(35):6181–6191, 2001.

- [89] J. Z. Yu, D. R. Cocker, R. J. Griffin, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34(2):207–258, 1999.

# A Abkürzungsverzeichnis

AIDA	Aerosols, Interactions and Dynamics in the Atmosphere
AMS	Aerosolmassenspektrometer
BVOC	Biogenic Volatile Organic Compounds
CPC	Condensational Particle Counter
cps	Counts per second
DMA	Differential Mobility Analyzer
EC	Electrostatic Classifier
FEP	Perfluorethylenpropylen
FZJ	Forschungszentrum Jülich
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
HEPA	High Efficiency Particle Absorber
HK	Hohlkathode
I.D.	Innendurchmesser
IDL	Interactive Data Language
IE	Ionisierungseffizienz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Master Chemical Mechanism
MS	Massenspektrometer
MV	Mischungsverhältnis
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
ncps	Norm counts per second
PA	Protonenaffinität
PFA	Perfluoralkoxy
PTR-MS	Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer
ppb	Parts per billion
ppbC	Carbon atoms per billion
ppm	Parts per million
ppt	Parts per trillion
QD	Quellen-Driftröhre
SBC	Stabilisierte Criegee Biradikale
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOA	Sekundäres organisches Aerosol
TOF	Time Of Flight
UV	Ultraviolett
VE	Venturi-Einlass
VOC	Volatile Organic Compounds



## B Verteilungsfunktion des Korrelationskoeffizienten

**Tabelle der integralen Verteilungsfunktion  
des Korrelationskoeffizienten  $r$   
für die statistische Hypothese  $r = 0$ ,  
d.h. dass keine Korrelation besteht.**

Tabelliert sind die  $r$ -Werte für die Freiheitszahlen  $\nu = n - 2$  von 1 bis 100, welche bestimmten Werten der statistischen Sicherheit  $2\alpha$  zwischen 10 % und 1 % entsprechen. Die Werte  $2\alpha$  beziehen sich auf den "zweiseitigen Test", der normalerweise vorliegt, weil das Vorzeichen von  $r$  nicht vom Problem her eindeutig feststeht.

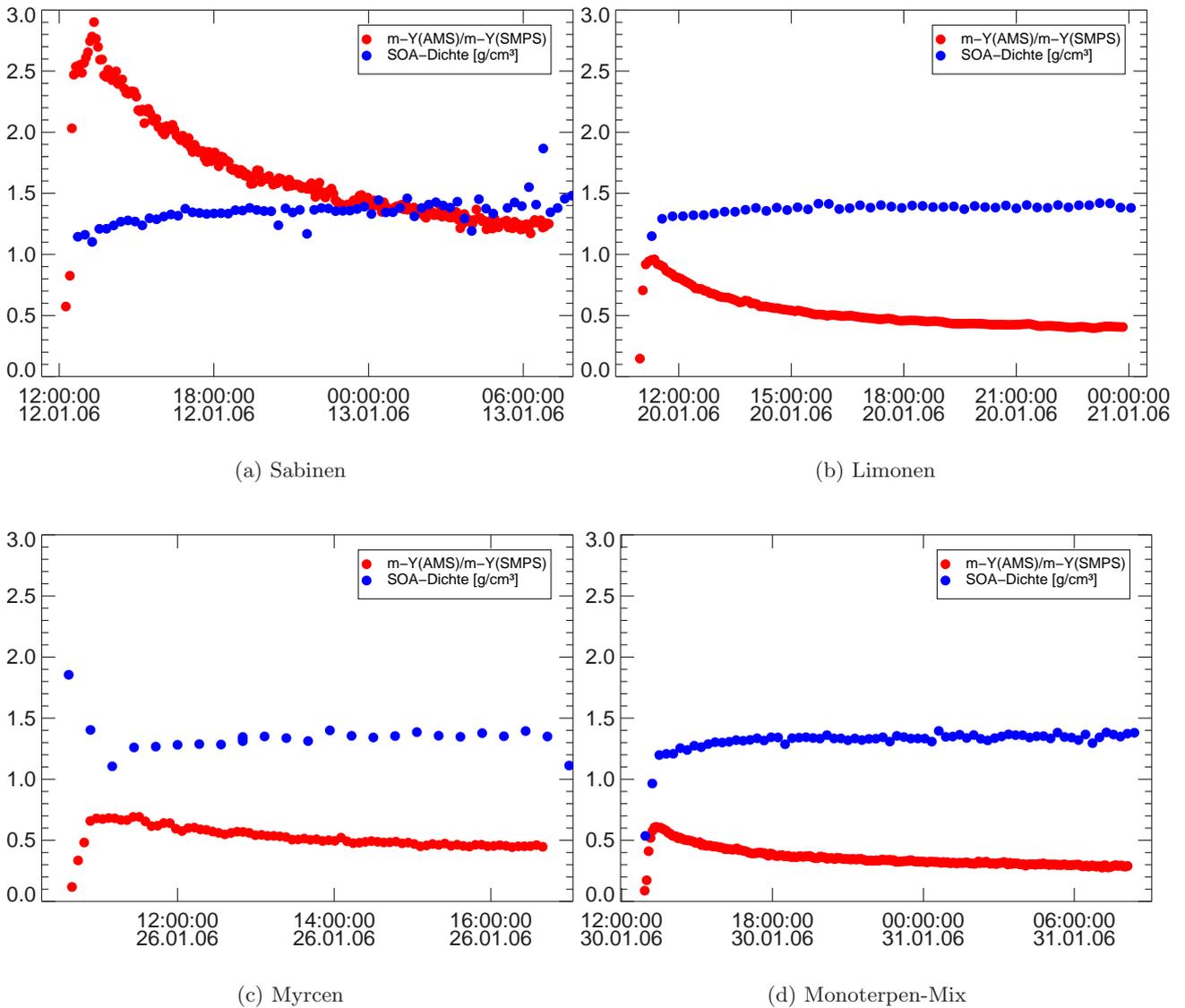
$2\alpha$	.10	.05	.02	.01	.005	.001
1	.9877	.9969	.9995	.9999	.9999	.9999
2	.9000	.9500	.9800	.9990	.9995	.9990
3	.805	.878	.9343	.9587	.9740	.9991
4	.729	.811	.882	.9172	.9417	.9741
5	.669	.754	.833	.876	.9056	.9509
6	.621	.707	.789	.834	.870	.9249
7	.582	.666	.750	.798	.836	.898
8	.549	.632	.715	.765	.805	.872
9	.521	.602	.685	.735	.776	.847
10	.497	.576	.658	.708	.750	.823
11	.476	.553	.634	.684	.726	.801
12	.457	.532	.612	.661	.703	.778
13	.441	.514	.592	.641	.683	.760
14	.426	.497	.574	.623	.664	.742
15	.412	.482	.558	.606	.647	.725
16	.400	.468	.543	.590	.631	.708
17	.389	.456	.529	.575	.616	.693
18	.378	.444	.516	.561	.602	.679
19	.369	.433	.503	.549	.589	.665
20	.360	.423	.492	.537	.576	.652
25	.323	.381	.445	.487	.524	.597
30	.296	.349	.409	.449	.484	.554
35	.275	.325	.381	.418	.452	.519
40	.257	.304	.358	.393	.425	.490
45	.243	.288	.338	.372	.403	.465
50	.231	.273	.322	.354	.384	.443
60	.211	.250	.295	.325	.352	.408
70	.195	.232	.274	.302	.327	.380
80	.183	.217	.257	.283	.307	.357
90	.173	.205	.242	.267	.290	.338
100	.164	.195	.230	.254	.276	.321

Abbildung B.1: Tabelle der integralen Verteilungsfunktion des Korrelationskoeffizienten  $r$ . Entnommen aus [31].



## C Verhältnis der AMS- zur SMPS-Messung

Abb. C.1 zeigt das zeitliche Verhalten der mittels AMS und SMPS bestimmten SOA-Ausbeuten der Experimente Nr. 197, 199, 200 und 201. Die dargestellten Verhältnisse zeigen theoretisch die Dichten des gebildeten SOAs in  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Zum Vergleich sind in die Abb. die mittels Gl. 4.2 [23] bestimmten Aerosoldichten integriert. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.1.3 diskutiert.



**Abbildung C.1:** Verhältnis der fraktionierten Massenausbeuten der AMS- und SMPS-Messung und bestimmte Aerosoldichten

## D Modellierung der Aerosolphase

Mit dem Ziel die Diskrepanz der SOA-Ausbeuten aus den AMS und SMPS-Messungen zu klären wurde ein Modell verwendet, um Aerosolzusammensetzungen zu simulieren. Der verwendete Ansatz wurde von *Donahue et al.* [25] entwickelt und betrachtet die Aerosole als ein Gemisch aus organischen Verbindungen mit unterschiedlicher Flüchtigkeit. Es werden acht Verbindungen (i) mit den Sättigungskonzentrationen  $C_i^* = 0,01, 0,1, 1, 10, 100, 1000, 10000$  und  $100000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  verwendet. Die entsprechenden Verbindungen verteilen sich zwischen Gas- und Aerosolphase entsprechend Gl. D.1.

$$\xi_i = \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}\right)^{-1} \quad (\text{D.1})$$

Die Gesamtmassenkonzentration des organischen Aerosols ist in Abwesenheit von organischen Kondensationskeimen durch die Summe der Produkte in der kondensierten Phase gegeben (Gl. D.2).

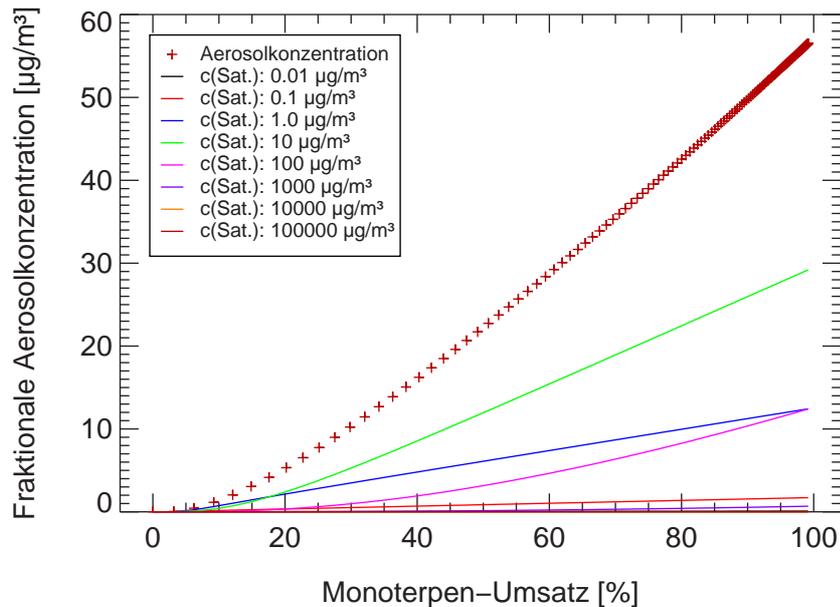
$$C_{OA} = \sum_i C_i \xi_i \quad (\text{D.2})$$

$\xi_i$	Verteilungskoeffizient des Produkts (i)	
$C_i^*$	Sättigungskonzentration des Produkts (i)	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
$C_{OA}$	Gesamtmassenkonzentration des organischen Aerosols	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
$C_i$	Massenkonzentration des Produkts (i) in allen Phasen	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$

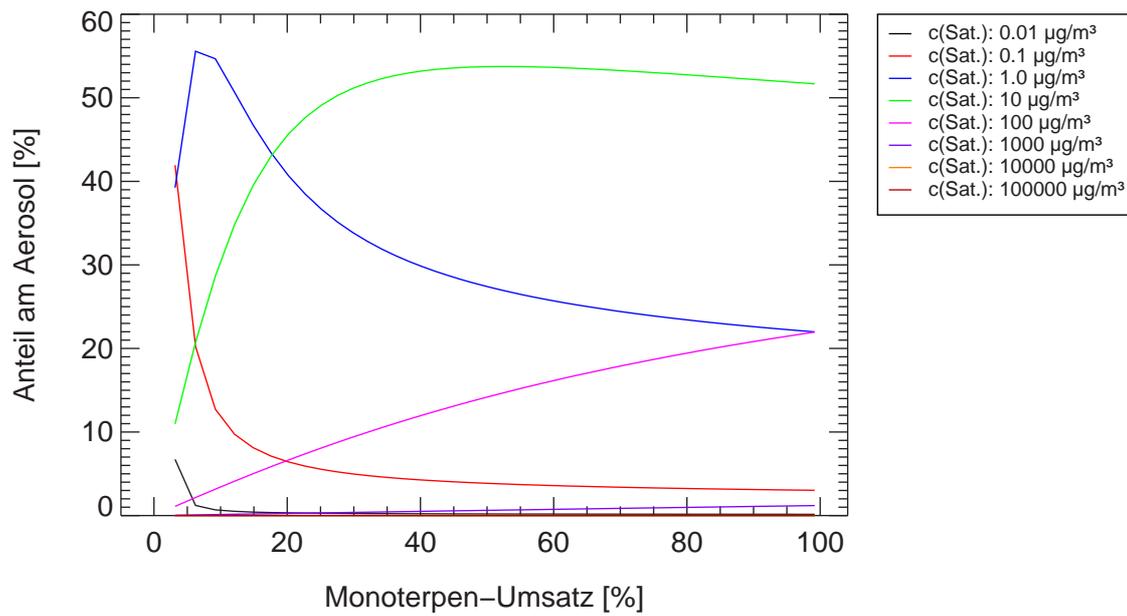
Im Modell werden 18 ppb Monoterpen mit 50 ppb Ozon umgesetzt. Dabei wird die Geschwindigkeitskonstante für die Ozonolyse des Monoterpens mit  $88,6 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angenommen. Die gewählten Rahmenbedingungen des Modells entsprechen dem Experiment Nr. 197. Die Ozonkonzentration wird in dem betrachteten Reaktionszeitraum als konstant betrachtet. Aus dem umgesetzten Monoterpen werden acht Modellprodukte ( $P_i$ ) mit den oben angegebenen Sättigungsdampfdrücken ( $C_i^*$ ) gebildet. Die Massenausbeuten dieser Modellprodukte  $P_{1-8}$  wurde mit einer normierten logarithmischen Gauss-Verteilung angenommen. Dies entspricht den Massenausbeuten 0,00087, 0,0175, 0,1295, 0,3521, 0,3521, 0,1295, 0,0175 und 0,00087.

Die Modellierung liefert eine zeitabhängige Aerosolzusammensetzung. Zu Beginn einer Reaktion dominieren die Produkte mit niedriger Flüchtigkeit im Aerosol. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die organische Aerosolmasse und zugleich der Anteil der halbflüchtigen Verbindungen im Aerosol zu. Die Abb. D.1 zeigt den absoluten Verlauf der fraktionalen Aerosolkonzentrationen in Abhängigkeit vom umgesetzten Monoterpen. Abb. D.2 zeigt die entsprechende relative Aerosolzusammensetzung.

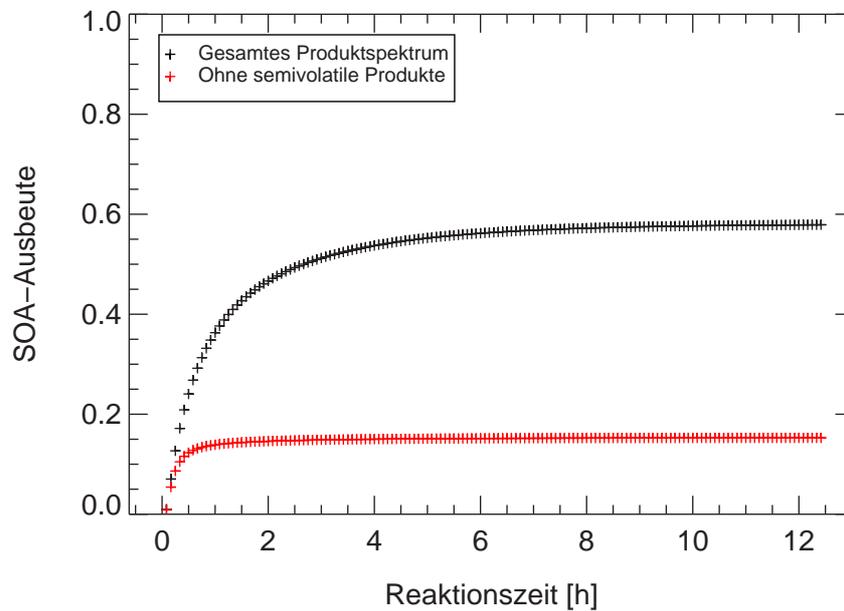
Mit dieser Modellierung soll überprüft werden, ob ein möglicher Verlust semivolatiler Verbindungen in der aerodynamischen Linse des AMS zu der Diskrepanz der SOA-Ausbeuten der AMS- und SMPS-Messung führt. Hierzu wurde in Abb. D.3 der zeitabhängige Verlauf der SOA-Ausbeute entsprechend der durchgeführten Modellierung dargestellt. In der selben Abb. ist auch die SOA-Ausbeute dargestellt, wie sie ohne den Anteil der semivolatilen Verbindungen gemessen würde. Aus der Abb. D.3 wird deutlich, dass der qualitative Verlauf der AMS-Messungen, wie er in den Experimenten Nr. 197 – 201 beobachtet wurde, nicht mit der Modellierung reproduziert werden konnte. Somit kann die Diskrepanz der mittels AMS und SMPS bestimmten SOA-Ausbeuten nicht auf den Verlust semivolatiler Verbindungen zurückgeführt werden.



**Abbildung D.1:** *Fraktionale Aerosolkonzentrationen von Verbindungen mit steigendem Sättigungsdampfdruck*



**Abbildung D.2:** Anteil von Verbindungen mit steigendem Sättigungsdampfdruck am Gesamt-aerosol



**Abbildung D.3:** Zeitliche Entwicklung der SOA-Ausbeute  
Vergleich modellierter SOA-Ausbeuten mit und ohne halbflüchtigen Anteil



# E Facsimile-Modell der Sabinen-Ozonolyse

Nachfolgend ist exemplarisch der *Facsimile*-Code des Modells der Sabinen-Oxidation des Experiments 197 angegeben.

```
* Modellierung OH- Ausbeuten für Sabinen-Exp. 197;
* Modellierung der Bildung von Primärprodukten
* Anteil des abgebauten Monoterpens durch OH bzw. durch Ozon wird unterschieden.

* PARAMETER AND VARIABLES;

* *** Physical Constants *** * ;
PARAMETER kboltz 13.80662E-23 ; [cm3 bar K-1]
PARAMETER Nav 6.022045E23 ;
PARAMETER RGas 8.1344126 ; [J mol-1 K-1]
PARAMETER T 298.15 ; [K]
PARAMETER p 1.013 ; [bar]
PARAMETER c ;

* *** Reaction Coefficients *** * ;
PARAMETER k11 86E-18 ; [cm3 molec.-1 s-1] [Calogirou 1999] (MT + O3)
PARAMETER k12 11.7E-11 ; [cm3 molec.-1 s-1] [Calogirou 1999] (MT + OH)
PARAMETER kwO3 1.2E-6 ; [s-1] Wandverlustrate für O3 (possible range: 5.8E-7 bis 1.2E-6)
PARAMETER eff 0.33 MT0 O30 ; eff OH Ausbeute aus MT + O3 [Atkinson u. Arey 2003]
PARAMETER kfwH2O2 0.0 kf1 6.83E-14 kf2 2.05E-15
kf3 1.11E-10 kf4 2.92E-12 kf5 1.70E-12 ; Parameter für zusätzlichen Ozonverlust
* PARAMETER dil 9.26E-6 ; [s-1] Verdünnung
* *** Reaction Coefficients for Secondary Reactions *** * ;
* Annahme: Sekundärreaktion durch OH hervorgerufen, da k(O3) s. klein;
PARAMETER ksek 0.0 ; Keine Sekundärreaktion für Sabinaketon bekannt

VARIABLE MT ; [molec. cm-3]
VARIABLE O3 ; [molec. cm-3]
VARIABLE OH ; [molec. cm-3]
VARIABLE HO2 O2 H2O2 H2O ; [molec. cm-3] Variablen für zusätzlichen Ozonverlust
VARIABLE Sabinak;
VARIABLE MT_OH ; MT_OH Anteil des Monoterpens, das mit OH abgebaut wird

COMPILE FORMAT ;
3 (N9, E12,5) ;
** ;

sethmax 1 ;

EXECUTE OPEN 3 "Sa_50_18.OUT" ;

COMPILE OutDH ;
WRITE 3=3, " TIME MT MT_OH OH O3 H2O2 Sabinak " %;
```

```

** ;

  COMPILE OutDistr ;
WRITE 3=3,;3, ?325, TIME MT MT_OH OH O3 H2O2 Sabinak %;
** ;

  COMPILE INITIAL;
CALL OutDH ;
c = p / (T * kBoltz * 1E9) ; Umrechnungsfaktor [ppb - molecules/cm3]
MT0 = 18. ; [ppb]
O30 = 50. ; [ppb]
MT = MT0 * c ;
O3 = O30 * c ;
MT = MT0 ;
O3 = O30 ;
HO2 = 0. ;
O2 = 0.21 * 1.0E-9 * c ;
H2O = 0. ;
H2O2 = 0. ;
Sabinak = 0. ;
MT_OH = 0. ;
** ;

  COMPILE EQUATIONS ;
% kf1 : O3 + OH = HO2 + O2 ;
% kf2 : O3 + HO2 = OH + O2 + O2 ;
% kf3 : OH + HO2 = H2O + O2 ;
% kf4 : HO2 + HO2 = H2O2 + O2 ;
% kf5 : H2O2 + OH = H2O + HO2 ;
% k11 : MT + O3 = ;
% k12 : MT + OH = MT_OH;
% 0.50*k11*MT*O3 := Sabinak ;
% 0.17*k12*MT*OH := Sabinak ;
% ksek : Sabinak + OH = ;
% eff*k11*MT*O3 := OH ;
% kwO3 : O3 = ;
*% dil : O3 = ;
*% dil : OH = ;
*% dil : H2O2 = ;
*% dil : MT = ;
*% dil : Sabinak = ;
** ;
WHENEVER TIME = 0 + 360.0*50% CALL OutDistr ;
*WHENEVER TIME = 0 + 5.0*3600% CALL OutDistr ;
** ;

  SAVE;

  BEGIN;
STOP;

```

## F Vergleich der temperaturabhängigen SOA-Ausbeuten mit Literaturdaten

Temperaturabhängige SOA-Ausbeuten wurden für die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen von *Takekawa et al.* [81] und *Pathak et al.* [65] bei Temperaturen  $\geq 273$  K bestimmt. In Abb. F.1 werden die in dieser Arbeit bestimmten Daten mit den Literaturdaten verglichen. Für die Diskussion dieser Ergebnisse sei auf Kapitel 4.2.3 verwiesen. Zur besseren Übersichtlichkeit der Ergebnisse wurden die zeitlich hoch aufgelösten SOA-Ausbeuten dieser Arbeit in Linienform dargestellt. Die Literaturdaten stellen die bestimmten SOA-Ausbeuten nach erfolgtem Umsatz des  $\alpha$ -Pins dar.

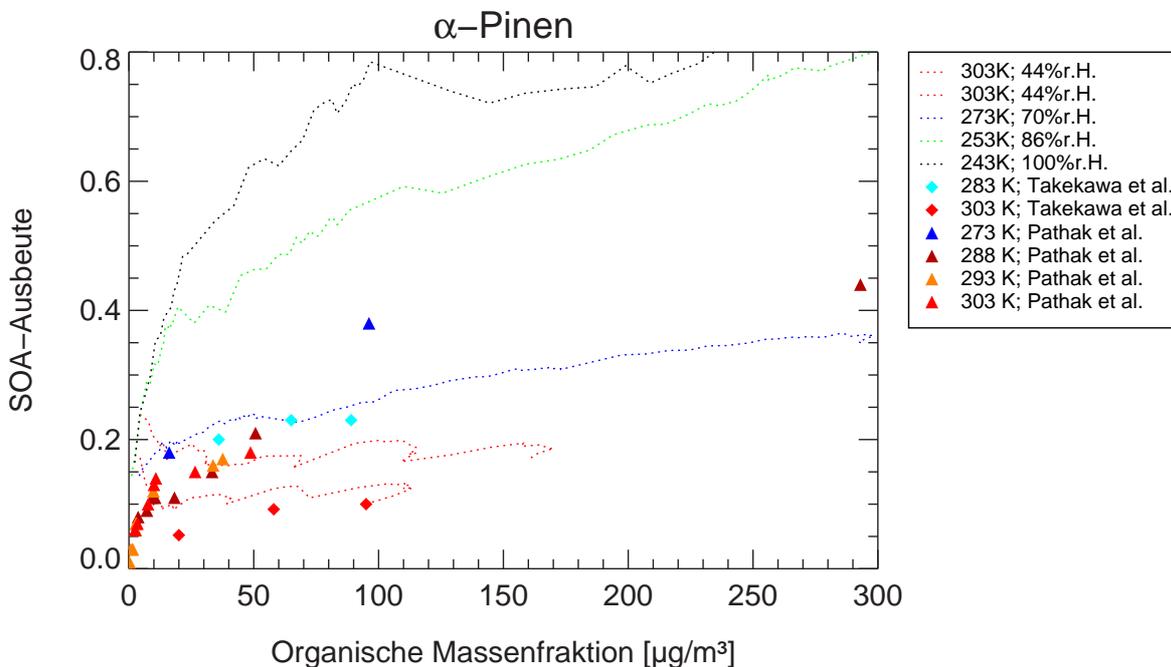


Abbildung F.1: Temperaturabhängige SOA-Ausbeuten der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse



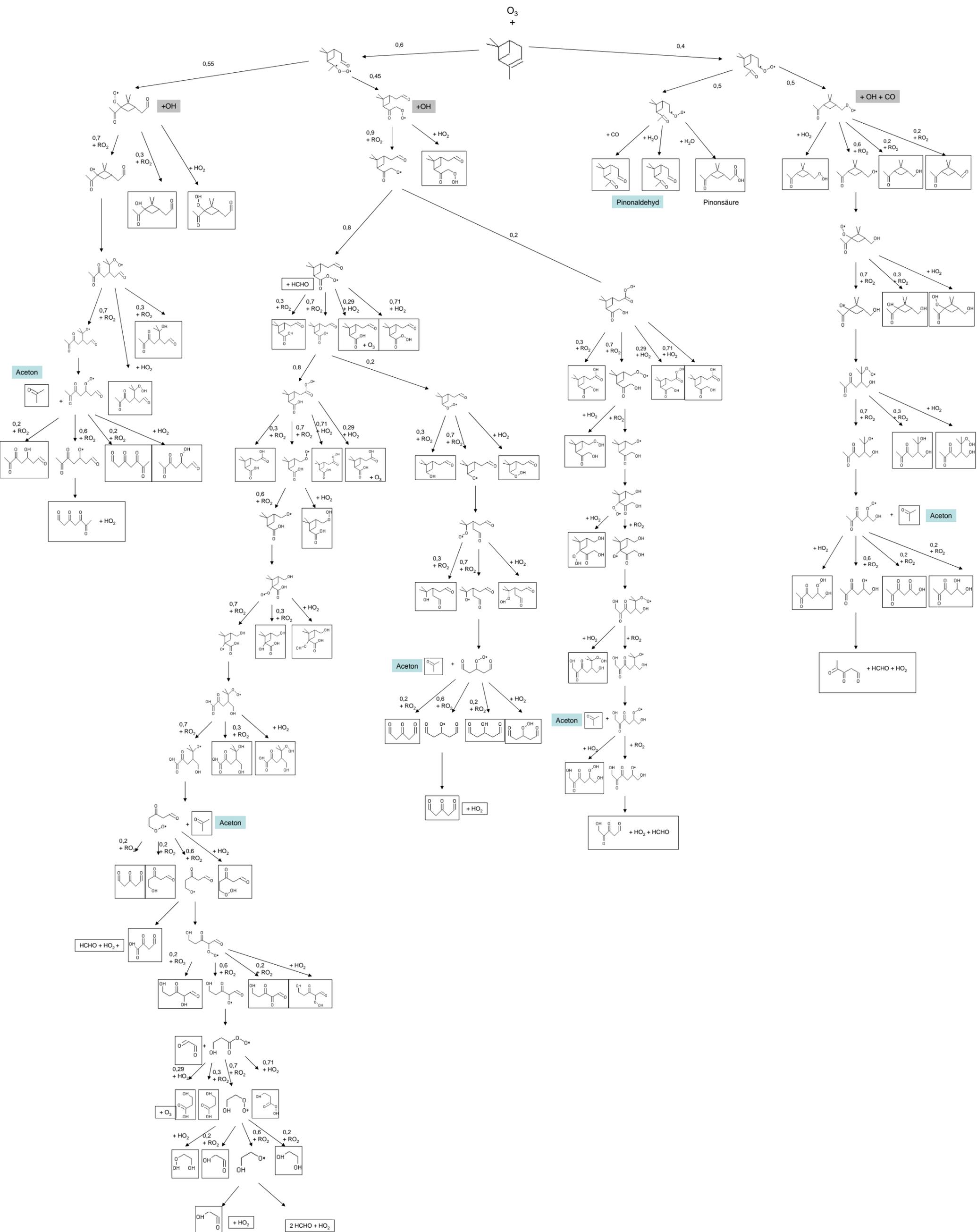
## G Master Chemical Mechanism der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse

Der *Master Chemical Mechanism* beinhaltet ein Modul zum atmosphärischen Abbau des  $\alpha$ -Pinens. Aus diesem wurden die unter den Reaktionsbedingungen der AIDA-Kammer relevanten Reaktionen zum vollständigen Abbau des  $\alpha$ -Pinens durch Ozon extrahiert. Hierbei wurden die Verwendung eines OH-Fängers und die Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  und Licht berücksichtigt. Dieser Mechanismus ist in dem beiliegenden Faltblatt dargestellt. Die Informationen wurden aus dem Internet (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>) bezogen.

Alle stabilen Endprodukte der  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse sind mit einem Rahmen versehen. Blau unterlegt sind die in der Arbeit quantifizierten Oxidationsprodukte Aceton und Pinonaldehyd. Grau unterlegt ist das aus der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinens gebildete OH-Radikal.



# Mechanismus der $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse in Gegenwart eines OH-Fängers ohne NOx (entsprechend dem MCM)



# Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich in dieser Arbeit unterstützt und diese erst möglich gemacht haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Th. Benter möchte ich mich ganz herzlich für die Betreuung dieser Arbeit bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Wahner möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken und für die Möglichkeit eine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Th. Mentel für die gute Betreuung, seine stetige Diskussionsbereitschaft und seine wissenschaftlichen Anregungen.

Für die gute Zusammenarbeit bei den Experimenten und die Bereitstellung von AMS bzw SMPS-Daten bedanke ich mich ganz herzlich bei Frau Dr. A. Kiendler-Scharr und Herrn Dr. H. Saathoff.

Bei Herrn Dr. T. Brauers möchte ich mich für seine Hilfe bei den Modellierungen und seinen Anregungen bei der Programmierung mittels IDL bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Frau Anna, für das Korrekturlesen und Ihre Geduld wenn es mal wieder länger wurde.