

Kinetische Untersuchungen der Halogen-Aktivierung einer simulierten Salzpfanne in einer Smogkammer

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
– Doktor der Naturwissenschaften –
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Natalja Balzer
aus Prawda, Kasachstan

Bayreuth 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2008 bis August 2012 an der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie, Universität Bayreuth unter der Betreuung von Prof. Dr. Cornelius Zetzsch angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Cornelius Zetzsch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulrich Platt

Mündliche Prüfung am: 15.01.2013

Zusammenfassung

Reaktive Halogenverbindungen, insbesondere solche von Br und Cl, spielen eine wichtige Rolle beim atmosphärischen Abbau von Ozon und Kohlenwasserstoffen. Auch beeinflussen sie die Radikalzusammensetzung in der Troposphäre und haben somit eine Auswirkung auf klimarelevante Prozesse. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Halogenfreisetzung aus einer künstlichen Salzpflanze bei unterschiedlichen umweltrelevanten Bedingungen, wie relative Feuchte (RF) und Konzentrationen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen, in einer Smogkammer. Diese Methode wurde in Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um diese bislang wenig untersuchte Quelle von Halogenen zu untersuchen. Als Modell für die Salzpflanze wurde eine umweltrelevante Mischung von NaCl mit NaBr verwendet. Kinetische Berechnungen lieferten die zeitlichen Verläufe der Cl-Atome und OH-Radikale aus dem Verbrauch der zugesetzten Kohlenwasserstoffe und der Br-Atome aus dem Ozonverbrauch und UV-Absorptionsmessungen die Verläufe der BrO-Radikale. Während Salzpflanzen-Experimenten bei einer mittleren RF von 37 % erreichte die Cl-Konzentration ein Maximum von $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Ein rascherer Ozonabbau wurde bei größerer RF und zugleich höherer BrO-Konzentration beobachtet. Bei den Experimenten in Anwesenheit von sekundären organischen Aerosolen (SOA) verlangsamte sich der Ozonabbau um einen Faktor 16. Das BrO-Mischungsverhältnis erreichte in diesem Fall maximal 0,15 ppb im Vergleich zu Experimenten ohne SOA, bei denen das BrO Mischungsverhältnis 6 ppb erreichte. Nach Einwirkung der aus der Salzpflanze freigesetzten Halogene auf das SOA wurde ein erneutes Partikelwachstum beobachtet. Dies könnte eine Hauptsenke für Halogene in der Atmosphäre darstellen und einen neuen Weg zur Partikelbildung.

Abstract

Reactive halogen species, especially those containing Br and Cl, play a major role in the destruction of ozone and hydrocarbons. They also affect the tropospheric balance of radicals, so they are relevant for our climate. The aim of this work was to investigate halogen release from an artificial salt pan under various natural conditions, such as relative humidity (RH) and concentrations of nitrogen oxides and hydrocarbons in a smog chamber. This setup was developed in the framework of this work for examining this source of halogens directly for the first time. To simulate a salt pan, a relevant mixture of NaCl and NaBr was employed. Kinetic evaluation of the consumption of the injected hydrocarbons delivered the time profiles of Cl atoms and OH radicals, evaluation of the decay of ozone the evolution of atomic Br, and UV absorption the time profiles of BrO radicals. At a mean RH of 37 %, a maximum Cl concentration of $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ was observed. Furthermore, faster ozone destruction and higher BrO concentrations were observed at a higher RH. In the presence of secondary organic aerosols (SOA), the decay of ozone was observed to be 16 times slower. The BrO mixing ratio reached a maximum of only 0.15 ppb in contrast to 6 ppb during experiments without SOA. A growth of new particles was observed upon interaction of halogens released from the salt pan with SOA. This might constitute a major sink for halogens in the atmosphere and a formation pathway of new particles.

Inhalt

1	Motivation und Zielsetzung	1-1
2	Theoretische Grundlagen	2-3
2.1	Halogene und ihre Rolle in der Troposphäre.....	2-3
2.2	Aktivierung und Freisetzung von Halogenen von salzhaltigen Oberflächen	2-7
2.2.1	Halogenaktivierung durch die heterogene Reaktion von O_3 mit Br^-	2-8
2.2.2	Halogenaktivierung durch NO_x	2-10
2.2.3	Halogenaktivierung durch die Photolyse von Organohalogenen (CH_3X)	2-12
2.3	OH-Radikale.....	2-13
2.4	Sekundäre organische Aerosole (SOA) in der Atmosphäre	2-16
2.4.1	Definition	2-16
2.4.2	Rolle der SOA in den Reaktionszyklen von Halogenreaktionen	2-17
2.5	Bestimmung der Photolysekonstanten.....	2-19
3	Experimenteller Teil.....	3-21
3.1	Smogkammer-Aufbau	3-21
3.1.1	Sonnensimulator.....	3-23
3.1.2	Smogkammer-Vorbehandlung	3-24
3.1.3	Ozondosierung	3-24
3.1.4	Einstellung der relativen Luftfeuchte (RF)	3-26
3.1.5	Temperatur- und Feuchtemessung	3-26
3.2	Instrumente und Analytik	3-26
3.2.1	Auswertung der Cl- und OH-Radikale mittels Radical-Clock Methode.....	3-26
3.2.2	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID).....	3-29
3.2.3	Chemolumineszenzanalysator (Ecophysics CLD-700-AI)	3-32
3.2.4	Ozonalysator (UPK 8002)	3-32
3.2.5	Messungen von Partikelgröße und -verteilung.....	3-33
3.2.6	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS).....	3-36
3.3	Probenvorbereitung	3-38
3.3.1	Salzprobe	3-38
3.3.2	Vorbereitung der Experimente mit sekundärem organischem Aerosol (SOA)....	3-39
4	Ergebnisse	4-40
4.1	Berechnung der Photolysekonstante in der Smogkammer	4-40
4.2	Salzpfannen-Experimente.....	4-44
4.2.1	Referenzversuche	4-44

4.2.2	Experimente bei niedriger relativer Feuchte 2% RF.....	4-48
4.2.3	Experimente bei mittleren relativen Feuchten (29 - 50 %).....	4-50
4.2.4	Experimente bei höheren relativen Feuchten (60 - 69 %).....	4-53
4.2.5	OH Radikale.....	4-56
4.2.6	Chlor-Radikale.....	4-61
4.3	Smogkammer Experimente mit sekundären organischen Aerosolen.....	4-66
4.3.1	Referenzexperiment.....	4-67
4.3.2	Experimente mit SOA und Salzpfanne.....	4-69
5	Diskussion.....	5-75
5.1	Gas-Flüssigphasen-Wechselwirkung.....	5-75
5.2	Aufnahme von Wasser an/in die Salzoberfläche und ihre nachfolgende Restruurierung	5-79
5.3	Trennung der Br ⁻ und Cl ⁻ -Ionen an der Salzoberfläche.....	5-81
5.4	Abhängigkeit der Aktivität von der RF in der Smogkammer.....	5-83
5.5	Einfluss von HCHO auf die Halogenfreisetzung.....	5-84
5.6	Einfluss von SOA auf den Halogen-Reaktionszyklus.....	5-87
5.7	Berechnung von Br, ClO und HO ₂	5-88
6	Schlusswort.....	6-92
	Literaturverzeichnis.....	96
A	Berechnete Photolysefrequenzen der verschiedenen Halogenverbindungen.....	106
B	Übersicht über die Salzpflanzen-Experimente.....	108
C	Übersicht über die Salzpfanne – SOA Experimente.....	109
D	Steuerprogramm.....	108
E	Auswertungsprogramm.....	114

1 Motivation und Zielsetzung

Die Rolle von reaktiven Halogenverbindungen (RHV), wie z. B. Br, BO, ClO und IO, in der atmosphärischen Chemie ist bereits seit mehreren Jahren im Fokus sowohl für Feld- und Labormessungen als auch für Modellstudien.

Das am häufigsten diskutierte Thema im Bereich der Troposphärenchemie ist der Ozonabbau während des polaren Sonnenaufgangs [Atkinson 1994, Tuckermann *et al.* 1997]. Zum ersten Mal wurde die starke Abnahme der Ozon-Konzentration in der Grenzschicht der Troposphäre in Alert (in Nordkanada (82.5° N, 62.3° W) im Jahre 1985 von Bottenheim beobachtet [Bottenheim *et al.* 1986]. Während des Ozonabbaus in der Arktis sank die Ozonkonzentration von ihrem typischen Wert von 30-40 ppb auf fast 0 ppb. Barrie *et al.* (1988) haben eine Korrelation zwischen den Konzentrationen von O₃ und Br-Spezies (HBr) auf Filterproben in seiner Arbeit beschrieben. Er schlug einen chemischen Mechanismus vor, in dem das gasförmige Brom zur Ozonabnahme führt. Der katalytische Ozonabbau wurde später durch die direkte Messung der BrO-Radikale mit Hilfe eines Langpfad-DOAS belegt [Hausmann und Platt 1994, Tuckermann *et al.* 1997].

In der Literatur findet man Reihe von Situationen, in denen die Halogenchemie relevant ist: den Transport von Seesalzpartikeln über 900 km landeinwärts in Alaska [Shaw 1991], von Meersalz in die obere Troposphäre [Ikegami *et al.* 1994] oder der Eruptionen von Vulkanen in die Stratosphäre [Woods *et al.* 1985]. Sehr hohe BrO Mischungsverhältnissen (bis zu 176 ppt) wurden am Toten Meer gefunden [Hebestreit *et al.* 1999, Matveev *et al.* 2001], wo die Ozonzerstörung in der Grenzschicht der Troposphäre mit Episoden hoher BrO-Konzentration in Verbindung gebracht wurde. In der Nähe von Salt Lake City, USA, wurden ebenfalls erhöhte BrO Mischungsverhältnisse beobachtet (bis zu 6 ppt), und es wurde über erste direkte ClO-Messungen (bis etwa 15 ppt), berichtet [Stutz *et al.* 2002].

Neben Seesalzaerosolen und Meereisblumen (= Frost Flowers) in den polaren Regionen könnten auch Salzpflanzen, wie z. B. der Aralsee (Kasachstan, Usbekistan), Baskuntschak (Russland), das Tote Meer (Israel) oder Sua Pan (Botswana), eine wichtige Rolle als Quelle für die Halogenchemie spielen.

Die Bedeutung von Salzpflanzen bzw. salzhaltigen Böden für die Freisetzung von RHV war Gegenstand dieser Arbeit im Rahmen eines Teilprojekts der DFG-Forschergruppe HALOPROC, und sie ist noch nicht restlos geklärt. Die Untersuchungen fanden in einer Teflonsmogkammer in einem kühlbaren Labor an der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie der Universität Bayreuth statt. Laboruntersuchungen haben den Vorteil, dass man die atmosphärischen Reaktionen simulieren und unter gewünschten, definierten Bedingungen untersuchen kann. Im Kapitel 2 werden die grundlegenden Halogenreaktionen in der Troposphäre erläutert, und es wird ein Überblick über die sekundären organischen Aerosole (SOA) und ihre Rolle in den Reaktionszyklen der Halogenaktivierung gegeben.

Im Kapitel 3 werden die Smogkammer- und Instrument-Aufbauten und die experimentellen Bedingungen mit Probenvorbereitung, Temperatur und RF beschrieben. Auf die Analysemethode zur indirekten Bestimmung der Cl-Atome und OH-Radikale wird detailliert eingegangen.

Anschließend werden die mit der Salzpflanze (NaCl/NaBr-Proben) sowie in kombinierten Experimenten von Salzpflanze mit SOA (Kapitel 4) erhaltenen Ergebnisse präsentiert. Im Kapitel 5 werden die physikalischen und chemischen Faktoren, die einen Einfluss auf die Halogenfreisetzung haben, im Einzelnen diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Halogene und ihre Rolle in der Troposphäre

Das typische Schicksal von Halogenatomen in der Atmosphäre ist die Reaktion mit Ozon, wobei diese einen Abbau des Ozons in der Troposphäre verursachen können:



mit $k_1 = 1,2 \times 10^{-12}$ und $k_2 = 1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ [DeMore *et al.* 1997, Atkinson 2007]. Obwohl die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Cl mit O_3 eine Größenordnung höher ist als die von Br mit O_3 , ist diese Reaktion besonders für die Br-Chemie wichtig. Die Cl-Atome reagieren mit Kohlenwasserstoffen mit zum Teil schnelleren Geschwindigkeitskonstanten als mit O_3 ; sie liegen bei etwa $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe Tabelle 3-1, Kapitel 3.2.1). Für einen katalytischen Ozonabbau ist es notwendig, dass die Halogenatome rezykliert werden. Dies kann über verschiedene Wege ablaufen:

Photolyse von Br_2 , Cl_2 , BrCl , BrO und ClO

Die Photolyse der Halogenmoleküle und deren Oxide führen zur direkten Bildung der reaktiven Halogenradikale, welche sehr aktiv sowohl mit Ozon (R1 und R2) als auch mit Kohlenwasserstoffen (14) reagieren.



wobei X und Y = Cl und Br, mit $J_{\text{Cl}_2} = 1,6 \times 10^{-3}$, $J_{\text{Br}_2} = 1,5 \times 10^{-2}$ und $J_{\text{BrCl}} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für den in dieser Arbeit angewendeten Sonnensimulator (Kapitel 3.1.1). Im Anhang A sind die Photolysekonstanten für die Sommer- bzw. Wintersonne bei 50°N (mittags) zusammengefasst und verglichen [Bleicher 2012, Dissertation].





Für den verwendeten Sonnensimulator wurden folgende Photolysekonstanten bestimmt: $J_4 = 2,3 \times 10^{-2}$ und $J_5 = 2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (siehe Anhang A).

Selbst- und Kreuzreaktionen der BrO und ClO

Die Selbst- und Kreuzreaktionen von BrO und ClO führen entweder zur direkten Bildung von Halogen-Atomen (R6a,c und R7a,c) oder zur Bildung von Halogen-Molekülen (R6b und R7b), welche sehr schnell photolysiert werden.



mit $k_{6a} = 2,7 \times 10^{-12}$ und $k_{6b} = 4,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2007]. Die Reaktion (R6c) ist eine endotherme Reaktion mit 24 kJ mol^{-1} [Atkinson *et al.* 2007] und somit unwichtig in der Atmosphäre. Die ClO-ClO-Selbstreaktion ist sehr langsam mit $k < 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [DeMore *et al.* 1997, Atkinson *et al.* 2007]. Viel wichtiger sind die ClO-BrO-Kreuzreaktionen:



mit $k_{7a} = 6,8 \times 10^{-12}$, $k_{7b} = 1,0 \times 10^{-12}$ und $k_{7c} = 6,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2007].

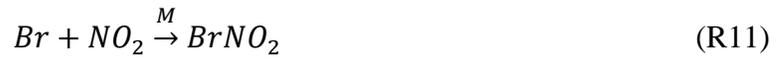
Reaktionen mit NO_x

In Gebieten mit verschmutzter Atmosphäre ist die Rezyklierung von Halogenatomen durch die Reaktion der Halogenoxide mit Stickoxiden zu berücksichtigen:





mit $k_8 = 2,1 \times 10^{-11}$ und $k_9 = 1,7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al. 1997, Atkinson et al. 2007]. Auch die Reaktionen mit NO_2 sind sehr wichtig, selbst in Gebieten mit kleineren NO_2 -Konzentrationen (bis zu 10 ppt).



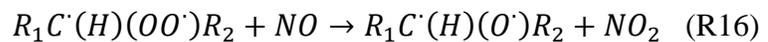
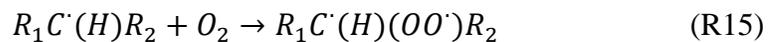
mit $k_{10} = 1,8 \times 10^{-11}$, $k_{11} = 2,7 \times 10^{-11}$, $k_{12} = 7 \times 10^{-11}$ und $k_{13a,b} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al. 1997, Atkinson et al. 2007]. Anschließend haben die gebildete Produkte zwei Hauptabbauwege: Die direkte Photolyse oder die Hydrolyse, was letztendlich zur Bildung von reaktiven Halogenen in der Gasphase führt. Die Hydrolyse von Bromnitrat führt zur Bildung von HOBr und HNO_3 was bedeutet, dass diese Chemie einerseits effizient bei der Umwandlung von $NO_x (= NO + NO_2)$ zu $NO_y (= NO + HNO_3 + PAN + HONO + NO_3 + N_2O_5 + \text{organische Nitrate (RNO}_3) + \dots)$ ist [Fan und Jacob 1992]. Andererseits kann das freigesetzte gasförmige HOBr schnell zu aktivem Br bzw. Cl umgesetzt werden.

Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen und HO_2

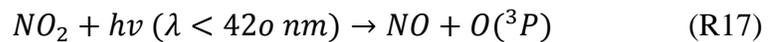
Das Cl-Atom reagiert in der Troposphäre mit Kohlenwasserstoffen (KW) unter Bildung von Halogenwasserstoff und Kohlenwasserstoff-Radikalen [Jobson et al. 1994, Yokouchi et al. 1994, Finlayson-Pitts 2003]:



Die Geschwindigkeitskonstanten für die meisten Alkane liegen bei ca. $k_{14} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Kohlenwasserstoffe, die für die Radical-Clock-Methode relevant sind, sind in der Tabelle 3-1 aufgelistet (Kapitel 3.2.1). Da Chlorwasserstoff (HCl) gut wasserlöslich ist, wird er schnell aus der Atmosphäre z. B. durch Niederschlag entfernt, so dass diese Reaktion eine Senke für Halogene darstellt. Die in R14 gebildete Alkylradikale reagieren weiter mit O_2 und bilden dadurch die Peroxyradikale (RO_2), die weiter NO zu NO_2 oxidieren können [Finlayson-Pitts und Hemminger 2000, Finlayson-Pitts 2003].

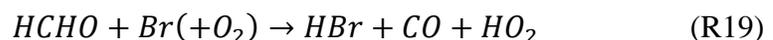


Durch die folgende Photolyse von NO_2 wird $O(^3P)$ und anschließend O_3 gebildet:



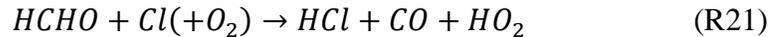
Die Reaktionen R17 und R18 sind die Hauptquelle von troposphärischem Ozon [Seinfeld und Pandis 2008]. Die Reaktionskette R14 bis R18 zeigt, dass Cl nicht nur zur Ozonzerstörung sondern auch zur Ozonbildung beitragen kann, je nach Reaktionspartnern in der Atmosphäre. Wenn die Konzentrationen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) und O_3 in der Atmosphäre etwa gleich sind, wird die Reaktion von Cl mit VOC bevorzugt. Das wird dazu führen, dass die Ozonbildung schneller als die Ozonzerstörung abläuft.

Br-Atome reagieren vernachlässigbar langsam mit gesättigten Kohlenwasserstoffen [Wallington *et al.* 1989] und haben daher keinen Beitrag zum VOC – NO_x - Zyklus in der Troposphäre, welcher zur Ozonbildung führt. Den wichtigsten Verlustprozess für Br in der Troposphäre (außer Reaktion mit dem Ozon) stellen die Reaktionen mit den ungesättigten KWs oder mit bereits oxidierten Substanzen, wie den Aldehyden HCHO und CH_3CHO sowie HO_2 -Radikalen unter Bildung von HBr dar [Finlayson-Pitts und Hemminger 2000]:





mit $k_{19} = 1,16 \times 10^{-12}$ und $k_{20} = 1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2001]. Auch Cl-Atome reagieren mit HCHO:



mit $k_{21} = 7,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2001]. Diese Reaktionen sind ausreichend schnell, um unter den atmosphärischen Bedingungen sehr wirksam zu sein. Die Reaktion von BrO mit HO₂ läuft fast zu 100 % nach Schema R22a ab, und die HBr-Ausbeute nach R22b ist nur 0,01 % [Mellouki *et al.* 1994],



wobei $k_{22a+b} = 2,4 \times 10^{-11}$, $k_{23a} = 3,4 \times 10^{-11}$, $k_{23b} = 9,3 \times 10^{-12}$ und $k_{24a+b} = 6,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2001].

2.2 Aktivierung und Freisetzung von Halogenen von salzhaltigen Oberflächen

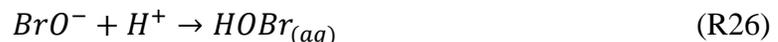
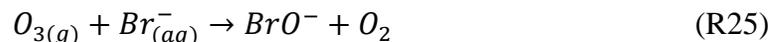
Die Aktivierung und die Freisetzung von Halogenen von salzhaltigen Oberflächen stellen weitere interessante Fragen in der atmosphärischen Chemie dar, da diese noch nicht vollständig verstanden sind. Man spricht hier von heterogenen Prozessen, da es sich um eine Interaktion zwischen Gas- und Fest-/Flüssigphase handelt. In der Literatur wurden verschiedene Aktivierungsmechanismen vorgeschlagen, die in zahlreichen Studien, sowohl Feld- und

Laborexperimenten als auch Modellstudien, eingehend untersucht wurden. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Mechanismen zur heterogenen Freisetzung erläutert.

2.2.1 Halogenaktivierung durch die heterogene Reaktion von O₃ mit Br⁻

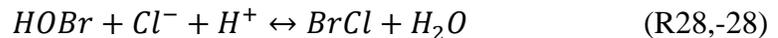
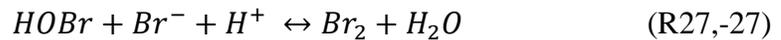
Ein großes Reservoir von Halogenen in der Atmosphäre sind Meersalzaerosole oder salzhaltige Oberflächen. Haag und Hoigné (1983), von Gunten und Hoigné (1994), Hoigné (1994) haben die Oxidation von Bromid mit Ozon in der Flüssigphase im Einzelnen untersucht. Bromid wird in der Flüssigphase durch Ozon zu BrO⁻ oxidiert, das mit H⁺ hypobromige Säure bildet. HOBr (eine schwache Säure) führt weiter mit dissoziiertem HBr (einer starke Säure) zur Bildung von molekularem Brom. Dieses Brom wird schnell in die Gasphase transportiert und liefert Br-Atome, die weiter zur Ozonvernichtung beitragen [Haag und Hoigné 1983, Beckwith *et al.* 1996, Liu *et al.* 2001, Hunt *et al.* 2004]. Oum *et al.* (1998) haben eine Reaktion von Ozon mit Br⁻ an der Salzoberfläche bei Dunkelheit als wichtige Br-Quelle vorgeschlagen, weil sie eine ansteigende Br₂-Konzentration beobachteten, sobald die gefrorene Salzoberfläche dem Ozon ausgesetzt wurde.

Die Aktivierung von Br wurde während der Experimente mit Salzaerosolen mit unterschiedlichen NaCl/NaBr-Verhältnissen in Anwesenheit von Ozon in einer Teflonkammer untersucht [Behnke *et al.* 1999, Siekmann 2008, Buxmann 2012a]. Keine Halogenaktivierung wurde bei Experimenten mit reinem NaCl-Aerosol beobachtet. In Anwesenheit von Br⁻ im Aerosol wurde ein erheblicher Abfall der O₃-Konzentration beobachtet, wobei die Abbaurate von Ozon mit der Br-Konzentration im Aerosol korrelierte. Die Ozonvernichtung konnte man durch die Reaktion von O₃ mit Br⁻ an der Oberfläche des Aerosols erklären. Die Bildung von Br₂ bei Dunkelheit stand mit den bekannten Flüssigphasenreaktionen im Einklang [Oum *et al.* 1998]

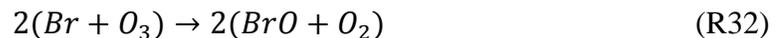
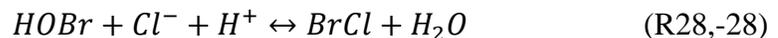


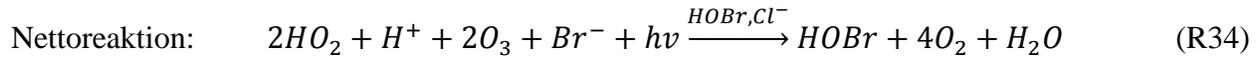
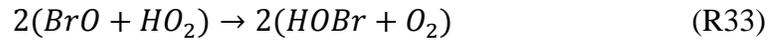
mit $k_{25} = 258 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{26} = 1,6 \times 10^{10} (\text{l/mol})^{-2} \text{ s}^{-1}$ [Beckwith *et al.* 1996, Vogt *et al.* 1996]. Die Reaktion R25 geht über die Bildung von BrOOO⁻ als Zwischenprodukt, der weiter HOBr über zwei Wege bildet, einer davon ist säurekatalysiert [Liu *et al.* 2001].

Die Salze bestehen zum größten Teil aus NaCl, so dass die Cl-/Br-Molverhältnisse mit 300/1 bis zu 650/1 denen der Natur entsprechen. Obwohl Chlorchemie während der Ozonabbauerepisoden auftritt, wird wegen der bereits erwähnten, extrem hohen Reaktivität der Chloratome gegenüber Kohlenwasserstoffen aktives Chlor in geringeren Mengen in der Atmosphäre gefunden als das Molverhältnis von Chlor zu Brom im Meersalz nahelegt [*Jobson et al.* 1994, *Yokouchi et al.* 1994, *Boudries und Bottenheim* 2000]. Trotz höherer Cl-Konzentration im Salz wird die Freisetzung von Cl durch Br unterdrückt. Folgende Reaktionen wurden zum ersten Mal von Vogt et al. (1996) vorgeschlagen und später in Laborexperimenten bestätigt [*Fickert et al.* 1999]. Ausgangspunkt ist die Reaktion auf der salzhaltigen Oberfläche, wie Seesalzaerosole, Eisblumen (Formen von See-Eis-Kristallen) etc., diese setzt immer schneller ozonzerstörende Bromverbindungen frei. Vogt et al. (1996) haben den autokatalytischen Halogenaktivierungsmechanismus detailliert beschrieben [*Vogt et al.* 1996]. Die Kettenreaktion wird durch die Aufnahme von gasförmigem HOBr in die Salzlösung fortgesetzt. Folgende Reaktionen mit Br⁻ bzw. Cl⁻ und Verflüchtigung von Halogenmolekülen (Br₂, Cl₂ und BrCl) mit nachfolgender Photolyse führen zur Bildung von reaktiven Halogenatomen [*Sander und Crutzen* 1996, *Vogt et al.* 1996]:



Die Reaktion von HOBr mit Br⁻ ist zwar schneller ($k_{27} = 1,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$) als mit Cl⁻ ($k_{28} > 5,6 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$) [*Vogt et al.* 1996, *Liu et al.* 2001], jedoch überwiegt letztere aufgrund des großen Cl⁻/Br⁻-Verhältnisses ($\approx 700/1$) im Seesalzaerosol. Da aber die Rückreaktion R-28 (Hydrolyse von BrCl) schnell ($k_{28} > 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ist, überwiegt die Reaktion mit Br⁻ und die Freisetzung von Br₂ in folgendem Reaktionszyklus [*Wang et al.* 1994, *Vogt et al.* 1996]:





In der Summenreaktion ist zu sehen, dass die Bromoxidation durch O_3 , HO_2 und H^+ -Ionen in Gegenwart von Sonnenlicht abläuft und durch HOBr und Cl^- katalysiert wird [Vogt *et al.* 1996]. Dabei wird aus einem Br-Atom ein Brommolekül gebildet, das seinerseits nach Photolyse zwei Bromatome ergibt. Dieser Prozess führt zum exponentiellen Wachstum der BrO Konzentration in der Troposphäre, und er ist als „Bromexplosion“ bekannt [Platt und Janssen 1995, Platt und Lehrer 1996, Wennberg 1999]. Ozonchemie bzw. Ozonvernichtung in verschiedenen Regionen ist die Folge dieses Prozesses.

Im Allgemeinen wird die Br_2 -Freisetzung bevorzugt vor BrCl - und Cl_2 -Freisetzung aus Natriumhalogeniden [Behnke *et al.* 1999, Sjostedt und Abbatt 2008]. Die relative Wirksamkeit der Freisetzung von Br_2 und BrCl aus angesäuerten Salzlösungen ($\text{pH} < 3$ oder gepuffert zu < 5.6) mit verschiedenen Br/Cl-Verhältnissen wurde von Fickert *et al.* (1999) untersucht. Fickert und Co-Autoren haben festgestellt, dass HOBr fast ausschließlich mit H^+ und Br^- unter Br_2 -Freisetzung reagierte. Doch sobald die Konzentration von Br^- an der Oberfläche erschöpft ist und die Reaktion von HOBr mit Br^- (R27) nicht mehr stattfinden kann, kommt es zur BrCl -Freisetzung. Sie haben weiterhin festgestellt, dass die Ausbeute von Br_2 pro aufgenommenen HOBr bei einem pH kleiner als 7 100% beträgt. Wird das Br^-/Cl^- Verhältnis kleiner als 5×10^{-5} , so wird BrCl vermehrt freigesetzt. Die Photolyse von BrCl bildet neben dem reaktiven Br-Atom ein Cl-Atom [Vogt *et al.* 1996].

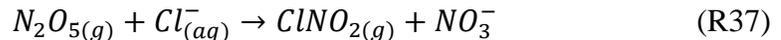
Die Reaktionen R27 bis R33 sind von besonderer Bedeutung in dieser Arbeit. Sie werden später im Hinblick auf die Einleitungsreaktionen in der Smogkammer während der Versuche noch einmal diskutiert.

2.2.2 Halogenaktivierung durch NO_x

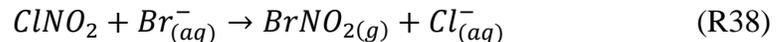
Die Reaktion von N_2O_5 mit den Seesalzaerosolen wurde als Quelle für ClNO_2 und BrNO_2 vorgeschlagen, die nach ihrer Photolyse die Halogenatome liefern [Finlayson-Pitts 1989, Zetzsch und Behnke 1992]. N_2O_5 wird bei Dunkelheit durch die Reaktion von NO_2 mit NO_3 gebildet:



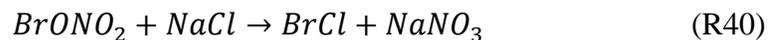
Das gebildete N_2O_5 produziert durch die Reaktion an trockenen NaCl-Oberflächen ein chlorhaltiges Produkt, wie z. B. $ClNO_2$ [Finlayson-Pitts *et al.* 1989], oder es wird in die Salzlösung aufgenommen und dissoziiert zu NO_2^+ und NO_3^- , wobei NO_2^+ sich rasch mit dem vorhandenen Cl^- zu $ClNO_2$ verbindet.



Die Ausbeute von $ClNO_2$ hängt sehr stark von der Cl-Konzentration in der Salzlösung ab [Behnke *et al.*, 1997]. Bei einem Salzgehalt von 0.5 mol/L ist die Ausbeute von $ClNO_2$ bereits größer als 50% [Zetzsch und Behnke, 1992]. $ClNO_2$ kann auch mit Br^- in der Lösung reagieren [Frenzel *et al.*, 1998] unter Bildung von $BrNO_2$, das seinerseits nach Verflüchtigung und Photolyse die Br-Atome freisetzt:



Die heterogene Reaktion von $ClONO_2$, $BrONO_2$ mit den Salzen ist eine andere, alternative Halogen-Aktivierungsreaktion [Aguzzi und Rossi 1999]. Aguzzi und Rossi (1999) haben die folgenden Reaktionen in einem mit Teflon beschichteten Knudsen-Reaktor bei Raumtemperatur untersucht und haben festgestellt, dass die Reaktionen dieser Substanzen mit dem Salz die reaktiven Halogenmoleküle liefern, genauso wie die heterogenen Reaktionen von $HOBr$ und $HOCl$ an der Salzoberfläche [Finlayson-Pitts *et al.* 1990].



Die Quelle für diese Substanzen ist die Anlagerung der Halogenoxide (XO , $X = Br$ und Cl) an Stickstoffdioxid (R10 und R12).

2.2.3 Halogenaktivierung durch die Photolyse von Organohalogenen (CH₃X)

In der Troposphäre können die photolytisch instabilen halogenorganischen Verbindungen die Vorläufer der Halogenatome sein. Organohalogene (CH₃X, wobei X = Br, Cl), in erster Linie Methylbromid und -chlorid werden von Algen in den Ozeanen emittiert [Khalil *et al.* 1993, Schall und Heumann 1993, 1996, Sturges *et al.* 1992, Carpenter *et al.* 2001].

Tabelle 2-1: Organohalogene mit typischen Konzentrationen und Lebensdauern in der Troposphäre [entnommen aus Yvon und Butler 1996, Mössinger *et al.* 1998, Vogt *et al.* 1999 und Carpenter *et al.* 2001, 2003].

Substanz	Konzentration / ppt	Lebensdauer
CH ₃ Br	~ 10	<10 Monate
CH ₃ Br ₂	0 bis 40	1 bis 2 Jahre
CH ₂ Br ₂	< 0.5	einige Minuten
CHBr ₃	6	< 1 Monat
CH ₃ Cl	~ 630	~ 1 Jahr
CH ₂ Cl ₂	~ 32	83 Tage
CH ₃ I	1 bis 30	3 - 4 Tage
CH ₂ I ₂	< 1	5 Minuten
CH ₂ ClI	bis zu 1 ppt	10 Stunden
CH ₂ BrI	bis zu 1 ppt	45 Minuten

Obwohl viele Cl- und Br-haltige organische Verbindungen in merklichen Konzentrationen in der Atmosphäre vorhanden sind, ist die Produktionsrate von Halogenatomen aus diesen Komponenten wegen der langsamen Photolyse dieser Verbindungen ziemlich klein. Barrie *et al.* 1988 haben vorgeschlagen, dass die Photolyse von bromhaltigen Substanzen wie CH₃Br die Quelle für Br₂ sein kann [Barrie *et al.* 1988]. Da aber die CH₃Br-Konzentration in der Atmosphäre klein ist und die Photolyse von CH₃Br zu langsam, kann der bestehende Ozonabbau nur mit dieser Br-Quelle nicht erklärt werden.

CH₃Br produziert Br-Atome durch die Photolyse (R41), die später für die autokatalytische Freisetzung von Brom aus der salzhaltigen Quelle, z. B. Schneedecke, sorgen.

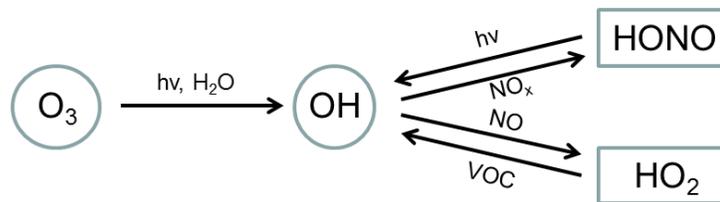


Weiter reagieren Halogenatome in der Atmosphäre mit den vorhandenen Reaktionspartnern wie Ozon unter Bildung von XO oder in Anwesenheit von HO₂ oder NO₂ unter Bildung von HOX bzw. XONO₂ (siehe oben).

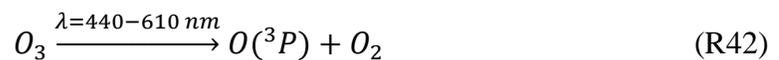
Auf diese Weise führt eine langsame Freisetzung von Br-Atomen aus der CH₃Br Photolyse durch eine Kettenreaktion zu einer schnellen Freisetzung von Br aus der Schneedecke [Tang und McConnell 1996].

2.3 OH-Radikale

Ozon, HONO, OH und HO₂ sind miteinander sehr eng verbunden, was das nachfolgende vereinfachte Schema zeigt.



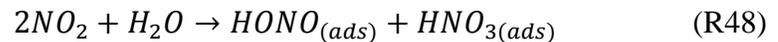
Die Hauptquelle von OH-Radikalen ist die Ozonphotolyse mit der nachfolgenden Reaktion von O(¹D) mit dem Wassermolekül:



Eine alternative OH-Quelle ist die Photolyse von salpetriger Säure (HONO), weil diese durch Lichtzufuhr schnell photolytisch zerlegt wird und damit als OH-Quelle zur Verfügung steht.



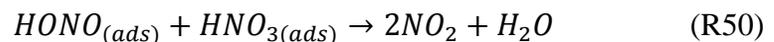
In Bezug auf die HONO-Quellen in der Smogkammer sind noch einige Fragen offen. Die wichtigste HONO-Quelle in der Atmosphäre stellt die heterogene Hydrolyse von NO_2 (R48) dar. Die heterogenen Reaktionen an den Wänden der Smogkammer kann man als die wahrscheinlichste und wichtigste direkte HONO-Quelle nennen, die in der Nacht bzw. während der Dunkelperiode zum Akkumulieren von HONO in der Smogkammer führen. Dieser Prozess enthält mehrere Schritte, wobei Distickstofftetroxid (N_2O_4) ein Schlüsselzwischenprodukt ist [Ramazan *et al.* 2004]. Zunächst bildet NO_2 ein N_2O_4 -Dimer, welches durch die Reaktion mit Wassermolekülen ein asymmetrisches N_2O_4 -Molekül bildet. Das letzte bildet zwei Ionen NO^+ und NO_3^- . Diese Ionenpaar reagiert weiter mit H_2O unter $\text{HONO}_{(\text{ads})}$ - und $\text{HNO}_{3(\text{ads})}$ -Bildung [Finlayson-Pitts und Pitts 2000, Gutzwiller *et al.* 2002; Ramazan *et al.* 2004].



Anschließend wird HONO durch die Konkurrenzreaktion mit Wassermolekülen von der Wandoberfläche in die Gasphase verschoben. Das bedeutet, dass das Schicksal von $\text{HONO}_{(\text{ads})}$ zum größten Teil durch die Wasserdampf-Konzentration entschieden wird. Der Wasserdampf verdrängt HONO in die Gasphase, so dass die Desorption von $\text{HONO}_{(\text{ads})}$ mit steigender relativer Feuchte zunimmt [Ramazan *et al.* 2004].



Bei den niedrigen relativen Feuchten reagieren die gebildeten $\text{HONO}_{(\text{ads})}$ und $\text{HNO}_{3(\text{ads})}$ unter der Bildung von NO_2 , was zur Zunahme von NO_2 in der Gasphase führt und entsprechend die potentielle OH-Quelle vermindert.

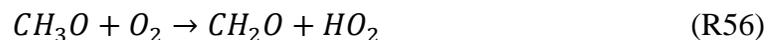
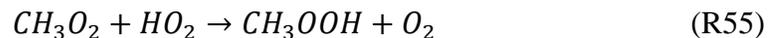
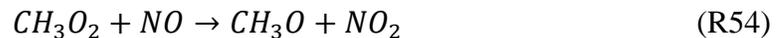


Da die HONO-Photolyse nach Reaktion (R47) sehr schnell ist, sind die anderen Reaktionen, wie z. B. HONO mit OH vernachlässigbar.



mit $k_{51} = 4,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al. 1997].

Die anwesenden KW führen durch eine Kettenreaktion zur Bildung der Aldehyde, die unmittelbar zur HO₂-Bildung (R58 und R59) führen [Finlayson-Pitts und Pitts 2000], wie in R52 – R56 am Beispiel von Methan gezeigt:

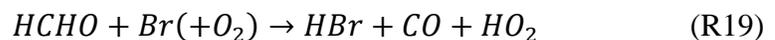


Das gebildete HO₂ kann weiter mit dem Ozon reagieren und damit zur Produktion von OH beitragen oder wird durch die Reaktion mit CH₃O₂ (R55) wieder verbraucht.



mit $j_{57a} = 2 \times 10^{-5}$ und $j_{57b} = 10 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für den angewendeten Sonnensimulator [Bleicher 2012].

Wie schon oben erwähnt wurde, reagiert HCHO auch mit Br durch die Reaktion:



wobei auch ein HO₂-Radikal gebildet wird. HO₂ seinerseits ist mit der OH-Konzentration sehr stark über die folgenden Reaktionen verbunden:



mit $k_{60} = 2 \times 10^{-15}$ und $k_{61} = 7,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2004]. Die Reaktion von HO₂ mit NO stellt auch eine Quelle für OH dar:



Mit $k_{62} = 8,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.* 2004].

2.4 Sekundäre organische Aerosole (SOA) in der Atmosphäre

Da während der zweiten Phase dieser Arbeit die Salzpflanzen-Experimente bzw. die Halogenfreisetzung aus der simulierten Salzpflanze in Anwesenheit von sekundären organischen Aerosolen durchgeführt wurden, werden die SOA und ihre Eigenschaften hier kurz erläutert.

2.4.1 Definition

Aerosolpartikel sind als die festen oder flüssigen Schwebeteilchen in der Gasphase definiert. Je nach Herkunft haben die atmosphärischen Aerosole eine Größe von wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern. Man unterscheidet zwischen primären und sekundären Aerosolen. Die primären Aerosole werden direkt in die Atmosphäre eingetragen, während die sekundären Aerosole durch die chemische Umwandlung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) entstehen, die durch eine Vielzahl biogener und anthropogener Prozesse in die Atmosphäre gelangen. Nach einer oder mehreren chemischen Umwandlungen der VOCs, wie z. B. durch Oxidationsprozesse mit O₃, OH und NO_x, kann eine ganze Palette verschiedener relativ stabiler Endprodukte gebildet werden.

Hoffmann (1999) hat ein verallgemeinertes Schema zur atmosphärischen VOC-Oxidation am Beispiel des Monoterpens α -Pinen vorgestellt. Die Reaktionswege führen zunächst zur Bildung von kurzlebigen radikalischen Zwischenprodukten. Diese Substanzen werden durch Folgereaktionen in gasförmige Produkte, wie Aceton, HCHO, CO oder kurzkettige organische Peroxide, in semivolatile Aldehyde, wie z. B. Pinonaldehyd oder auch in schwerflüchtige Produkte, wie Pinonsäure, übergehen [Aschmann *et al.* 1998, Hoffmann 1999, Reissell *et al.* 1999].

Die letzteren Verbindungen haben höhere Polarität und niedrigeren Dampfdruck als ihre Ausgangsstoffe. Wenn der Sättigungsdampfdruck in der Gasphase überschritten wird, gehen diese Verbindungen durch Kondensation oder Nukleation in die Partikelphase über [Odum *et al.* 1996, Seinfeld *et al.* 2003]. Die Verbindungen, die durch die oben beschriebenen Prozesse gebildet werden, heißen sekundäre organische Aerosole (SOA) und können einen Großteil des Aerosols in der Atmosphäre ausmachen [Hoffmann 1999].

Sowohl die Größe als auch die chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmen die klimatischen (z. B. Hygroskopie, Wolkenbildung und optischen Eigenschaften) und chemischen (sie stellen die zusätzliche Oberfläche für die chemischen Reaktionen) Eigenschaften der Troposphäre.

2.4.2 Rolle der SOA in den Reaktionszyklen von Halogenreaktionen

Während die Quellen reaktiver Halogenverbindungen in der Troposphäre relativ gut untersucht sind, bleiben über die Senken dieser Substanzen immer noch offene Fragen. Eine mögliche Senke ist die Reaktion mit den sekundären organischen Aerosole [Sjostedt and Abbatt 2008]. Solche Reaktionen bilden die Quelle für die gasförmigen halogenorganischen Verbindungen in der Grenzschicht der Troposphäre. Der Einfluss von SOA auf die Halogenfreisetzung aus den Seesalz-Aerosole haben Smodydzin und von Glasow (2007) beschrieben. Die Konkurrenzreaktionen von aus den Seesalzen freigesetzten Br- und Cl-Atomen mit den organischen Aerosolen wurden bei Rudich (2003) diskutiert. Dadurch, dass die sekundären organischen Aerosole mit den aus dem Seesalz freigesetzten Halogenen reagieren, beeinflussen diese Reaktionen die oben beschriebenen Reaktionszyklen von Halogenen bzw. die Bromexplosion. Durch diese Reaktionen bilden sich halogenierte sekundäre organische Aerosole

(halo-SOA) [Ofner *et al.* 2011]. Außerdem beeinflussen diese Reaktionen die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Aerosolen. Moise und Rudich (2001) haben einen Durchflussreaktor verwendet, um die reaktive Aufnahme von Cl- bzw. Br-Atomen an organische Alkane und Alkene zu untersuchen. Abbildung 2-1 zeigt die Bromexplosionsreaktionen und ihre mögliche Folge und deren Verzögerung. Die farbigen Pfeile zeigen die Reaktionszyklen von Halogenen in der Gasphase sowie die Wechselwirkungen von der Gasphase mit der Wasserschicht an der Salzoberfläche bzw. die Mechanismen der Halogenfreisetzung und die Wechselwirkung mit dem SOA (braune gestrichelte Pfeile). Wie man in der Abbildung sehen kann, können SOA in unterschiedlichen Etappen in den Halogenzyklus eingreifen. Damit wird die Freisetzung der Halogene sehr stark beeinflusst bzw. gehemmt. Die Ergebnisse sind im Kapitel 4 erläutert.

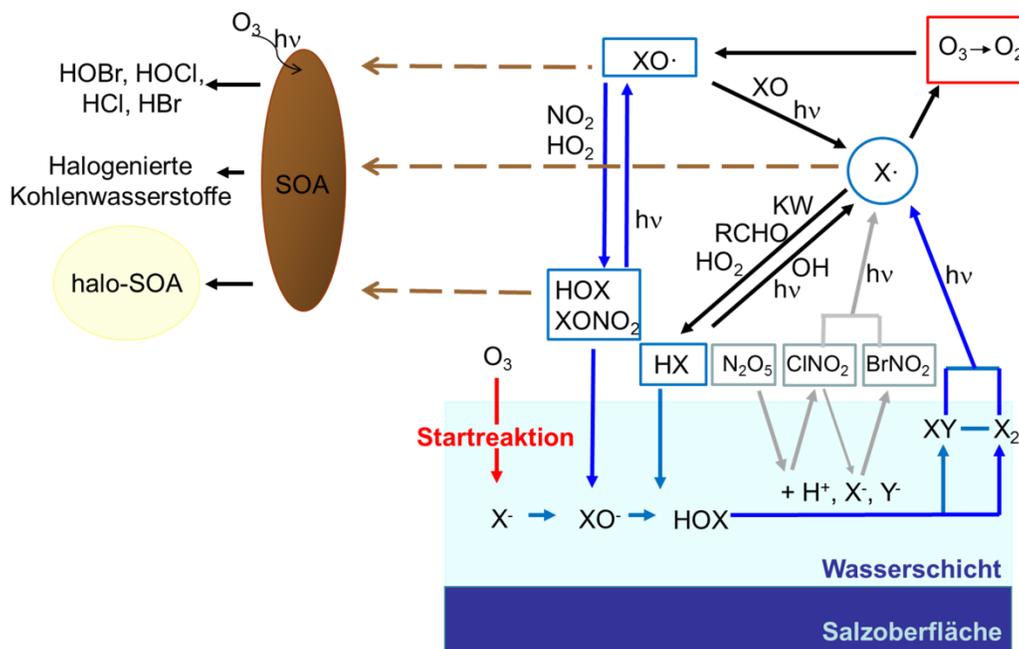


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Freisetzung der Halogene von der salzhaltigen Oberfläche bzw. von der Wasserschicht an der Salzoberfläche, die wichtigsten Reaktionen der Halogene und ihren Oxiden und die Wechselwirkung mit den sekundären organischen Aerosolen (braune gestrichelte Linie) in der Atmosphäre. Der „Bromexplosion“ ist durch blaue Linien gekennzeichnet. $X=Br$ und Cl .

2.5 Bestimmung der Photolysekonstanten

Neben heterogenen Reaktionen standen auch die photochemischen Reaktionen während der Experimente in der Smogkammer im Mittelpunkt. Dabei war es wichtig, die Photolyse der einzelnen Stoffe, wie Halogenmoleküle (X_2 , XY), ihrer Monooxide (XO), der Säuren (HOX) und selbst von Ozon zu kennen, weil die Photodissoziation dieser Moleküle zur Bildung von Radikalen führt und weitere Reaktionsketten wie Halogenfreisetzung aus der Salzpflanze und Reaktionen mit den Kohlenwasserstoffen hervorruft.

Die Charakterisierung des Sonnensimulators war deshalb nötig, weil die Photolysekonstanten vor allem von der Art des Sonnensimulators abhängen und deshalb nicht einfach aus der Literatur übernommen werden können. Aus diesem Grund wurden die Photolysekonstanten mit Hilfe der Cl_2 -Aktinometrie bestimmt. Aktinometrie ist eine Absolutmethode für die Messung der Anzahl absorbierter Photonen, die zur Photolyse lichtempfindlicher Substanzen führen.

Um eine Substanz als Aktinometer verwenden zu können, muss diese folgenden Bedingungen entsprechen [Kuhn *et al.* 2004]:

- Die Aktinometersubstanz muss in dem betreffenden Spektralbereich eine hinreichend hohe Absorption aufweisen, d.h. die Aktinometersubstanz muss einen möglichst großen Extinktionskoeffizienten (= molarer Absorptionskoeffizient) besitzen.
- Die Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ muss für die betrachteten Wellenlängen genau bekannt sein.
- Reproduzierbarkeit des Experiments, das heißt, dass der Reaktionsmechanismus und die kinetischen Parameter weitgehend unabhängig von Umgebungsbedingungen sind.

Eine photochemische Reaktion wird nach Absorption eines Photons initiiert (Photolyse) [Finlayson-Pitts und Pitts 2000].

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_p[X] \quad (\text{Gl.2-1})$$

wobei die Reaktionskonstante (k_p) mit der Einheit s^{-1} Photolysefrequenz genannt wird. Neben der Fähigkeit des Moleküls das Licht einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren, hängt die Photolysefrequenz auch von den anderen Faktoren ab und wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$k_p = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0,\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) \quad (\text{Gl.2-2})$$

$I_{0,\lambda}$ ist dabei die Strahlungsintensität des Sonnensimulators (Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), d.h. die Intensität des Lichtes, die einem Molekül im Wellenlängenintervall von λ_1 bis λ_2 für die Absorption zur Verfügung steht. $\sigma(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt und beschreibt die Fähigkeit eines Moleküls, Licht zu absorbieren. $\phi(\lambda)$ steht für die Quantenausbeute, die als Verhältnis zwischen der Anzahl der absorbierten Photonen mit der Wellenlänge λ und der Anzahl der durch die Einstrahlung erzeugten Produkte definiert wird. Mit anderen Worten beschreibt die Quantenausbeute die Wahrscheinlichkeit, mit welcher die Absorption zur Dissoziation des Moleküls führt.

Cl_2 wurde als Aktinometersubstanz aus zwei Gründen ausgewählt. Zum ersten, entsprach molekulares Chlor den Bedingungen des Aktinometers mit der Quantenausbeute gleich eins, weil die Photolyse nur nach Szenario:



abläuft und die Rückreaktion nicht möglich ist. Zum zweiten standen Cl-Radikale während der Experimente in der Smogkammer neben Br-Radikalen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Smogkammer-Aufbau

Alle Experimente wurden in einer eigens konstruierten Teflonfolienkammer (Tetrafluoroethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP) 200A, Dupont, 50 μm Foliendicke) durchgeführt, die in einem Kältelabor (kühlbar bis -25°C) aufgebaut war. Die ersten Experimente wurden zum Testen der Eigenschaften der Teflonkammer und zur Kalibrierung der Geräte durchgeführt. Zur Simulation einer Salzpflanze wurde eine Mischung aus NaCl (Aldrich, +99%, weniger als 0,01% Bromid) und NaBr (Riedel-de-Haën, 99%) als Substrat auf einer Teflonpfanne aufgebracht (siehe Abbildung 3-1). Die trockene Salzprobe war mit einem Chlorid / Bromid-Molverhältnis von 530/1 vorbereitet, was dem mittleren $\text{Cl}^- / \text{Br}^-$ -Molverhältnis von Seesalz entspricht [Turekian 1968, Finlayson-Pitts 2000].

Die Kammer hat einen Durchmesser von 1,33 m, eine Höhe von 2,60 m und ein Volumen von ca. 3500 l. Die Teflonfolie wurde aufgrund ihrer nahezu vollständigen chemischen Inertheit, der guten Hitzebeständigkeit (FEP bis 205°C), der guten mechanischen (z. B. in Bezug auf Reißfestigkeit und Verschweißen) und optischen Eigenschaften ausgewählt. Das Material ist bis ca. 300 nm lichtdurchlässig (Absorption < 0.1), wobei hier der Einfluss von Streuung stark zunimmt [Siekmann 2008, Dissertation].

Die Teflonsmogkammer setzte sich aus zwei Teflonfolienbahnen für die Seitenwände (4.5x1.5 m), die zwischen drei Metallringen befestigt wurden, und je einer Folienbahn (1.5x1.5m) für Kammerboden und -decke zusammen. Die Pfanne, auf die während der Experimente die Probe platziert wurde, bestand aus dem gleichen Material (FEP-Folie). Die Teflonfolie wurde hierfür auf einen kleineren Metallring gespannt und mittels Teflonschnur in der Mitte der Kammer platziert. Die Pfanne hatte einen Durchmesser von 0.8 m, daraus ergab sich eine Oberfläche von 0.5 m^2 . Die Ausmaße der Pfanne wurden so gewählt, dass die Oberfläche so groß wie möglich ist, dabei aber die Durchmischung der Kammer wenig behindert wurde. In die seitlichen Teflonfolienbahnen wurden mehrere Flansche für die Ein- und Auslässe von Gasen eingebaut.

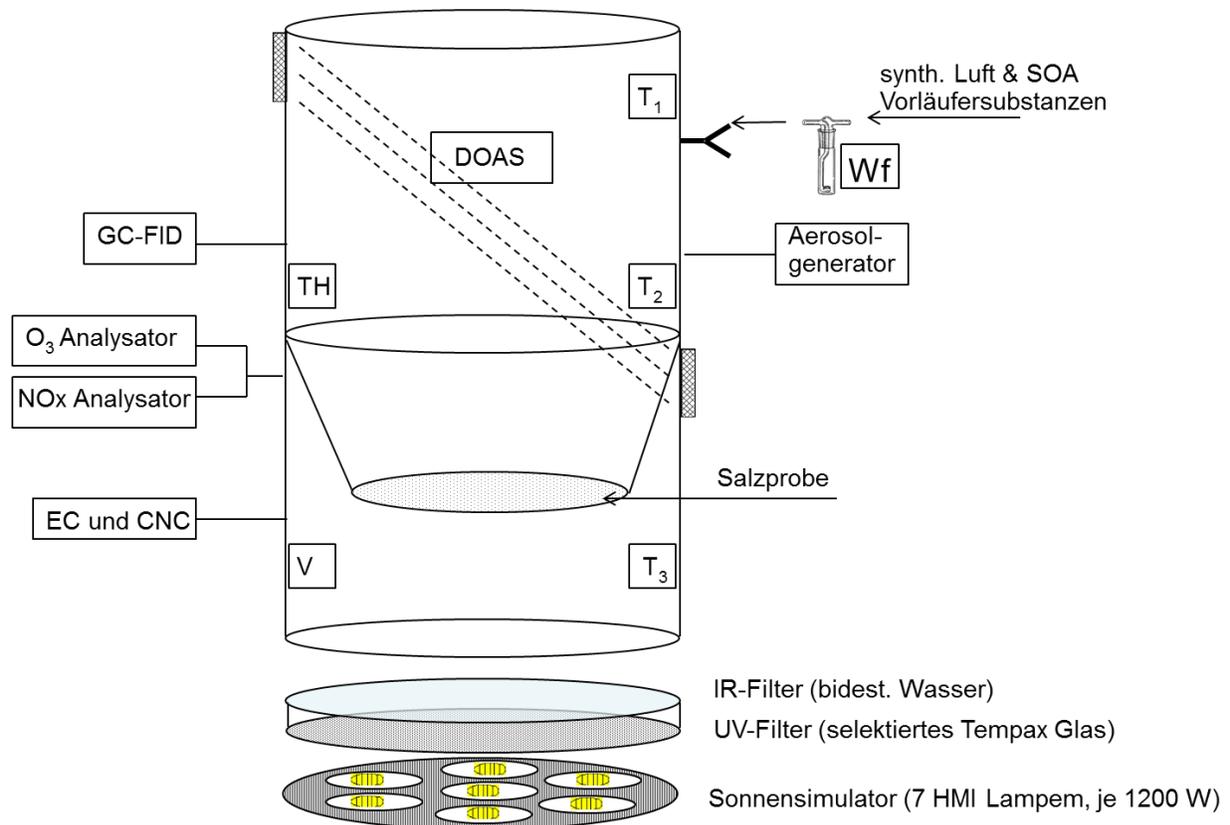


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der Teflonsmogkammer im Kältelabor mit der Salzpfanne und analytischen Instrumenten: Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID), Ozon- und NOx-Analysatoren, Differenzielle Optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS), elektrostatischer Klassierer (EC) und Kondensationskernzähler (CNC) für die Messung der Partikelgrößenverteilung, drei Temperaturfühler ($T_{1,2,3}$), Temperatur- und Feuchtefühler (TH), Ventilator (V), Waschflasche (Wf) mit bidestilliertem Wasser zur Dosierung von synthetische Luft über einen Bypass und Aerosolgenerator.

Zur Grundausstattung der Smogkammer gehörten folgende analytischen Instrumente:

- Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID),
- Ozon-Chemolumineszenzmonitor (Bendix-UPK8002) - und NOx-Chemolumineszenzmonitor (Ecophysics CLD-700-AI) mit Molybdänkonverter
- Differenzielle Optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) (betrieben von J. Buxmann, [Buxmann 2012, Dissertation])
- drei Temperaturfühler (National Semiconductor, LM35C),
- ein Temperatur- und Feuchtefühler (Driesen + Kern GmbH, DKRF400X-P),
- ein Ventilator (Eigenkonstruktion)

Je nach Zielsetzung der einzelnen Experimente wurde die Kammer mit zusätzlichen Geräten ausgerüstet, wie z. B. Glaswaschflasche mit bidestilliertem Wasser als Luftbefeuchter, Ozongenerator (Sorbios oder Quecksilber Pen-Ray-Lampe), Aerosolgenerator (Vernebler), Elektrostatischer Klassierer (TSI 3071) und Kondensationskernzähler (CNC, TSI 3020).

Die Smogkammer wurde vor jedem Experiment mit trockener, kohlenwasserstoff- und partikelfreier Luft (Methangehalt ca. 600ppb) befüllt [Bleicher 2012, Dissertation]. Die Vorbehandlung der Luft erfolgte mit einem Null-Luft Generator System (ZA 100 K) mit Trockner und Aktivkohlefilter (NO_x Reduzierung). Die Kammer wurde zudem unter leichtem Überdruck betrieben, um die störende Diffusion der Raumluft zu reduzieren. Aus diesem Grund wurde immer, während der Spülung der Kammer zwischen zwei Versuchen sowie während sämtlicher Experimente, synthetische Luft mittels Bypass in die Kammer gegeben.

3.1.1 Sonnensimulator

Als Sonnensimulator dienten 7 Halogenmetaldampflampen (im Englischen als *hydrargyrum medium pressure arc iodide* bezeichnet, HMI), je 1200 W, die unterhalb der Smogkammer installiert wurden. Um die Lichtintensität möglichst den troposphärischen Bedingungen anzupassen, sollte der UV-Anteil des Sonnensimulators für Wellenlängen unterhalb 290 nm gering sein. Um das zu erreichen, wurde oberhalb des Sonnensimulators ein Glasfilter (selektiertes Tempaxglas, Schott) platziert. Die Oberfläche der Glasplatte (Abbildung 3-1) wurde zusätzlich mit einem Wasserfilm überströmt, der das Glas vor dem Überhitzen schützte und zudem als IR-Filter diente. Hierfür wurde das Wasser aktiv mit einer Wasserpumpe in einen Kühlkreislauf gepumpt.

Das Spektrum des Sonnensimulators (I_0) und die Transmission der Glasplatte (T) wurden mit einem Czerny-Turner Monochromator (Bentham M300; Typ HRA) gemessen. Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich vom 250 bis 600 nm bei einer Schrittweite von 1 nm aufgenommen und sind in der Dissertation von Bleicher (2012) detailliert charakterisiert.

Da die Transmission, T , definiert ist als Quotient der Strahlungsintensität, I_0 , vor und der Strahlungsintensität, I , hinter dem Glas:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gl.3-1})$$

kann man berechnen, welche Strahlungsintensität tatsächlich in der Kammer herrscht. Durch das Verwenden von Glasfilter es wurde erreicht, dass Wellenlängen < 290 nm durch den Filter deutlich reduziert waren und das Spektrum des Sonnensimulators mit Glasfilter mit dem Sonnenspektrum an der Bodenoberfläche bei 50° nördliche Breite für Juni- sowie Dezembersonne (berechnet mit TUV-Modell) gut übereinstimmt [Bleicher 2012, Dissertation]. Somit ist die Annahme, dass bei allen Experimenten in der Smogkammer troposphärische Lichtbedingungen vorlagen, gerechtfertigt.

3.1.2 Smogkammer-Vorbehandlung

Um Verunreinigungen und Memory-Effekte (Substanzen an den Kammerwänden von vorherigen Versuchen) in der Kammer zu vermeiden, wurde diese vor jedem Experiment vorbehandelt. Zunächst wurde die neue Kammer mit entionisiertem Wasser gespült, um Partikel, Salze oder sonstige organische Verschmutzungen zu entfernen, und mit synthetischer Luft getrocknet. Anschließend wurde ein UV/Ozon-Reinigungsverfahren eingesetzt. Die Kammer wurde nach jedem Experiment und vor der Installation der Salzpflanze mittels Photochemie gereinigt, unter Verwendung hoher Luftfeuchtigkeit ($>80\%$), Ozon (1 bis 2 ppm) und UV-Strahlung des Sonnensimulators für 6 bis 10 Stunden. Mit der UV/Ozon-Vorbehandlung werden in erster Linie organische Verunreinigungen entfernt. Die organischen Moleküle werden durch Ozon und durch OH-Radikale aus der Reaktion von H_2O und $\text{O}(^1\text{D})$ (aus der Ozonphotolyse) oxidiert (siehe Kapitel 2.3) und somit von der Oberfläche abgelöst. Gleichzeitig wurde die Kammer mit synthetischer Luft gespült. Vor jedem Versuch wurde die Kammer mit sauberer Luft über ca. 12 Stunden gespült.

3.1.3 Ozondosierung

Da Ozon eine instabile Verbindung ist, musste es vor Ort erzeugt werden. In den Versuchen geschah dies auf zwei verschiedene Art und Weisen, entweder aus Sauerstoff mittels elektrischer Entladung mit dem Ozongenerator Sorbios oder durch die Photolyse von Sauerstoff mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Pen-Ray).

Ozonerzeugung mittels Ozongenerator (Sorbios)

Die Ozonerzeugung erfolgt über eine stille Entladung eines O₂-Stroms (Reinheitsgrad 4,5). An einem Draht im Inneren des Generators wird eine Spannung angelegt, wodurch es zu einer Corona-Entladung im unmittelbaren Umfeld des Drahtes kommt. Daraufhin werden Elektronen freigesetzt, die wiederum den O₂-Strom ionisieren und dadurch Ozon bilden. Es ist daher notwendig, möglichst Sauerstoff mit einem hohen Reinheitsgrad zu verwenden, da z. B. in Gegenwart von Stickstoff Stickoxide produziert werden können, die ihrerseits die Chemie in der Smogkammer beeinflussen können (Kapitel 2.2.2).

Ozonerzeugung mittels Quecksilber Pen-Ray Lampe

Bei Experimenten, in denen Ozon mit dem Sorbios-Ozonisator erzeugt wurde, gab es Hinweise auf mögliche Fehlerquellen, u.a. wurde in der Smogkammer HONO nachgewiesen. Die Quelle dafür könnten Stickoxide sein, die im Sorbios-Gerät in Gegenwart von Stickstoff produziert wurden. Aus diesem Grund wurde für die späteren Experimente Ozon durch die Photolyse von Sauerstoff (Reinheitsgrad 4,5) produziert. Hierbei wurde der Sauerstoff durch einen Dreihalsrundkolben mit einer Quecksilber-Pen-Ray-Lampe (Hg/Ar) geleitet, wobei der Sauerstoffstrom durch die Lampe photolysiert wurde. Für die Einleitung des Sauerstoffs in den Kolben, sowie zur Weiterleitung in die Smogkammer wurden Teflonschläuche verwendet.

Bei der Pen-Ray-Lampe handelt es sich um einen Quecksilber-Niederdruckstrahler, der ca. 95 % seiner Lichtleistung bei der Quecksilber-Emissionslinie bei 253,65 nm emittiert. Es werden jedoch auch Wellenlängen < 240 nm (vor allem die Quecksilber-Emissionslinie bei 184,91 nm) ausgestrahlt, bei denen Sauerstoffmoleküle photolysiert werden. Bei der Photolyse von molekularem Sauerstoff entstehen Sauerstoffatome (O(³P)), die durch weitere Reaktion mit Sauerstoffmolekülen Ozon bilden (R18). Die stärkste Absorption zeigt Ozon zwischen 200 und 300 nm im Bereich der Hartley-Bande mit einem Maximum in der Gasphase bei 254 nm. Dies bedeutet, dass das gebildete Ozon auch wieder photolysiert wird, wobei molekularer und atomarer Sauerstoff entsteht. In der Folge stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und -photolyse ein. Aus Zeitgründen wurden teilweise zwei Dreihalskolben mit je einer Pen-Ray-Lampe parallel verwendet.

3.1.4 Einstellung der relativen Luftfeuchte (RF)

Die Experimente wurden bei unterschiedlicher Feuchtigkeit im Bereich von 2 bis 70% RF durchgeführt. Für die Befeuchtung wurde die synthetische Luft vor dem Einlass in die Smogkammer durch eine Gaswaschflasche mit bidestilliertem Wasser geleitet. Diese mit Wasser gesättigte Luft wurde so lange in die Smogkammer gegeben, bis die gewünschte Luftfeuchte erreicht wurde.

3.1.5 Temperatur- und Feuchtemessung

Während der Experimente wurden die Temperatur und die Feuchtigkeit in der Smogkammer kontinuierlich gemessen. Zur Erstellung eines Temperaturprofils dienten drei Temperaturfühler, die unten (bei ca. 5 cm), in der Mitte (bei ca. 135 cm) und oben (bei ca. 155 cm) in der Smogkammer installiert wurden. In der Mitte der Kammer wurde noch ein Temperatur- und Feuchtigkeitsfühler eingebaut (Abbildung 3-1). Die jeweiligen Messdaten wurden mit Hilfe des grafischen Programmiersystems „LabVIEW“ erfasst und bearbeitet [Bleicher 2012, Dissertation].

3.2 Instrumente und Analytik

3.2.1 Auswertung der Cl- und OH-Radikale mittels Radical-Clock Methode

Eine wichtige Methode für die vorliegende Arbeit ist die Radical-Clock Methode [Behnke und Zetzsch 1989 und 1999]. Diese Methode erlaubt eine indirekte Bestimmung der Konzentration und Zeitprofile von Radikalen durch Messung der Konzentrationen von Indikatorsubstanzen und Verwendung der gut bekannten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit diesen Radikalen. Mit Hilfe dieser Methode wurden Cl-Atome und OH-Radikale in der Smogkammer bestimmt. Als Indikatorverbindungen wurde folgende Kohlenwasserstoffe (KW) verwendet: n-Butan, n-Pentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,2,3,3-Tetramethylbutan und Toluol sowie n-Perfluorohexan. Die Abbildung 3-2 stellt ein Beispiel von gemessenen Original-Chromatogrammen aller sechs KWs dar.

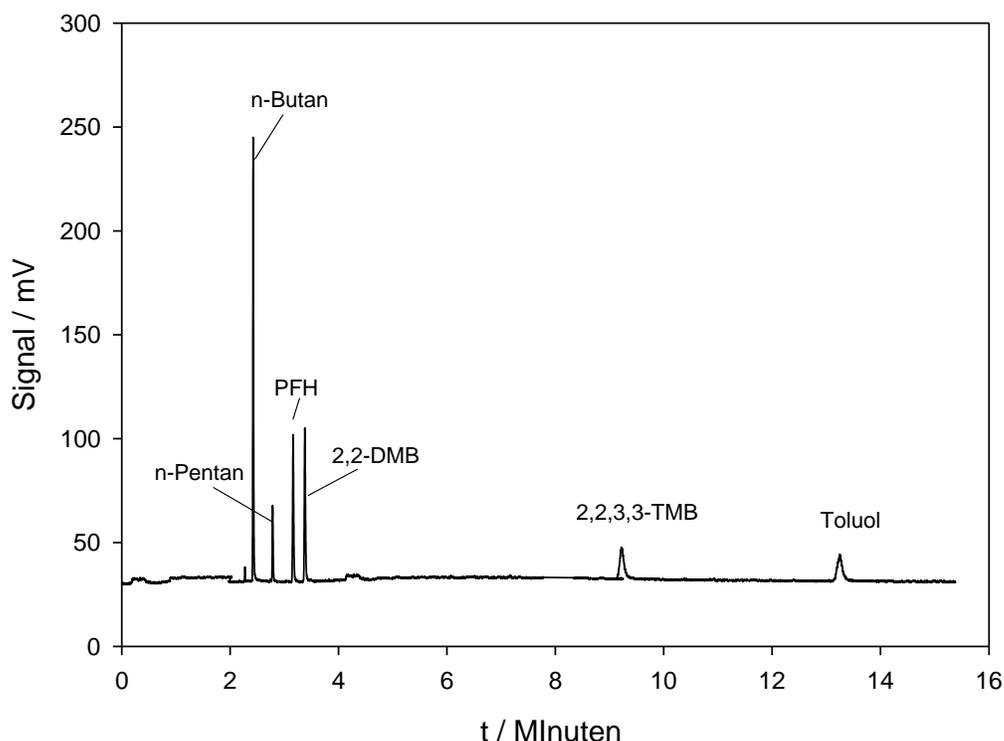


Abbildung 3-2: Beispiele von Original-Chromatogrammen der Kohlenwasserstoffe: n-Butan, n-Pentan, 2,2-Dimethylbutan (2,2-DMB), 2,2,3,3-Tetramethylbutan (2,2,3,3-TMB) und Toluol sowie n-Perfluorohexan (n-PFH).

Die sechs KWs (Tabelle 3-1) wurden so ausgewählt, dass das Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten mit OH- bzw. Cl-Radikalen möglichst unterschiedlich ist.

Tabelle 3-1: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der KW mit OH (k_{OH}) bzw. Cl (k_{Cl}) bei 298K (in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$) [Atkinson 1994 und 2003, Aschmann und Atkinson 1995, Shi und Bernhard 1996].

Molekül	C_0 , [ppb]	k_{Cl}	k_{OH} (298K)	Temperaturabhängigkeit von k_{OH}
n-Butan	55	$1,97 \times 10^{-10}$	$2,36 \times 10^{-12}$	$1,81 \times 10^{-17} \times T^2 \times e^{(114 \pm 22)/T}$
n-Pentan	12	$1,10 \times 10^{-10}$	$3,88 \times 10^{-12}$	$2,11 \times 10^{-17} \times T^2 \times e^{(223 \pm 49)/T}$
2,2-Dimethylbutan	20	$1,68 \times 10^{-10}$	$2,23 \times 10^{-12}$	$3,37 \times 10^{-11} \times e^{-(809 \pm 84)/T}$
2,2,3,3-Tetramethylbutan	12	$1,56 \times 10^{-10}$	$9,73 \times 10^{-13}$	$1,99 \times 10^{-17} \times T^2 \times e^{-(178 \pm 123)/T}$
Toluol	11	$5,9 \times 10^{-11}$	$5,96 \times 10^{-12}$	$1,81 \times 10^{-12} \times e^{355/T}$
n-Perfluorohexan (inert)	10	0	0	0

n-Perfluorhexan wurde als inerter Standard benutzt. Dies diente zur Korrektur der physikalischen Verdünnung in der Smogkammer und geringer Variationen bei der Probenahme (Normierung der Flächenwerte bzw. Konzentrationen der KWs).

$$[KW]_{t,korr.} = \frac{[PFH]_0}{[PFH]_t} \times [PFH]_t \quad (\text{Gl.3-2})$$

Wie schon oben im Kapitel 2.1 erwähnt wurde, reagieren die Br-Radikale nur (bei Raumtemperatur) mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder teilweise oxidierten Spezies, wie Aldehyde, aber nicht mit den Alkanen oder mit einer sehr langsamen Geschwindigkeit, wie z. B. mit Toluol mit $k_{\text{Toluol}} = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Crowley *et al.* 2010]. Aus diesem Grund kann man annehmen, dass die Konzentrationsabnahme der korrigierten Kohlenwasserstoffen während der Experimente in der Smogkammer nur durch OH- und Cl-Radikale beeinflusst wurden, so dass die Abnahme der KWs durch die Gleichung 3-3 beschreiben werden kann:

$$[KW]_t = [KW]_0 \times e^{-(k_{OH}[OH]t + k_{Cl}[Cl]t)} \quad (\text{Gl.3-3})$$

Die weitere Integration dieser Gleichung führt zur Ermittlung der Integrale der Radikale:

$$\ln \frac{[KW]_0}{[KW]_t} = k_{OH} \int [OH] dt + k_{Cl} \int [Cl] dt \quad (\text{Gl.3-4})$$

Auf diese Weise wurde zu jedem Zeitpunkt der GC-Probenahme (ca. jede 25 min) ein Wertepaar $\int [OH] dt$ und $\int [Cl] dt$ bestimmt (Abbildung 3-3). Somit wurden aus der Zunahme (bzw. der Steigung einer daran angepassten Funktion) die Zeitprofile dieser Radikale ermittelt, wobei der Schnittpunkt mit der y-Achse das Integral [OH] und die Steigung das Integral [Cl] ergibt. Die Zeitprofile der OH- bzw. Cl-Radikale werden für die entsprechenden Experimente (Cl₂-Photolyse und Salzpflanze-Experimente) in dem nächsten Kapitel gezeigt und diskutiert.

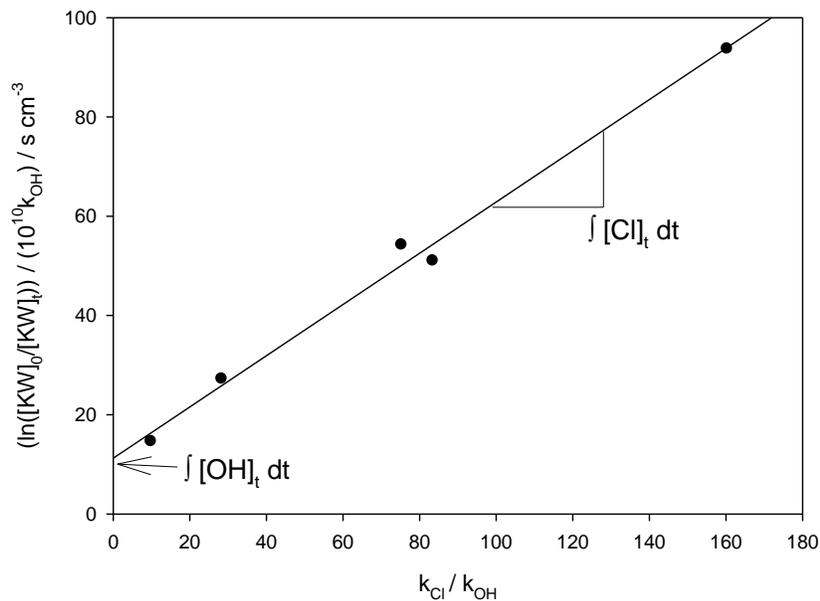


Abbildung 3-3: Bestimmung der Integrale von $[OH]$ bzw. $[Cl]$ zu jedem beliebigen Zeitpunkt. Der Schnittpunkt mit der y-Achse ergibt das Integral der OH-Radikale und die Steigung das Integral der Cl-Radikale.

3.2.2 Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Für die Messung von Kohlenwasserstoffen (KW), die ihrerseits zur indirekten Bestimmung der OH- und Cl-Radikale dienen, wurde ein Gaschromatograph (Siemens, Sichromat) in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Abbildung 3-4 zeigt eine schematische Übersicht des GC-FID-Systems mit den wichtigsten Schritten bei der Probenanalyse.

Die Konzentrationen der KW in der Smogkammer waren in der Regel im Bereich von 10 bis 60 ppb. Da diese Konzentrationen zu gering sind, um direkt mit dem FID nachgewiesen zu werden, war es notwendig die Substanzen zuvor aufkonzentrieren. Dies geschah mit Hilfe eines Kryo-Anreicherungs-systems (Abbildung 3-5) [Behnke et al. 1988, Siekmann 2008, Dissertation]. Das Anreicherungs-system besteht aus einem innen mit Glas beschichteten Stahlrohr (GLT = Glass Lined Tubing-Rohr, ca. 20 cm lang), welches sich in einem Messing-Zylinder befindet. Ein GLT-Rohr wurde aufgrund seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säure und Basen, hohe Temperaturen und seiner Inertheit ausgewählt.

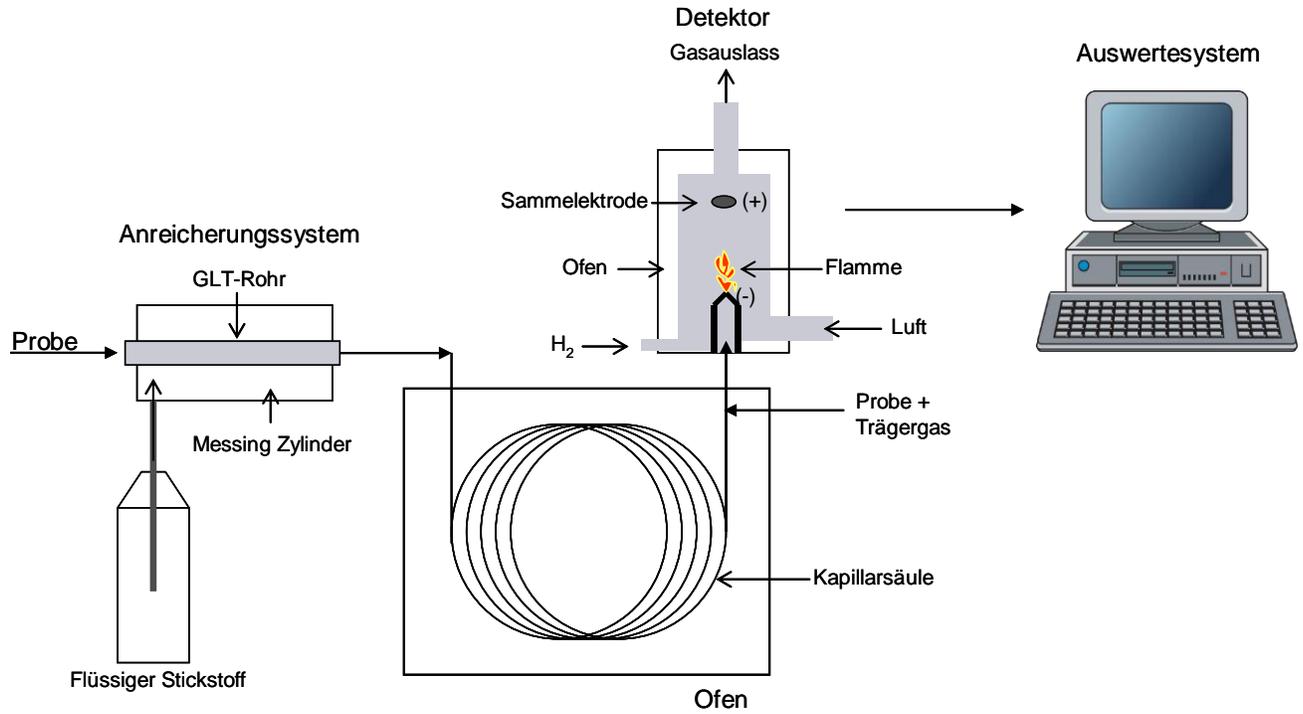


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung GC-FID-Aufbau mit dem Anreicherungssystem.

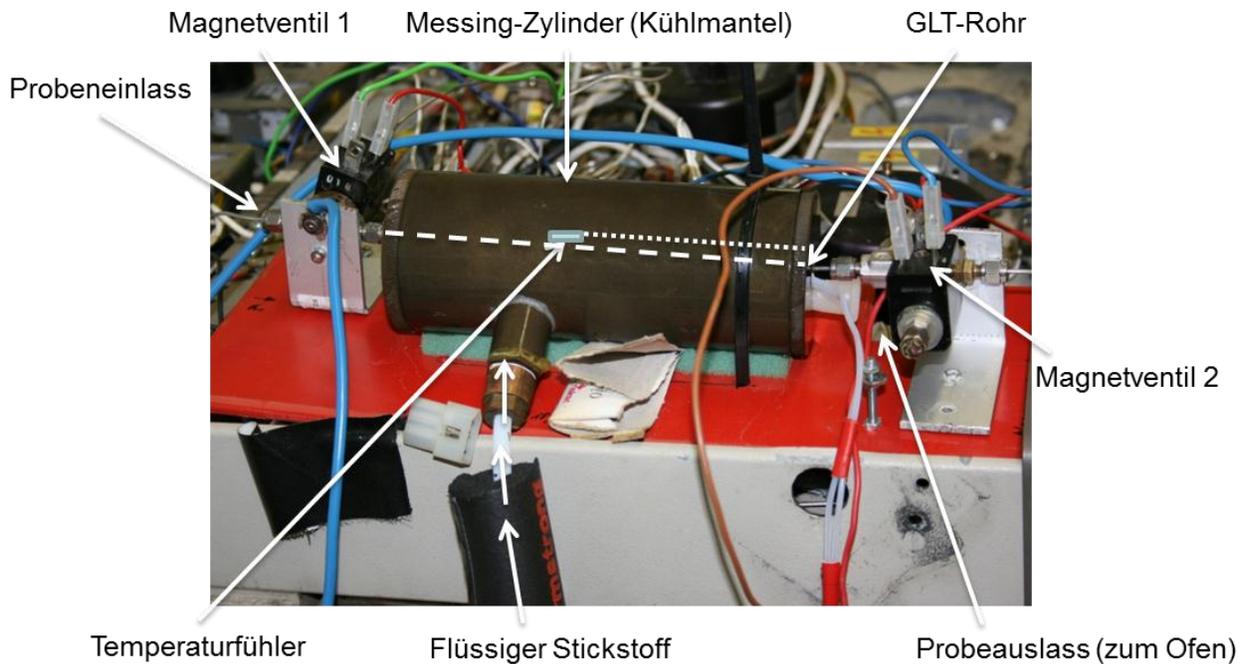


Abbildung 3-5: Kryo-Anreicherungssystem für GC-FID [weiterentwickelt von Heinz-Ulrich Krüger, Universität Bayreuth].

Die Probe aus der Smogkammer gelangte durch eine Edelstahlkapillare in das Anreicherungssystem (Probenentnahmedauer 3 Minuten mit 10 ml min^{-1}) und wurde dort ausgefroren und somit aufkonzentriert. Hierfür wurde durch die Zugabe von flüssigem Stickstoff ins Zylinderinnere der Messing-Zylinder für die Zeit der Probenahme (3 min) auf ca. -100°C gekühlt. Nach dem Ende der Probenahme wurde das GLT-Rohr schlagartig für 30 Sekunden auf ca. $+100^\circ\text{C}$ erhitzt und die Probe mittels N_2 bzw. He in die Kapillarsäule des GC's weitergeleitet. Die durch das Anreicherungssystem resultierende Nachweisgrenze betrug ca. 70 ppt. Die einzelnen GC-FID - Parameter sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Übersicht der GC-FID -Messparameter.

<u>GC-Ofen mit Kapillarsäule</u>	
Temperaturprogramm	Isotherm, 190°C
Kapillarsäule	Al_2O_3 -PLOT, Chrompack
Trärgas	N_2 oder He
Gesamtretentionszeit	25 - 30 Minuten
<u>Detektor</u>	
Brenngas	synth. Luft und H_2
Temperatur	Isotherm, 220°C
Fluss	Stickstoff, 37 ml min^{-1}

Bei den Experimenten wurde eine Al-PLOT-Kapillarsäule mit einer Aluminiumoxidschicht als Adsorptionsmaterial verwendet (Al_2O_3 -PLOT; porous layer open tubular column). Die Kapillarsäule trennt die einzelnen KW, welche dann im FID detektiert werden. Dies geschieht durch die Verbrennung der zu analysierenden Stoffe innerhalb des Detektors. Dadurch entsteht ein Ladungsstrom, der durch eine Sammelelektrode gemessen wird und der jeweiligen Stoffmenge entspricht. Anschließend wird der Ladungsstrom in ein elektrisches Signal umgewandelt und an den PC geleitet. Während der Messung werden das gemessene Detektorsignal als auch ein Analysereport kontinuierlich an den Computer gesendet. Der Analysereport besteht aus dem Chromatogramm und einem Bericht mit numerischen Werten, d.h. Zahlen der Retentionszeiten und Flächen aller Peaks.

3.2.3 Chemolumineszenzanalysator (Ecophysics CLD-700-AI)

Für eine direkte Überwachung von Stickoxiden (NO und NO_x) wurde ein Chemolumineszenzanalysator (CL, Ecophysics CLD-700-AI) angewendet. Bei dem NO/NO_x – Analysator wird das Prinzip benutzt, die so genannte Gasphasen-Chemolumineszenz von elektronisch angeregtem NO_2 zu messen. Diese wird bei den Gasphasenreaktionen von NO mit O_3 erzeugt, und so wird kontinuierlich Stickstoffmonoxid (NO) analysiert. Der Nachweis von Stickstoffdioxid (NO_2) in der Gasphase erfordert zunächst, dass das NO_2 zu NO reduziert wird. Dafür sorgt ein katalytischer Molybdän-Konverter. Dieser Konverter reduziert zum Teil auch weitere reaktive Stickoxide in der Gasphase, er ist nicht selektiv für NO_2 . Die Ozonerzeugung erfolgt durch die angesaugte Raumluft, die nach entsprechender Reinigung einen Ozon-Generator durchströmt.

Beide Substanzen werden weiter zur Reaktionszelle geführt, wo die Chemolumineszenzreaktion stattfindet. Die gebildete Anzahl von Photonen während dieser Reaktion ist direkt proportional zur NO -Konzentration in der Messluft. Die Photonen gelangen durch ein Rotfilter zum Photomultiplier, der die von den Photonen ausgelösten Elektronen in einen messbaren Strom umwandelt.

Weiter läuft das Signal über einen Verstärker zu einem RC-Glied, wo das verrauschte Ausgangssignal des Photonenverstärkers mit einer Zeitkonstante von 10 s geglättet wird. Anschließend wird das Signal einem in den Computer eingebauten Analog-Digitalkonverter zugeführt, kontinuierlich gespeichert und zugleich am Monitor digital angezeigt und als Kurve graphisch dargestellt.

3.2.4 Ozonanalysator (UPK 8002)

Die Ozonkonzentration wurde durch einen Chemolumineszenz-Ozonanalysator (Bendix-UPK8002) mit einer Probenahme von 1 L min^{-1} gemessen. Ozon reagiert dabei mit Ethen zu angeregtem Formaldehyd, und die Chemolumineszenz wird dann mit einem Photomultiplier nachgewiesen.

Ozon sowie NO_x wurden mit einem Intervall von 15 Minuten in der Smogkammer gemessen, um die Verdünnung während des Experiments zu verringern. Jede Messung dauerte sechs Minuten, die Zeitkonstante des Analysators betrug 10 Sekunden.

3.2.5 Messungen von Partikelgröße und -verteilung

Elektrostatischer Klassierer (Electrostatic Classifier: EC, TSI 3071)

Die kontinuierliche Messung der Partikelgrößenverteilung in der Smogkammer während eines Versuchs erfolgte mittels eines elektrostatischen Klassierers (Electrostatic Classifier: EC, TSI 3071) in Verbindung mit einem Kondensationskernzähler (Condensation Nuclei Counter: CNC, TSI 3020) (Abbildung 3-6).

Die Aerosolprobe wird zunächst aus der Smogkammer durch einen Teflonschlauch einem bipolaren Neutralisator (β -Strahler, ^{85}Kr) vorgelegt, welcher eine bekannte, größenabhängige Ladung der Partikel bewirkt. Dieser Prozess ist bekannt als „bipolare Aufladung“ oder „Neutralisierung“ [Liu und Pui 1974 a, b]. Als Ergebnis wird ein Gleichgewicht mit einem bekannten Prozentsatz von Partikeln, die nicht geladen, einfach geladen oder mehrfach geladen sind, erreicht.

Die polydisperse Partikelprobe im bipolaren Ladungsgleichgewicht wird dann in einen Mobilitätsanalysator geleitet, der aus einem Zylinder und einem im Zylinder zentrisch angeordneten Sammelrohr mit Partikel-Auslässen besteht. Die Partikel werden mit der partikelfreien Schleierluft entlang der Innenwand des Zylinders geleitet. An das Sammelrohr wird eine negative Spannung angelegt, welche sich während der Aufnahme der Größenverteilung ändert. Somit kommen nur positiv geladene Partikel mit einer bestimmten Größe (entsprechend ihrer elektrischen Mobilität) in den Partikel-Auslass. Aus der Probe wird so ein monodisperses Aerosol erzeugt, welches dann in den Partikelzähler (CNC) weitergeleitet wird.

Elektrische Mobilität der einfach geladenen Partikeln

Die Mobilität der einfach geladenen Partikeln, Z_{pl} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), steht in Zusammenhang mit dem Partikeldurchmesser D_p und wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$Z_{pl} = \frac{eC}{3\pi\mu D_p} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Dabei sind e die Elementarladung ($= 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), μ die Gasviskosität und C die Schlupf-Korrektur (=slip correction) [Liu und Pui 1974, Willeke und Baron 1993]. Die Schlupf-Korrektur ist besonders für die kleineren Partikeln ($<1\mu\text{m}$) von Bedeutung und wird wie folgt definiert:

$$C = 1 + 2,492 \frac{\lambda}{D_p} + 0,84 \frac{\lambda}{D_p} e^{-0,43 \frac{D_p}{\lambda}} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

wobei λ die freie Weglänge der Gasmoleküle ist, $\lambda = 6,53 \times 10^{-6}$ cm, für $p = 1,013 \times 10^5$ Pa trockene Luft und $T = 293$ K [Liu und Pui 1974].

Die Mobilität der Partikel, Z_p , die durch den Partikel-Auslass weiter mit der Schleierluft geleitet werden, ist durch folgende Gleichung zu beschreiben:

$$Z_p = \frac{[q_t - 0,5(q_s + q_a)] \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi V L} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Dabei ist q_t ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) der gesamten Fluss in dem Analysator, q_s ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) und q_a ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) sind der Probe- und Aerosolflüsse, r_1 und r_2 (cm) sind der innere und äußere Radius des Sammelrohrs, V ist die an das Sammelrohr angelegte Spannung und L (cm) ist die Länge des Sammelrohres zwischen dem Einlass der Probe und dem Partikel-Auslass [Liu und Pui 1974, Willeke und Baron 1993].

Gleichgewicht der bipolaren Ladungsverteilung

Wie schon oben erwähnt wurde, befinden sich die nicht geladenen, einfach geladenen und mehrfach geladenen Partikel in einem bipolaren Ladungsgleichgewicht. Je nach Partikelgröße werden die Partikel in unterschiedlicher Intensität mehrfach geladen (2e, 3e, usw.), kleinere Partikel nur zu ca. 1%, größere Partikel dagegen zu ca. 85% [Liu und Pui 1974 a, b]. Die Ladungsverteilungen wurden für eine logarithmische Verteilung von Partikelgrößen von 1 bis 1000 nm bestimmt. Die Näherungskoeffizienten wurden unter der Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Ladungsverteilung kann wie folgt beschrieben werden:

$$f(N) = 10 \left[\sum_{i=0}^5 a_i(N) (\log D_p)^i \right] \quad (\text{Gl.3-8})$$

Dabei ist $a_i(N)$ der Näherungskoeffizient für die entsprechende Anzahl der Elementarladungen (aufgelistet bei Wiedensohler 1988) und D_p der Partikeldurchmesser. Diese Gleichung gilt für die Partikel im Größenbereich: $1 \text{ nm} \leq D_p \leq 1000 \text{ nm}$ mit $N = -1, 0, 1$ und $20 \text{ nm} \leq D_p \leq 1000 \text{ nm}$ mit

$N = -2, 2$ [Wiedensohler 1988]. Die Partikel, die kleiner als 70 nm sind, tragen höchstens zwei Elementarladungen. Die Ladungsverteilung für die größere Partikel mit 3, 4, n_p -Elementarladungen wird nachfolgend definiert:

$$f(N) = \frac{e}{\sqrt{(4\pi^2 \varepsilon_0 D_p k T)}} \exp \frac{-\left[N - \frac{2\pi \varepsilon_0 D_p k T}{e^2} \ln \left(\frac{c_{NI+} Z_{I+}}{c_{NI-} Z_{I-}} \right) \right]^2}{\frac{2\pi \varepsilon_0 D_p k T}{e^2}} \quad (\text{Gl.3-9})$$

Dabei sind e = Elementarladung, ε_0 = Dielektrizitätskonstante, D_p = Partikeldurchmesser, k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, N = Anzahl der Elementarladungen, $c_{NI\pm}$ = Ionenkonzentration und $Z_{I\pm}$ = Ionenmobilität [Wiedensohler 1988].

Die erläuterten Parameter werden bei der späteren Bearbeitung der Daten mittels eines HP-Basic-Programms berechnet (Anhang D).

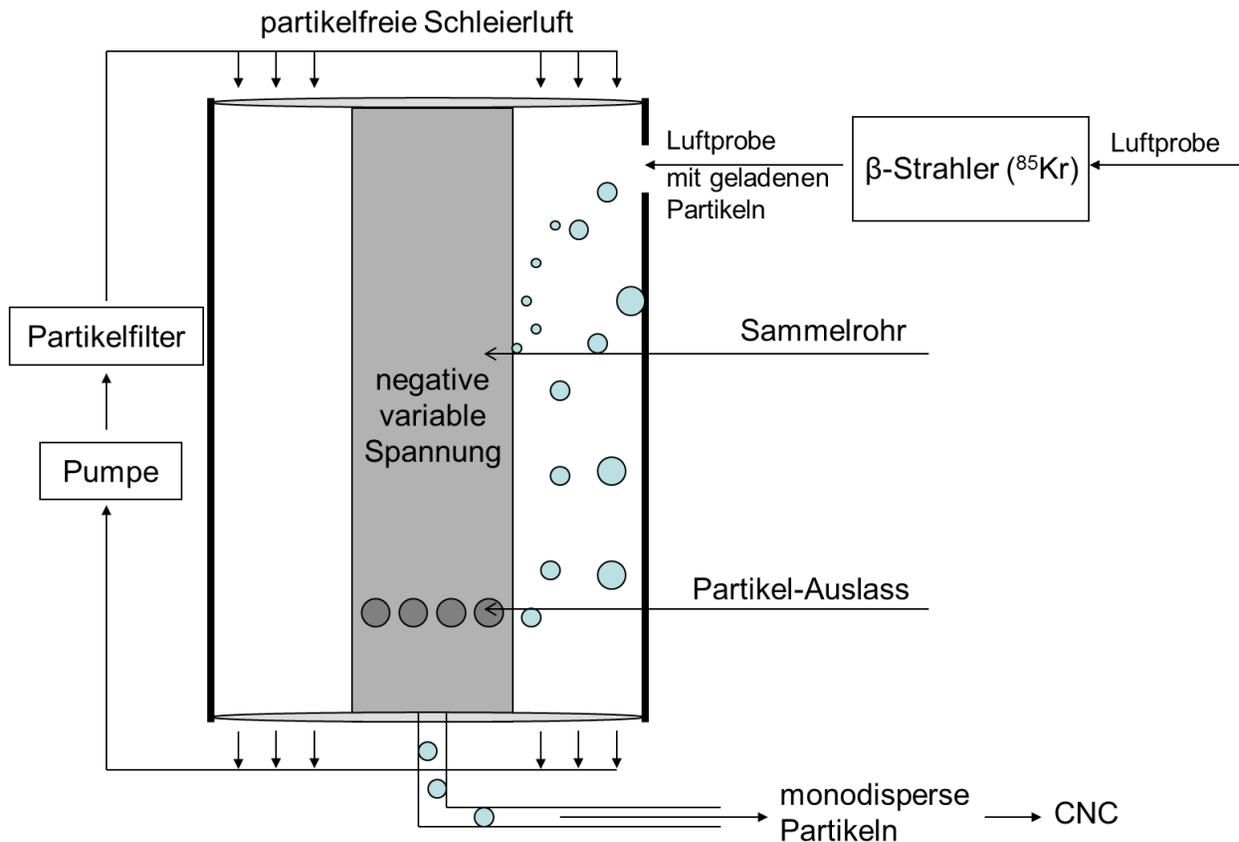


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Klassierers.

Kondensationskernzähler (Condensation Nuclei Counter: CNC, TSI 3020)

Im Inneren des CNC werden die Partikeln durch mit n-Butanoldampf gesättigte Luft geleitet, wobei sich das Butanol an den Partikeln anlagert. Dadurch erhalten alle Partikel eine für den optischen Nachweis notwendige Mindestgröße von 12 μm . Danach gelangen die Partikel in eine Messkammer, die mit einer Lichtquelle beleuchtet wird. Deren Strahlen werden auf der anderen Seite der Messkammer durch eine Lichtfalle absorbiert. Das von einzelnen Partikeln gestreute Licht wird durch ein Linsensystem gesammelt und auf einen Photodetektor fokussiert. Der Photodetektor wandelt das Streulicht in ein elektrisches Signal um und leitet es direkt weiter zum Computer. Anschließend lassen sich aus den gemessenen Daten die einzelnen Anzahlverteilungen, die zeitliche Volumen-/Massen- und Durchmesserentwicklung und die Aufenthaltsdauer der Partikel in der Smogkammer für die einzelnen Größenklassen berechnen.

3.2.6 Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Alle Smogkammer-Experimente wurden im Rahmen des HALOPROC-Projekts in einer engen Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Platt, Universität Heidelberg durchgeführt, so dass der DOAS–Instrumentaufbau, sowie die DOAS-Datenbearbeitung und Auswertung durch Dipl.-Phys. Joelle Buxmann (Universität Heidelberg und Gastwissenschaftlerin an der Forschungsstelle in Bayreuth) geleistet wurden [*Buxmann et al.* 2012, *Buxmann* 2012 Dissertation]. Im Rahmen dieser Arbeit soll das DOAS-Instrument, das die direkte Messung von den Substanzen wie z. B. BrO, O₃, NO₂, OCIO, HONO, und HCHO erlaubte, nur kurz erwähnt werden. Die Kenntnisse über diese Substanzen waren wichtig für die Analyse, um einen möglichst komplettes Bild über die Kinetik in der Smogkammer zu haben. Eine nähere Beschreibung über die DOAS-Technik sowie die Software sind der Dissertation von J. Buxmann (2012) zu entnehmen.

DOAS ist eine Methode zur Bestimmung der Konzentrationen von gasförmigen Substanzen durch die Messung ihrer spezifischen schmalbandigen Absorption im UV und sichtbaren Spektralbereich und sogar auch im Nah-Infrarot [*Perner und Platt* 1979, *Platt und Janssen* 1995, *Shi et al.* 1996, *Platt und Stutz* 2008]. Die hier verwendete Multirefleksionszelle [nach *White* 1942, *White* 1976] in Kombination mit DOAS besteht aus einer kontinuierlichen Lichtquelle, einer Xe-Bogenlampe (USHIO UXL S75XE), einer Transferoptik inklusive

Glasfaserkabel zum Senden und Empfangen des Lichtes, drei Spiegeln und drei Prismen zum Vervielfältigen des Lichtweges innerhalb der Kammer, einem Spektrographen (Acton 500, Brennweite 500mm, F/6.9, Gitter: 600 Linien/mm) Detektor (Hamamatsu S3904-1024) Einheit und einem PC zur Datenauswertung und Ansteuerung der Controller Einheit (Hoffman Messtechnik). Die 2m-White-Zelle wurde speziell für die oben beschriebene Smogkammer gebaut, und die optische Weglänge erreichte 32-320 m. Ähnliche Instrumente wurden früher für in-situ Messungen in Feld- und Laborexperimenten verwendet [z. B. *Ritz et al.* 1993, *Volkamer et al.* 2002, *Hak et al.* 2005]. In Abbildung 3-1 ist der Aufbau des DOAS in der Smogkammer dargestellt.

Die Strahlung der Xe-Lampe wurde mit Hilfe einer Linse in eine 3 m lange Quarzfaser geleitet und das Licht so an das Öffnungsverhältnis (Spiegeldurchmesser/Spiegelabstand) von 0.04 (oder F/25) der White-Zelle angepasst. Nach 16-160 Reflektionen wurde das Licht über einen Umlenkspiegel und eine weitere Linse in ein Glasfaserbündel fokussiert, das mit einem Spektrographen verbunden ist. Um die optische Stabilität des Spektrometers zu gewährleisten, wurde dieser thermostatisiert auf 25°C. Anschließend wurde die Strahlung durch den 1024 Pixel-Photodiodendetektor aufgefangen, der wiederum auf -25°C gekühlt wurde. Zur Vermeidung einer Bildung von Eiskristallen und zum Schutz vor Verschmutzung war der Raum zwischen Detektor und Spektrograph mit 1-2 bar Krypton (99.999%) befüllt.

Die resultierende Auflösung betrug etwa 0.5 nm Halbwertsbreite. Für den Nachweis von BrO wurden Spiegel mit geeigneter dielektrischer Beschichtung verwendet. Diese zeigen eine hohe Reflektivität von >99,5% im Wellenlängenbereich von 335 nm -360 nm. In diesem Wellenlängenbereich befinden sich auch Absorptionsquerschnitte von anderen Substanzen. Folgende Substanzen wurden in die spektrale Analyse einbezogen: BrO, O₃, O₄, NO₂, OCIO, HONO und HCHO. Die Nachweisgrenzen für diese Substanzen betragen im Mittel 30 ppt für BrO, 500 ppt für O₃, 2 ppb für NO₂, 25 ppt für OCIO, 2 ppb für HONO und 50 ppt für HCHO. Die hohe Nachweisgrenze für Ozon kommt vor allem daher, dass die Absorption innerhalb der Huggins Banden, die von den Spiegeln abgedeckt wird, schwach ist. Andererseits ist dieser Bereich sehr gut geeignet für den Absorptionsquerschnitt von BrO, da mögliche Querempfindlichkeiten mit O₃ gering sind.

3.3 Probenvorbereitung

3.3.1 Salzprobe

Für die Salzpflanzen-Experimente wurden NaCl (Aldrich, Reinheit 99%+, kontaminiert mit NaBr weniger als 0.01%) und NaBr (Riedel-de-Haen 99.5%) verwendet. Die NaCl/NaBr-Probe wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden vorbereitet. Es wurden 100 g NaCl und 33 mg NaBr miteinander gemischt und zunächst in einer Reibschale gemahlen. Durch einen Flansch in der Smogkammerwand wurde dann die Salzprobe mit Hilfe eines Glasrohres auf die Pfanne aufgetragen (Abbildung 3-7, links). Diese Methode hatte zwei Nachteile: (1) Die gleichmäßige Durchmischung der beiden Substanzen war nicht gewährleistet. (2) Die Fläche der aufgetragenen Probe war nicht regelmäßig, was die „aktive Oberfläche“ verminderte.



Abbildung 3-7: Zwei unterschiedliche NaCl/NaBr-Probevorbereitungen und –auftragungen. Links: nur in der Reibschale von Hand gemahlene Salzprobe; Auftragung durch den Flansch. Rechts: rekristallisierte, mit der Kugelmühle gemahlene Salzprobe; direkte Auftragung mittels Sieb.

Die Methode zur Probenvorbereitung und das Auftragen der Probe in der Kammer (Salzpfanne) wurden im Laufe der Zeit optimiert (Abbildung 3-7, rechts). Bei der verbesserten Behandlungsmethode wurden die Salzkristalle rekristallisiert. Dazu wurden NaCl oder die jeweilige NaCl/NaBr-Mischung vollständig in bidestilliertem Wasser gelöst, innerhalb von 24 Stunden bei 30° C unter einem konstanten Strom gereinigter Luft aus einem Null-Luft-Generator (trockene Luft mit einem Taupunkt von -70° C und mit ~600 ppb Methan) getrocknet. Die trockenen Salz-Proben wurden anschließend in einer Kugelmühle (Retsch MM 2) gemahlen. Zur Auftragung wurde die Kammer geöffnet und die Probe durch ein Sieb direkt auf eine flache 0.5

m² Teflonfolie (FEP 200A, DuPont) platziert, wie in der Abbildung 3-1 gezeigt ist. Dadurch wurde eine natürliche Salzpflanze simuliert. In Abbildung 3-7 sind die beiden Auftragungsmethoden dargestellt.

3.3.2 Vorbereitung der Experimente mit sekundärem organischem Aerosol (SOA)

Für die SOA-Experimente wurde eine Salzmischung 300/1 NaCl/ NaBr (100 g NaCl und 0,33 g NaBr) vorbereitet. Die Vorbehandlung der Salzmischung wurde nach einer optimierten Methode (durch Rekrystallisation und Mahlen des Salzes) vorgenommen, die bereits im Kapitel 3.3.1 beschrieben wurde. Am Vortag wurde die Salzpflanze in die Smogkammer eingebracht und über Nacht mit synthetischer Luft gespült. Die Luft wurde durch eine mit bidestilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet, so dass am Versuchstag eine relative Feuchtigkeit von 60 % erreicht wurde.

Am Versuchstag wurden nacheinander alle beteiligten Stoffe: Ozon, SOA-Vorläufersubstanzen (je nach Experiment: α -Pinen, Guaiacol, Brenzkatechin) und Kohlenwasserstoffe in die Smogkammer dosiert. Die genaue Dosierung der SOA-Vorläufersubstanzen ist bei *Ofner et al.* 2012 zu finden, worin Teile dieser Arbeit bereits veröffentlicht sind. Ozon wurde mittels Pen-Ray-Lampe erzeugt und mit einem Teflonschlauch in die Kammer geleitet, wie im Kapitel 3.1.3 beschrieben. Eine bestimmte Menge von SOA-Vorläufersubstanzen wurde in eine Waschflasche injiziert und weiter mittels Reinluft in die Kammer geleitet.

Für die bessere Durchmischung war in der Kammer ein Ventilator eingebaut. Die Anfangsbedingungen der Versuche für einzelne Experimente sind im Anhang C zusammengefasst.

4 Ergebnisse

4.1 Berechnung der Photolysekonstante in der Smogkammer

Die Cl_2 -Aktinometrie wurde verwendet, um die Photolyse der relevanten Substanzen zu quantifizieren und das absolute Spektrum des Sonnensimulators zu berechnen. Zu diesem Zweck wurden vier Kohlenwasserstoffe (KWs: n-Butan, 2,2-Dimethylbutan, 2,2,3,3-Tetramethylbutan, Toluol, und n-Perfluorohexan, siehe Tabelle 3-1) und eine bekannte Cl_2 -Konzentration in die Kammer injiziert. Nach dem Einschalten des Sonnensimulators werden die Chlormoleküle photolysiert, und die Cl-Atome reagieren mit den KWs. Mittels Radical-Clock-Methode wie in dem Kapitel 3.2.1 beschrieben, wurde die Konzentration der Cl- und OH-Atome berechnet [Behnke et al. 1989, Sen et al., 2006].

In Abbildung 4-1 links sind der Absorptionsquerschnitt von Cl_2 und die relative Sonnensimulatorintensität dargestellt. Das Produkt der beiden Parameter (Abbildung 4-1, rechts) ergibt das Photoaktionsspektrum, das für jede Substanz und den Sonnensimulator spezifisch ist und ein Maß für die Intensität der Photolyse derjenigen Substanz darstellt.

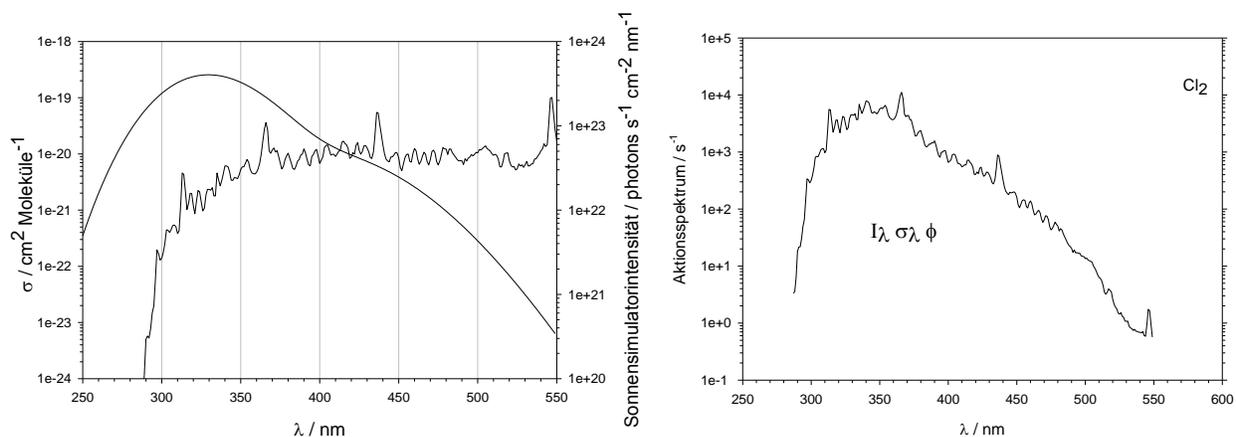


Abbildung 4-1: Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ von Cl_2 und Sonnensimulatorintensität (links). Cl_2 – Photoaktionsspektrum (rechts) [Maric et al. 1993].

Abbildung 4-2 zeigt die Kohlenwasserstoff-Verläufe während der Cl_2 Aktinometrie in der Smogkammer. Um Schwankungen der Probenahme und Verdünnung des Kammerinhalts durch den Probenahme-Luftverbrauch der Gasanalytoren zu korrigieren, wurden die KWs auf n-Perfluorhexan normiert, wie im Kapitel 3.2.1 beschrieben.

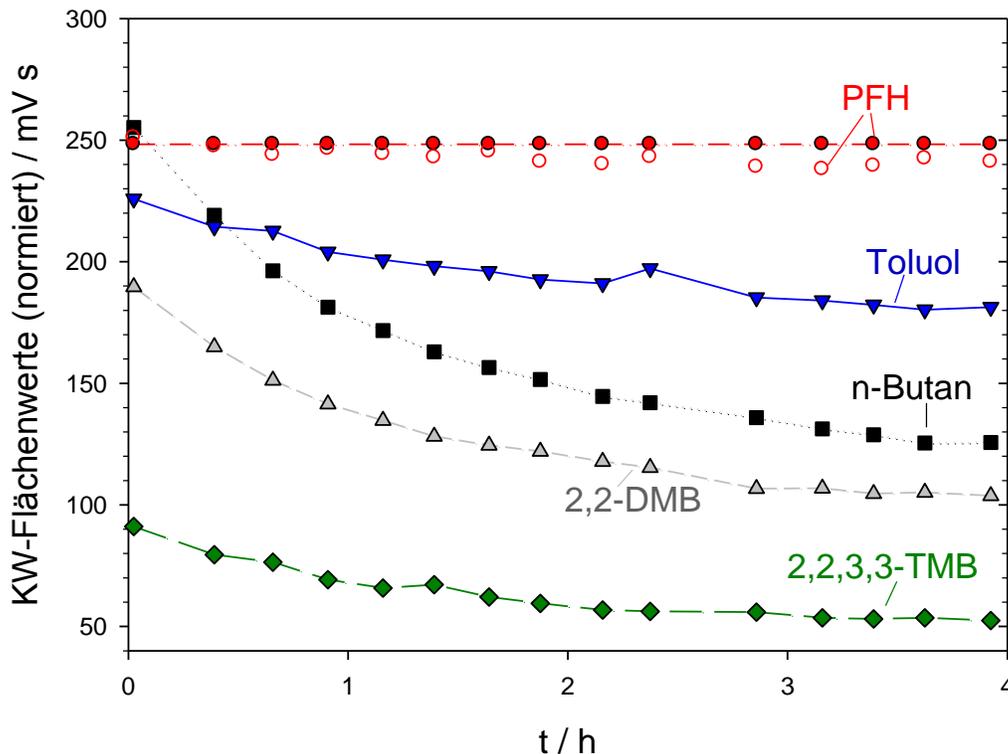


Abbildung 4-2: Abnahme von KW während der Cl_2 -Photolyse mit einem Sonnensimulator (7 HMI-Lampen, Lichtintensität 15%). $[\text{Cl}_2]_0=140 \text{ ppb}$, $[\text{KW}]_{\text{total}, 0}=170 \text{ ppb}$ (ohne PFH). Die roten hohlen Symbole zeigen die Rohdaten und die gefüllten Symbole die korrigierten Daten von PFH. Die Daten der anderen Kohlenwasserstoffe sind nur als korrigierte Daten dargestellt.

Da die Kohlenwasserstoffe nicht nur mit Cl-Radikalen sondern auch mit OH reagieren, wurden auch die Zeitintegrale von OH nach Radical-Clock-Methode [Behnke und Zetzsch 1989] bestimmt (Abbildung 4-3, rechts). Die Zeitintegrale der OH-Radikale zeigen einen leichten Anstieg während des ganzen Experiments (Abbildung 4-3, rechts). Die berechneten OH-Konzentrationen liegen im Bereich $2 \times 10^5 \text{ Moleküle cm}^{-3}$. Diese Menge von OH-Radikalen könnte durch die Luftverunreinigungen (z. B. NO_x) oder Verunreinigungen an den Wänden der Smogkammer produziert werden. Aus beiden Gründen, (1) die kleinere Geschwindigkeitskonstanten mit KWs (im Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten von Cl mit KWs) und (2) geringere $[\text{OH}]$, kann der OH-Anteil des KW-Abbaus vernachlässigt werden.

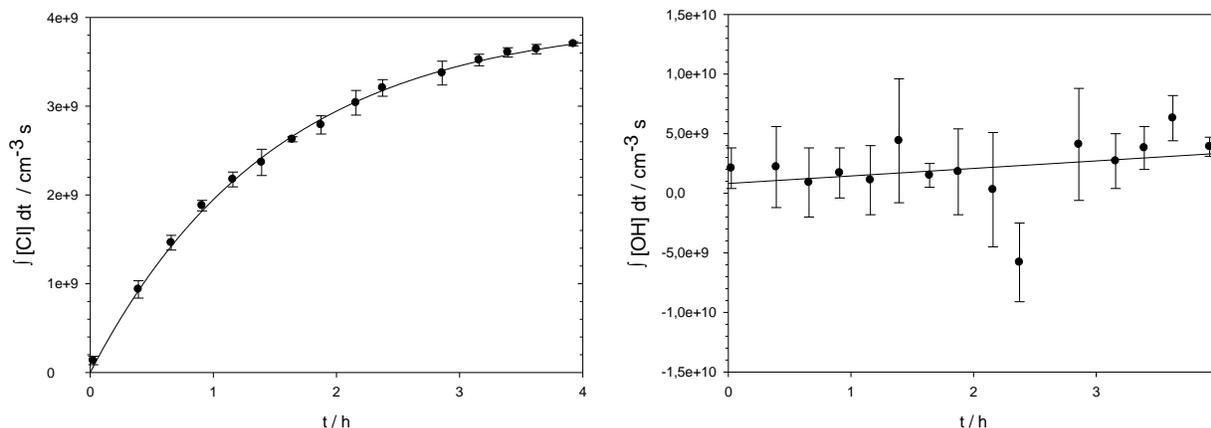


Abbildung 4-3: Zeitprofile der Integrale der Cl-Atome (links) und OH-Radikale (rechts) während der Cl_2 -Aktinometrie in der Smogkammer.

Die relativ kleine Fehlerbalken des $[\text{Cl}]$ -Integrals weisen darauf hin, dass die berechnete Abbau der KWs durch Cl-Atome mit den tatsächlichen Werten eine gute Übereinstimmung haben. Die $[\text{Cl}]$ -Verlauf lässt sich nach der erste Ableitung einer exponentiellen Anpassung an die Zeitintegrale bestimmen. Da die Cl-Radikale sofort mit KW reagierten ist deren Abnahme gleich der $2 \cdot \text{Cl}_2$ – Abnahme.

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} \approx \frac{2d[\text{Cl}_2]}{dt} \quad (\text{Gl.3-10})$$

Da die Beziehung zwischen Cl-Atomen und molekularem Chlor annähernd linear ist, lässt sich der $[\text{Cl}_2]$ -Verlauf aus dem $[\text{Cl}]$ -Verlauf bestimmen. In Abbildung 4-4 ist der Konzentrationsverlauf der Cl_2 Konzentration präsentiert.

Die Photolysekonstante wird durch die Ermittlung der Steigung der $[\text{Cl}_2]$ -Verlauf berechnet. Daraus ergibt sich die Photolysegeschwindigkeit (k_{ph}) von $2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für 15% der Lichtintensität. Die 15% Lichtintensität kommt dadurch zustande, weil der Sonnensimulator während des Experiments mit einem Lochblech zugedeckt wurde, um die Photolyse von Cl_2 zu verlangsamen. Durch die Berechnung der Lichtintensität auf 100% ergibt sich für Cl_2 eine Photolysekonstante von $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

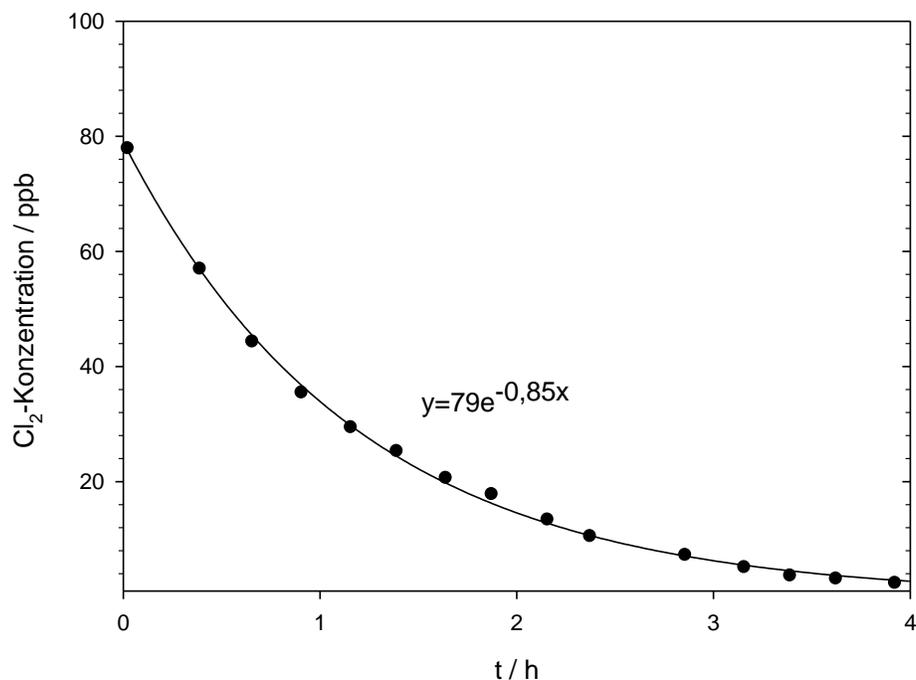


Abbildung 4-4: Konzentrationsverlauf der Cl₂ Konzentration während der Photolyse in der Teflon-Somgkammer (7 HMI-Lampen, 15% Lichtintensität).

Anhand der Photolyse von Cl₂ war es möglich, die Photolysefrequenzen im Bereich von 250 bis 600 nm für die weiteren Halogenverbindungen und das Ozon zu berechnen. Die Daten sind im Anhang A aufgelistet und wurden mit den Photolysefrequenzen dieser Substanzen für die Sonnensimulatoren mit einer HMI-Lampe [Siekmann 2008, Dissertation] und Sommer- bzw. Wintersonne bei 50°N, Mittag [Bleicher 2012, Dissertation] verglichen.

4.2 Salzpflanzen-Experimente

4.2.1 Referenzversuche

Zur besseren Bewertung der nachfolgenden Experimente wurden zunächst Versuche mit reinem NaCl in der Smogkammer durchgeführt ($T=20^{\circ}\text{C}$). Dafür wurden 100 g NaCl auf die Salzpflanze aufgetragen und unter drei unterschiedlichen Bedingungen untersucht: a) NaCl trocken, b) NaCl + 10 ml bidestilliertes Wasser und c) NaCl + 10 ml bidestilliertes Wasser (angesäuert mit H_2SO_4 , $\text{pH} = 4,36$). Vor dem Einschalten des Sonnensimulators wurden Ozon und Kohlenwasserstoffe in die Kammer dosiert. Die genauen Daten der Versuche sind in Anhang B aufgelistet. Da das KW-Verhalten während alle drei Experimente vergleichbar waren, sind in der Abbildung 4-5 nur die KW-Verläufe des Experiments b (mit der befeuchteten NaCl-Probe) dargestellt.

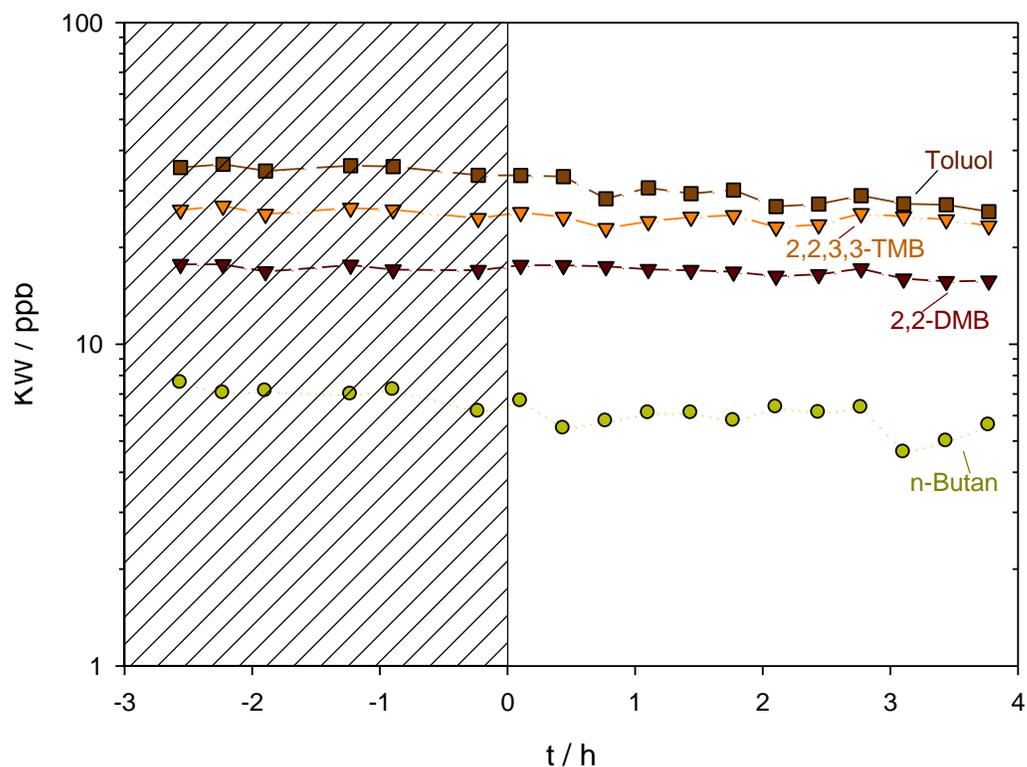


Abbildung 4-5: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen der KW während ein NaCl-Versuch. Der Zeitpunkt $t=0$ bezieht sich auf das Anschalten des Sonnensimulators.

Der Abbau der Kohlenwasserstoffe ist ein Indikator für die Anwesenheit von Cl- und OH-Radikalen. Die in Abbildung 4-5 dargestellten Konzentrationen sind mittels n-Perfluorhexan korrigiert, so dass die Verdünnung des Smogkammerinhalts berücksichtigt ist. In der Dunkelperiode blieben die KW-Konzentrationen konstant. Nachdem der Sonnensimulator angeschaltet wurde (bei $t = 0$), war eine leichte zeitliche Abnahme der KW zu beobachten. Im Vergleich zu den anderen KWs war die Konzentrationsabnahme von Toluol mit $5,3 \times 10^{-4} \text{ ppb s}^{-1}$ am deutlichsten; für 2,2-DMB, 2,2,3,3-TMB und n-Butan betragen die Abbaugeschwindigkeiten $1,6 \times 10^{-4}$, $6,3 \times 10^{-5}$, und $6,5 \times 10^{-5} \text{ ppb s}^{-1}$.

Die Änderungen der Experimentbedingungen hatten keinen bedeutenden Einfluss auf die chemische Aktivität in der Smogkammer mit purem NaCl. Aus diesem Grund sind in den Abbildungen 4-6 bzw. 4-7 die Ergebnisse nur eines Experiments (Versuch b) als Beispiel gezeigt. Einziger Unterschied zwischen drei Experimenten war das [OH]-Maximum, was sich auf den Unterschied der anfänglichen Ozonkonzentrationen bezieht (siehe Anhang B).

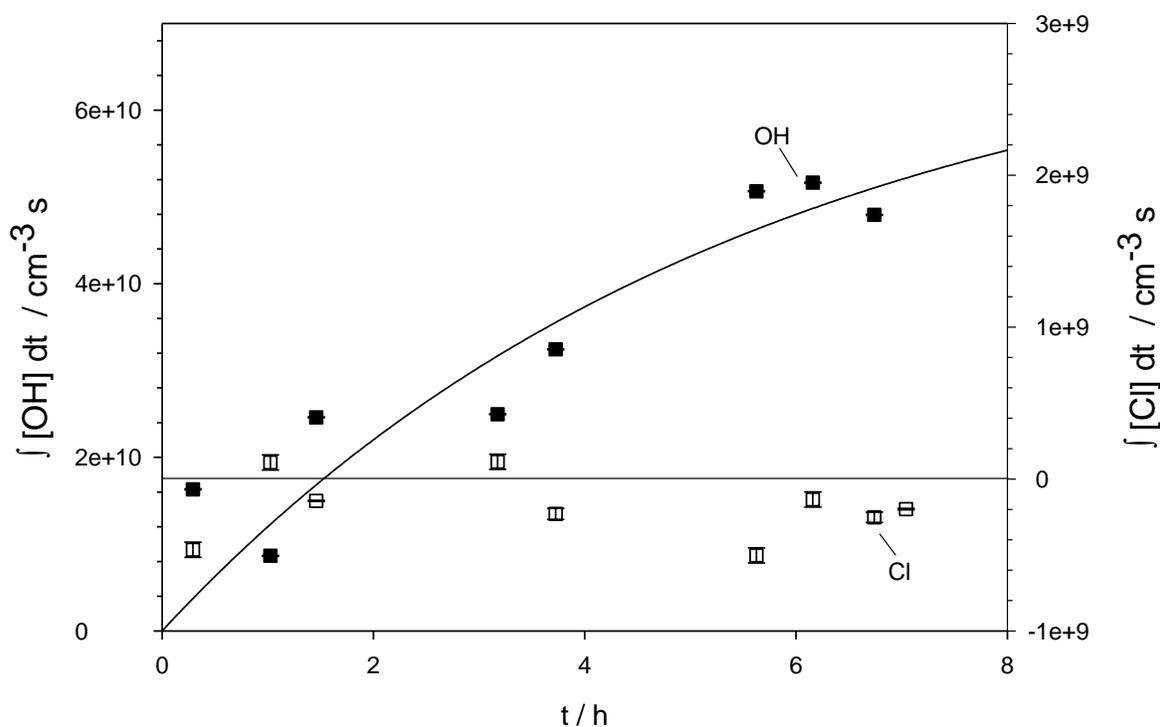


Abbildung 4-6: Zeitverläufe der Integrale OH- (gefüllte Quadrate) und Cl-Radikale (hohle Quadrate) während des NaCl-Versuchs bei RF 53% und $[\text{O}_3]_0 = 200 \text{ ppb}$; Versuch (b).

Die Integrale der Cl- bzw. OH-Radikale des Versuchs bei 53 % RF und mit dem anfänglichen Ozon-Konzentration von 200 ppb (Versuch b) sind in Abbildung 4-6 dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methode. Während der Experimente mit reinem NaCl und der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Ozon wurden demnach keine Cl-Atome nachgewiesen.

Das Maximum der OH-Konzentration war $3,7 \times 10^6$ Moleküle cm^{-3} . Dass Toluol während dieser Versuche am deutlichsten abgebaut wurde, lässt sich dadurch erklären, dass Toluol die größte Geschwindigkeitskonstante bei der Reaktion mit OH-Radikalen ($k = 6,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) hat. Die Hauptquelle der OH-Radikale in der Smogkammer sind im Kapitel 2.3 beschrieben.

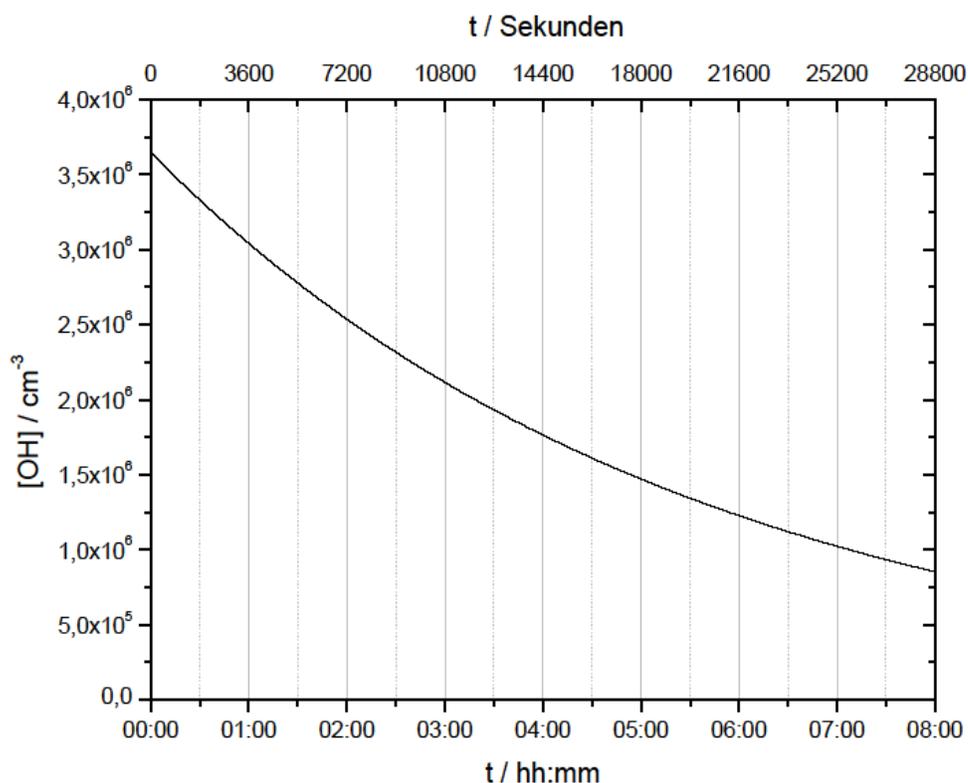


Abbildung 4-7: Verlauf der OH-Konzentration während des NaCl-Versuchs bei RF 53%, Versuch (b).

Ozonzeitprofile der Versuche mit der reinen NaCl-Probe sind in Abbildung 4-8 dargestellt. In allen drei Versuchen zeigt Ozon einen exponentiellen Abfall. Eine etwas langsamere Abbaugeschwindigkeit von Ozon mit $0,004 \text{ ppb s}^{-1}$ war während des Versuchs mit trockenem NaCl zu beobachten. Bei den Versuchen mit der befeuchteten bzw. angesäuerten

NaCl-Probe ergab sich eine Abbaugeschwindigkeit von $0,005 \text{ ppb s}^{-1}$. In diesen Referenzversuchen hat das Ozon grundsätzlich zwei Abbauewege: Photolyse und Wandreaktionen. Der während der Photolyse gebildete atomare Sauerstoff befindet sich, je nach Wellenlänge (siehe R42 und R43), im elektronischen Grundzustand $\text{O}(^3\text{P})$ oder im angeregten Zustand $\text{O}(^1\text{D})$. Befindet sich der Sauerstoff im Grundzustand, so kann durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff wieder Ozon (R44) entstehen. Die angeregten Sauerstoffatome können entweder mit einem Stoßpartner in den Grundzustand übergehen (R45) und so wieder ein Ozonmolekül bilden oder durch die Reaktion mit einem Wassermolekül zur Bildung von OH-Radikalen beitragen (R46). Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass in den beiden letzten Versuchen (befeuchtete bzw. angesäuerte Salzprobe) durch die Verdunstung an der Salzoberfläche die angeregten Sauerstoffatome mit Wassermolekülen reagieren konnten. Die Anwesenheit von Wasser führte zu einem verstärkten Abbau von Ozon und durch die höhere OH-Radikal-Bildung zu einer stärkeren Konzentrationsabnahme der Kohlenwasserstoffe.

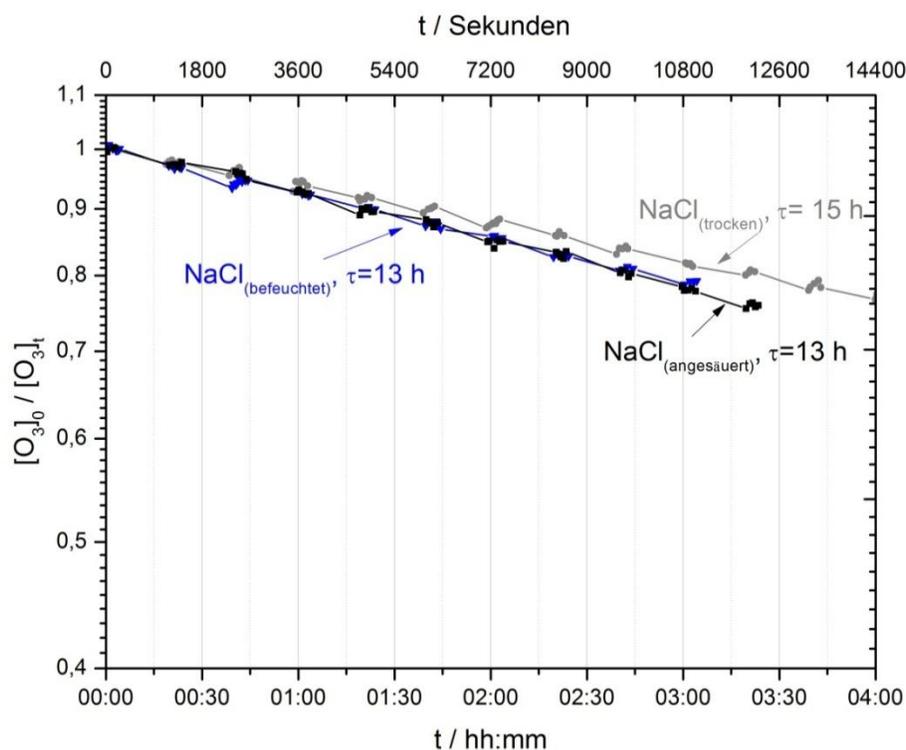


Abbildung 4-8: Vergleich von Ozonverläufen während der Experimente mit drei unterschiedlichen Bedingungen: trocken (grau), befeuchtet (blau) und angesäuert (schwarz).

4.2.2 Experimente bei niedriger relativer Feuchte 2% RF

Die nächsten Experimente wurden mit den NaCl/NaBr-Salzproben bei unterschiedlichen relativen Feuchten durchgeführt. Die Abbildung 4-9 stellt die Ergebnisse des Versuchs bei 2 % RF dar (die Daten sind bei *Buxmann et al.* 2012 veröffentlicht). Ozon wurde für diesen Versuch mittels Pen-Ray Lampe dosiert, die Anfangskonzentration war 120 ppb. Der Zeitpunkt $t = 0$ bezieht sich auf das Einschalten des Sonnensimulators. Ozon und BrO wurden direkt mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS gemessen. Der Ozon-Verbrauch (schwarze Linie) erwies sich während des gesamten Experiments (> 5 h) als relativ konstant, etwa $0,005$ ppb/s. Anhand dieser Daten wurde später die Br-Konzentration berechnet. Der Quotient der Steigung der linearen Anpassung an die $\ln[O_3]_t/[O_3]_0$ und der Geschwindigkeitskonstante Br mit O_3 ergab die Br-Konzentration in diesem Experiment von etwa $0,29$ ppt (Kapitel 5.7).

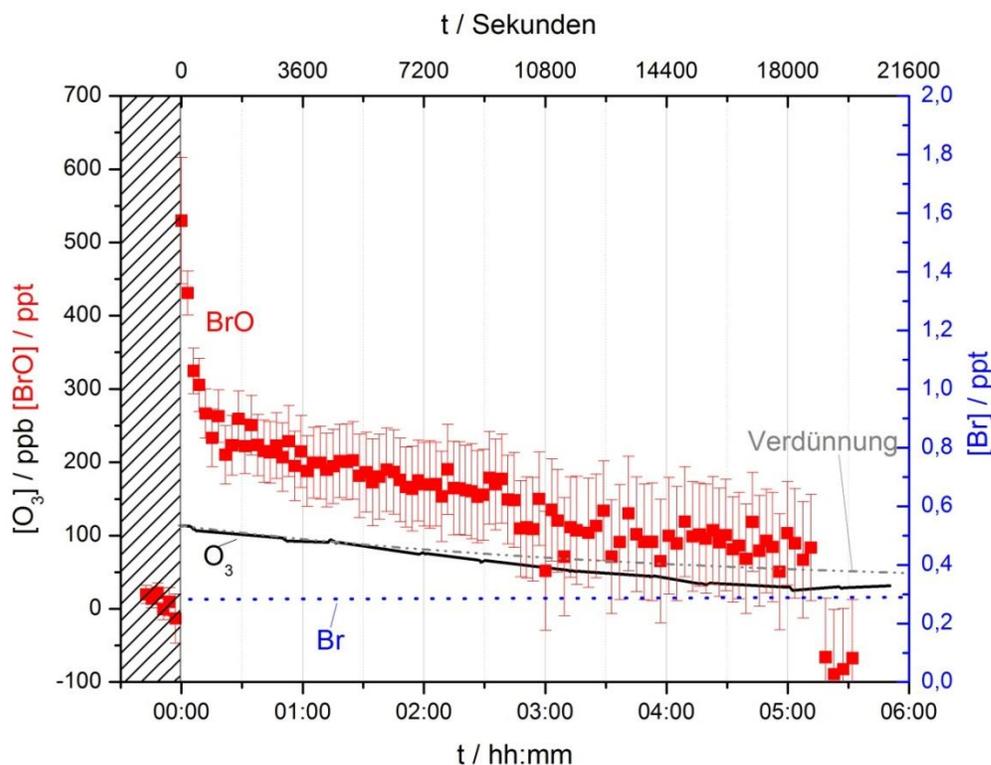


Abbildung 4-9: Konzentrationsverläufe von Ozon (schwarze Linie), Br (punktierte Linie, blau), BrO (rote Quadrate) und Verdünnungsrate (gestrichelte Linie, grau) bei dem 2% RF-Experiment: Ozon und BrO sind direkte Messungen mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann et al. 2012]; Br ist eine anhand Ozondaten abgeschätzter Verlauf. Die Ozonabbaurate ist $0,005$ ppb s^{-1} [bearbeitet aus Buxmann et al. 2012].

BrO erreichte ein Konzentrationsmaximum von 530 ± 70 ppt innerhalb der ersten 180 Sekunden, dieser Wert verringerte sich innerhalb der nächsten 1000 Sekunden auf 220 ppt und nahm dann exponentiell bis zum Ausschalten des Sonnensimulators ($t = 19100$ Sekunden) auf etwa 100 ppt ab. Die Verdünnungsrate wurde mittels Perfluorhexan bestimmt und entsprach in diesem Experiment einem Wert von $6,80 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

4.2.3 Experimente bei mittleren relativen Feuchten (29 - 50 %)

Die Experimente bei mittleren relativen Feuchten (29 - 50 % RF) wurden in zwei Messperioden durchgeführt: im Jahr 2010 (1. Messperiode) und 2011 (2. Messperiode). Es wird hier jeweils ein Experiment je Messperiode der Experimente bei relativen Feuchten von 29 % bis 50 % dargestellt, da das Verhalten der beteiligten Substanzen (z. B. Ozon und BrO) vergleichbar war.

Erste Messperiode (im Jahr 2010)

Während der Experimente bei 29 bis 50 % RF wurde ein unterschiedliches Verhalten der beteiligten Substanzen (z. B. Ozon und BrO) als bei dem Experiment bei 2 % RF beobachtet. Das Experiment bei 37 % RF ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Die lineare Abnahme der Ozonkonzentration betrug nach dem Einschalten des Sonnensimulators 0,03 ppb / s, bevor nach ca. 3 Stunden ein photostationärer Zustand mit einer Konzentration von etwa 20 ppb erreicht wurde. Die abgeschätzte Br-Konzentration (durchgezogene und punktierte Linie, blau) entspricht der Konzentration von ca. 4 ppt und bleibt bis ca. 5000 Sekunden quasi stationär. Danach steigt die Br-Konzentration exponentiell (gestrichelte Linie, blau), während BrO-Konzentration (direkte Messung mit DOAS-Instrument) sinkt. Der [Br]-Anstieg ergibt sich durch den zum Schluss beschleunigten Ozonabbau (siehe auch Kapitel 5.7).

Am Beginn der Bestrahlung mit dem Sonnensimulator bildete sich schlagartig BrO (innerhalb von 183 Sekunden), bis zu einer Konzentration von 431 ± 65 ppt. Dann stieg innerhalb von 45 min die BrO-Konzentration linear bis zum Maximum von 706 ± 52 ppt an und blieb für etwa 10 Minuten in einem photostationären Zustand. Nach 2 Stunden sank die BrO-Konzentration wieder auf unter 200 ppt. Die Verdünnungsrate der Smogkammer lag bei $3,06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

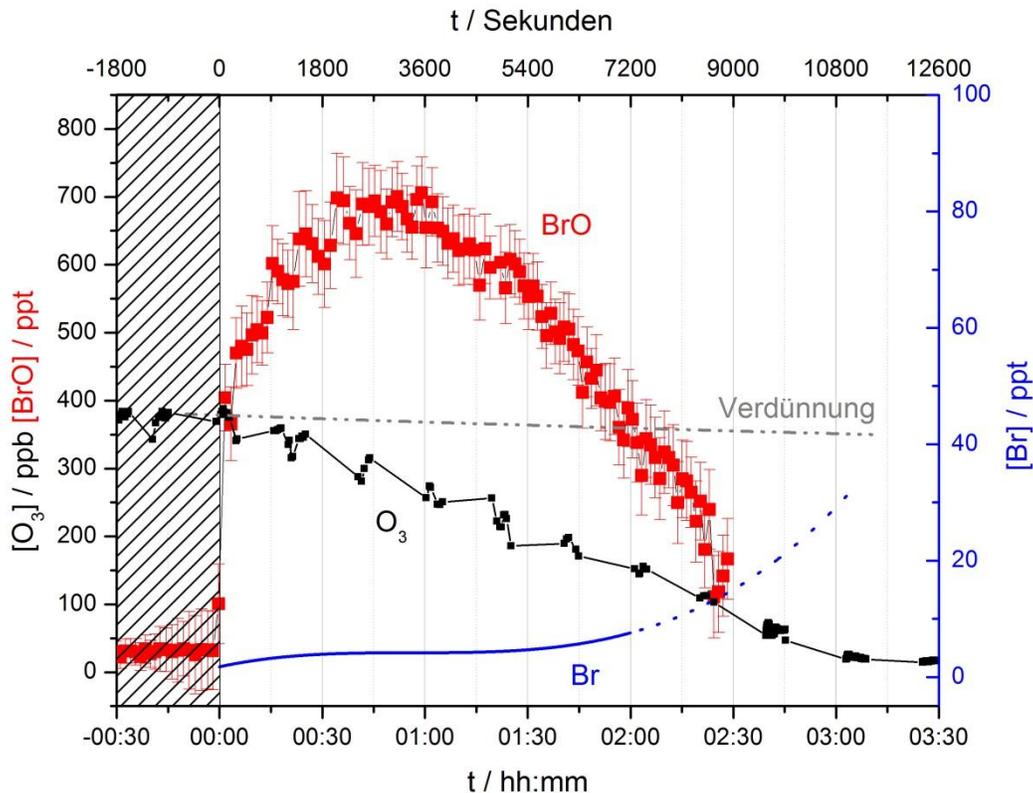


Abbildung 4-10: Zeitverläufe von Ozon, Br, BrO und Verdünnungsrate bei dem 37 % RF-Experiment: direkte Messungen von Ozon und BrO mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann et al. 2012]; Br ist eine anhand Ozondaten abgeschätzter Verlauf. Die Ozonabbaurate ist $0,03 \text{ ppb s}^{-1}$ [bearbeitet aus Buxmann et al. 2012].

Zweite Messperiode (im Jahr 2011)

Weitere, vergleichbare Experimente wurden im Bereich von 29 % bis 50 % RF durchgeführt und auf gleiche Weise analysiert. Hierbei wurden allerdings teilweise signifikante Unterschiede festgestellt. Das Experiment bei 29 % RF ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Innerhalb von 3600 Sekunden war ein linearer Abbau von O_3 auf etwa 50 ppb zu beobachten, die Abbaurate war mit $0,05 \text{ ppb s}^{-1}$ ca. doppelt so schnell wie beim Experiment bei 37 % RF. Darauf folgte ein exponentieller Abfall, bis ein photostationärer Zustand mit einer Konzentration von 5 ppb erreicht wurde. BrO stieg innerhalb der ersten 1400 Sekunden auf 365 ppt an, die lineare Anstiegsgeschwindigkeit betrug ca. $0,3 \text{ ppt s}^{-1}$. Nachfolgend fiel die BrO-Konzentration auf 190 ppt linear ab und nahezu parallel zur Ozonkonzentration und ging anschließend in eine

exponentielle Abnahme bis unterhalb der Nachweisgrenze über. In diesem Verlauf zeigten sich keine Änderungen, bis der Sonnensimulator bei 15000 Sekunden ausgeschaltet wurde.

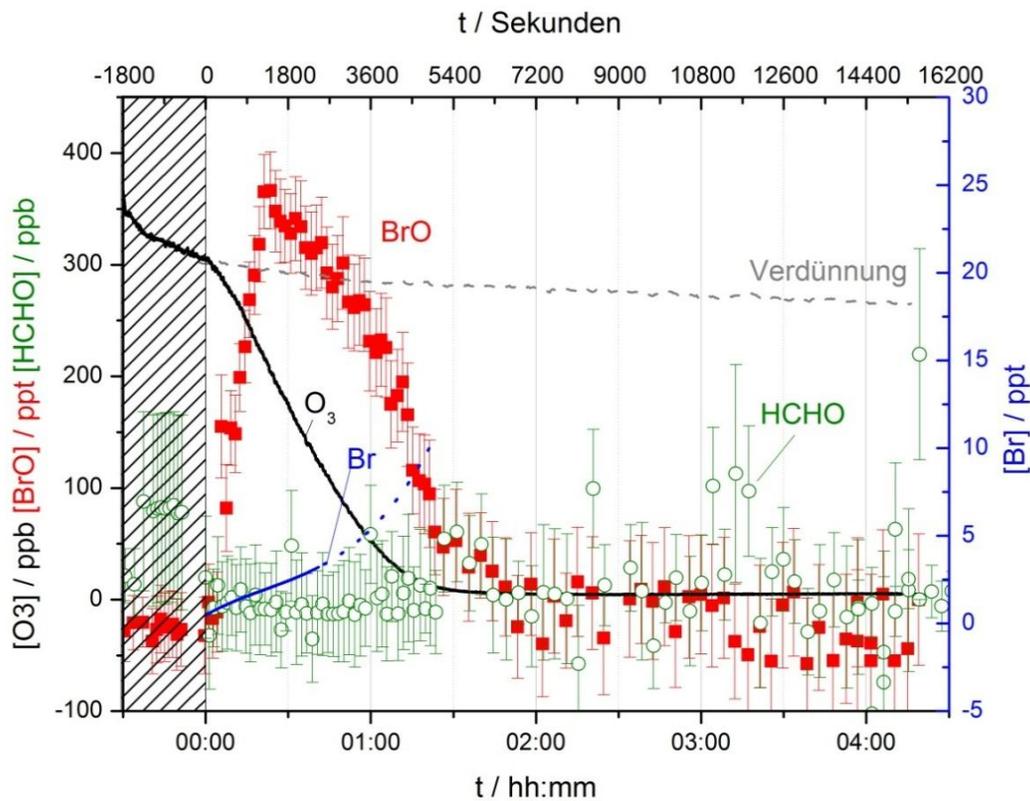


Abbildung 4-11: Zeitverläufe von Ozon, Br, BrO und Verdünnungsrate bei dem 29 % RF-Experiment: direkte Messungen von Ozon und BrO und HCHO mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann 2012]; Br ist eine anhand Ozondaten abgeschätzter Verlauf. Die Ozonabbaugeschwindigkeit ist $0,05 \text{ ppb s}^{-1}$.

Im Verlauf dieses Experiments wurde durch direkte Messung mit dem DOAS-Instrument die Anwesenheit von Formaldehyd (HCHO) festgestellt. HCHO bildete sich in der Dunkelperiode in Anwesenheit von KWs und Ozon und erreichte ein Maximum von ca. 90 ppb. Während der Bestrahlung durch den Sonnensimulator sank [HCHO] auf 0 ppb. Die Photolyserate von Formaldehyd für den verwendeten Sonnensimulator ist $j_{\text{HCHO}} = 10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Bleicher 2012]. Nach 3600 Sekunden wurde ein leichter Anstieg der Konzentration bis auf 200 ppb beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde auch während der weiteren Experimente verfolgt. Auf die Quelle von HCHO und deren Auswirkung auf die Chemie in der Smogkammer bzw. auf die Halogenfreisetzung aus der Salzpflanze wird im Kapitel 5.5 eingegangen.

4.2.4 Experimente bei höheren relativen Feuchten (60 - 69 %)

Die Experimente mit höherer relativer Feuchte wurden im Bereich von 60 bis 68 % RF durchgeführt (siehe Anhang B). Identisch zu den Experimenten bei mittleren relativen Feuchte wurden die Experimente in zwei Messperioden durchgeführt: im Jahr 2010 (1. Messperiode) und 2011 (2. Messperiode). Da das Verhalten der beteiligten Substanzen während der Experimente in jeder Messperiode vergleichbar war, wird nur ein Experiment je Messperiode näher betrachtet.

Erste Messperiode (im Jahr 2010)

Während der 1. Messperiode wurden bei 60 % RF (Experimente Nr. 22 und 23) und bei 68 % RF (Experimente Nr. 28 und 29) je zwei Experimente pro Tag durchgeführt, d.h. Ozon wurde zweimal in die Smogkammer dosiert. In Abbildung 4-12 sind die Ergebnisse des Experiments bei 60 % RF dargestellt, die Zeitachse ist in Tageszeit (untere Abszisse) und Sekunden nach Einschalten des Sonnensimulators (obere Abszisse) eingeteilt. Gestrichelte Flächen zeigen jeweils die Dunkelperioden. Vor jedem Experiment wurde Ozon in Konzentrationen von 340 bzw. 370 ppb in die Kammer dosiert. Unter Bestrahlung verschwindet der Ozon nahezu linear mit einer Abnahmegeschwindigkeit von 0,5 bzw. 0,8 ppb / s. Während des ersten Telexperiments (1. Ozondosierung) erreichte Ozon nach 11 Minuten eine Konzentration von 12 ppb, stieg danach auf 18 ppb an und ging dann in einen photostationären Zustand über. Bei der zweiten Dosierung erreichte das Ozon nach 18 Minuten eine Konzentration von 20 ppb und ging ebenfalls, bis zum Ausschalten des Sonnensimulators, in einen photostationären Zustand über.

Nach der Anpassung eines Polynoms 3. bzw. 5. Grades an den $\ln[\text{O}_3]_0/[\text{O}_3]_t$ haben die berechnete Br-Konzentration in den beiden Dosierungen einen annähernd parabolischen Verlauf mit einem Konzentrationsmaximum bei 310 bzw. 155 ppt (Kapitel 5.7). Der Br-Verlauf der 2. Dosierung ist nahezu kompatibel mit dem BrO-Verlauf ist, wobei das Maximum von dem berechneten Br-Verlauf dem Maximum des gemessenen BrO-Verlaufs entspricht. Bei der ersten Dosierung ist das aber nicht der Fall. Zu dem Zeitpunkt, wo Br-Konzentration ein Maximum von ca. 310 ppt aufweist, gibt es fast gar kein BrO sowie O_3 , das zu diesem Zeitpunkt für die Halogenfreisetzung gebraucht wird.

[BrO] erreichte während der 1. Dosierung nach 160 s einen Wert von 6420 ppt, die Konzentration verringerte sich im Verlauf nahezu linear bis auf 40 ppt nach 600 s. Dieser

Konzentrationsverlauf ist in Korrelation zur Ozonabnahme. Nach der 2. Dosierung ergab sich ein anderer BrO-Verlauf. In den ersten 100 Sekunden nach dem Anschalten des Sonnensimulators erreichte BrO eine Konzentration von nur 3500 ppt, dieser Wert stieg während des Versuchs exponentiell bis auf 4200 ppt an. Nach Erreichen des Maximums sank BrO bis auf eine Konzentration von ca. 30 ppt.

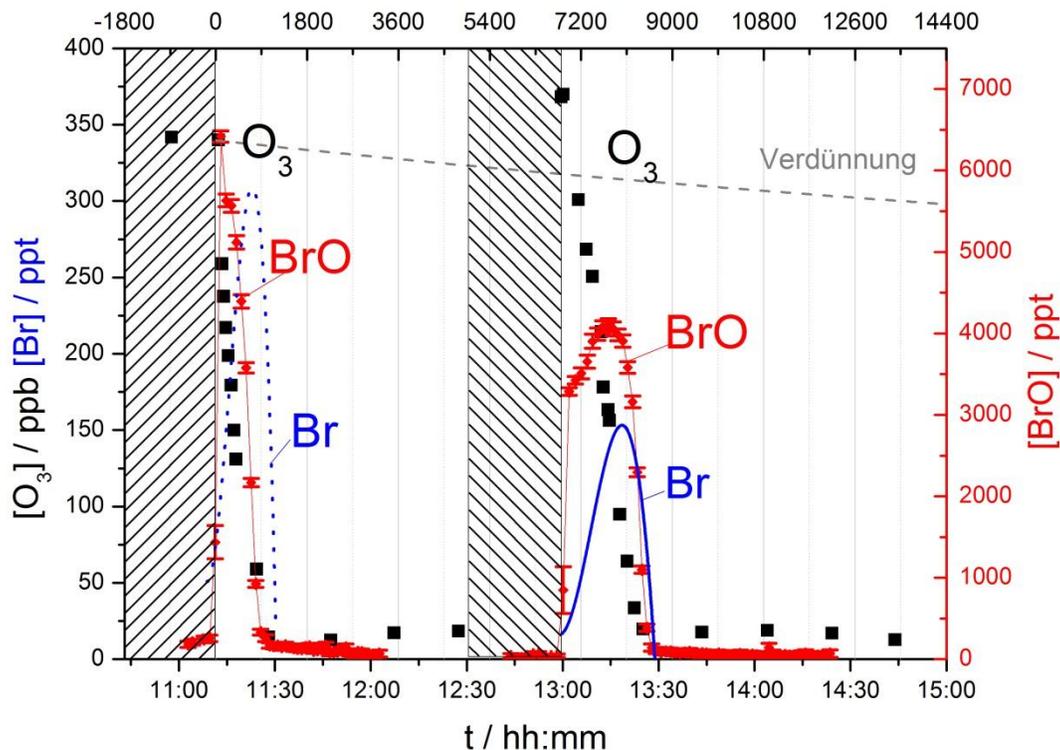


Abbildung 4-12: Zeitverläufe von Ozon, Br, BrO und Verdünnungsrate bei dem 60% RF-Experiment: direkte Messungen von Ozon und BrO mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann et al. 2012]; Br ist eine anhand Ozondaten abgeschätzter Verlauf. Ozonabbaurate ist 0,5 bzw. 0,8 ppb s⁻¹. Die Verdünnung ist 2,57 x 10⁻⁵ s⁻¹ [bearbeitet aus Buxmann et al. 2012].

Zweite Messperiode (im Jahr 2011)

Während der 2. Messperiode sind fünf Experimente bei einer relativen Feuchte im Bereich von 60 % bis 69 % RF durchgeführt worden (siehe Anhang B). Aus dem gleichen Grund wie bei der 1. Messperiode wird nur ein Experiment am Beispiel des Versuchs Nr. 26 bei einer relative Feuchte von 66 % RF präsentiert und später diskutiert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-13 dargestellt.

Vor dem Experiment wurde eine Ozonkonzentration von 380 ppb und KWs (ca. 90 ppb) in die Kammer dosiert. [BrO]- sowie [O₃]-Verläufe unterscheiden sich drastisch von den Verläufen der gleichen Spezies während der Experimente im Jahr 2010 (siehe Abbildung 4-12). Unter Bestrahlung verschwindet der Ozon exponentiell mit einer Abbaugeschwindigkeit von 0,02 ppb s⁻¹, bis der Sonnensimulator ausgeschaltet wurde.

Die berechnete Br-Konzentration stieg langsam innerhalb von 5400 Sekunden bis auf 1 ppt an und blieb weitere 5400 Sekunden auf diesem Niveau. Anschließend folgte ein langsamer Abbau.

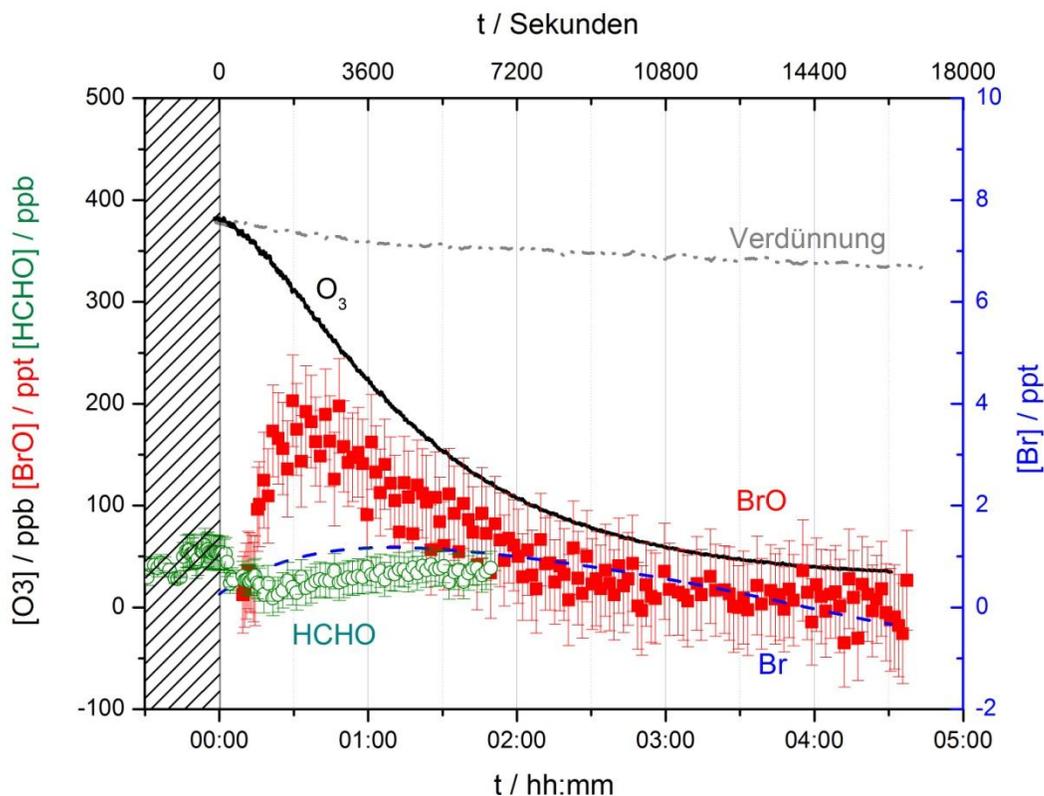


Abbildung 4-13: Zeitverläufe von Ozon, Br, BrO und Verdünnungsrate bei dem 66% RF Experiment: direkte Messungen von Ozon, BrO und HCHO mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann, 2012]; Br ist eine anhand Ozondaten abgeschätzter Verlauf. Ozonabbaurate ist 0,02 ppb s⁻¹.

Die BrO-Konzentration stieg in den ersten 1800 Sekunden linear an, bis eine Konzentration von 200 ppt erreicht wurde und blieb dann weitere 1000 Sekunden konstant. Danach baute sich [BrO] bis auf ca. 20 ppt ab und blieb, bis der Sonnensimulator ausgeschaltet wurde, in einem photostationären Zustand.

Ein ähnlicher [HCHO]-Verlauf, wie bei dem Experiment bei 29 % RF (Abbildung 4-11), wurde während dieses Experiments nachgewiesen. Während der Dunkelperiode kam es zu einer Anreicherung von HCHO bis zu einer Konzentration von 60 ppb. Dieser Wert blieb konstant bis der Sonnensimulator angeschaltet war. Danach photolysierte Formaldehyd, wobei die [HCHO] in den nächsten 200 Sekunden unter die Nachweisgrenze (<20 ppb) sank. Anschließend stieg die HCHO-Konzentration wieder bis auf 40 ppb an.

4.2.5 OH Radikale

Die OH-Radikale wurden während der Experimente mittels Radical-Clock-Methode bestimmt (Kapitel 3.2.1). Die Integrale von OH-Radikalen der Experimente mit unterschiedlichen relativen Feuchten in der Smogkammer sind in den Abbildungen 4-14 bis 4-16 dargestellt. Die OH-Konzentrationen nahmen während der Experimente stetig ab (mit Ausnahme von Experimenten bei 37 % RF und 45 % RF). Der Grund dafür ist die Limitierung durch die Ozon-Aufenthaltsdauer bzw. die abnehmende Ozonkonzentration in der Smogkammer.

Während der Experimente mit einer relativen Feuchte von 2 % wurden die KWs kaum abgebaut, dies weist auf eine geringe Reaktivität in Hinsicht auf Cl- und OH-Radikale in der Smogkammer hin.

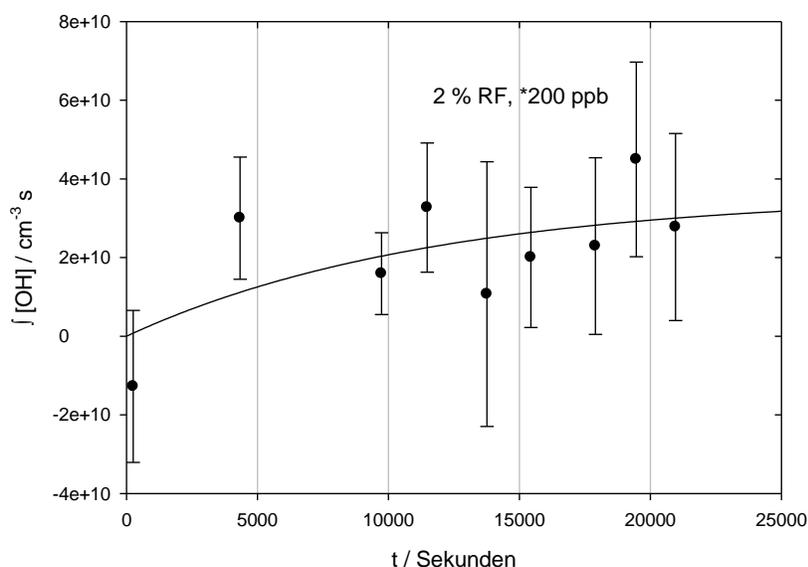


Abbildung 4-14: Zeitverläufe der integralen OH-Radikale während des NaCl/NaBr-Experiments bei 2 % RF. (*) sind die entsprechende O_3 -Anfangskonzentrationen.

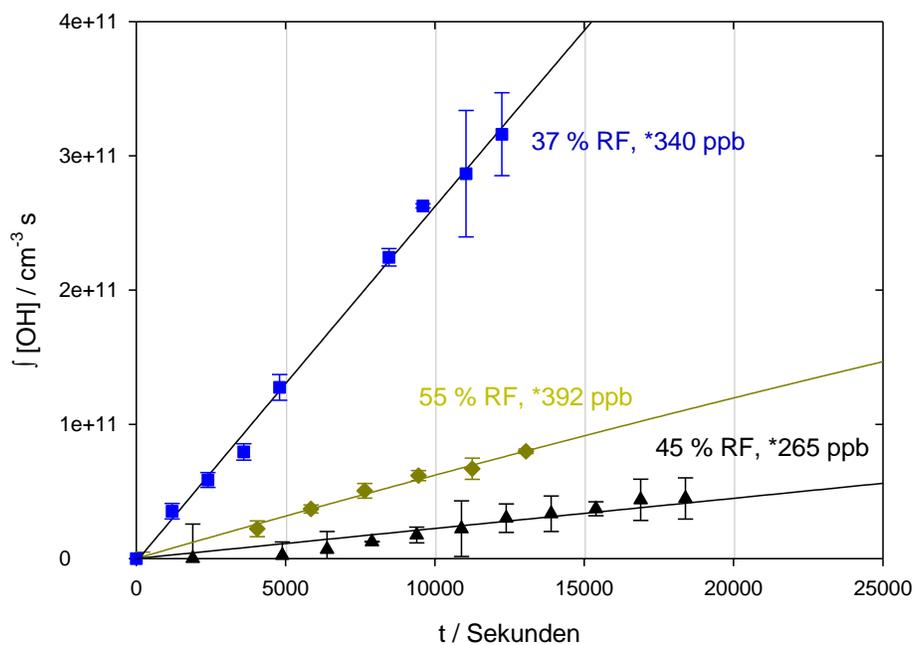


Abbildung 4-15: Zeitverläufe der integralen OH-Radikalkonzentrationen während der NaCl/NaBr-Experimente bei 37 % (blaue Quadrate), 45 % (schwarze Dreiecke) und 55 % RF (d. gelbe Raute). (*) sind die entsprechende O_3 -Anfangskonzentrationen.

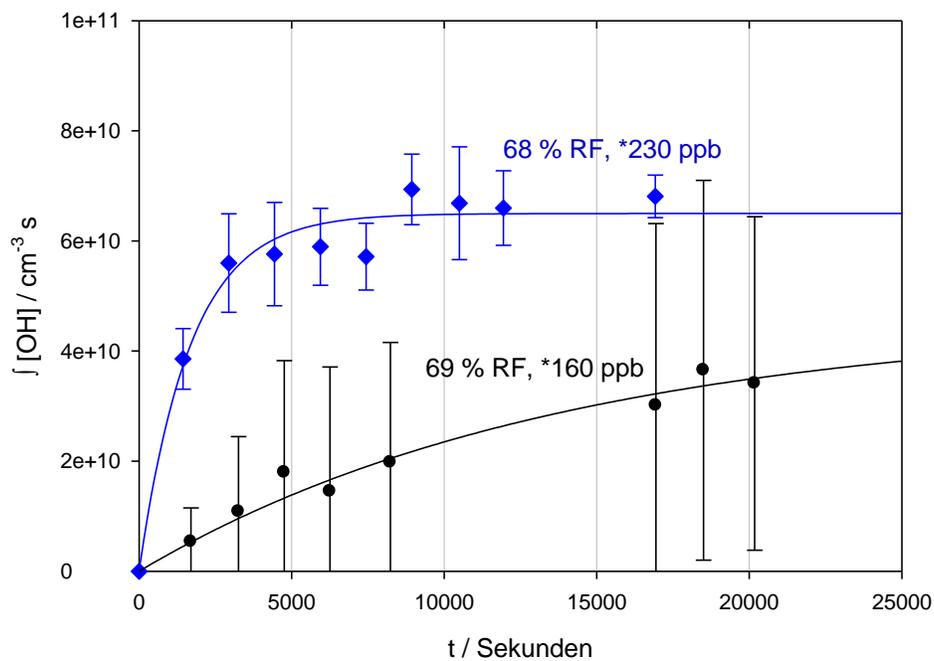


Abbildung 4-16: Zeitverläufe der integralen OH-Radikalkonzentrationen während der NaCl/NaBr-Experimente bei 68 % (blaue Raute) und 69 % RF (schwarze Punkte). (*) sind die entsprechende O_3 -Anfangskonzentrationen.

Die OH-Konzentration wurde jeweils aus der ersten Ableitung einer exponentiellen Anpassung an die Zeitintegrale bestimmt. In der Abbildung 4-17 sind die [OH]-Verläufe während der Experimente mit unterschiedlichen relativen Feuchten von 2 % bis 69 % dargestellt, wobei bei den OH-Verläufen deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Vergleicht man die unterschiedlichen anfänglichen O₃-Konzentrationen ([O₃]₀) und die relativen Feuchten, so ist eine deutlich höhere [OH]₀ bei höheren O₃-Konzentrationen und höheren RF zu erkennen. Die Ausnahme machte ein Experiment bei 45 % RF. Obwohl beide Parameter ([O₃]₀ und RF) waren größer als z. B. beim Experiment bei 2 % RF, waren die anfängliche [OH] mit einem Wert von etwa $1,5 \times 10^6$ Moleküle cm⁻³ am geringsten.

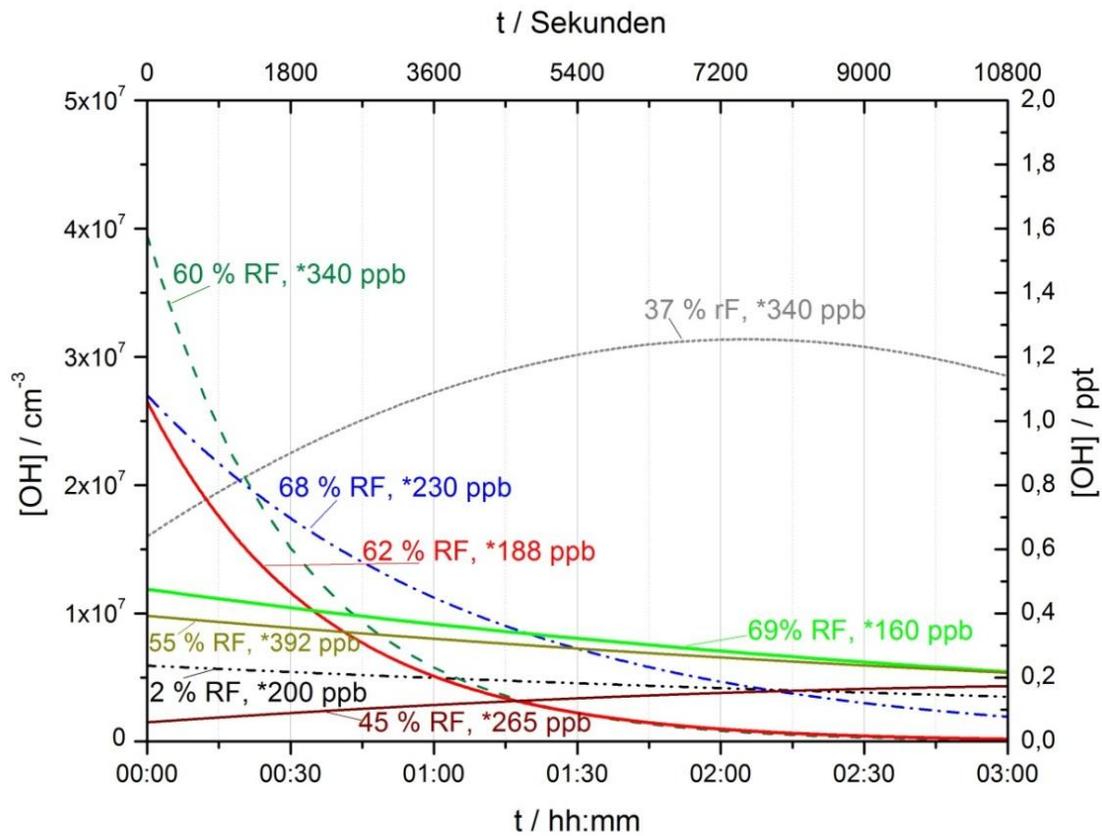


Abbildung 4-17: Vergleich von OH-Zeitreihen bei unterschiedlichen RF. Der Sonnensimulator wurde zur Zeit $t = 0$ während Salzpfanne-Experimente eingeschaltet. Die entsprechenden Linien sind die ersten Ableitungen von einer exponentiellen Anpassung an die Zeitintegrale. (*) sind die entsprechende O₃-Anfangskonzentrationen. Mit gestrichelten Linien gekennzeichnete [OH]-Verläufe sind bereits veröffentlicht [Buxmann et al. 2012].

Der Unterschied im Maximum der OH-Radikale in den Experimenten bei 60 %, 62 % und 69 % (Abbildung 4-17) kann durch die O₃-Anfangskonzentrationen von 340 ppb bei 60 %, 188 ppb bei 62 % und 230 ppb bei 68 % erklärt werden, wobei die erste O₃-Konzentration während des Experiments bei 60 % RF dreimal höher war als während des Experiments mit 37 %. Die rasche Abnahme der OH-Konzentration bei 60 %, 62 % und 68 % RF ist mit der gleichzeitigen Abnahme des Ozons eng verbunden, die berechneten Lebensdauern sind 660, 890 und 1080 Sekunden entsprechend. Während des Experiments mit einer relativen Feuchte von 69 % erreichte die OH-Konzentration trotz der höheren relativen Feuchte ein Maximum von nur $1,2 \times 10^7$ Molekülen cm⁻³ und zeigte eine langsame Abnahme, bis der Sonnensimulator ausgeschaltet wurde. Die geringere OH-Konzentration ist durch die niedrigere anfängliche O₃-Konzentration zu erklären. Zu Beginn des Experiments war die O₃-Konzentration 160 ppb, was 1,5-mal kleiner als bei dem Experiment bei 68% RF war. Beim Versuch mit der relativen Feuchte von 60 % erreichte die OH-Konzentration ein Maximum von 4×10^7 Molekülen cm⁻³. Die OH-Konzentration beim 68 % bzw. 69 % RF Experiment lag im Vergleich dazu nur noch bei 3×10^7 Molekülen cm⁻³ bzw. $1,2 \times 10^7$ Molekülen cm⁻³. Während der Experimente bei 2 %, 55 % und 69 % RF zeigte [OH]-Verlauf eine langsame Abnahme mit der Zeit parallel zur Abnahme des Ozons.

Tabelle 4-1: Vergleich von Anfangsbedingungen: RF und [O₃]₀ mit [OH]_{max}

RF / %	[O ₃] ₀ / ppb	[OH] _{max} / Molekül cm ⁻³
2	200	6×10^6
37	340	$3,5 \times 10^7$
45	265	$1,5 \times 10^6$
55	392	1×10^7
60	340	4×10^7
62	188	3×10^7
68	230	3×10^7
69	160	$1,2 \times 10^7$

Anhand der experimentellen Bedingungen und der Analysendaten (siehe Anhang B) kann man folgende Hauptquellen von OH-Radikalen in der Smogkammer nennen: Photolyse von Ozon und anschließende Reaktion des angeregten O(¹D) mit Wasser (R43 und R46), HONO Photolyse (R47) und HO₂ Reaktion mit NO (R62).

Die OH-Konzentration wird stark von der absoluten H₂O-Konzentration beeinflusst, welche ihrerseits proportional zur relativen Feuchte ist. Die Befeuchtung der Kammer vor jedem Experiment lief mindestens 6 Stunden in der Dunkelheit, unter kontinuierlichem NO₂-Zufluss mit der synthetischen Luft. Der CL-Detektor zeigte durchschnittliche Werte für NO von < 2 ppb und für NO_x bis zu 20 ppb an.

Die Anwesenheit von NO_x führte zu einer Anreicherung von HONO in der Smogkammer. Diese Tatsache wurde auch durch die direkte Messung mit dem LOPAP (Long Path Absorption Photometer) in unserer Kammer bestätigt [Bleicher und Sörgel 2010 (unveröffentlicht), Bleicher 2012]. Die HONO-Konzentration erreichte bis zu 16 ppb, was etwa 80 % NO_x ausmachte. Das während der Dunkelperiode angereicherte HONO wurde nach dem Anschalten des Sonnensimulators innerhalb einer halben Stunde komplett photolysiert (R47) und lieferte dabei OH-Radikale. Dies könnte die höheren [OH]-Werte in den ersten Sekunden der 60 und 68 % RF Experimente erklären.

Wie schon oben erwähnt wurde, die Ozonphotolyse ist die Hauptquelle von OH. Das stimmt auch für die Experimente mit den relativen Feuchten von 2 %, 60 % und 68 %, wobei die Verläufe der OH-Konzentrationen mit der abnehmenden Ozon-Konzentration korrelieren. Bei den 37 % und 45 % RF-Experimenten war das Verhalten des [OH]-Verlaufs anders als in den üblichen Experimenten. In der ersten Stunde war ein Anstieg der OH-Radikale zu sehen. Diese Tatsache kann chemisch erklärt werden. Die anwesenden KWs führen durch eine Kettenreaktion zur Bildung der Aldehyde, die unmittelbar zur HO₂-Bildung (R58 und R59) führen [Finlayson-Pitts und Pitts 2000, Möller 2003].

Das gebildete HO₂ kann weiter mit dem Ozon reagieren und damit zur Produktion von OH beitragen oder wird durch die Reaktion mit CH₃O₂ wieder verbraucht. Dabei spielt auch die Br-Konzentration eine entscheidende Rolle. Wenn die Br-Konzentration klein bleibt, was beim 37 % bzw. 45 % RF Experiment der Fall war, hat Ozon eine längere Lebensdauer und es fehlt eine starke Konkurrenzreaktion von Ozon mit Br (R1). Aufgrund der relativ hohen Nachweisgrenze des GC-FID waren die KWs bei den Versuchen in höheren Konzentrationen dosiert (siehe Tabelle 3-1), dies führte wiederum zu einem höheren Wert von [HO₂].

4.2.6 Chlor-Radikale

Während aller Experimente wurden die Cl-Radikale mittels indirekter Methode durch die KW-Abnahme (siehe Kapitel 3.2.1) bestimmt. Die KW-Anfangskonzentrationen lagen bei insgesamt etwa 100 ppb (Tabelle 3-1). Je nach Experiment wurden $KW_{S(\text{gesamt})}$ bei niedrigen (2 %) und höheren (60-69 %) relativen Feuchten nur zu etwa 4 ppb und bei mittleren (37 %) relativen Feuchten bis 60 ppb abgebaut, was 4 % bis 40 % des $KW_{(\text{gesamt})}$ -Verlustes entspricht. Diese Tatsache wies auf die geringe Reaktivität bei niedrigen bzw. höheren RF in Bezug auf Cl und OH in der Smogkammer hin. Aus diesem Grund war es teilweise schwer die gewonnenen Ergebnisse zu interpretieren. Die Cl-Konzentrationen lagen meistens unterhalb der Nachweisgrenze, also kleiner als 2×10^4 Moleküle cm^{-3} . Die Zeitintegrale von Cl-Radikalen bei den Experimenten mit unterschiedlichen relativen Feuchten in der Smogkammer sind in den Abbildungen 4-18 (2 % RF), 4-19 (von 29 bis 55 % RF) und 4-20 (von 60 % bis 69 % RF) dargestellt. Während der Experimente bei 2 % RF wurde der kleinste KWs-Abbau gemessen, dies weist auf eine geringe Reaktivität in Bezug auf die Cl- bzw. OH-Radikale in der Smogkammer hin. Die Cl-Integrale lagen im Null-Bereich, so dass eine Berechnung der Konzentration nicht möglich war (Abbildung 4-18).

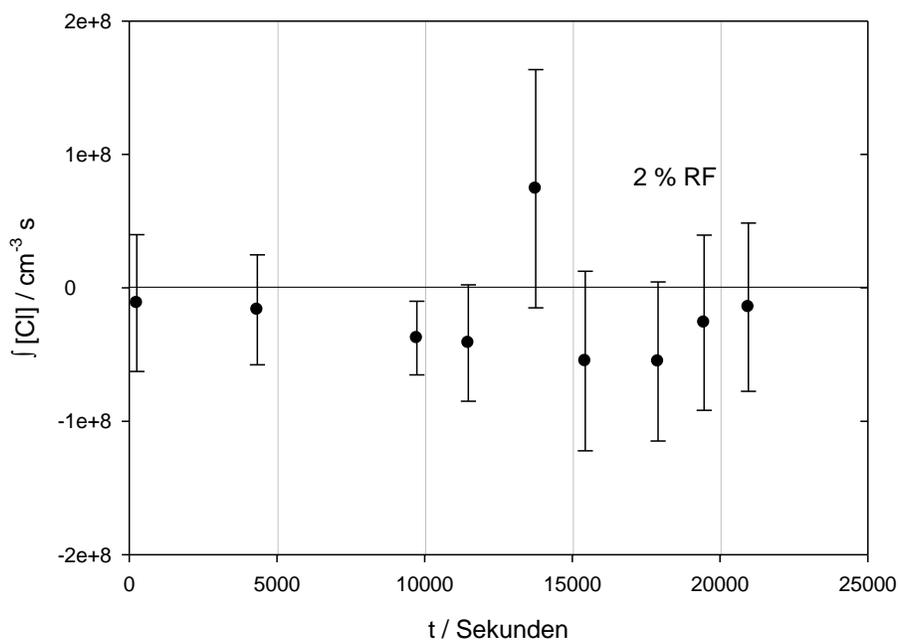


Abbildung 4-18: Zeitverlauf des Integrals der Cl-Konzentration während der NaCl/NaBr-Experimente bei 2 % RF.

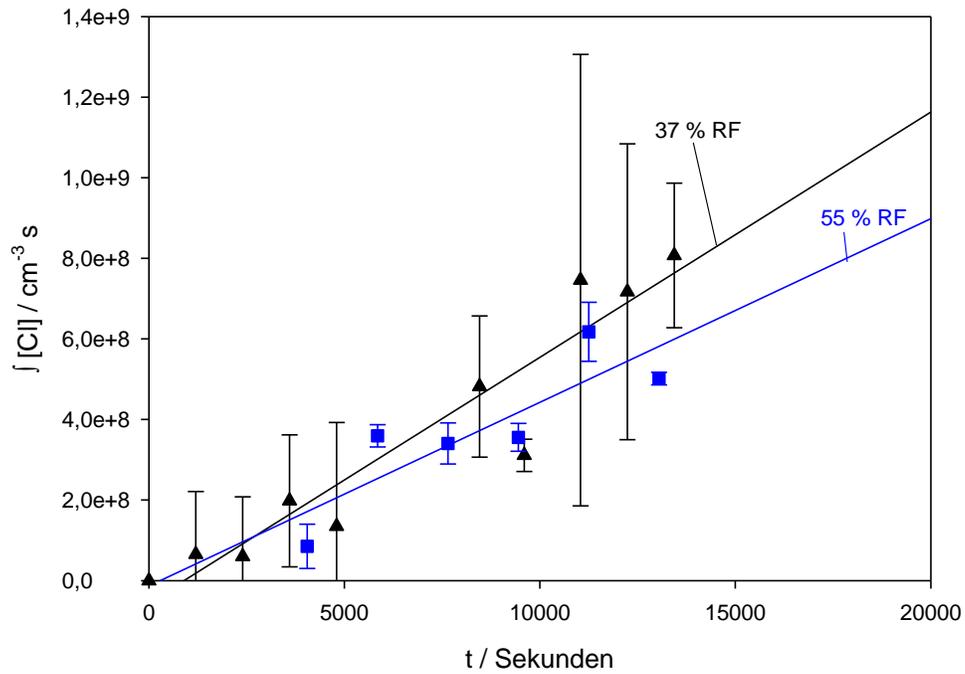


Abbildung 4-19: Zeitverläufe der Integral der Cl-Konzentrationen während den NaCl/NaBr-Experimente bei 37 % (schwarze Dreiecke) und 55 % RF (blaue Quadrate).

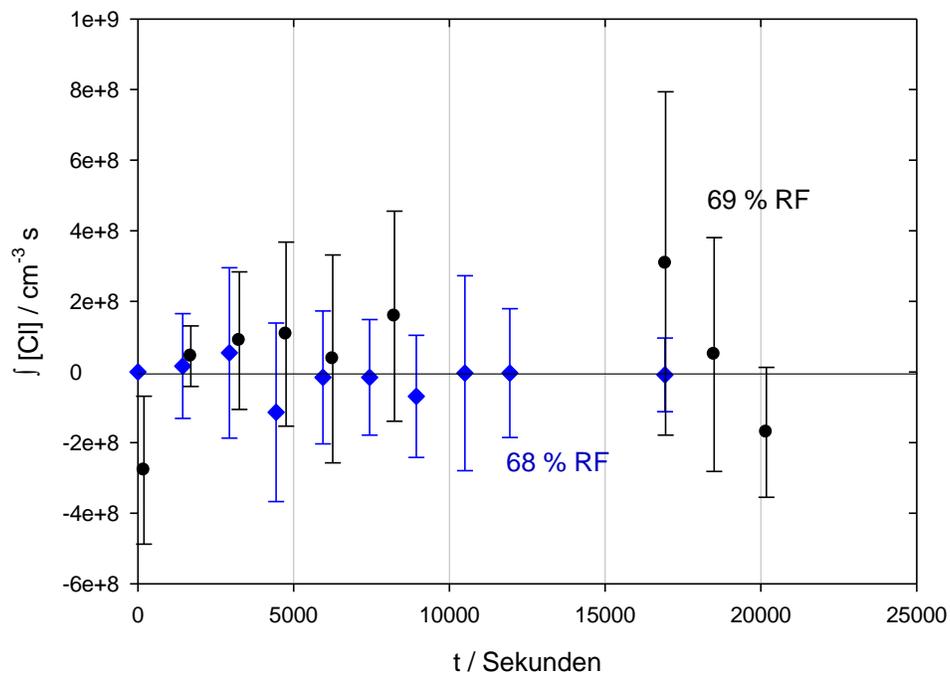


Abbildung 4-20: Zeitverläufe der Integral der Cl-Konzentrationen während den NaCl/NaBr-Experimente bei 68 % (blaue Raute) und 69 % RF (schwarze Punkte).

In Abbildung 4-20 sind die zwei Beispiele der Cl-Radikalverläufe von Smogkammerexperimenten bei höheren RF (68 % und 69 %) zu sehen. Eine Wiederholung des Versuches ergab vergleichbare Ergebnisse. Die Cl-Verläufe bei 60 bzw. 69 % RF können mit Cl-Verlauf bei 2 % RF annähernd identisch angesehen werden und lagen während der ganzen Experimente im Nullbereich. Im Kapitel 2.2 ist die Chemie der Halogenfreisetzung beschrieben, wobei zunächst Br freigesetzt wird und erst dann, wenn das Br / Cl-Verhältnis an der Oberfläche kleiner als 5×10^{-5} wird, kommt es zu einer Cl-Freisetzung. Das heißt, dass ein vierstündiges Experiment nicht ausreichend war, um eine messbare Cl-Freisetzung auszulösen.

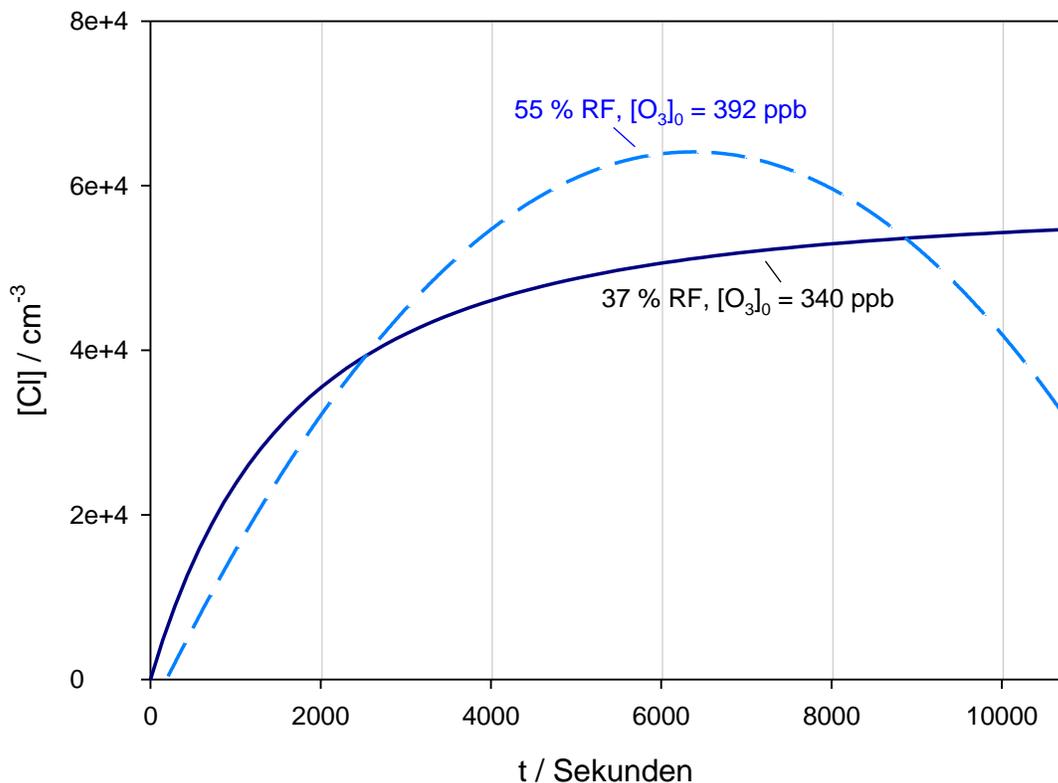


Abbildung 4-21: Cl-Zeitreihen bei 37 % und 55 % RF Der Sonnensimulator wurde zur Zeit $t = 0$ während Salzpflanze-Experimente eingeschaltet. Die entsprechenden Linien sind die ersten Ableitungen von einer exponentiellen Anpassung an die Zeitintegrale der $[KW_s]$; $[Cl]$ -Verlauf bei 37 % RF ist bereits bei Buxmann et al. 2012 veröffentlicht.

Nur während der Experimente bei mittleren relativen Feuchten (29 % bis 55 % RF) wurden die Cl-Radikale nachgewiesen. Die Zeitverläufe der integralen und die Verläufe der Cl-Radikalkonzentrationen sind in Abbildungen 4-19 bzw. 4-21 dargestellt. Die Zeitreihen zeigen eine Zunahme von bis zu 5×10^4 Molekülen cm^{-3} bei 37 % RF und 6×10^4 Molekülen cm^{-3} bei 55 % RF.

Die großen Fehlerbalken der Zeitintegrale machen eine Interpretation der Ergebnisse schwierig, so besteht die Möglichkeit, dass Cl-Radikale weiterhin in geringen Mengen produziert werden und unter der Nachweisgrenze, also $< 2 \times 10^4$ Molekülen cm^{-3} liegen. Um diese Unsicherheit festzustellen, wurden die Integrale von OH-Radikalen am Beispiel des Experiments bei 69 % RF nach zwei Wegen ausgewertet (Abbildung 4-22). Zum ersten wurde angenommen, dass die KWs sowohl durch die Reaktion mit OH als auch durch die Reaktion mit Cl-Radikalen abgebaut werden (schwarze Quadrate). Auf diese Weise werden die Daten üblicherweise ausgewertet (Kapitel 3.2.1).

$$\frac{-d\ln[KW]}{dt} = k_{OH}[OH] + k_{Cl}[Cl] \quad (\text{Gl.4-1})$$

Zum zweiten wurde angenommen, dass die KWs nur durch die Reaktion mit OH Radikalen abgebaut werden.

$$\frac{-d\ln[KW]}{dt} = k_{OH}[OH] \quad (\text{Gl.4-2})$$

Die Differenz zwischen den beiden Verläufen entspricht der durch Cl-Atome abgebauten KW-Konzentration. Aus der Abbildung ist es leicht zu erkennen, dass die Fehlerbalken der ersten Methode zu hoch sind, so dass die roten Punkte (zweite Methode) in deren Bereich verschwinden. Dies hatte zur Folge, dass eine sichere Berechnung der Cl-Konzentrationen nicht möglich war.

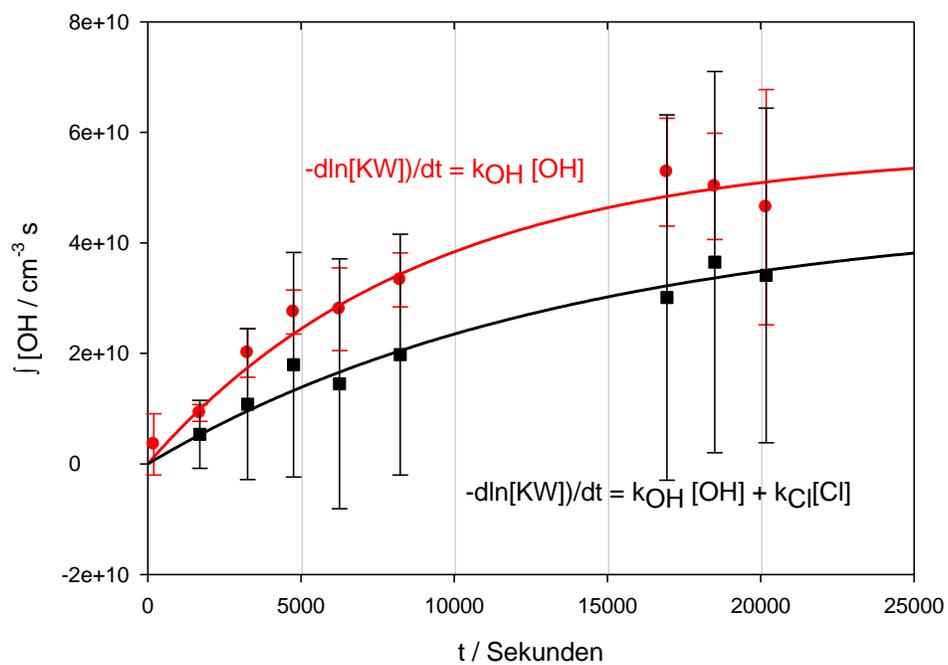


Abbildung 4-22: Der Vergleich von auf zwei unterschiedliche Methode ausgewertete OH-Verläufe.

4.3 Smogkammer Experimente mit sekundären organischen Aerosolen

In folgendem Kapitel werden die Ergebnisse der Salzpfanne-Experimente in Anwesenheit von sekundären organischen Aerosolen (SOA) und der Einfluss von SOA auf den Halogen-Reaktionszyklus vorgestellt. Als Vorläufersubstanzen für das SOA wurden ein Monoterpen und zwei teiloxydierte Aromaten ausgewählt: α -Pinen, Guaiacol und Brenzkatechin. Bei den durchgeführten Versuche wurden meistens zunächst ca. 1000 ppb Ozon in die Kammer injiziert und abgewartet bis die Ozonkonzentration in der Kammer einen konstanten Wert erreicht hatte, um dann die SOA-Vorläufersubstanzen (separat) ebenfalls in die Kammer zu überführen. Üblicherweise konnte wenige Minuten später die Partikelbildung beobachtet werden. Ein Ozonanalysator, differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) sowie ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) erlaubten die Bestimmung der Gasphasenkonzentrationen der Reaktanden bzw. deren Produkten, die Partikelbildung wurde mit einem elektrostatischen Klassierer (EC) und einem Kondensationskernzähler (CNC) verfolgt (Kapitel 3.2.5). Die Bedingungen der einzelnen Experimente sind Anhang C zu entnehmen.

Die chemischen Umwandlungen von SOA Vorläufer-Substanzen bis Organohalogen-Vorläufern in der Kammer erfolgen in mehreren Schritten. Zunächst werden Aerosole in der Gasphase gebildet. Der erste Schritt ist die Oxidation der Vorläufermoleküle, die bei α -Pinen über die Spaltung der Doppelbindung durch Ozonierung erfolgt. Dieser Oxidationsmechanismus ist sowohl für die Nacht- als auch für die Tageschemie von Bedeutung. Aus relativ flüchtigen Substanzen werden durch die Reaktion mit Ozon und weiter durch die Einwirkung von UV-Licht schwerflüchtige Oxidationsprodukte gebildet. Die Partialdrücke der Produkte übersteigen schnell die Gleichgewichtsdampfdrücke der reinen Substanzen. Als Folge der Übersättigung in der Gasphase findet homogene Kondensation der Moleküle statt, die letztendlich zur Bildung der Partikeln führt. Im Vergleich zu Guaiacol benötigen α -Pinen und Brenzkatechin kein Licht für die Aerosolbildung, weil sie rasch mit Ozon reagieren.

Das gebildete SOA reagiert mit den aus der Salzpfanne freigesetzten Halogenen. Hierbei findet eine Halogenierung von Partikeln statt und führt zur Entstehung der Organohalogene. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im nachfolgenden Kapitel präsentiert.

4.3.1 Referenzexperiment

Während der Referenzexperimente mit SOA (am Beispiel von Brenzkatechin, ohne Salzpflanze) in der Smogkammer wurde eine schnelle Ozonabnahme in den ersten 10 Minuten durch das Injizieren von 300 ppb Brenzkatechin in der Dunkelheit beobachtet. Diese Zeit entspricht der Zeit der Partikelbildung, danach ist das Brenzkatechin weitgehend verbraucht und das Einschalten des Sonnensimulators (in ca. 40 Minuten) bewirkt kaum eine Beschleunigung des Ozonverbrauchs. (Abbildung 4-23). Ein rasches Wachstum der Partikel von ca. 90 nm bis zu einem Durchmesser von ca. 160 nm war innerhalb 2 Stunden zu beobachten. Nach Einschalten des Sonnensimulators wurde eine schwächere, zweite Phase des Ozonabbaus beobachtet, und das restliche Brenzkatechin wurde oxidiert. Diese so genannte zweite Phase kann auch anhand der Partikelgrößenverteilung (Abbildung 4-24, a) gut erkannt werden, dabei taucht mit etwas Verzögerung eine zweite Schulter in der Verteilung auf (Abbildung 4-24, c). Partikelanzahl und -volumen (Abbildung 4-24, c) zeigen nach einer halben Stunde eine Stufe, diese entspricht der Partikelneubildung direkt nach Anschalten des Sonnensimulators. Der weitere Abbau von Ozon kann durch Photolyse, Wandreaktionen und Reaktionen mit den Produkten (z. B. Carbonylverbindungen) in der Gas- und Partikelphase erklärt werden. Die Lebensdauer des Ozons bei den Referenzexperimenten war ca. 7 h.

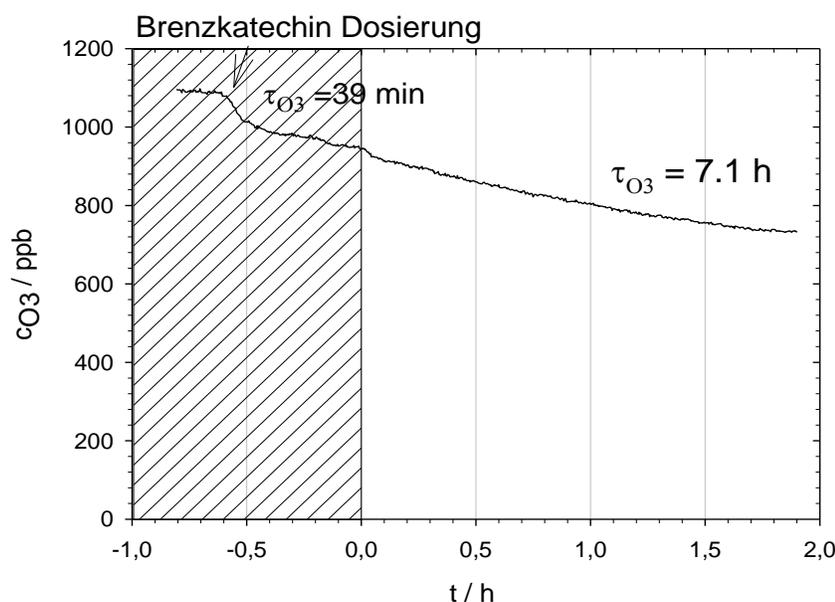


Abbildung 4-23: Ozon-Zeitprofil während des kombinierten Salzpflanze-SOA-Experiments am Beispiel von Brenzkatechin als SOA-Vorläufersubstanz.

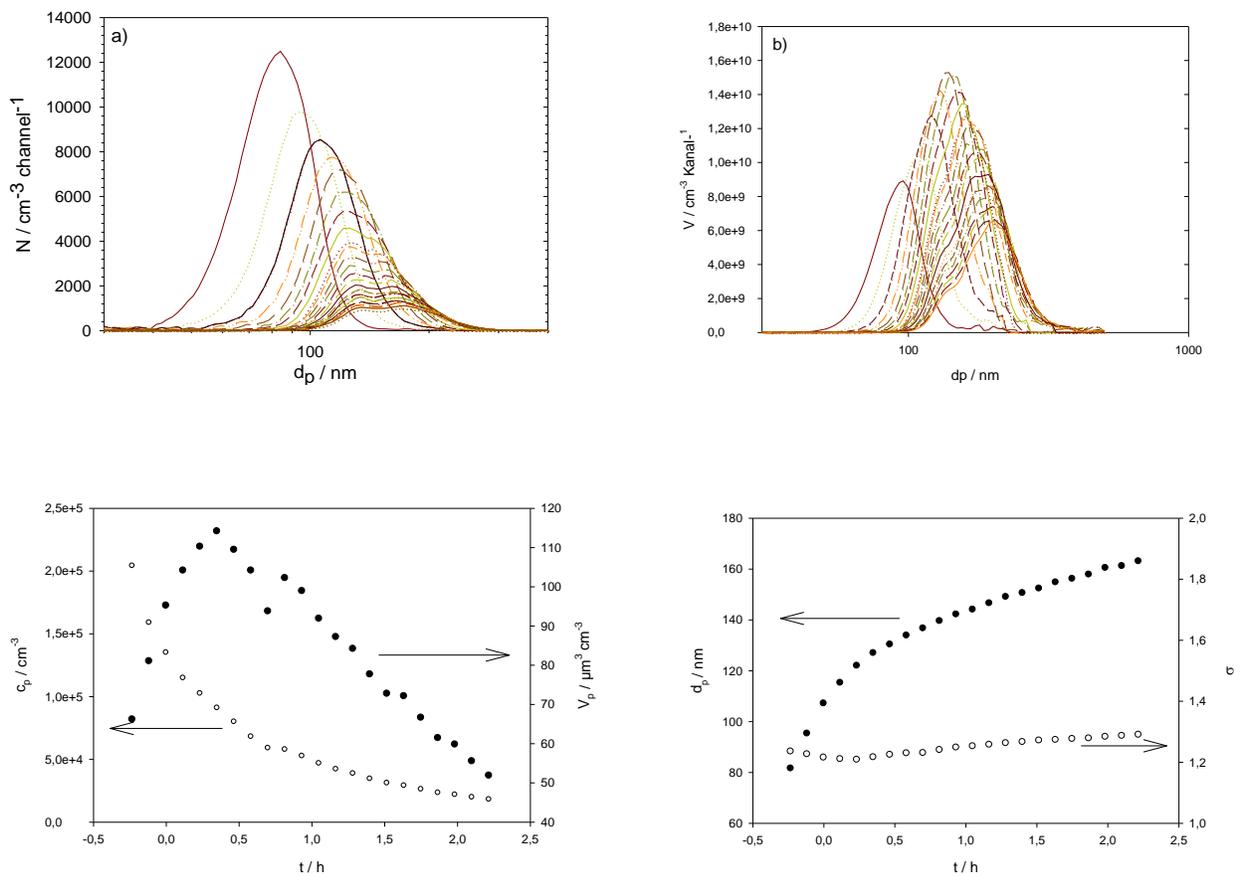


Abbildung 4-24: Zeitprofile von Ozon und Aerosolpartikeln: Größenverteilung, Anzahl (c_p), Volumen (V_p), Durchmesser (d_p) und Standardabweichung (σ), während des Blindversuchs ohne Salzpflanne am Beispiel von Brenzkatechin als SOA Vorläufersubstanz. Der zeitliche Abstand der gemessenen Größenverteilungen sind 7 Minuten.

4.3.2 Experimente mit SOA und Salzpflanze

Die Anfangskonzentrationen und Versuchsbedingungen der in der Smogkammer durchgeführten SOA-Salzpflanzen-Experimente sind im Anhang C zusammengefasst. In Abbildung 4-25 sind die Ergebnisse dreier Experimente mit der Salzpflanze und je einem SOA-Vorläufer (α -Pinen, Brenzkatechin und Guaiacol) dargestellt.

Der Vergleich mit dem Referenz-Experiment zeigt eine Beeinflussung der Aerosol-Größenverteilung durch freigesetzte Halogene. In der ersten Stunde wurde eine Partikelentwicklung mit einem einzelnen Maximum beobachtet. Dies wird in Abbildung 4-26 (rechts) durch ein beschränktes exponentielles Wachstum (rote Linie) angedeutet. Mit der Zeit weichen alle drei Arten von SOA von der üblichen Entwicklung ab. Eine Erhöhung der mittleren Teilchendurchmesser war in ca. einer Stunde bei Brenzkatechin und α -Pinen, und in ca. 2 Stunden bei Guaiacol zu beobachten, die Änderung der Partikeldurchmesser der beiden ersten Substanzen war am deutlichsten (Abbildung 4-26, rechts, hohle rote Kreise). Dieses erneute Wachstum der Partikel kann durch die Reaktion mit freigesetzten Halogenen aus der Salzpflanze erklärt werden. Eine vergleichbare Änderung in der Partikelentwicklung beobachtete Ofner (2012) [Ofner et al. 2012]. Bei seinen Experimenten hat er SOA aus denselben Vorläufersubstanzen (α -Pinen, Brenzkatechin und Guaiacol) in einer Glaskammer produziert. Bei Erreichen der maximalen Partikelkonzentration wurde das gasförmige molekulare Brom (Br_2) bzw. Chlor (Cl_2) in die Smogkammer injiziert. Nach jeder Brominjektion konnte eine weitere Bildung von Partikeln beobachtet werden, somit nahm die Konzentration wieder zu [Ofner et al. 2012]. Diese Experimente weisen darauf hin, dass das Brom bzw. Chlor eine Wirkung auf die Entwicklung von Partikeln hat. Br bzw. Cl ändern die chemischen Eigenschaften der Moleküle der Gasphase, welche wiederum zu einem Partikelwachstum beitragen. Die gebildeten Aerosole durchlaufen im Laufe ihrer Lebensdauer eine Reihe von Prozessen, die ihre physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Teilchengröße, und ihre chemische Zusammensetzung erheblich verändern können. Aus dem zuerst entstandenen SOA entwickelt sich ein gealtertes Mischerosol. Die wichtigsten Prozesse sind dabei die Koagulation und die heterogene Kondensation [Ofner et al. 2012].

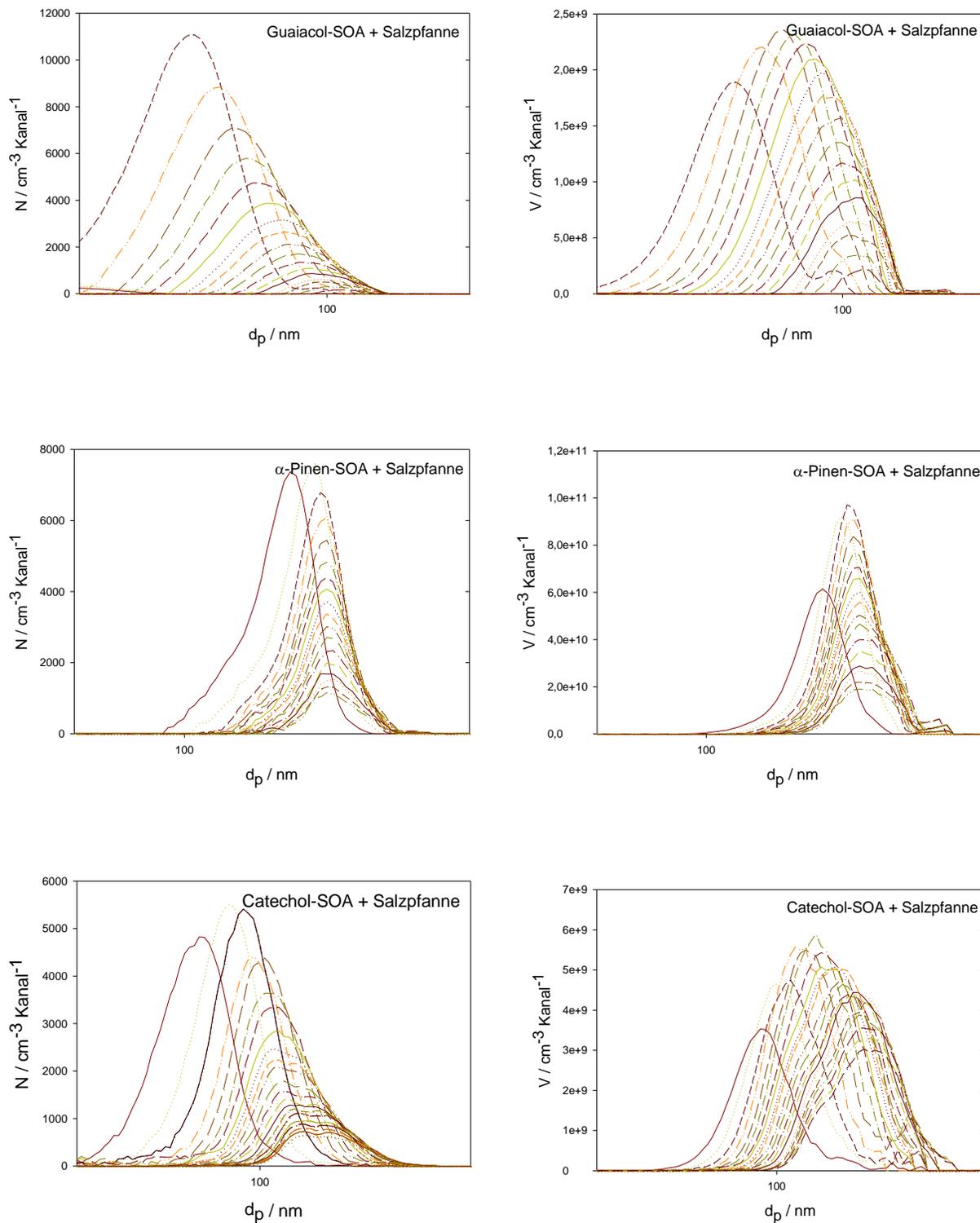


Abbildung 4-25: Entwicklung der Anzahl- und Volumenverteilung des SOAs aus drei unterschiedlichen Vorläufersubstanzen während der kombinierten Salzpfanne-SOA-Experimente.

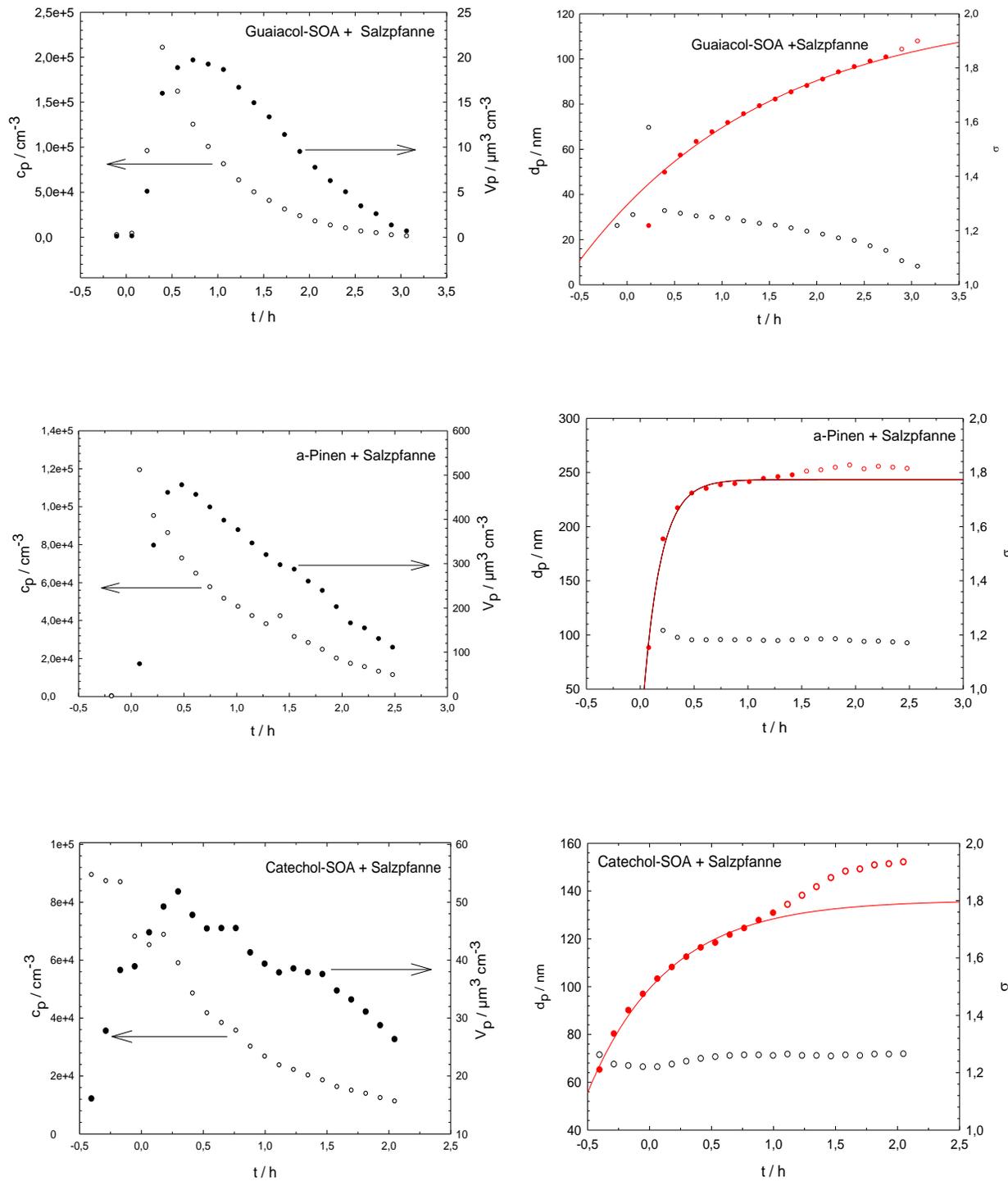


Abbildung 4-26: Partikelentwicklung bei drei verschiedenen SOA-Vorläufersubstanzen; Größenverteilung (a), Anzahl (c_p) und Volumen (V_p) (b), Durchmesser (d_p) und Standardabweichung (σ) (c).

Zum besseren Verständnis der chemischen Veränderungen der Partikel während der Exposition gegen aus der Salzpflanze freigesetzte Halogene wurden weitere Instrumente wie ATR-FTIR- und UV/VIS-Spektroskopie miteinbezogen. Außer der Größenverteilung wurden auch die optischen Eigenschaften im UV / VIS-Bereich und die Änderungen der FTIR-Spektren anhand der Schwingungen von SOA analysiert [Ofner 2011, Dissertation, Ofner et al. 2012]. SOA aus den oben beschriebenen SOA-Salzpflanze-Experimenten wies ähnliche diffuse Reflexions-UV / VIS-Spektren auf wie die Spektren von SOA, das den molekularen Halogenen (Br_2 und Cl_2) ausgesetzt wurde. Während der Experimente befanden sich in der Smogkammer viele verschiedene Reaktanden, wie: Kohlenwasserstoffe, molekulare Halogene, deren Oxide, Aldehyde und andere halogenierte Produkte. Aus diesem Grund kann man mittels UV/VIS-Spektren nur über qualitative Änderungen von SOA während der Experimente sprechen, d.h. man kann nicht deutlich sagen ob die Änderungen durch die Halogene oder deren Produkte zustande kommen. Die Absorptionsspektren von allen drei SOA (von Brenzkatechin, Guaiacol und α -Pinen) zeigen eine Maximum-Verschiebung im Vergleich zu den SOA-Absorptionsspektren die nicht halogenierten Verbindungen ausgesetzt wurden (Abbildung 2-27) [Ofner 2012 Dissertation].

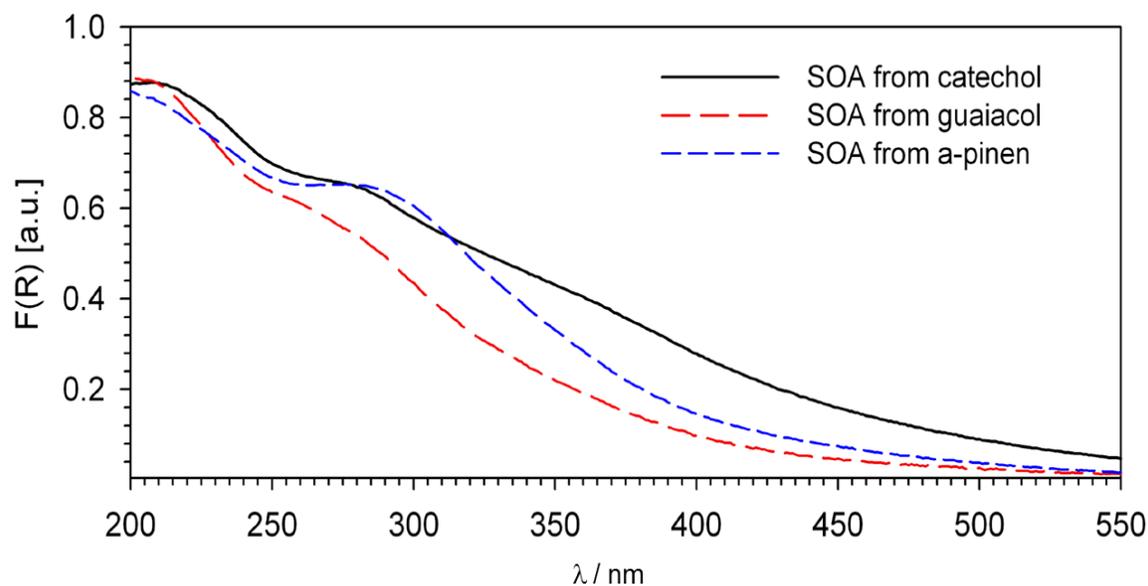


Abbildung 4-27: UV/VIS-Spektren von SOA aus drei unterschiedlichen Vorläufersubstanzen nach der Exposition mit aus der Salzpflanze freigesetzten Halogenen bzw. halogenierten Produkten der photochemischen Reaktion der Salzpflanze. [entnommen von Ofner 2012].

Bei der Analyse der ATR-FTIR-Spektren zeigten alle drei SOA-Proben mittlere bis starke breite Banden bei etwa 720 cm^{-1} und höher. Diese Absorption könnte der ν (C-Cl)-Schwingung zugeordnet werden und auf eine mögliche Halogenierung des organischen Aerosols hindeuten. Jedoch ist eine solche Bande auch ohne Salzpflanze vorhanden, wenn auch mit unterschiedlicher Intensität. Die Bildung von Kohlenstoff-Brom-Bindungen, die in den Absorptionen zwischen 600 und 650 cm^{-1} erscheinen würden, konnte nicht beobachtet werden [Ofner *et al.* 2012]. Dennoch interagieren organische Aerosole mit den gasförmigen Halogenverbindungen, die aus der Salzpflanze freigesetzt oder im Laufe des Experiments in der Smogkammer gebildet wurden. Anhand der gewonnenen Daten zur Entwicklung der Aerosol Größenverteilung, der unterschiedlichen UV / VIS-Absorptionen und der ATR-FTIR-Spektren scheint die Chlorierung wichtiger als die Bromierung zu sein [Ofner *et al.* 2012].

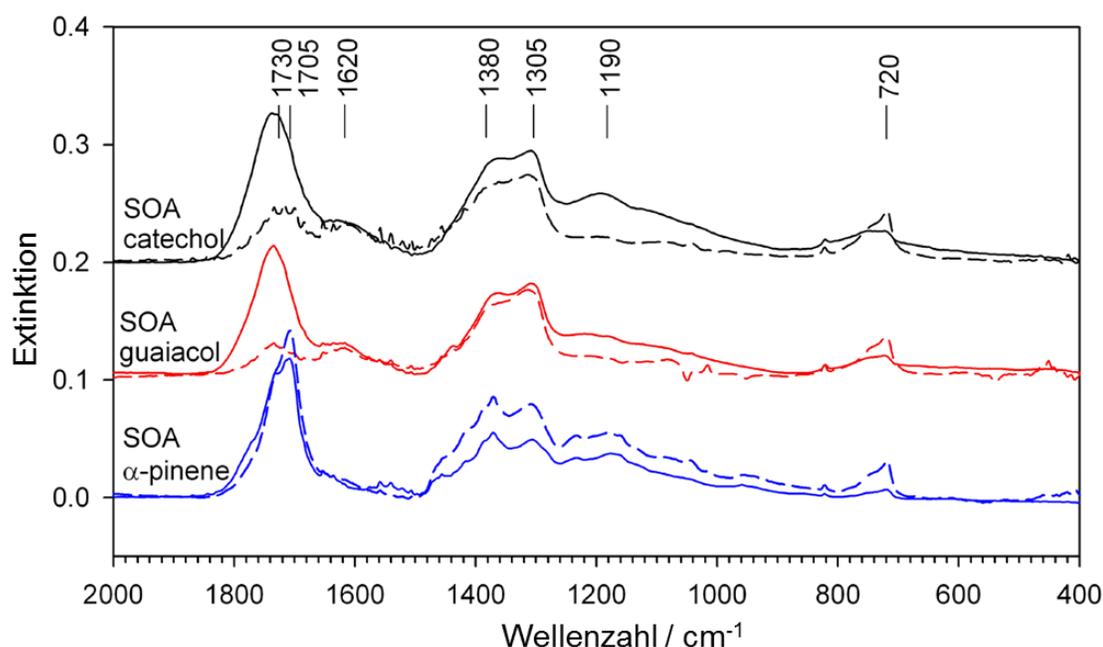


Abbildung 4-28: ATR-Spektren von verschiedenen SOA-Vorläufersubstanzen (durchgezogene Linie) und mit aus der Salzpflanze freigesetzten Halogenen ausgesetzte SOA (gestrichelte Linie) [entnommen von Ofner 2011; Ofner *et al.* 2012].

Im Allgemeinen wird die primäre Br_2 -Freisetzung gegenüber der BrCl - und Cl_2 -Freisetzung aus salzhaltigen Substraten bevorzugt [Behnke und Zetzsch 1990, Behnke *et al.* 1999]. Allerdings dominiert die Chlorierung in der partikulären Phase über die Bromierung, wie

bereits oben erwähnt wurde. Es ist bekannt, dass Br vor allem mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder teiloxidierten Spezies (z. B. Aldehyden) reagiert, während Cl mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ebenso rasch reagiert.

5 Diskussion

Die Halogenfreisetzung ist ein komplizierter Prozess, auf den viele physikalische und chemische Faktoren einen Einfluss haben. Diese Faktoren werden nachfolgend im Einzelnen diskutiert.

5.1 Gas-Flüssigphasen-Wechselwirkung

In mehreren katalytischen Prozessen ist Wasser an Reaktionen beteiligt (entweder als Edukt oder Produkt). Zudem bietet flüssiges Wasser als kondensierte Phase für sowohl zahlreiche homogene als auch heterogene Prozesse ein Reaktionsmedium. In dieser Arbeit wurde die Halogenfreisetzung in die Gasphase aus einer Salzpflanne (Festphase mit einem Wasserfilm) unter unterschiedlichen Bedingungen untersucht, wobei die heterogenen Reaktionen eine entscheidende Rolle spielen. Die Halogenfreisetzung hängt von der relativen Feuchte (RF) ab. Um das zu bestätigen, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Dabei lag die relative Luftfeuchte zwischen 2 % RF, was unter dem Deliqueszenzpunkt des NaBr (59 % RF) [Greenspan 1977] liegt und 68 % RF, zwischen den Deliqueszenzpunkten von NaBr und NaCl (75 % RF) [Tang und Munkelwitz 1993]. Dadurch bildete sich auf der Salzoberfläche ein Wasserfilm. Zusammenstöße von Gasphasenmolekülen wie z. B. von Ozon (O_3), Stickoxiden (NO_x) oder Hydroxyl-Radikalen mit der Salzoberfläche bzw. Grenzfläche mit der konzentrierten NaCl- oder NaCl/NaBr-Lösung führen zur Bildung von neuen Produkten sowohl in der Gas- als auch in der Festphase [Finlayson-Pitts 1988, Danckwerts 1970]. Die heterogene Chemie, die an der Grenzfläche abläuft, spielt eine entscheidende Rolle bei der Halogenfreisetzung. Daher werden in diesem Kapitel einige Grundprinzipien der Gas-Flüssigphasen-Wechselwirkung kurz erläutert. Man unterscheidet dabei vier Hauptprozesse, die in Abbildung 5-1 illustriert sind:

- Diffusion von Gasmolekülen zur Oberfläche (Grenzfläche, Wasserschicht)
- Übergang über die Gas-Flüssigkeits-Phasengrenze
- Löslichkeit und Diffusion in der flüssigen Phase / Wasserschicht
- Reaktion von Substanzen in der flüssigen Phase und an der Phasengrenze.

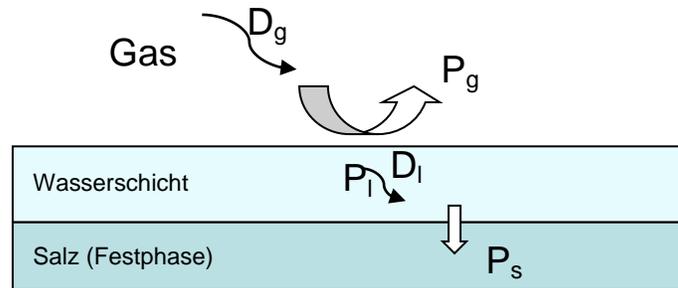


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Aufnahme und Reaktion von Gasen in Flüssigkeiten. D_g und D_l stehen für Diffusionskonstanten in der Gas- bzw. Flüssigphase. P_g , P_l und P_s stehen für Produkte in der Gas-, Flüssig- bzw. Festphase.

Diese einzelnen Prozesse behandelt man in Bezug auf die Geschwindigkeit des Durchtritts von Gasmolekülen durch die Oberfläche pro Zeiteinheit. Diese Geschwindigkeit wird hinsichtlich der Oberflächenstöße der Gasmoleküle pro Sekunde gemäß der kinetischen molekularen Theorie ausgedrückt. Die Anzahl der Stöße pro Einheitsfläche und Sekunde von Gasmolekülen mit der Oberfläche beträgt:

$$\frac{N_g u_{av}}{4} \quad (\text{Gl.5-1})$$

N_g : Konzentration in der Gasphase [Moleküle pro cm^{-3}]

u_{av} : Molekülgeschwindigkeit in der Gasphase ($u_{av} = (8RT / \pi M)^{1/2}$)

R : Gaskonstante ($=8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

M : Molekulargewicht (kg mol^{-1})

T : Temperatur (K)

Die darauf normierte Geschwindigkeit des Durchtritts, d.h. geteilt durch die Stoßzahl zwischen Gasmolekülen und flüssiger Phase ergibt den Aufnahmekoeffizienten (γ). Der Aufnahmekoeffizient ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme eines Gasphasen-Moleküls in die Flüssigphase.

Um das Prinzip besser zu verstehen, wurde von Finlayson-Pitts und Pitts (2000) dieses System mit dem elektrischen Strom verglichen. Dabei wurden das Aufnahmevermögen als „Leitfähigkeit“ und die einzelnen Prozesse als „Widerstände“ (Widerstand = Leitfähigkeit⁻¹) dargestellt, die auf Gas-Oberflächenstöße normiert sind und entsprechende „Widerstände“ (=1/Γ) widerspiegeln [Finlayson-Pitts und Pitts 2000].

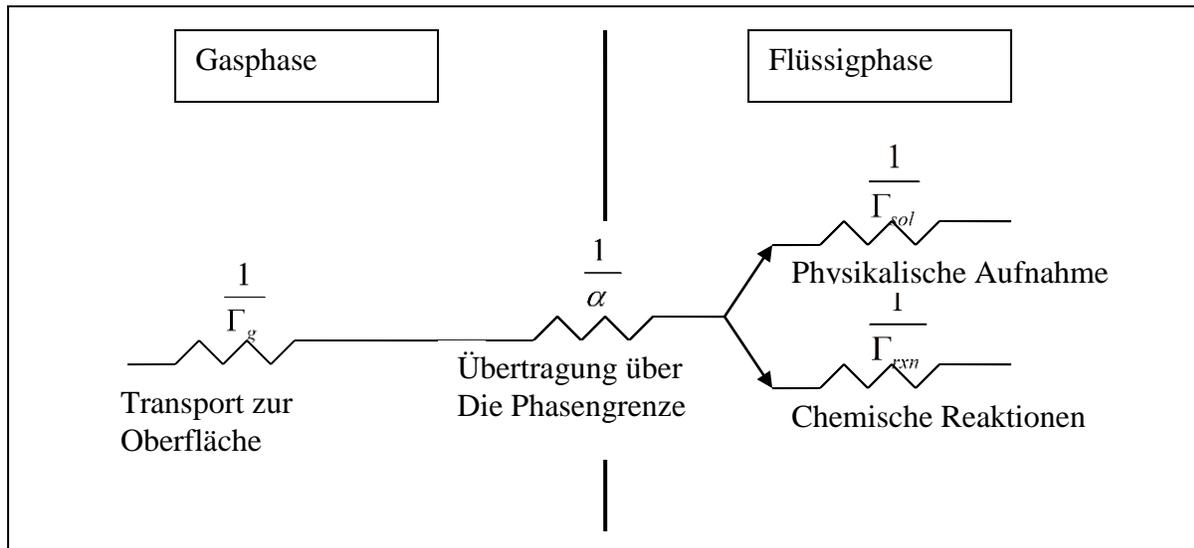


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung des Widerstandsmodells für die Reaktionen zwischen Gas- und Flüssigphase [Finlayson-Pitts und Pitts 2000].

Das System insgesamt ergibt dann einen messbaren Gesamtwiderstand ($=1/\gamma_{net}$), der von einzelnen Widerständen abhängt. Das ist in Abbildung 5-2 dargestellt und wird wie folgt als Formel ausgedrückt [Finlayson-Pitts 2000]:

$$\frac{1}{\gamma_{net}} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{rxn} + \Gamma_{sol}} \quad (\text{Gl.5-2})$$

Γ_g : Leitfähigkeit für die Diffusion in der Gasphase

α : normierter Übergangskoeffizient für die Übertragung von Gasmolekülen über die Grenzfläche zwischen beiden Phasen (nicht jeder Stoß eines Gasmoleküls führt zur Aufnahme in die flüssige Phase. Die Wahrscheinlichkeit der Übertragung wird durch den

Massenakkommodationskoeffizienten beschrieben: α = Zahl der in die flüssige Phase aufgenommenen Moleküle / Zahl der Gas-Oberflächen Stöße)

Γ_{sol} : Leitfähigkeit für die Löslichkeit und Diffusion in der Flüssigkeit (physikalische Aufnahme)

Γ_{rxn} : Leitfähigkeit für die Reaktion in der wässrigen Phase

Unter unterschiedlichen Bedingungen können einzelne Prozesse behandelt, während andere vernachlässigt werden.

Die oben beschriebene Theorie ist besonders gut anwendbar für Systeme, innerhalb derer die Gasphase und die „reaktiven Oberflächen“, wie z. B. Aerosole, gut durchmischt sind. Im Gegensatz dazu war es in dieser Arbeit nicht möglich, die einzelnen Prozesse der Wechselwirkungen zwischen zwei Phasen zu berücksichtigen. Im Kapitel 3.1 (Abbildung 3-1) ist die schematische Darstellung der Smogkammer zu sehen. Zur Erinnerung, die Kammer hat Volumen von ca. 3500 L mit einer Höhe von ca. 2,60 m und einer Breite von 1,33 m. Die Salzpflanze mit einer Fläche von 0,5 m² befindet sich horizontal in der unteren Hälfte der Kammer und stellt dadurch ein Hindernis für den Lufttransport dar. Obwohl in der Kammer zusätzlich ein Ventilator eingebaut wurde, bleibt eine gewisse Unsicherheit in der gleichmäßigen Durchmischung der Reaktanden, besonders von kurzlebigen wie z. B. OH-Radikalen (Lebensdauer - wenige Sekunden).

Was die Diffusion von Molekülen zur Oberfläche angeht, gibt es einen wesentlichen Unterschied zwischen den Experimenten mit Salzaerosolen [*Siekmann* 2008, Dissertation, *Buxmann* 2012, Dissertation, *Bleicher* 2012, Dissertation] und mit der Salzpflanze [*vorliegende Arbeit*, *Buxmann* 2012]. Im Falle der Aerosole sind diese genauso wie die anderen Reaktionspartner im ganzen Volumen der Smogkammer gut durchgemischt [*Behnke et al.* 1999, *Siekmann* 2008, Dissertation). Somit ist die Oberfläche der Aerosole zu jedem beliebigen Zeitpunkt für alle Reaktionspartner verfügbar, und die heterogene Chemie kann ohne gewisse Hindernisse ablaufen. Aus diesem Grund kann der Transport bzw. die Diffusion zur Oberfläche vernachlässigt werden. Im Fall der Salzpflanze befindet sich die Salzprobe an einem festen Platz und stellt somit quasi eine „stationäre Phase“ dar. Damit heterogene Chemie stattfinden kann, müssen die Gasmoleküle zur Salzoberfläche transportiert werden. Diffusion von Gasmolekülen

zur Oberfläche (Γ_g) ist besonders wichtig für Substanzen, die Konkurrenzreaktionen haben, d.h. sie können sich sowohl an den homogenen als auch an den heterogenen Reaktionen beteiligen. Ein Beispiel dafür ist HOBr, eine der wichtigsten Substanzen für die Einleitungsreaktionen der Halogenfreisetzung bzw. „Bromexplosion“ in der Smogkammer. Ein wichtiger Schritt ist einerseits die Aufnahme von HOBr in die Flüssigphase, um weiter zur Br₂- bzw. BrCl-Freisetzung (R27 – R31) beizutragen. Andererseits, wenn der Transport von HOBr zur Oberfläche zu langsam wird, kann HOBr mit dem Sauerstoffatom in der Gasphase $HOBr + O \rightarrow OH + BrO$ mit $k = 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abreagieren [Atkinson 2007]. Diese Reaktion führt zur Verlangsamung der „Bromexplosion“. An dieser Stelle wird nicht näher die Chemie der einzelnen Prozesse diskutiert, sondern es muss klar sein was das Platzen der Probe zur Folge hat. Ähnliche Konkurrenzreaktionen kann man sich bei HOCl, HCl, HBr und Stickoxiden überlegen. Diese Prozesse spielen eine wichtige Rolle und sollten in Zukunft in einer Modellrechnung mitberücksichtigt werden. In den Berechnungen dieser Arbeit wurde angenommen, dass die Durchmischung gleichmäßig war.

5.2 Aufnahme von Wasser an/in die Salzoberfläche und ihre nachfolgende Restruierung

Die andere kritische Frage für die Diskussion sind die physikalischen Eigenschaften der Salzoberfläche. Für jedes Experiment wurde die Salzprobe neu vorbereitet und auf die Salzpflanze aufgetragen. Trotz der Bemühungen eine Oberfläche zu reproduzieren, war es unmöglich, eine identische Oberfläche zu schaffen. Ein deutlicher Unterschied bestand in der Fläche der Salzpflanze von 0,5 m² und in der Geometrie der Oberfläche des fein gemahlene Salzes, was einen drastischen Einfluss auf die Verfügbarkeit der reaktiven Zentren an der Oberfläche hatte.

Die heterogenen Reaktionen an der Gas-Flüssig-Phase hängen stark von der Dicke des Wasserfilms an der Oberfläche des Salzes ab. Aufnahme von Wasser an die Salzoberfläche wurde sowohl in den experimentellen als auch in den theoretischen Arbeiten [Allen *et al.* 1996, Fölsch *et al.* 1991, Fölsch *et al.* 1992] untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Wasserfilmdicke an den Salzkristallen nicht linear von der relativen Feuchte (RF) abhängt.

Die ersten Experimente auf diesem Gebiet haben Hucher et al. (1967) veröffentlicht. Dabei wurden die morphologischen Änderungen von NaCl-Kristallen bei Beaufschlagung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht [Hucher et al. 1967, Barraclough und Hall 1974, Estel et al. 1976]. Adsorption von Wasser und nachfolgende Trocknung führen zur Gitterstörung, dadurch entsteht eine Unausgewogenheit zwischen den Kationen und Anionen an der Oberfläche.

Hucher (1967) hat die Leitfähigkeit der Salzoberfläche gemessen und damit auch die beteiligten Ionen an der Salzoberfläche bestimmt (Tabelle 5-1). Adsorption von Wasser ändert grundlegend die Salzoberfläche sowohl physikalisch als auch chemisch, was wiederum zur Änderung der Reaktionskinetik führt, z. B. verhält sich die NO₂-NaCl-Reaktion an der nassen Oberfläche nach 1. Ordnung in NO₂, und nach der 2. Ordnung an der trockenen Oberfläche [Yoshitake 2000].

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit und an der Oberfläche konzentrierter Ionen von der RF [Hucher et al. 1967, Barraclough und Hall 1974, Estel et al. 1976].

RF	Leitfähigkeit	Ionen	Wasserfilmdicke an der Salzoberfläche
< 40 %	Exponentieller Anstieg	H ⁺	0,5
40 – 50 %	Mäßiger Anstieg	Na ⁺	≈ 1
≥ 50 %	Schlagartiger Anstieg	Na ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻	≥ 3

Später haben Ewing et al. (2005) ähnliche Experimente durchgeführt, wobei sie die Wasseraufnahme an den einzelnen Kristalloberflächen (100) mittels FTIR untersuchten.

Die RF-Abhängigkeit der Wasserfilmdicke nach verschiedenen Literaturangaben in Abbildung 5-4 schematisch dargestellt. Aus dem Verlauf wird ersichtlich, dass die Wasserdeckung der Salzoberfläche bis RF von 40 % langsam mit steigender RF zunimmt. Im Bereich von 0 % bis 35 % RF sind die Wassermoleküle an der Salzoberfläche durch Na⁺⋯O⁻ - Bindung gebunden wie es in Abbildung 5-3 zu sehen ist [Hoffmann et al. 2003]. In diesem Bereich wurde auch beobachtet, dass sich die Wasserschicht nicht gleichmäßig an der Salzoberfläche verteilt, sondern sich kleine Inseln bilden [Finlayson-Pitts et al. 2003, Allen et al. 1996].

Im Bereich von 40 % bis 45 % RF beobachtet man ein steiles Wachstum der Wasserschicht, wobei sich weitere Wassermoleküle sowohl an der Salzoberfläche (Na⁺⋯O⁻ - Bindung) als auch an früher gebundenen Wassermoleküle (H⁺⋯O⁻ - Bindung) binden. Dies führt

zur Bildung einer Multischichtung. Bei RF über 50 % existieren 3 und mehr Wasserschichten. In diesem Bereich sind die Ionen, wie Na^+ , Cl^- und Br^- gelöst und befinden sich an der Oberflächenschicht (Tabelle 5-1).

Hoffman und Mitarbeiter (2003) haben einige Experimente in einer Knudsenzelle durchgeführt, um die Aktivitäten von Ionen in der Wasserschicht zu beobachten [Hoffman *et al.* 2003]. Dabei wurde NaCl von 0 bis zu 75 % RF bei 298 K befeuchtet und der Reaktion mit HNO_3 aus der Gasphase ausgesetzt. Es wurde festgestellt, dass eine steigende Feuchte die Mobilisierung von Ionen an der Oberfläche erhöht, die anschließend mit HNO_3 aus der Gasphase reagieren können. Diese Wechselwirkung führt zur Oberflächenneutralisierung. Es wurde ein Anstieg von Stickoxid und Sauerstoff und zugleich eine Abnahme von Cl beobachtet. Im Vergleich dazu konnte man die Rekristallisation von Mikrokristallen von NaNO_3 auf der Oberfläche von Partikeln beobachten [Allen *et al.* 1996].

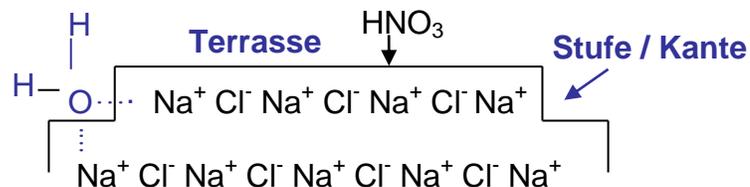


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung von Stufen /Kanten bzw. Terrassen von Salz-Kristallen bzw. Pulvern und die Reaktionsmöglichkeiten von beiden [Hoffman *et al.* 2003].

5.3 Trennung der Br^- und Cl^- -Ionen an der Salzoberfläche

Wie schon in der Einleitung angesprochen wurde, ist die Ozonchemie in der Troposphäre immer wieder von Brom oder bromhaltigen Substanzen wie HOBr, BrO begleitet. Diese Tatsache führte zur Spekulation über die Quelle von reaktivem Brom. Das ist besonders dann von Interesse, wenn man über die Zusammensetzung von Salz nachdenkt. Das Cl/Br- Molverhältnis von natürlichem Meerwasser (bei 3.5% Salzgehalt) ist ca. 600 / 1 [Turekian 1968]. Mit anderen Worten ist die Aktivität von Brom überproportional zu seiner Konzentration. Daher haben einige Studien die Trennung von Br^- und Cl^- an der Salzoberfläche näher untersucht [Oum *et al.* 1998, Finlayson-Pitts 2000, Ghosal *et al.* 2000, Zangmeister *et al.* 2001].

Oum et al. 1988 haben vorgeschlagen, dass die Oberflächenanreicherung von Br in Seesalz aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von NaCl und NaBr eine Folge des Gefrierprozesses ist. Chloridionen sind von der Größe her etwas kleiner und passen sowohl beim Gefrieren als auch beim Wiederauskristallisieren optimal in das Ionengitter (die regelmäßige räumliche Anordnung von Anionen und Kationen eines homogenen Stoffes im festen Zustand), wobei etwa größere Ionen wie Bromid herausgedrückt werden. Das führt wiederum zur Anreicherung von Bromidionen an der Oberfläche. Ghosal und Mitarbeiter waren die ersten, die die Trennung von Br⁻ an der Oberfläche von NaCl-Proben mit kleineren Br⁻-Anteilen mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) Technik untersucht haben [Ghosal et al. 2000]. Diese Technik erlaubt es, das Wiederauskristallisieren von NaBr an der Oberfläche von NaCl (100) nach der Befeuchtung mit Wasser zu beobachten. Diese Autoren haben festgestellt, dass das Br/Cl-Verhältnis an der Oberfläche höher als 0,5 ist, was einige Größenordnungen höher als in dem Inneren des Kristalls ist, ca. 0,07. Das kann anhand des niedrigeren Deliqueszenzpunktes von NaBr als von NaCl, der Ionengröße und der größeren Polarität von Bromidionen erklärt werden [Finlayson-Pitts 2003]. Dieselben Autoren haben auch beobachtet, dass der Anstieg von Br⁻ an der Oberfläche nicht linear war. Nach dem langsamen Anstieg folgte ein drastisches Wachstum von Br⁻ nach ca. 2 Stunden unter der Wassereinwirkung. Diese Nichtlinearität wurde dadurch erklärt, dass unter der Wassereinwirkung mit der Zeit die Risse an der Salzoberfläche entstehen, was auch den Rekristallisationsprozess und die Trennung der Br- und Cl-Ionen begünstigt [Oum et al. 1998].

Zur gleichen Fragestellung haben Zangmeister und Mitarbeiter (2001) eine Reihe von Experimenten mit unterschiedlichen NaBr/NaCl-Zusammensetzungen von 1:9600 bis 1:400 mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und SEM durchgeführt. Das beobachtete Br/Cl-Verhältnis an der Oberfläche war 35 Mal größer als in dem Inneren des Kristalls. Es wurde dabei bestätigt, dass in diesem Prozess Wasser einen Einfluss auf die Ionenmobilität ausübt, denn das Phänomen der Restrukturierung der Oberfläche wurde nur dann beobachtet wenn das Salz dem Wasser ausgesetzt wurde. Zangmeister et al. haben festgestellt, dass NaBr besitzt von 4 bis 5 % von der Oberfläche des Partikels, die aus dem Seewasser stammen und 635 x 635 x 53 nm Kristalle angeben. Diese NaBr-Oberfläche ist für die Gassubstanzen verfügbar und stellt eine viel größere Oberfläche dar als man aus der ursprünglichen NaCl/NaBr-Seesalzzusammensetzung abschätzen könnte [Zangmeister et al. 2001].

Abschließend kann man anmerken, dass das Cl / Br Restrukturierungs-Phänomen eine entscheidende Rolle in mehreren heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre spielt, in denen Seesalzen, Eisblumen, Salzpflanzen und -Partikeln beteiligt sind besonders auf den Br-katalysierten Ozonabbau in der Arktis [Ghosal *et al.* 2000]. Dadurch wird ein größerer Betrag von Br für Oberflächenreaktionen mit den Gasphasenbestandteilen verfügbar als es auf Grund der Zusammensetzung im Inneren des Salzes vorhergesagt werden könnte.

Anhand dieser Daten wird klar, dass das Wasser sehr stark die Oberflächenstruktur und chemische Reaktivität des Salzes beeinflusst. Bromidionen konzentrieren sich schnell an der Oberfläche auf und stehen somit den chemischen Reaktionen besser zur Verfügung. Was die Molarverhältnisse zwischen NaCl und NaBr angeht, ist die an der Oberfläche wieder größer als in den Salzpartikeln oder in der Salzpflanze, die für Experimente vorbereitet war (Kapitel 3.3).

5.4 Abhängigkeit der Aktivität von der RF in der Smogkammer

Wie in den vorherigen Kapiteln angedeutet wurde, ist die relative Feuchte ein wichtiger Parameter bei der Halogenfreisetzung. Anhand der Messdaten kann man die Abhängigkeit der chemischen Aktivitäten (Halogen- bzw. Br-Freisetzung) von der relativen Feuchte und den anfänglichen O₃-Konzentrationen in der Smogkammer zusammenfassen. Die Beobachtungen über die Ozonabbau und daraus berechnete Br-Konzentrationen sind in Abbildung 5-4 als Funktion der RH dargestellt. Die Lebensdauer von Ozon ist ein Indikator für das freigesetzte Br in der Smogkammer. Es wurde eine Abhängigkeit des Ozonabbaus von der relativen Feuchte beobachtet. Besonders starker Ozonabbau mit 0,6 ppb s⁻¹ fand bei einer RF von 60 % statt, wobei die Lebensdauer nur einige Minuten (11 bis 18 Minuten) betrug. Dieser rasche Ozonabbau kann durch die Bromexplosion erklärt werden. Die kleinste [O₃]-Abbaugeschwindigkeit wurde bei 2 % RF mit 0,005 ppb s⁻¹ beobachtet. Es kann darauf hingewiesen werden, dass die Abbaugeschwindigkeit von O₃ bei 60 % RF um eine Größenordnung höher ist als bei 2 % und 37 % relativer Luftfeuchtigkeit. Dies scheint eng mit der Anzahl der flüssigen Mikroschichten in der Oberfläche des vorliegenden Salzes verknüpft zu sein [Hucher *et al.* 1967].

Buxmann hat auch die anfänglichen BrO-Produktionsgeschwindigkeiten (d[BrO]/dt) und die [BrO]-Maxima als Funktion der RH zusammengefasst, die mit den in der Abbildung 5-4 dargestellten [O₃]-Abbaugeschwindigkeiten widerspruchsfrei sind [Buxmann *et al.* 2012]. Die

Produktionsgeschwindigkeit für 60 % und 68 % RF waren bei $29 \pm 2 \text{ ppt s}^{-1}$ und $12 \pm 2 \text{ ppt s}^{-1}$. Für RF-Werte von 2 % und 37 % lagen die Produktionsgeschwindigkeit entsprechend bei $2 \pm 0,3 \text{ ppt s}^{-1}$ und $3 \pm 0,4 \text{ ppt s}^{-1}$.

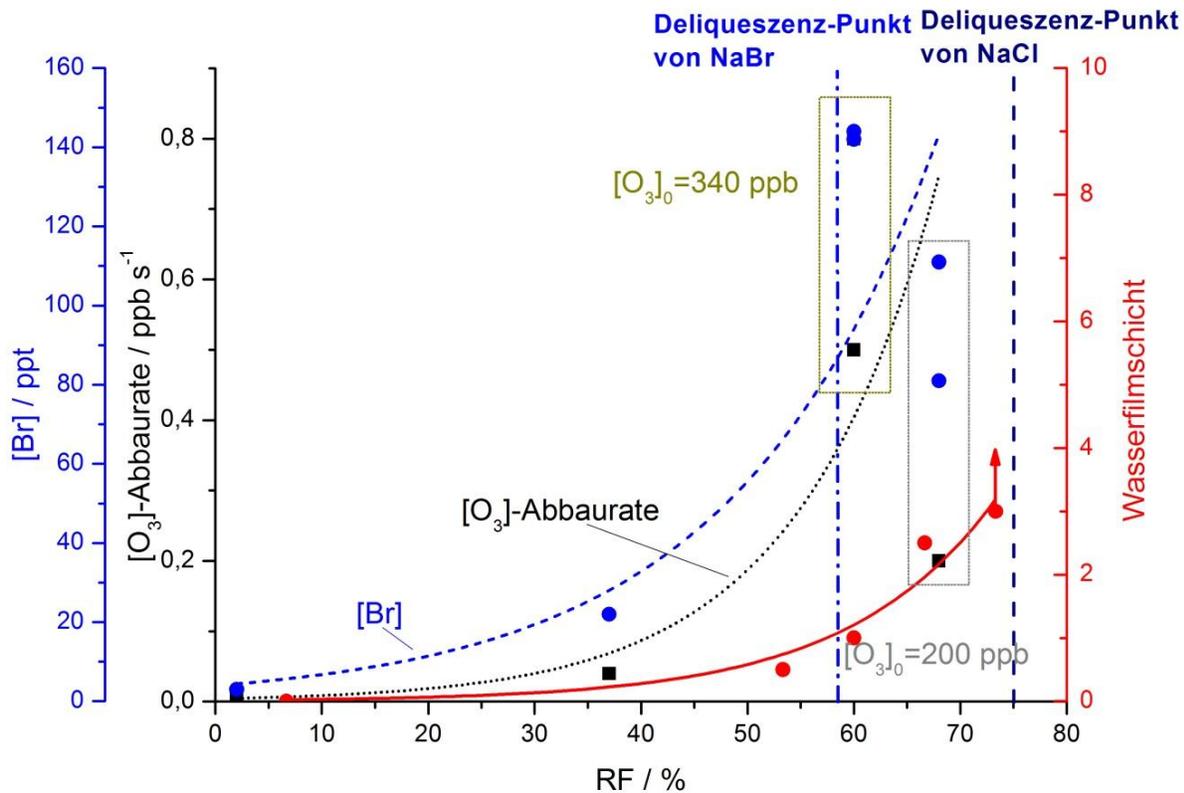


Abbildung 5-4: Vergleich der Ozon-Abbaugeschwindigkeit und daraus berechnete $[\text{Br}]_{\text{max}}$ zu unterschiedlichen RH, wobei die Anzahl der flüssigen Mikroschichten aus der Literatur entnommen wurde [Hucher et al. 1967, Barraclough et al. 1974, Estel et al. 1976].

5.5 Einfluss von HCHO auf die Halogenfreisetzung

Bei einem Vergleich der beiden Messperioden sind grundsätzliche Unterschiede zu erkennen. Erstens ist Formaldehyd (HCHO) während der Experimente in der 2. Messperiode anwesend. Zweitens unterscheiden sich die $[\text{O}_3]$ - bzw. $[\text{BrO}]$ -Verläufe der Experimente in den beiden Messperioden.

Im Fall der $[\text{BrO}]$ -Verläufe ist in allen Experimenten in der 1. Messperiode (bei 2 %, 37 % und 60 % RF) deutlich zu sehen, dass BrO schon in den ersten Sekunden eine enorme

Konzentration aufweist. Das kann durch die Anreicherung von Br₂ in der Gasphase während Dunkelperiode erklärt werden. Die Salzprobe war über Nacht befeuchtet, so dass sich ein Wasserfilm auf dem Salz bildet. Die Br⁻ und Cl⁻-Ionen befinden sich in dieser Schicht und stehen den heterogenen Reaktionen zur Verfügung, denn O₃ war in die Smogkammer bereits 30 bis 90 Minuten vor dem Anschalten des Sonnensimulators dosiert worden. In dieser Dunkelperiode reagiert O₃ mit Br⁻ unter Bildung von HOBr, und die Nachfolgereaktion mit Br⁻ führt zur Produktion von Br₂ (R25 – R26) [Impey *et al.* 1997, Oum *et al.* 1998, Hunt *et al.* 2004]. Liu *et al.* (2001) hat die Mechanismus detailliert beschrieben, wo O₃ reagiert mit Br⁻ unter der Bildung der Steady-State-Zwischenprodukt BrOOO⁻, in dem ersten Schritt, und weiteren Reaktionen mit H⁺ und H₂O zur Bildung O₂ und HOBr.

Bei allen Experimenten der zweiten Messperiode wurde während der Dunkelperiode in Anwesenheit von KWs und O₃ HCHO mit einer Konzentration von bis zu 100 ppb gemessen. Als Quelle dafür wird die Reaktion von Ethen mit Ozon (R64) vermutet, die keine Lichtzufuhr braucht. Ethen gelangte in die Smogkammer aus einer Ethen-Flasche, deren Ventil versehentlich nicht geschlossen wurde und die für die Ozonmessung mit dem Ozonanalysator verwendet wurde. Bei über Nacht ausgeschaltetem Ozonanalysator, der weiter mit der Smogkammer durch den Metall- bzw. Teflonschläuchen verbunden war, war auch dessen Pumpe nicht in Betrieb, so gelangte das Ethen in die Smogkammer. Da in der zweite Messperiode der Einsatz von GC-FID war aus technischen Gründen nur begrenzt möglich, war die Bestimmung von Ethen mit dem GC nicht durchführbar.

In der Nacht bzw. Dunkelperiode ist die Ozonolyse ein wichtiger Alken-Abbauweg. Erster Schritt dabei ist die O₃-Addition an die Doppelbindung des Ethens unter Bildung eines Ozonids. Das Ozonid ist instabil und zerfällt unter Bildung von Formaldehyd und einem Biradikal –COO dem Criegee-Radikal [Finlayson-Pitts *und Pitts* 2000].



Das Criegee-Radikal hat zwei unterschiedliche Reaktionswege, entweder den weiteren Zerfall (63 %) oder die Stabilisierung (Übergang in den Grundzustand) (37 %), um seine überschüssige Energie abzugeben. Die Lebensdauer des stabilisierten Criegee-Radikals in der Atmosphäre bei den Reaktionen mit NO und NO₂ liegt zwischen 400 und 800 Sekunden [Finlayson-Pitts *und*

Pitts 2000]. Das Produkt dieser Reaktion ist HCHO und die oxidierte Form der Reaktanden (NO_2 , NO_3). Wie schon oben erwähnt wurde, reagiert HCHO mit den Halogenatomen unter der Bildung der Chlor- bzw. Bromwasserstoffe (R19 und R22). Diese Geschwindigkeitskonstanten liegen in einer Größenordnung wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Br und Cl mit O_3 (siehe R1 und R2), so dass die Reaktionen R19 und R22 eine Konkurrenz zu R1 bzw. R2 darstellen können. Damit kann die Verzögerung der BrO-Bildung nach dem Anschalten des Sonnensimulators während der zweiten Messperiode im Vergleich zu der ersten erklärt werden. In der ersten Messperiode benötigte BrO etwa 150 Sekunden um eine Konzentration von 400 ppt (2 % bis 59 % RF) bzw. 3000 bis 6000 ppt (60 % bis 68 % RF) zu erreichen. In der zweiten Messperiode stieg die BrO-Konzentration innerhalb von 20 bis 30 Minuten, um eine Konzentration von 380 ppt bei 29 % RF bzw. 200 ppt bei 66 % RF zu erreichen. Die Tabelle 5-2 gibt einen Überblick über die BrO-Anstiegsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen RF und anfänglichen Ozonkonzentrationen in den beiden Messperioden.

Tabelle 5-2: BrO-Anstiegsgeschwindigkeiten in den beiden Messperioden. $[\text{O}_3]_0$ ist die anfängliche Ozonkonzentration; direkte Messungen von Ozon, BrO und HCHO mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann 2012].

RF / %	$[\text{O}_3]_0$ / ppb	1. Messperiode (ohne HCHO)	2. Messperiode (mit HCHO)
		BrO-Anstiegsgeschwindigkeit / ppt s⁻¹	
2	120	2,9	
29	305		0,3
37	290	2,3	
60	340	40	
60	370	35	
66	380		0,11

5.6 Einfluss von SOA auf den Halogen-Reaktionszyklus

Um den Einfluss von SOA auf die Halogen-Freisetzung aus der simulierten Salzpflanze zu sehen, sind die Ergebnisse von drei Experimenten in Abbildung 5-5 zusammengefasst: a) nur mit Salzpflanze, b) nur mit SOA und c) kombiniertes Experiment mit SOA und Salzpflanze. Die Vorläufersubstanz für das SOA in den dargestellten Experimenten war Brenzkatechin.

Für den besseren Vergleich wurden alle drei Experimente bei gleichen Bedingungen: 20°C und 60 % RF und NaCl / NaBr (530 / 1, Molverhältnis) durchgeführt. Die anfänglichen O₃-Konzentrationen waren unterschiedlich. Die SOA-Bildung verbraucht eine beträchtliche Menge von O₃, aus diesem Grund wurden für die Experimente in Anwesenheit von SOA bis zu 1100 ppb O₃ dosiert. Da die anfänglichen Ozonkonzentrationen unterschiedlich waren, sind in Abbildung 5-5 dargestellte Ozon-Zeitprofile auf den Zeitpunkt t = -1 Stunde normiert, $[O_3]_t / [O_3]_0$. Die blauen Verläufe stellen die Ergebnisse des Experiments nur mit der Salzpflanze in Abwesenheit von SOA dar. Während dieses Experiments wurde O₃ in den ersten 20 Minuten verbraucht. Die BrO-Produktion startete mit einer Bildungsgeschwindigkeit von 40 ppt s⁻¹ unmittelbar nach dem Einschalten des Sonnensimulators und erreichte ein Maximum von bis zu 6000 ppt in den ersten 150 Sekunden [Buxmann et al. 2012].

Bei den Experimenten mit den gleichen Anfangsbedingungen, aber in Anwesenheit von SOA, verlangsamte sich der Ozonabbau um einen Faktor 16 (rote strichpunktierte Linie, Abbildung 5-5). In diesem Fall änderte sich die BrO-Konzentration (rote Quadrate) in den ersten 15 Minuten nicht und blieb bei ca. 10 ppt. Danach stieg die Konzentration exponentiell auf maximal 150 ppt, was weniger als 5 % vom erwarteten Wert ausmachte. Daraufhin blieben die Konzentrationen stationär, bis der Sonnensimulator ausgeschaltet wurde.

Während des Experiments nur mit SOA (graue gestrichelte Linien, Abbildung 5-5) wurde das Ozon in den ersten 5 Minuten nach der Dosierung von 300 ppb Brenzkatechin verbraucht und sank dabei von anfänglichen 1100 ppb auf 1000 ppb. Anschließend baute sich das Ozon exponentiell ab, mit einer Abbaugeschwindigkeit von ca. 100 ppb h⁻¹ und wies eine Lebensdauer von 6,6 Stunden auf.

Während aller drei Experimente, nur mit der Salzpflanze, Salzpflanze + SOA bzw. nur mit SOA, die in diesem Kapitel präsentiert wurden, konnten keine freien Chloratome in Gegenwart sowie in Abwesenheit von organischen Aerosolen oberhalb einer mittleren Nachweisgrenze von

2×10^4 Molekülen cm^{-3} (oder 0,002 ppt) mittels Radikal-Clock Methode gefunden werden [Ofner et al. 2012, Buxmann 2012, Dissertation].

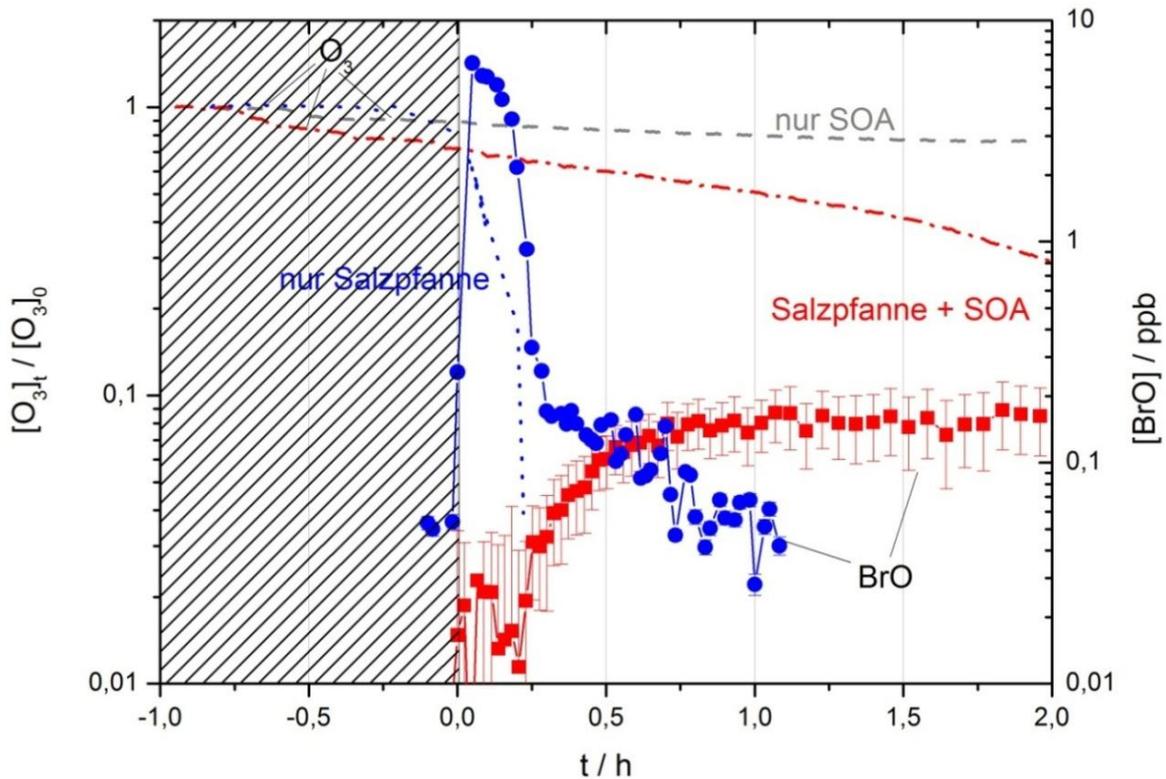


Abbildung 5-5: Zusammenfassung der Zeitprofile von BrO (DOAS Messungen, Buxmann) und O_3 während der Experimente unter unterschiedlichen Anfangsbedingungen (SOA und Salzprobe) in der Smogkammer [bearbeitet aus Buxmann et al. 2012, Ofner et al. 2012].

5.7 Berechnung von Br, ClO und HO_2

Für die Berechnung von HO_2 -, Br- und ClO- Konzentrationen wurden einfache Modelle der Reaktionskinetik zugrunde gelegt, weil die direkte Messung dieser Spezies technisch nicht möglich war. Dadurch, dass die Berechnungen nur auf den wenigen „Hauptreaktionen“ jeweiligen Spezies (Br, ClO bzw HO_2) in der Smogkammer basieren, ergibt sich eine gewisse Unsicherheit bei der Bewertung der ermittelten Konzentrationen.

Br

Da die Bromatome mit den verwendeten Kohlenwasserstoffen (Tabelle 3-1) nicht reagieren, konnte der Konzentrationsverlauf durch die Ozonabnahme abgeschätzt werden. Die Grundlage für die Berechnung der Br-Konzentrationen war der Ozonabbauunterschied zwischen den Experimenten mit NaCl/NaBr- und reiner NaCl-Salzprobe. Sofern O_3 allein durch die Reaktion R1 abgebaut wird, kann der Ozonabbau wie nachfolgend beschrieben werden:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1[Br][O_3] \quad (\text{Gl.5-3})$$

Das führt zu einem exponentiellen Ozonabbau mit der Zeit:

$$\ln \frac{[O_3]_t}{[O_3]_0} = -k_1[Br]t \quad (\text{Gl.5-4})$$

Daraus lässt sich die Br-Konzentration berechnen, und diese ist für das jeweilige Experiment in den Abbildungen 4-9 bis 4-13 (blaue gestrichelte Linie) dargestellt und auch im Anhang B zusammengefasst.

Die abgeschätzten Br-Konzentrationen sind mit dem Vorsicht zu betrachten. Die durchgezogenen Linien zeigen die vorstellbaren Verläufe bzw. Br-Konzentrationen, während die gestrichelten Linien die Bereiche mit nicht plausiblen Verläufen kennzeichnen. Zum Beispiel steigt bei dem Experiment mit 29 % und 37 % RF die Br-Konzentration exponentiell nach 2000 bzw. 5000 Sekunden an, während bereits die BrO-Konzentrationen sinken. Da aber die Br-Atome BrO produzieren sollten, sind diese Anstiege nicht plausibel und beziehen sich nur auf den zum Schluss beschleunigten Ozonabbau, für den auch Cl-Atome verantwortlich sein können.

HO₂

HO₂ ist ein wichtiger Reaktionspartner in der Smogkammer, und Information über die HO₂-Konzentration ist für die ClO-Berechnung notwendig. Da die HO₂-Konzentration während der Experimente nicht direkt gemessen werden konnte, musste sie abgeschätzt werden. Das ist über die Annahme der Quasistationarität von HO₂ möglich:

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = j_{HCHO}[HCHO] + k_{50}[OH][O_3] - (k_{49}[ClO][HO_2] + k_{48}[BrO][HO_2] + k_x[HO_2][NO]) \quad (Gl.5-5)$$

$$[HO_2] = \frac{j_{HCHO}[HCHO] + k_{50}[OH][O_3]}{k_{49}[ClO] + k_{48}[BrO] + k_x[NO]} \quad (Gl.5-6)$$

mit $[HCHO]_0 = 100$ ppb, $[O_3]_0 = 300$ ppb, $[NO] = 2$ ppb, $[OH] = 3 \times 10^7$ cm⁻³, $[ClO] = 3,3 \times 10^6$ cm⁻³ [ClO-Konzentration entnommen bei *Buxmann* 2012, direkte Messung] ergibt sich eine HO₂-Konzentration von ca. 4×10^{10} Molekülen cm⁻³.

ClO

Für die Berechnung der ClO-Konzentration wurden die Reaktionen von Cl mit Ozon und HO₂ (R2 und R23_b als ClO-Quelle) und Reaktionen mit BrO (R7_{b+c}) und mit HO₂ (R24_{a+b}) bzw. NO₂ (R12) als ClO-Senke zugrunde gelegt. Da die in R7_a gebildete OClO durch die Photolyse wieder ClO produziert, wird die Reaktion BrO + ClO nicht als die ClO-Senke betrachtet. Daraus ergibt sich eine Quasistationarität von [ClO]:

$$\frac{dClO}{dt} = k_1[Cl][O_3] + k_x[Cl][HO_2] - (k_x[ClO][HO_2] + k_{6a+b}[ClO][BrO]) \quad (Gl.5-7)$$

Daraus lässt sich [ClO]-Verlauf folgend zu bestimmen (Abbildung 5-6):

$$[ClO] = \frac{k_1[Cl][O_3] + k_x[Cl][HO_2]}{k_x[HO_2] + k_{6a+b}[BrO]} \quad (Gl.5-8)$$

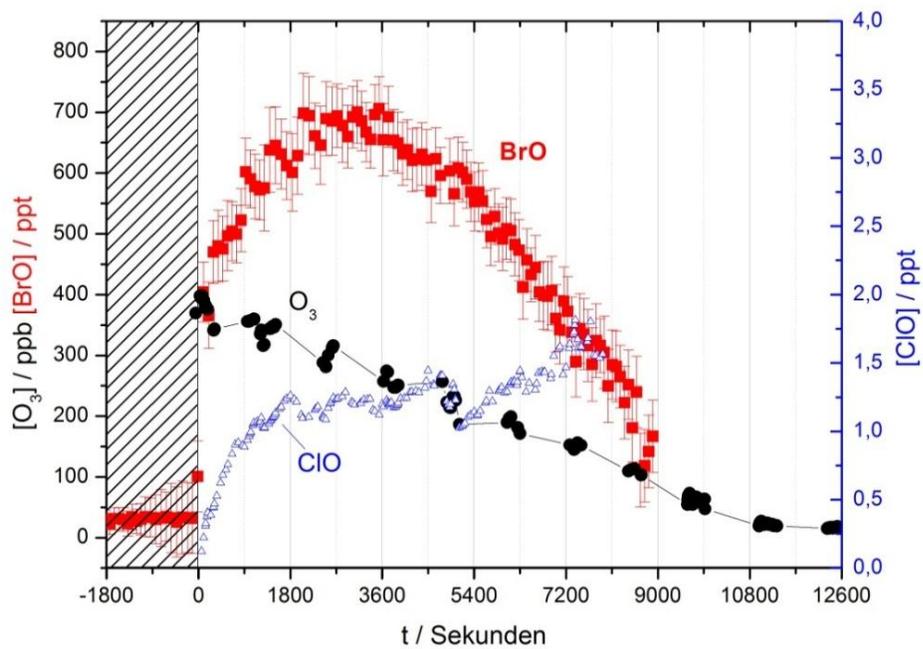
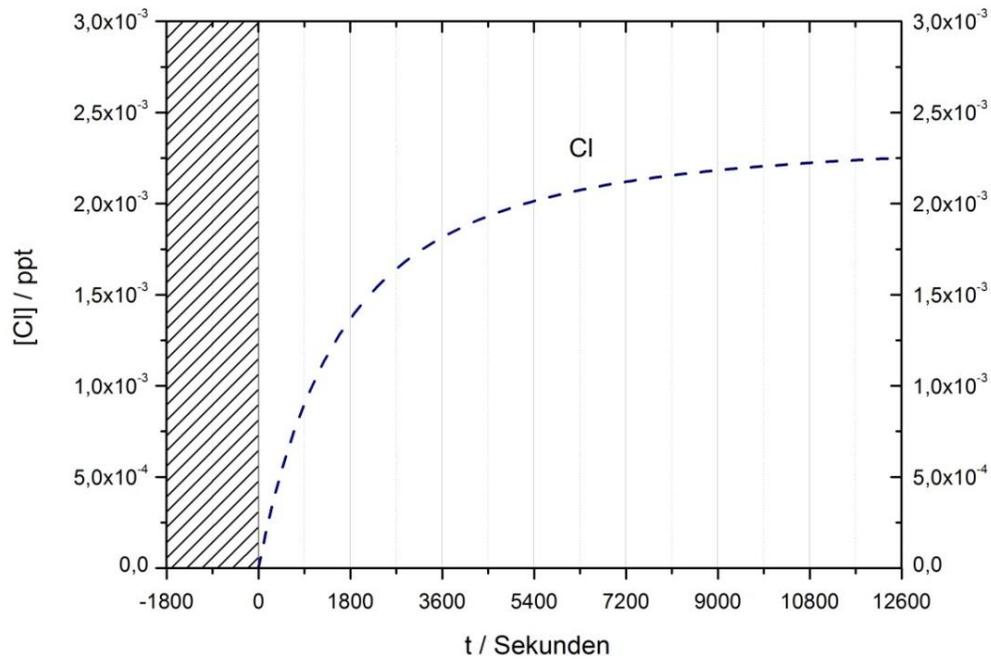


Abbildung 5-6: Oben: Cl-Verlauf berechnet mittels Radical-Clock Methode. Unten: Zeitverläufe von Ozon, BrO und ClO bei dem 37 % RF-Experiment: direkte Messungen von Ozon und BrO mit dem Ozon-Analysator bzw. DOAS [Buxmann et al. 2012]; ClO-Verlauf berechnet mittels einfachem Modell (Gl.5-8).

6 Schlusswort

Reaktive Halogen Verbindungen (RHS), insbesondere Br und Cl, spielen eine wichtige Rolle in mehreren Aspekten in der Atmosphäre, wie: dem atmosphärischen Ozonabbau, die Zerstörung von Kohlenwasserstoffen (KW) und die Änderung der chemischen Balance von freien Radikalen. So haben alle diese Änderungen eine Einwirkung auf globaler Skala von atmosphärischen Prozessen und somit auf das Klima. Aus diesem Grund ist die Halogenfreisetzung von großem Interesse sowohl für Labor- und Feldmessungen als auch für Modelstudien. Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass Salzseen eine signifikante Quelle für halogenierte Substanzen sein können. Man unterscheidet folgende bedeutende Quelle von Halogenen: die Photolyse von photolabilen Organohalogenen, Halogenfreisetzung aus Salzaerosolen und Salzseen. Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Halogenfreisetzung, in erster Linie Chlor und Brom, bei unterschiedlichen umweltrelevanten Bedingungen. Die Bedingungen, wie: Temperatur, relative Feuchtigkeit, pH haben einen starken Einfluss auf die Halogenfreisetzung. Es wurden Laborexperimente an einer neuen, wenig untersuchten potentiellen Quelle von Halogenen aus der Festphase, nämlich mit Hilfe einer künstlichen Salzpflanze, durchgeführt. Die Experimente im Labor haben den Vorteil, dass die oben genannten Experimentbedingungen kontrolliert und variiert werden können.

Alle Experimente wurden in einer Teflonsmogkammer unter dem gleichzeitigen Einsatz von mehreren Messgeräten durchgeführt. Als Salzprobe auf einer künstlichen Salzpflanze wurde synthetisches NaCl oder eine NaCl/NaBr Mischung verwendet. Das Mischungsverhältnis wurde so ausgewählt, dass es dem mittleren NaCl/NaBr Molverhältnis von Seesalz entspricht, 530/1. Anschließend wurden kombinierte Experimente von Salzpflanze mit SOA durchgeführt, wobei der Einfluss von SOA auf die Halogenfreisetzung bzw. „Bromexplosion“ beobachtet wurde.

Es wurde keine Halogenaktivierung während der Versuche mit dem Ozon, Kohlenwasserstoffe und NaCl allein beobachtet. Während des Salzpflanzen-Experiments mit der NaCl / NaBr-Probe wurde eine Cl-Freisetzung beobachtet. Die Cl-Konzentration erreichte ein Maximum von $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ bei der RF von 55 %, während sowohl bei den Experimenten bei 2% als auch bei $\geq 60 \%$ RF die Cl-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 2×10^4 Moleküle cm^{-3} war.

Es wurde eine Abhängigkeit des Ozonabbaus von der relativen Feuchte beobachtet. Ein besonders starker Ozonabbau wurde bei 60 % und 68 % RF beobachtet, wobei die Lebensdauer nur einige Minuten (11 bis 18 Minuten) betrug. Dieser rasche Ozonabbau kann durch die „Bromexplosion“ (= autokatalytische Freisetzung von dem reaktiven Brom von der Salzoberfläche) erklärt werden, die durch initial Reaktion von Ozon mit Br^- hervorgerufen wurde. BrO wurde direkt mittels DOAS (= Differenzielle Optische Absorptionsspektroskopie) (betrieben von J. Buxmann) gemessen und erreichte ein Maximum von 6 ppb bei 60 % RF was ein Faktor 9 höher als bei der 37% RF.

Basierend auf theoretischen Überlegungen und Laborgestützten Messungen wurde im Laufe des Projekts eine neue Phase von Experimenten mit den sekundären organischen Aerosole (SOA) entwickelt. Kinetische Untersuchungen wurden durchgeführt um den Einfluss von SOA auf die Halogen Reaktionszyklus zu erforschen und die entstehenden Produkte in der Gas- und Partikelphase zu bestimmen. Es wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt: (1) SOA und (2) Salzpflanne wurden separat in die Smogkammer rein gebracht (Referenzversuche), und (3) SOA zusammen mit der Salzpflanne. Als SOA Vorläufer wurden drei unterschiedlichen Substanzen ausgewählt: α -Pinen, Brenzkatechin und Guaiacol.

SOA beteiligt sich aktiv an den chemischen Prozessen, in denen es mit den Halogenatomen reagiert und zur Produktion von flüchtigen Organohalogenen führt. Die Anwesenheit von SOA verlangsamt die katalytische Halogenfreisetzung, weil Halogenatome als reaktive Komponente bei der Halogenierung von SOA beteiligt sind. Mit der Salzpflanne allein wurde Ozon komplett in einigen Minuten abgebaut. Bei den Experimenten unter gleichen Bedingungen und Anfangskonzentrationen aber in Anwesenheit von SOA verlangsamte sich der Ozonabbau um einen Faktor 16. Das BrO Mischungsverhältnis erreichte in diesem Fall maximal 150 ppt im Vergleich zu Experimenten ohne SOA, wo das BrO Mischungsverhältnis 6 ppb erreichte.

Wie bereits erwähnt wurde, waren alle Experimente als komplexes System erfasst und dargestellt, wobei gleichzeitig drei Phasen, Gas-, Festphase (mit Flüssigkeitsschicht) und organische Partikel, beteiligt sind. Erstmals wurden die Experimente zur Halogenfreisetzung direkt aus der Festphase in einer Smogkammer durchgeführt, und die Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (z. B. RF, SOA) dargestellt.

Ergebnisse dieser Arbeit fanden Eingang in folgenden Publikationen:

Buxmann, J, N. Balzer, S. Bleicher, U. Platt and C. Zetzsch (2012) *Observations of bromine explosions in smog chamber experiments*. International Journal of Chemical Kinetics, **44**, 312-326, doi:doi:10.1002/kin.20714

Ofner, J; N. Balzer, J. Buxmann, H. Grothe, Ph. Schmitt-Kopplin, U. Platt, and C. Zetzsch (2012) *Halogenation processes of secondary organic aerosol and implications on halogen release mechanisms*. Atmospheric Chemistry and Physics, **12**, 5787-5806, doi:doi:10.5194/acp-12-5787-2012.

Literaturverzeichnis

- Adams, J. W., N. S. Holmes, and J. N. Crowley (2002) *Uptake and reaction of HOBr of frozen and dry NaCl/NaBr surfaces between 253 and 233 K*. Atmos. Chem. Phys., **2**, 109-145.
- Aguzzi, A. and M. Rossi (1999) *The kinetics of the heterogeneous reaction of BrONO₂ with solid alkali halides at ambient temperature. A comparison with the interaction of ClONO₂ on NaCl and KBr*. Phys. Chem. Chem. Phys., **1**, 4337-4346.
- Allen, H. C., J. M. Laux, R. Vogt, B. J. Finlayson-Pitts, and J. C. Hemminger (1996) *Water-Induced Reorganization of Ultrathin Nitrate Films on NaCl: Implications for the Tropospheric Chemistry of Sea Salt Particles*. J. Phys. Chem., **100**, 6371-6375.
- Anastasio, C. and M. Mozurkewich (2002) *Laboratory Studies of Bromide Oxidation in the Presence of Ozone: Evidence for a Glass-Surface Mediated Reaction*. Journal of Atmospheric Chemistry, **41**, 135-162.
- Aschmann, S. and R. Atkinson (1995) *Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296±2 K*. Internat. J. Chem. Kinet., **27**, 613-622.
- Aschmann, S. M., A. Reissell, R. Atkinson, and J. Arey (1998) *Products of the gas phase reactions of the OH radical with alpha- and beta-pinene in the presence of NO*. J. Geophys. Res., **103**, 25553-25561.
- Atkinson, R. (1994) *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review*. J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr. 2.
- Atkinson, R. (2003) *Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., **3**, 4183-4358.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Jr. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe (2001) *Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry*. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry 1-56.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. (2004) *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volumen I- gas phase reactions of Ox, HO_x, NO_x, and SO_x species*. Atmos. Chem. Phys., **4**, No. 6, 1461-1738.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. (2007) *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens*. Atmos. Chem. Phys., **7**, No. 4, 981-1191.

- Barracough, P. B. and P. G. Hall (1974) *The adsorption of water vapour by lithium fluoride, sodium fluoride and sodium chloride*. Surface Science, **46**, 393-417.
- Barrie, L., J. Bottenheim, R. Schnell, P. Crutzen and R. Rasmussen (1988) *Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere*. Nature **334**, 138-141.
- Behnke, W, C George, V. Scheer, and C. Zetzsch (1997) *Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments*. J. Geophys. Res., **102**, 3795-3804.
- Behnke, W., M. Elend, H.U. Krüger, and C. Zetzsch (1999) *The influence of NaCl/NaBr ratio on the Br-catalysed production of halogenated radicals*. J. Atmos. Chem., **34**, 87-99.
- Behnke, W., W. Holländer, W. Koch, F. Nolting, and C. Zetzsch (1988) *A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols*. Atmos. Environ., **22**, 1113-1120.
- Behnke, W. and C. Zetzsch (1989) *Smog chamber investigations of the influence of NaCl aerosol on the concentration of ozone in a photosmog system*. Proc. Int. Ozone Sympos. 1988, 519-523.
- Beckwith, R. C., T. X. Wang, and D. W. Margerum (1996) *Equilibrium and Kinetics of Bromine Hydrolysis*. Inorg. Chem., **35** (4), 995-1000.
- Bleicher, S. (2012) *Zur Halogenaktivierung im Aerosol und in Salzpflanzen*, Forschungsstelle Atmosphärische Chemie - BayCEER, Dissertation (in Vorbereitung), Universität Bayreuth.
- Bottenheim, J.W., A. Gallant, and K. Brice (1986) *Measurement of NO_y-species and O₃ at 82°N latitude*. Geophys. Res. Letters, **13**, 113-116.
- Boudries, H. and J. W. Bottenheim (2000) *Cl and Br atom concentrations during a surface boundary layer ozone depletion event in the Canadian High Arctic*. Geophys. Res. Letters, **27**, No. 4, 517-520.
- Buxmann, J. (2012a) *“Bromine and Chlorine Explosion” in a Simulated Atmosphere*, Institut für Umweltphysik, Dissertation, Universität Heidelberg.
- Buxmann, J., N. Balzer, S. Bleicher, U. Platt, and C. Zetzsch (2012b) *Observations of bromine explosions in smog chamber experiments above a model salt pan*. Int. J. Chem. Kinet., **44**, 312-326.
- Carpenter, L. J. (2003) *Iodine in the marine boundary layer*. Chem. Rev., **103**, 4953-4962.
- Carpenter, L. J., K. Hebestreit, U. Platt und P. Liss (2001) *Coastal ozone production of IO precursors: A 2-dimensional study*. Atmos. Chem. Phys., **1**, 9-18.

- Crowley, J. N., M. Ammann, R. A. Cox, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, A. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe, and T. J. Wallington (2010) *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., **10**, 9059-9223.
- Danckwerts, P.V. (1970) *Gas-Liquid Reactions USA*: McGraw-Hill, New York.
- DeMore, W. B., S. Sander, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C.E. Kolb, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, and M. J. Molina (1997) *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. Evaluation No **12.**, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Publication 97-4.
- Estel, J., H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr, and H. Wilsch (1976) *On the problem of water adsorption on alkali halide cleavage planes, investigated by secondary ion mass spectroscopy*. Surface Science, **54**, 393-418.
- Ewing, G. E. (2005) *H₂O on NaCl: From Single Molecule, to Clusters, to Monolayer, to Thin Film, to Deliquescence*. Springer-Verlag Berlin, Struct Bond, **116**, 1–25.
- Fan, S.-M. and D. J. Jacob (1992) *Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols*. Nature, **359**, 522-524.
- Fickert, S., J. W. Adams, and J. N. Crowley (1999) *Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions*. J. Geophys. Res., **104**, 23719.
- Finlayson-Pitts, B. J. (2003) *The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr*. Chem. Rev., **103**, 4801-4822.
- Finlayson-Pitts, B. J., F. E. Livingston, and H. N. Berko (1990) *Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the Arctic spring*. Nature, **343**, 622 – 625.
- Finlayson-Pitts, B. J., M. J. Ezell, and J. N. Pitts (1989) *Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N₂O₅ and ClONO₂*. Nature, **337**, 241-244.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. C. Hemminger (2000) *Physical Chemistry of Airborne Sea Salt Particles and Their Components*. J. Phys. Chem. A, **104**, 11463-11477.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (2000) *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, San Diego: Academic Press, New York.
- Finlayson-Pitts, B. J. and S. N. Johnson (1988) *The reaction of NO₂ with NaBr: Possible source of BrNO in polluted marine atmospheres*. Atmos. Environ., **22**(6), 1107-1112.
- Fölsch, S. and M. Henzler (1991) *Water adsorption on the NaCl surface*. Surface Science, **241**, 269-273.

- Fölsch, S., A. Stock, and M. Henzler (1992) *Two-dimensional water condensation on the NaCl (100) surface*. Surface Science, **264**, 65-72.
- Frank, R. and W. Klöpffer (1988) *Spectral solar photon irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea*. Chemosphere, **17**, 985-994.
- Frenzel, A., V. Scheer, R. Siborski, C. George, W. Behnke, and C. Zetzsch (1998) *Heterogenous interconversion reactions of BrNO₂, ClNO₂, Br₂ and Cl₂*. J. Phys. Chem., **102**, 1329-1337.
- Ghosal, S., A. Shbeeb, and J.C. Hemminger (2000) *Surface segregation of bromine in bromide doped NaCl: Implications for the seasonal variations in Arctic ozone*. Geophys. Res. Letters, **27**(13), 1879-1882.
- Gottschalk, C., J.A. Libra, and A. Saupe (2002) *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH. Weinheim.
- Greenspan, L. (1977) *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*. J. Res. Nat. Bur. Stand., **81**, 89-96.
- Gutzwiller, L., F. Arens, U. Baltensperger, H. W. Gäggeler, and M. Ammann (2002) *Significance of Semivolatile Diesel Exhaust Organics for Secondary HONO Formation*. Environ. Sci. Technol., **36** (4), 677-682.
- Haag, W. R. and J. Hoigné (1983) *Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate*. Environ. Sci. Technol., **17**, 261-267.
- Hak, C., I. Pundt, S. Trick, C. Kern, U. Platt, J. Dommen, C. Ordonez, A. Prevot, W. Junkermann, C. Astroga-Lorenz, B. Larsen, J. Mellqvist, A. Strandberg, Y. Yu, B. Galle, J. Kleffmann, J. Lorzer, G. Braathen, and R. Volkamer (2005) *Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air*. Atmos. Chem. Phys., **5**, 2881-2900.
- Hausmann, M. and U. Platt (1994) *Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high arctic during Polar Sunrise Experiments 1992*. J. Geophys. Res., **99**, 25399-25414.
- Hebestreit, K., J. Stutz, D. Rosen, V. Matveiv, M. Peleg, M. Luria, and U. Platt (1999) *DOAS measurements of tropospheric bromine oxide in mid-latitudes*. Science, **283**, 55-57.
- Hirokawa, J., K. Onaka, Y. Kajii, and H. Akimoto (1998) *Heterogeneous processes involving sodium halide particles and ozone- Molecular bromine release in the marine boundary layer in the absence of nitrogen oxides*. Geophys. Res. Letters, **25** (13), 2449-2452.
- Hoffman, R. C., M. A. Kaleuati, and B. J. Finlayson-Pitts (2003) *Knudsen Cell Studies of the Reaction of Gaseous HNO₃ with NaCl Using Less than a Single Layer of Particles at 298 K: A Modified Mechanism*. J. Phys. Chem., **107**, 7818-7826.

- Hoffmann, T. (1999) *Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: The contribution of vegetation to secondary organic aerosols*. EUROTRAC Newsletter, 12-21.
- Hoigné, J. and H. Bader (1994) *Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OClO) in water—I. Rate constants for inorganic and organic compounds*. Water Research, **28**, 45–55.
- Hucher, M., A. Oberlin, and R. Hobast (1967) Bulletin de la Societe Francaise de Minéralogie et de Cristallographie, **90**, 320–332.
- Hunt, S. W., M. Roeselová, W. Wang, L. M. Wingen, E. M. Knipping, D. J. Tobias, D. Dabdub, and B. J. Finlayson-Pitts (2004) *Formation of Molecular Bromine from the Reaction of Ozone with Deliquesced NaBr Aerosol: Evidence for Interface Chemistry*. J. Phys. Chem., **108** (A), 11559-11572.
- Ikegami, M., K. Okada, Y. Zaizen, and Y. Makino (1994) *Sea-salt particles in the upper tropical troposphere*. Tellus B, **46**, 142-151.
- Impey, G. A., C. M. Mihele, K. G. Anlauf, L.A. Barrie, D. R. Hastie, and P. B. Shepson (1999) *Measurements of photolyzable halogen compounds and bromine radicals during the polar sunrise experiment 1997*. J. Atmos. Chem., **34**, 21-37.
- Jobson, B. T., H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper, and R. Leitch (1994) *Measurement of C2 – C6 hydrocarbons during the polar sunrise 1992 experiment Evidence for Cl atom and Br atom chemistry*. J. Geophys. Res., **99**, 25355-25368.
- Khalil, M. A. K., R. A. Rasmussen, and R. Gunawardena (1993) *Atmospheric Methyl Bromide: Trends and Global Mass Balance*. J. Geophys. Res., **98**, No. D2, 2887-2896,
- Knipping, E. M., M. J. Lakin, K. L. Foster, P. Jungwirth, D. J. Tobias, R. B. Gerber, D. Dabdub, and B. J. Finlayson-Pitts (2000) *Experiments and Simulations of Ion-Enhanced Interfacial Chemistry on Aqueous NaCl Aerosols*. Science, **288**, 301-306.
- Kuhn H. J., S. E. Braslavsky, and R. Schmidt (2004) *Chemical actinometry*. Pure Appl. Chem. (IUPAC Technical Report), **76** (12), 2105–2146.
- Liu, B. Y. H., and D. Y. H. Pui (1974a) *Electrical neutralization of aerosols*. Journal of Aerosol Science, **5**, 465-472.
- Liu, B. Y. H., and D. Y. H. Pui (1974b) *Equilibrium bipolar charge distribution of aerosols*. Journal of Colloid and Interface Science, **49**, 305-312.
- Liu, Q., L. M. Schurter, C. E. Muller, S. Aloisio, J. S. Francisco, and D. W. Margerum (2001) *Kinetics and mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions*. Inorg. Chem., **40**, 4436–4442.

- Maric, D., J. P. Burrows, R. Meller, and G. K. Moortgat (1993) *A study of the UV-Visible absorption spectra of molecular chlorine*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **70**, 205-214.
- Matveev, V., M. Peleg, D. Rosen, D. S. Tov-Alper, K. Hebestreit, J. Stutz, U. Platt, D. Blake, and M. Laira (2001) *Bromine oxide – ozone interaction over the Dead Sea*. J. Geophys. Res., **106**, 10375-10378.
- Mellouki, A., R. K. Talukdar, and C. J. Howard (1994) *Kinetics of the reactions of HBr with O₃ and HO₂: The yield of HBr from HO₂ + BrO*. J. Geophys. Res., **99** (D11), 22949-22954.
- Moise, T. and Y. Rudich (2001) *Uptake of Cl and Br by organic surfaces—A perspective on organic aerosols processing by tropospheric oxidants*. Geophys. Res. Letters, **28**, 4083–4086.
- Mössinger, J. C., D. E. Shallcross, and R. A. Cox (1998) *UV–VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH₂Br₂, CH₂I₂ and CH₂BrI*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **94**, 1391-1396.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1996) *Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields*. Environ. Sci. Technol., **30** (8), 2580–2585.
- Ofner, J., H.-U. Krüger, H. Grothe, P. Schmitt-Kopplin, K. Withmore, and C. Zetzsch (2011) *Physico-chemical characterisation of SOA derived from catechol and quaiacol; a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS*. Atmos. Chem. Phys., **11**, No. 1, 1-15.
- Ofner, J., N. Balzer, H. Grothe, H.-U. Krüger, Ph. Schmitt-Kopplin, and C. Zetzsch (2012) *Halogenation processes of secondary organic aerosol and implications on halogen release mechanisms*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., **12**, 2975-3017.
- Oum, K. W., M. J. Lakin, and B. J. Finlayson-Pitts (1998) *Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O₃ with seawater ice*. Geophys. Res. Letters., **25**, 3923-3926.
- Perner, S. and U. Platt (1979) *Detection of Nitrous Acid in the Atmosphere by Differential Optical Absorption*. Geophys. Res. Letters, **6**, 917-920.
- Platt, U. and C. Janssen (1995) *Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere*. Faraday Discuss., **100**, 175-198.
- Platt, U. and E Lehrer (1996) *Arctic tropospheric ozone chemistry*. ARCTOC, Final Report of the EU-Project No. EV5V-CT93-0318, Heidelberg.
- Platt, U. and J. Stutz (2008) *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications, Physics of Earth and Space Environments*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

- Pui D. Y. H. and B. Y. H. Liu (1976) *Electrical aerosol analyser: Calibration and performance*. Presented at Aerosol Measurement Workshop, University of Florida. Particle Technology Laboratory Publication No. 304.
- Ramazan, K. A., D. Syomin, and B. J. Finlayson-Pitts (2004) *The photochemical production of HONO during the heterogeneous hydrolysis of NO₂*. Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, 3836–3843.
- Reissell, A., C. Harry, S. M. Aschmann, R. Atkinson, and J. Arey, (1999) *Formation of acetone from OH radical- and O₃- initiated reactions of a series of monoterpenes*. J. Geophys. Res., **104**, 13869-13879.
- Ritz, D., M. Hausmann, and U. Platt (1993) *An improved open path multi-reflection cell for the measurement of NO₂ and NO₃*. Proc. SPIE, **1715**, 200.
- Rudich, Y. (2003) *Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles*. Chem. Re., **103**, 5097-5124.
- Sander, R. and P. J. Crutzen (1996) *Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea*. J. Geophys. Res., **101**, No. D4, 9121-9138.
- Schall, C. and K. G. Heumann (1993) *GC determination of organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **346**, 717-722.
- Schall, C., K. G. Heumann, S. De Mora, and P. Lee (1996) *Biogenic brominated and iodinated organic compounds in ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica*. Antarctic Science **8**(1), 45-48.
- Schroeder, W. H. and P. Urone (1974) *Formation of nitrosyl chloride from salt particles in air*. Environ. Sci. Technol., **8**, 756–758.
- Seinfeld J. H. and J. F. Pankow (2003) *Organic atmospheric particulate material*. Annual Review of Physical Chemistry, **54**, 121-140.
- Seinfeld, H. and N. Pandis (2008) *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. 2nd Ed., Wiley, New York, USA.
- Sen, A., F. Siekmann, H.-U. Krüger, and C. Zetzsch (2006) *Investigation of atmospheric nanoparticles: Impact of sea salt and fate of organic molecules adsorbed on alumina*. PSS, **243**, 3546-3550.
- Shaw, G. E. (1991) *Aerosol chemical components in Alaska air masses I. Aged Pollution*. J. Geophys. Res., **96**, 357-368.

- Shi, J. and M. J. Bernhard (1996) *Kinetic studies of Cl-atom reactions with selected aromatic compounds using the photochemical reactor-FTIR spectroscopy technique*. Int. J. Chem. Kinet., **29**(5), 349-358.
- Siekmann, F. (2008) *Freisetzung von photolabilen und reaktiven Halogenverbindungen aus salzhaltigen Aerosolen unter simulierten und troposphärischen Reinluftbedingungen in einer Aerosol-Smogkammer*, in Forschungsstelle Atmosphärische Chemie - BayCEER, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Sjostedt, S. J. and J. P. D. Abbatt (2008) *Release of gas-phase halogens from sodium halide substrates: heterogeneous oxidation of frozen solutions and desiccated salts by hydroxyl radicals*. Environ. Res. Letters, **3**, 045007.
- Smoydzin, L. and R. von Glasow (2007) *Do organic surface films on sea salt aerosols influence atmospheric chemistry? – a model study*. Atmos. Chem. Phys., **7**, 5555–5567.
- Sörgel, M., I. Trebs, A. Serafimovich, A. Moravek, A. Held, and C. Zetzsch (2011) *Simultaneous HONO measurements in and above a forest canopy: influence of turbulent exchange on mixing ratio differences*. Atmos. Chem. Phys., **11**, No. 2, 841-855.
- Sturges, W. T., G. F. Cota, and P. T. Buckley (1992) *Bromoform emission from Arctic ice algae*. Nature, **358**, 660 – 662.
- Stutz, J., R. Ackermann, J. D. Fast, and L. Barrie (2002) *Atmospheric reactive chlorine and bromine at the Great Salt Lake, Utah*. Geophys. Res. Letters, **29**, No. 10, 181-184.
- Tang T. and J. C. McConnell (1996) *Autocatalytic release of bromine from Arctic snow pack during polar sunrise*. J. Geophys. Res., **23**, No. 19, 2633-2636.
- Tang I. N. and H. R. Munkelwitz (1993) *Water activities, densities, and reactive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance*. J. Geophys. Res., **99**, 801-808.
- Thomas, J. L., A. Jimenez-Aranda, B. J. Finlayson-Pitts, and D. Dabdub (2006) *Gas-Phase Molecular Halogen Formation from NaCl and NaBr Aerosols: When are Interface Reactions Important?* J. Phys. Chem., **110**, 1859-1867.
- Tuckermann, M., R. Ackermann, C. Götz, H. Lorenzen-Schmidt, T. Senne, J. Stutz, B. Trost, W. Unold, and U. Platt (1997) *DOAS-observations of halogen radical-catalysed Arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Alesund, Spitsbergen*. Tellus, **49B**, 533-555.
- Turekian, K. (1968). *Oceans*. Prentice Hall, Engelwood Cliffs.
- Vogt, R., P. J. Crutzen, and R. Sander (1996) *A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer*. Nature, **383**, 327-330.

- Vogt, R., R. Sander, R. von Glasow, and P. J. Crutzen (1999) *Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study*. J. Atmos. Chem., **32**, 375-395.
- Volkamer, R., W. Junkermann, K. Wirtz, and U. Platt (2002) *Formation of formaldehyde, glyoxal and methylglyoxal from the toluene + OH reaction in the presence of NO_x*. Poster presented at EGS XXVII General Assembly, Nice, France.
- von Gunten, U. and J. Hoigné (1994) *Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions*. Environ. Sci. Technol., **28**, 1234-1242.
- Wallington, T. J., C. A. Gierczak, J. C. Ball, and S. M. Japar (1989) *Fourier transform infrared study of the self reaction of C₂H₅O₂ radicals in air at 295 K*. International Journal of Chemical Kinetics, **21** (11), 1077-1089,
- Wang, T. X., M. D. Kelley, J. N. Cooper, R. C. Beckwith, and D. W. Margerum (1994) *Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species*. Inorg. Chem., **33**, 5872-5878.
- Wennberg, P. (1999) *Bromine Explosion*. Nature, **397**, 299-300.
- White, J. U. (1942) *Long paths of large aperture*. J. Opt. Soc. Am., **32**, 285-288.
- White, J. U. (1976) *Very long optical paths in air*. J. Opt. Soc. Amer., **66**, 411-416.
- Wiedensohler, A. (1988) *An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range*. J. Aerosol Science, **19** (3), 387-389.
- Willeke, K. and P. A. Baron (1993) *Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications*. VAN Nostrand Reinhold, New York.
- Woods, D. C., R. L. Chuan, and W. I. Rose (1985) *Halite particles injected into the stratosphere by the 1982 El Chichon eruption*. Science, **230**, 170-172.
- Yokouchi, Y., H. Akimoto, L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, K. Anlauf, and B. T. Jobson (1994) *Serial gas chromatographic/mass spectrometric measurements of some volatile organic compounds in the Arctic atmosphere during the 1992 Polar Sunrise Experiment*. J. Geophys. Res., **99**, 25379-25389.
- Yoshitake, H. (2000) *Effects of surface water on NO₂-NaCl reaction studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIRS)*. Atmos. Environ., **34**, 2571-2580.
- Yvon, S. A. and J. H. Butler (1996) *An improved estimate of the oceanic lifetime of atmospheric CH₃Br*. Geophys. Res. Letters, **23**, 53-56.

- Zangmeister, C. D., J. A. Turner, and J. E. Pemberton (2001) *Segregation of NaBr in NaBr/NaCl crystals grown from aqueous solutions: Implications for sea salt surface chemistry*. Geophys. Res. Letters, **28**(6), 995-998.
- Zetzsch, C. and W. Behnke (1989). *Photochemischer Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen in einer Smogkammer*. VDI Berichte Nr. **745**, 153-162.
- Zetzsch, C. and W. Behnke (1992) *Heterogenous photochemical sources of atomic Cl in the troposphere*. Ber. Bunsenges. Phys Chem, **96**, 488-493.
- Zetzsch, C. and W. Behnke (1993) *Heterogeneous reactions of chlorine compounds. Tropospheric Chemistry of Ozone in Polar Regions*, Springer Verlag: New York, NATO ASI Series **17**, 291-306.
- Zetzsch, C. and W. Behnke (2005) *Formation of organohalogenes from heterogeneous atmospheric chemistry simulated in an aerosol smog chamber*. GDCh Monograph, **34**, 110-121.

A Berechnete Photolysefrequenzen der verschiedenen Halogenverbindungen

Anhand der Photolyse von Cl₂ wurden die Photolysefrequenzen im Bereich von 250 bis 600 nm für verschiedene Halogenverbindungen berechnet.

$$\frac{k_p(X_1)}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \frac{k_p(X_2)}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda)} = \dots$$

Tabelle A: Vergleich von Photolysefrequenzen (von 250 bis 600 nm) für verschiedene Halogenverbindungen und Ozon für 7 HMI-Lampen [vorliegende Arbeit], 1 HMI-Lampe ungefiltert [Siekmann 2008, Dissertation] und Sommer- bzw. Wintersonne bei 50°N, Mittag [Bleicher 2012, Dissertation].

Substanz	Photolysefrequenz J [s ⁻¹]			
	7 HMI-Lampen, gefiltert (je 1200 kW)	1 HMI-Lampe, nicht gefiltert	Junisonne, 50°N, Mittag, TUV- Modell	Dezembersonne, 50°N, Mittag, TUV-Modell
Cl ₂	1,6 x 10 ⁻³	2,28 x 10 ⁻³	2,4 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻³
Br ₂	1,5 x 10 ⁻²	1,61 x 10 ⁻²	3,5 x 10 ⁻²	2,2 x 10 ⁻²
I ₂	1,9 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²		
ClO	2,8 x 10 ⁻⁴	3,76 x 10 ⁻³	1,5 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁵
BrO	2,3 x 10 ⁻²	5,20 x 10 ⁻²	4 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻²
BrCl	6,2 x 10 ⁻³	7,30 x 10 ⁻³	1,1 x 10 ⁻²	6 x 10 ⁻³
HOBr	1,4 x 10 ⁻³	2,18 x 10 ⁻³	2 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻³
HOCl	1,9 x 10 ⁻⁵	3,82 x 10 ⁻⁴	2,8 x 10 ⁻⁴	9 x 10 ⁻⁵
OCIO	5,7 x 10 ⁻²	7,40 x 10 ⁻²	7 x 10 ⁻²	3 x 10 ⁻²
OBrO	1,8 x 10 ⁻¹	1,84 x 10 ⁻¹	5 x 10 ⁻¹	3,5 x 10 ⁻¹
O ₃ →O(¹ D)	2,0 x 10 ⁻⁶		2,5 x 10 ⁻⁵	2,5 x 10 ⁻⁶
O ₃ →O(³ P)	2,0 x 10 ⁻⁴		5 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻⁴

A Berechnete Photolysefrequenzen der verschiedenen Halogenverbindungen

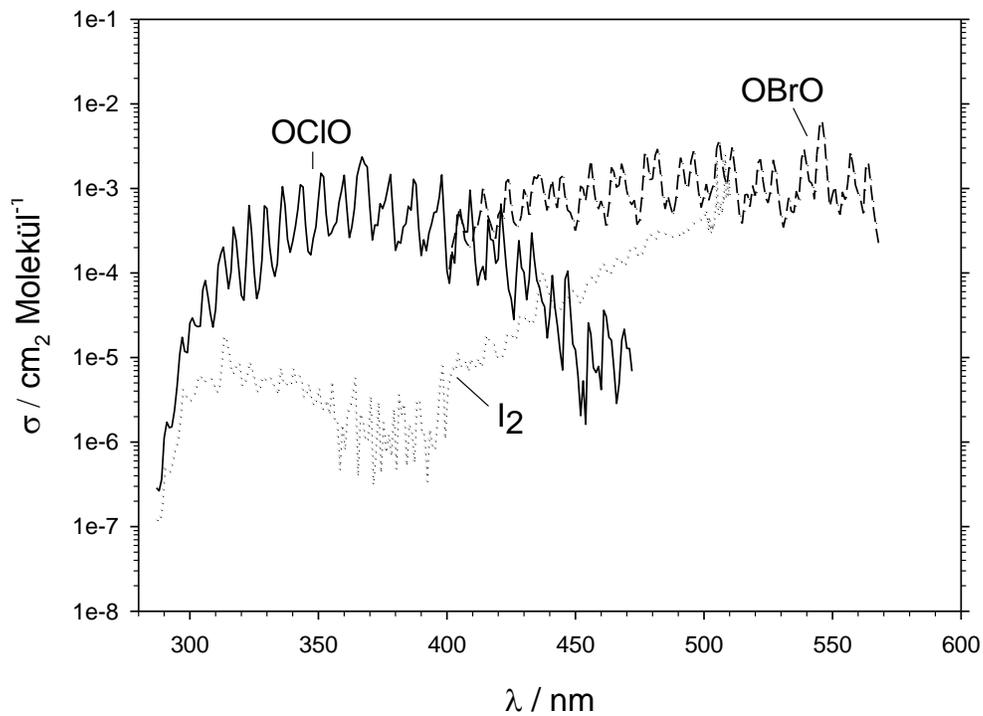
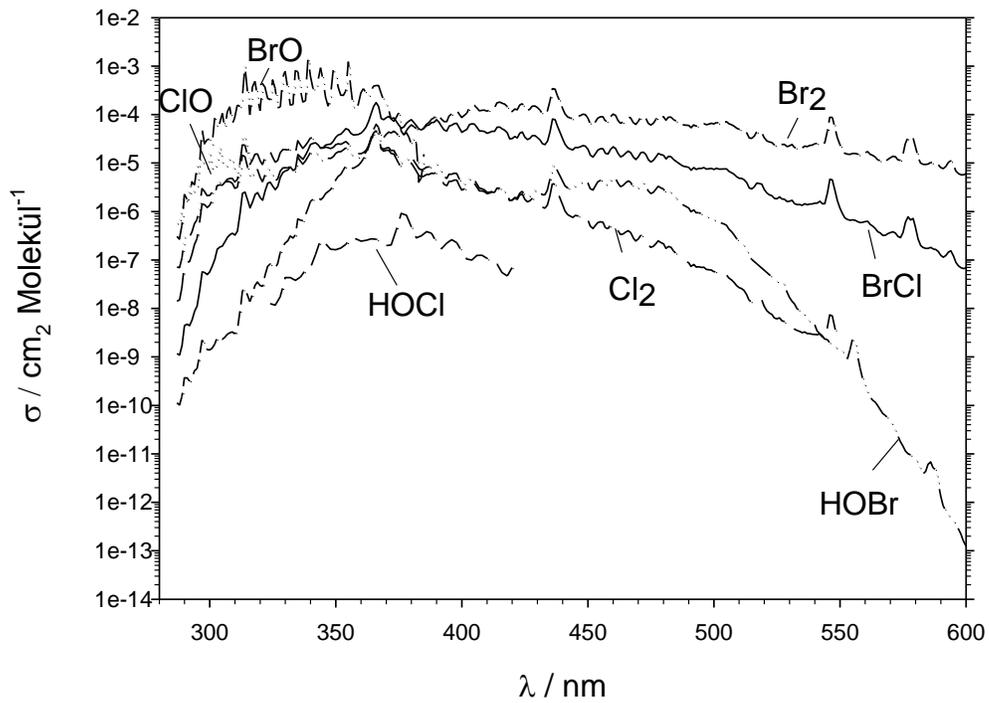


Abbildung A: Überlappung der Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Halogenverbindungen mit dem Spektrum des Sonnensimulators (7 HMI-Lampen, je 1200W).

B Übersicht über die Salzpflanzen-Experimente

Tabelle B: Übersicht über die Experimente bei verschiedenen RF, die Anfangsparameter und die gemessenen Konzentrationen.

Nr.	Datum	Halogenquelle	r F (%)	[O ₃] ₀ (ppb)	KW (ppb)	BrO (ppt)	Br (ppt)	Cl (cm ⁻³)	O ₃ Abbaugeschwindigkeit (ppb s ⁻¹)	NO (ppb)	NO _x -NO (ppb)	[HCHO] (ppb)	OH (cm ⁻³)
1	09.12.09	Keine	72	410	9 (nur PFH)	/	/	/	0.002	/ ^{e)}	/ ^{e)}	/	/
2	22.03.11	keine ^{b)}	46	930	~90	500 ^{b)}	12	/	0.1 ^{f)}	5	17		/
3	22.03.11	keine ^{b)}	50	900	~90	800		/	0.15	15	80	96	/
3	11.11.2009	NaCl ^{c)}	53	200	122	/	/	<2x10 ⁴	0.8x10 ⁻³	/ ^{e)}	/ ^{e)}	/	3.7x10 ⁶
4	04.03.2010	NaCl	5	228	100	/	/	<2x10 ⁴	0.004	/ ^{e)}	/ ^{e)}	<50	3x10 ⁶
5	05.03.2010	NaCl	5	267	91	/	/	<2x10 ⁴	0.005	/ ^{e)}	/ ^{e)}	<50	1x10 ⁷
6	08.03.2010	NaCl ^{c)}	50	260	93	/	/	<2x10 ⁴	0.005	/ ^{e)}	/ ^{e)}	<50	8x10 ⁷
7	18.11.09	NaCl / NaBr	2	200				/					/
8	28.04.10	NaCl / NaBr	2	120	75	530	3	<2x10 ⁴	0.005	2	6	<50	6x10 ⁶
9	24.07.10	NaCl / NaBr	7	340	~90			/	0.05	<1	<1		/
10	06.03.11	NaCl / NaBr	29	305	~90	370	<5	/	0.05	1	10	2000 ^{g)}	/
12	19.11.09	NaCl / NaBr	15-40	200	~90				0.1	/	/		
13	03.05.10	NaCl / NaBr	37	290	101	706	4	5x10 ⁴	0.04	2	10	<50	3.5x10 ⁷
14	23.03.11	NaCl / NaBr	38	400	keine		<1	/	0.003	2	21		/
15	08.03.11	NaCl / NaBr	45	295	~90	396	10	/	0.02	2.5	20	130	/
17	28.03.11	NaCl / NaBr	50	280 ^{a)}	~90	?	7	/	0.02	5	9		/
18	27.11.09	NaCl / NaBr ^{a)}	45	265	50			1.4x10 ⁴	0.01	/	/		1,5x10 ⁶
19	25.03.11	NaCl / NaBr ^{d)}	54	300 ^{a)}	~90		4	/	0.01	2	11		/
20	28.11.09	NaCl / NaBr ^{a),c)}	55	392	97			6,5x10 ⁴	0.02	/	/		1x10 ⁷
21	18.03.11	NaCl / NaBr	59	335	~90		<1	/	0.01	2	<1		/
22	30.04.10	NaCl / NaBr	60	340	105	6419	144	<2x10 ⁴	0.5	<1	8		4x10 ⁷
23	30.04.10	NaCl / NaBr	60	370	105	4200	142	<2x10 ⁴	0.8	<1	8		4x10 ⁷
24	14.03.11	NaCl / NaBr	61	285	~90		<1	/	0.007	2	20		/
25	06.11.09	NaCl / NaBr	62	188	32	~120	1	<2x10 ⁴	0.01	/	/		3x10 ⁷
26	21.03.11	NaCl / NaBr	66	380	~90	224	2	/	0.02	2	18		/
27	26.03.11	NaCl / NaBr	67	195 ^{a)}	~90		1.5	/	0.05	6	9		/
28	29.04.10	NaCl / NaBr	68	230	109	4158	81	<3x10 ⁴	0.2	2	7	<50	3x10 ⁷
29	29.04.10	NaCl / NaBr	68	180	109	1800	111	<3x10 ⁴	0.2	2	7	<50	3x10 ⁷
30	24.03.11	NaCl / NaBr ^{d)}	68	285	~90		<1	/	0.003	2	11		/
31	25.11.09	NaCl / NaBr	69	160	~100	/		<2x10 ⁴		/	/	/	1.2x10 ⁷

^{a)}Ozondosierung mit dem Sorbios-Ozonisator (Korona-Entladung)

^{b)}Verunreinigung in der Smogkammer, Salzstaub an der Wand

^{c)}angesäuerte Probe, mit H₂SO₄ (pH = 4.35)

^{d)}„grob gemahlene“ Probe

^{e)}nicht gemessen

^{f)}linearer Ozonabbau

^{g)}ca. 6 Stunden nach dem Versuch, mit Ozon und Sonnensimulator

C Übersicht über die Salzpflanze – SOA Experimente

Tabelle C-1: Anfangsbedingungen für Experimente mit SOA und Salzpflanze in der Teflon-Smogkammer.

Datum	Versuch	SOA Vorläufersubstanz			Ozon ppb	r.F. %	[BrO] (ppt)	[OH] (cm ⁻³)
		a-Pinen / ppb	Brenzkatechin / ppb	Guaiacol / ppb				
13.07.10	c-SOA		600*		995	59	170	
14.07.10	c-SOA		600		1150	60		
03.08.10	g-SOA			300	1059	60		
05.08.10	c-SOA		300		1056	62	200	
06.08.10	a-SOA	600 *			1007	58	< 70	1.3x10 ⁶
05.11.10	c-SOA**		300		1096	62		
08.11.10	c-SOA**		300		1000	60		
09.11.10	c-SOA		300		1095	60		

**ohne Salzpflanze in der Smogkammer (Referenzexperiment)

* zweimal dosiert mit 5 Minuten Abstand, je 300 ppb

Tabelle C-1: Geometrische Parameter und Abscheideraten der sekundären Aerosolpartikel bezüglich Anzahl, Oberfläche und Volumen.

Datum	Versuch	N ₀ (cm ⁻³)	Decay rate _N (h ⁻¹)	Oberfläche (µm ² cm ⁻³)	Decay rate _A (h ⁻¹)	V (µm ³ cm ⁻³)	Decay rate _V (h ⁻¹)	σ _g	d _{pl} (nm)	d _{pf} (nm)
13.07.10	c-SOA	288200	0,68	10072,6	2,1	302,5	0,39	1,3	63	172
14.07.10	c-SOA	832600	1,21	22015,3	2,9	686,9	5,5	1,3	55	213
03.08.10	g-SOA	210400	1,55	1629,9	1,12	19,6	0,93	1,2	49	101
05.08.10	c-SOA	714600	1,27	9375,3	0,67	191,4	0,45	1,3	38	158
06.08.10	a-SOA	119200	0,90	12717,5	0,52	476,9	0,60	1,2	88	253
05.11.10	c-SOA**	135000	0,93	4779,8	1,71	114,1	0,41	1,3	81	163
08.11.10	c-SOA**	208800	0,96	5025,9	2,36	120,6	0,26	1,3	65	164
09.11.10	c-SOA	89340	0,90	2516,1	1,49	45	0,32	1,2	65	130

**ohne Salzpflanze in der Smogkammer (Referenzexperiment)

* zweimal dosiert mit 5 Minuten Abstand, je 300 ppb

D Steuerprogramm

```

10 !---- CLASSIFIER STEUERPROGRAMM (EC, TSI 3071)-----
20 !
30 !----- SCAN - MODE -----
40 !
50 OPTION BASE 1
60 DIM Version$(50)
70 !
80 Version$=" VECTRA-VERSION November 2004"
90 !
100 !
110 !
120 !---- OHNE MOB_DAT - ARRAY -----
130 !
140 !---- U-in,U_out über PCL812-D/A-A/D-Karte -----
150 !
160 !
170 !
180 ! 8.10.91: MIT OFFSET-MESSUNG
190 ! 8.10.91: VERSCH.CL ANZ FÜR D+A-MODE
200 !22.10.91: MIT TEMP.-MESS. CLASSIFIER
210 ! 2.12.91: MIT OFFSET D/A-WANDLER
220 !26. 2.92: NEUKAL. A/D-WANDLER
230 ! .12.94: AE16:NEU AUS PHYSIK,ZERO+SPAN
240 ! 5. 1.95: NEUE PT100-KAL.-DATEN
250 ! 6. 2.95: EINZEL-KAL. 8 KANAL-A/D
260 !21.11.97: CNC-TYLAN-STEUERUNG ÜBER D/A-KARTE
270 !18. 2.98: SLEEP-MODUS FÜR CNC-FLOW
280 !
290 !17. 1.05: NTC-MESSUNG MIT KEITHLEY195A
300 !
310 COM /In/Zero(8),Span(8)
320 COM Dp(1000),Zp(1000),Dpo(1000),Dpu(1000)
330 COM Flag(1000),Vor_flag(1000),Sp(1000)
340 COM Dp_st,Punkte
350 COM Karte,Err,Messbereich
360 COM Z(1000),D(1000),U(1000),Faktor(1000),Cp(1000)
370 COM Times(30)[20]
380 COM Zeit$(10),Ad$(200)
390 COM U_vor(50),Cmax(7),Cstep(7)
400 INTEGER
41 DL(20),G1(1:256,1:2200),G2(1:256,1:2200),G3(1:256,1:2200)
420 REAL Spannung
430 COM Keith$(15)
440 DIM Tt(16),Uin(8)
450 INTEGER Test(6),Kanal
460 DEG
470 !
480 !MASS STORAGE IS "C:\HPBASIC\CLASS\Seesalz"
490 !
500 First=0
510 !
520 !CONTROL CRT,10;0 ! Cursor aus
530 !
540 !
550 ALPHA HEIGHT 22
560 !
570 !
580 !-----
590 !
600 PRINTER IS 1
610 PRINT "----- ";Version$;" -----"
620 PRINT ""
630 !PRINT ""
640 PRINT "---- U_out, U_in, U_NTC über PCL812 D/A-A/D-Karte
--"
650 !PRINT ""
660 PRINT ""
670 !LIST 260,290
680 !
690 !
700 Qa=.30 ! Aerosolflow in l/min
710 Qv=2.0 ! Verdünnungsflow in l/min
720 !
730 Karte=6
740 Messbereich=1
750 !
760 Off_anz=75
770 T_anz=50
780 Cnc_sleep$="N"
790 Cnc_wake_time=180
800 Cnc_flow_volth=.85 ! normaler Flow
810 Cnc_flow_voltl=.08 ! reduzierter Flow
820 Cnc_status$="W" ! "W" für Wach, "S" für Schlaf
830 Cnc$="J" ! "J" für CNC-File
840 Cnc_speich_stat=0
850 !
860 IF Cnc_sleep$="J" THEN GOSUB Cnc_wake_up
870 !
880 Raster=2^(1/12)
890 !Raster=2^(1/6)
900 !
910 U_max=10
920 Vor_punkte=10 ! Anz. Spannungen für Vorlauf
930 Diff=8
940 !
950 Gr_anz=7
960 !
970 Cmax(1)=100000
980 Cstep(1)=10000
990 Cmax(2)=50000
1000 Cstep(2)=5000
1010 Cmax(3)=20000
1020 Cstep(3)=5000
1030 Cmax(4)=10000
1040 Cstep(4)=1000
1050 Cmax(5)=5000
1060 Cstep(5)=1000
1070 Cmax(6)=2000
1080 Cstep(6)=500
1090 Cmax(7)=1000
1100 Cstep(7)=100
1110 Gr_nr=1
1120 !
1130 Cc_fit$="N"
1140 !
1150 !
1160 PRINT " AEROSOLFLOW ";Qa;"l/min SHEATH-AIR
";Qv;"l/min"
1170 PRINT ""
1180 PRINT " Cc-FITFUNKTION VOM 5.7.90 , MAX. ABWEICHUNG 0.8%
( 16-1000 nm )"
1190 !
1200 !
1210 !
1220 Qa=Qa*1000/60
1230 Qv=Qv*1000/60
1240 !
1250 !
1260 Iz_cl=600 ! Intervallzeit Class. in sec
1270 !
1280 !----- Cl_anz für KEITHLEY : 2 l/min : Anz=11
Diff=7 od. Anz=15 Diff=5 -----
1290 " " " 5 " : Anz=17
Diff=4
1300 !----- Cl_anz für HP-IB-BOX: 2 l/min : Anz=92
Diff=4 A-MODE
1310 !----- Cl_anz für HP-IB-BOX: 2 l/min : Anz=
Diff= D-MODE
1320 !
1330 Cl_anz1=75 ! Mess. pro Messpunkt (D-MODE)
1340 Cl_anz2=75 ! Mess. pro Messpunkt (A-MODE)
1350 !
1360 Cl_stab=3 ! Stabilisierungszeit vor 1.Mess.
1370 !
1380 Ez_cnc=400 ! " CNC in sec
1390 Iz_cnc=401 ! Intervallzeit CNC-Mess in sec
1400 Cnc_anz=75 ! Messabfragen pro Messung
1410 Cnc_stab=0 ! wie Cl_stab
1420 !
1430 Speich$="J"
1440 Auto$="N" ! Autom.Dauermessung
1450 !
1460 !
1470 !Zero ! Für 8-Kanal A/D-Wandler
1480 !Span ! " " " 13.1.95
1490 !
1500 Uin_min=-.04
1510 Uin_max=10.05
1520 !
1530 !
1540 MAT Zero=(0) !(-.0432)
1550 Zero(2)=-.002
1560 !
1570 MAT Span=(1) !(1.026)
1580 !D_a_off=-.008 ! Für D/A-Wandler
1590 !
1600 !
1610 Richtung=0
1620 Messung=0
1630 Lam=6.53E+1 ! mittl.freie Weglänge der
1640 ! ! Gasmoleküle [nm] bei 20°C
1650 !
1660 !
1670 PRINT ""
1680 PRINT DATES$(TIMEDATE),TIMES$(TIMEDATE)
1690 PRINT ""
1700 !
1710 !----- KEYS -----
1720 !
1730 Loop: !
1740 ON KEY (1) LABEL "NULLVOLT" GOSUB Nullvolt
1750 ON KEY (3) LABEL "MAXVOLT" GOSUB Maxvolt
1760 ON KEY (2) LABEL "PARAMET." GOTO Parameter
1770 GOTO Loop
1780 !
1790 !
1800 !
1810 Parameter: !
1820 Dp_st=1150

```

D Steuerprogramm

```

1830 !INPUT "Bei welcher Part.grösse soll begonnen werden
[nm] ?",Dp_st
1840 !
1850 Punkte=100
1860 !INPUT "Anzahl der Messpunkte ?",Punkte
1870 !
1880 REDIM D(Punkte)
1890 REDIM Zp(Punkte)
1900 REDIM Cp(2*Punkte+Vor_punkte)
1910 REDIM U(2*Punkte+2*Vor_punkte)
1920 !
1930 MAT U=(0)
1940 MAT Cp=(0)
1950 MAT Dp=(0)
1960 !
1970 !
1980 GOTO 2100
1990 !
2000 !
2010 Zeit: !
2020 LINPUT "Datum (DD MMM YYYY) ?",Dat$
2030 SET TIMEDATE DATE(Dat$)
2040 LINPUT "Zeit (HH:MM) ?",Zeit$
2050 SET TIME TIME(Zeit$)
2060 OFF KEY 3
2070 GOTO Loop
2080 !
2090 !-----
2100 !
2110 !
2120 !
2130 C_st=1+2.492*Lam/Dp_st+.84*Lam/Dp_st*EXP(-.43*Dp_st/Lam)
2140 Zp_st=1.6E-19*C_st*1.E+7/(3*PI*1.831E-4*Dp_st*1.E-7)
2150 !
2160 !
2170 Spannungsreihe: !
2180 !
2190 IMAGE "Dp:",DDDD.D," Zp:",D.DDDE," U:",DDDDD,"
Z(I)/Z(1):",DDD.DDD
2200 !
2210 !
2220 !
2230 FOR I=1 TO Punkte
2240 !
2250 Z(I)=Zp_st*Raster^(I-1)
2260 !
2270 Zps=Z(I)
2280 !
2290 IF Cc_fit$="J" THEN
2300 Ccc=.9156-5026*Zps-
1.454E+5*Zps^2+5.447E+4*Zps^(1.630)+1570*Zps^(.7512)
2310 Dps=1.6E-19*Ccc*1.E+7/(3*PI*1.831E-4*Zps*1.E-7)
2320 ELSE
2330 CALL Dp(Zps,Dps,Lam)
2340 END IF
2350 !
2360 D(I)=Dps
2370 U(I)=Qv*2.64E-3/Z(I)
2380 Sp(I)=U(I)
2390 PRINT USING 2190;D(I),Z(I),U(I),Z(I)/Z(1)
2400 NEXT I
2410 !
2420 !
2430 !
2440 !
2450 !-- SPANNUNGEN FÜR VORLAUF -----
2460 !
2470 FOR I=1 TO Vor_punkte
2480 U_vor(Vor_punkte+I-I)=U(1)*Raster^I
2490 NEXT I
2500 !
2510 FOR I=1 TO Vor_punkte
2520 !PRINT I,INT(U_vor(I)),U_vor(I)/U(1)
2530 NEXT I
2540 !
2550 !-----
2560 !
2570 !
2580 ! ERZEUGUNG DER SPANNUNGSREIHE EINSCHLIESS-
2590 ! LICH VOR- UND NACHLAUF
2600 !
2610 !
2620 V=Vor_punkte
2630 P=Punkte
2640 !
2650 IMAGE DDD,XX,D,X,D,XX,DDDDD
2660 !
2670 FOR I=1 TO (P*2+V*2)
2680 !
2690 IF I<=V THEN
2700 Flag(I)=0
2710 Vor_flag(I)=1
2720 U(I)=U_vor(I)
2730 END IF
2740 !
2750 IF I>V AND I<=(V+P) THEN
2760 Flag(I)=1
2770 Vor_flag(I)=0
2780 U(I)=Sp(I-V)
2790 Dp(I)=D(I-V)
2800 END IF
2810 !
2820 IF I>(V+P) AND I<=(V+2*P) THEN
2830 Flag(I)=1
2840 Vor_flag(I)=0
2850 U(I)=Sp(V+2*P+1-I)
2860 Dp(I)=D(V+2*P+1-I)
2870 END IF
2880 !
2890 IF I>(V+2*P) THEN
2900 Flag(I)=1
2910 Vor_flag(I)=1
2920 U(I)=U_vor(2*V+2*P+1-I)
2930 END IF
2940 !
2950 !PRINT USING 2320;I,Flag(I),Vor_flag(I),U(I)
2960 !
2970 NEXT I
2980 !
2981 GOSUB Maxvolt
2990 !
3000 !-----
3010 !
3020 !
3030 PRINT ""
3040 PRINT " 'CONTINUE' wenn O.K."
3050 PRINT ""
3060 !
3070 !-----
3080 !
3090 PAUSE
3100 !
3110 IF Speich$="J" THEN
3120 INPUT "Versuchsbezeichnung ?",Vers$
3130 !INPUT "Anzahl der Messungen?",Anz
3140 Anz=1
3150 END IF
3160 !
3170 !
3180 PRINT ""
3190 PRINT ""
3200 PRINT "----- CLASSIFIER -----
";Vers$;" ---- ";DATE$(TIMEDATE)
3210 PRINT ""
3220 PRINT ""
3230 !
3240 !
3250 !
3260 !----- File anlegen -----
3270 IF Speich$="J" THEN
3280 CREATE BDAT Vers$&"C",INT(Anz*(2*P+V)/20)+2
3290 ASSIGN @F1 TO Vers$&"C"
3300 OUTPUT
@F1;Vers$,DATE$(TIMEDATE),Punkte,Raster,Ez,C1_anz,Vor_punkte,Q
v,Qa
3310 OUTPUT @F1;D(*)
3320 OUTPUT @F1;Zp(*)
3330 END IF
3340 !
3350 !
3360 !-----
3370 !
3380 IF Speich$="J" AND Cnc$="J" THEN
3390 CREATE BDAT Vers$&"CNC.DAT",3
3400 ASSIGN @F2 TO Vers$&"CNC.DAT"
3410 END IF
3420 !
3430 !
3440 GOSUB Bas_graph
3450 !
3460 Gr_nr=1
3470 GLOAD G1(*)
3480 MAT Gr=G1
3490 !
3500 WINDOW Xmin,Xmax,0,Cmax(1)
3510 !
3520 !
3530 !
3540 !
3550 St: ! ---- CLASSIFIER-STEUERUNG -----
3560 !
3570 !
3580 Messung=Messung+1
3590 !
3600 IF Speich$="N" THEN
3610 PRINT "-----!! SPEICHERN IST
AUS !-----"
3620 END IF
3630 !
3640 IF Auto$<>"J" THEN
3650 PRINT " ' KEY 4' FÜR MESSUNG";Messung
3660 ELSE
3670 PRINT "----- AUTOM.MESSWIEDERHOLUNG -----"
3680 END IF
3690 !
3700 Loop1: !
3710 LOOP
3720 IF Auto$="J" THEN
3730 IF Cnc_sleep$="J" THEN
3740 IF (TIMEDATE+Cnc_wake_time) MOD Iz_cl<1 THEN GOSUB
Cnc_wake_up
3750 END IF
3760 IF TIMEDATE MOD Iz_cl<1 THEN Messbeginn
3770 DISP INT(Iz_cl-(TIMEDATE MOD Iz_cl))

```

D Steuerprogramm

```

3780 ELSE
3790 ON KEY 4 LABEL "MESSEN" GOTO Messbeginn
3800 END IF
3810 !
3820 ON KEY 2 LABEL "OFFS: ON" GOTO Offset
3830 !ON KEY 7 LABEL " EXIT " GOTO Exity
3840 ON KEY 5 LABEL "TEMP: ON" GOTO Temp_sub
3850 ON KEY 8 LABEL "GRAPH<->" GOSUB Gr_wechsel
3860 IF Cnc_sleep$="J" THEN
3870 IF Cnc_status$="W" THEN
3880 ON KEY 6 LABEL "CNC-FLOWist HOCH" GOSUB Cnc_sleep
3890 ELSE
3900 ON KEY 6 LABEL "CNC-FLOWist LOW" GOSUB Cnc_wake_up
3910 END IF
3920 END IF
3930 END LOOP
3940 !
3950 !
3960 Messbeginn:!-------
3970 !
3980 !
3990 Temp1=0
4000 !
4010 !
4020 GOSUB Sub_temp
4030 !
4040 !PRINT USING 4330;Temp1
4050 !
4060 IMAGE (SDDD.DD,"°C",XX)
4070 !
4080 !
4090 !
4100 !-- LESEN CNC-EXP. FUER CL_ANZ-ZUWEISUNG --
4110 !
4120 !
4130 Kanal=15
4140 GOSUB U_in
4150 IF Uin(3)>9.999 THEN Uin(3)=9.999
4160 IF Uin(3)<0 THEN Uin(3)=0
4170 Exp=INT(Uin(3)+.5)
4180 IF Exp>6 THEN Exp=6
4190 !
4200 IF Exp<=2 THEN
4210 Cl_anz=Cl_anz1
4220 ELSE
4230 Cl_anz=Cl_anz2
4240 END IF
4250 !
4260 !PRINT ""
4270 PRINT "EXP: ";Exp; " Cl_anz=";Cl_anz
4280 !PRINT ""
4290 !
4300 Step=1
4310 !
4320 Start=1
4330 Ende=P*2+V*2
4340 !
4350 !
4360 Altkonz=0
4370 !
4380 GLOAD Gr(*)
4390 PRINT "MESSUNG : ";Messung; " ";TIME$(TIMEDATE); "
";Vers$
4400 !
4410 !
4420 !
4430 K=1
4440 !
4450 !-----
4460 !---- BEGINN DER MESSSCHLEIFE -----
4470 !-----
4480 !
4490 Nun=TIMEDATE
4500 !
4510 FOR I=Start TO Ende
4520 !
4530 ON KEY 8 LABEL "GRAPH<->" GOSUB Gr_wechsel
4540 !
4550 Spannung=U(I)/1000
4560 IF Spannung>U_max THEN Spannung=U_max
4561 !DISP "Spannung : ";Spannung;" v"
4570 CALL U_out(Spannung)
4580 !
4590 !
4600 Cl_mess: !-----
4610 !
4620 Cps=0
4630 !
4640 FOR J=1 TO Cl_anz
4650 !
4660 !
4670 DISABLE
4680 !
4690 Kanal=14
4700 GOSUB U_in
4710 Altkonz=Konz
4720 !IF Uin(2)>Uin_max THEN Uin(2)=Uin_max
4730 !IF Uin(2)<Uin_min THEN Uin(2)=Uin_min
4740 Konz=Uin(2)-Zero(2)
4750 !
4760 !
4770 !
4780 Kanal=15
4790 GOSUB U_in
4800 !
4810 ENABLE
4820 !
4830 IF Uin(3)>Uin_max THEN Uin(3)=Uin_max
4840 IF Uin(3)<Uin_min THEN Uin(3)=Uin_min
4850 Exp=INT(Uin(3)+.5)
4860 !
4870 Cp(K)=Konz*10^Exp
4880 !IF Cp(K)<0 THEN Cp(K)=0
4890 !
4900 !LORG 8
4910 !MOVE Xmax,Cp(K)
4920 !LABEL "--"
4930 !PEN -1
4940 !MOVE Xmax,Cp(K)
4950 !LABEL "--"
4960 !PEN 1
4970 !
4980 !
4990 !----- COUNT-MODE Korrektur -----
5000 !
5010 IF Exp<=2 THEN
5020 Dkonz=Cp(K)
5030 FOR L=1 TO 4
5040 Dkonz=Cp(K)*EXP(Dkonz*5*3.5E-5)
5050 NEXT L
5060 Cp(K)=Dkonz
5070 END IF
5080 !
5090 !-----
5100 !
5110 Cps=Cps+Cp(K)
5120 !
5130 NEXT J
5140 !
5150 Cp(K)=Cps/Cl_anz
5160 !
5170 IF Vor_flag(I)=1 THEN
5180 DISP USING 5230;"EINSCHWINGRAMPE ";I,Cp(K)
5190 ELSE
5200 DISP USING 5240;Messung,U(I),Dp(I),Cp(K)
5210 END IF
5220 !
5230 IMAGE 18A,XX,DDD,XX,SD.DDE
5240 IMAGE DD,XX,DDDDD,XX,DDDD.D,XX,SD.DDE
5250 !
5260 LORG 5
5270 !IF Messung MOD 2=0 THEN LINE TYPE 4
5280 !
5290 PEN Messung
5300 !
5310 IF (K-Diff)>1 AND (K-Diff)<=(2*P) THEN
5320 IF K>Punkte THEN
5330 LINE TYPE 4
5340 ELSE
5350 LINE TYPE 1
5360 END IF
5370 !
5380 MOVE LGT(Dp(I-1-Diff)),Cp(K-1)
5390 DRAW LGT(Dp(I-Diff)),Cp(K)
5400 END IF
5410 !
5420 LINE TYPE 1
5430 PRINTER IS 1
5440 !
5450 !
5460 !
5470 IF K=Punkte THEN
5480 Feuchte=0
5490 FOR M=1 TO 10
5500 Kanal=13
5510 GOSUB U_in
5520 IF Uin(1)>Uin_max THEN Uin(1)=Uin_max
5530 IF Uin(1)<Uin_min THEN Uin(1)=Uin_min
5540 Feuchte=Feuchte+(Uin(1)*Span(1)-Zero(1))*200
5550 NEXT M
5560 Feuchte=Feuchte/10
5570 PRINT "REL.FEUCHTE :";DROUND(Feuchte,4);" %"
5580 END IF
5590 !
5600 IF Flag(I)=1 THEN K=K+1
5610 !
5620 NEXT I
5630 !
5640 K=K-1
5650 !
5660 REDIM Cp(K)
5670 !
5680 !
5690 !---- ENDE DER MESSSCHLEIFE -----
5700 !
5710 !
5720 GOSUB Sub_temp
5730 !
5740 !
5750 !
5760 Delta_zeit=TIMEDATE-Nun
5770 PRINT "MESSZEIT :";Delta_zeit;" s"
5780 !
5790 Zeit$=TIME$(TIMEDATE)

```

D Steuerprogramm

```

5800 !
5810 IF Speich$="J" THEN
5820 BEEP 1200,.2
5830 BEEP 1000,.2
5840 BEEP 1200,.2
5850 OUTPUT @F1;Messung,Zeit$,Feuchte
5860 OUTPUT @F1;Temp1,Temp1,Temp1,Off,Res1,Res2,Res3
5870 OUTPUT @F1;Cp(*)
5880 END IF
5890 !
5900 IF Auto$="J" AND Cnc_sleep$="J" THEN GOSUB Cnc_sleep
5910 GSTORE Gr(*)
5920 !
5930 !CLEAR SCREEN
5940 !
5950 GOSUB St
5960 !
5970 !
5980 !----- GRAPHIK -----
5990 !
6000 !
6010 Bas_graph: !
6020 !
6030 !
6040 !
6050 DATA 20,30,50,70,100,200,300,500,700,1000,2000
6060 !
6070 Dl anz=11
6080 REDIM Dl(Dl_anz)
6090 !
6100 RESTORE 6050
6110 READ Dl(*)
6120 !
6130 Xmax=LGT(D(1))
6140 Xmin=LGT(D(Punkte))
6150 !
6160 Jetzt=TIME(TIMES$(TIMEDATE))
6170 CLEAR SCREEN
6180 GINIT
6190 FOR L=1 TO Gr_anz
6200 Cp_max=Cmax(L)
6210 Cp_step=Cstep(L)
6220 GCLEAR
6230 VIEWPORT 20,90,60,98
6240 FRAME
6250 WINDOW Xmin,Xmax,0,Cp_max
6260 CSIZE 3,.7
6270 CLIP OFF
6280 FOR J=1 TO Dl_anz
6290 IF LGT(Dl(J))<Xmin OR LGT(Dl(J))>Xmax THEN 6380
6300 LDIR 0
6310 LORG 4
6320 MOVE LGT(Dl(J)),0
6330 DRAW LGT(Dl(J)),Cp_max/50
6340 LDIR 90
6350 LORG 8
6360 MOVE LGT(Dl(J)),0
6370 LABEL Dl(J)
6380 NEXT J
6390 !
6400 LDIR 0
6410 FOR J=0 TO Cp_max STEP Cp_step
6420 LORG 8
6430 MOVE Xmin,J
6440 LABEL J
6450 LORG 2
6460 MOVE Xmin,J
6470 DRAW (Xmax-Xmin)/40+Xmin,J
6480 NEXT J
6490 LORG 5
6500 SELECT L
6510 CASE 1
6520 GSTORE G1(*)
6530 CASE 2
6540 GSTORE G2(*)
6550 CASE 3
6560 GSTORE G3(*)
6570 CASE 4
6580 GSTORE G4(*)
6590 CASE 5
6600 GSTORE G5(*)
6610 CASE 6
6620 GSTORE G6(*)
6630 CASE 7
6640 GSTORE G7(*)
6650 END SELECT
6660 NEXT L
6670 !
6680 GCLEAR
6690 !
6700 RETURN
6710 !
6720 !
6730 !-----
6740 !
6750 !
6760 Gr_wechsel: !
6770 !
6780 SELECT Gr_nr
6790 CASE 1
6800 GSTORE G1(*)
6810 CASE 2
6820 GSTORE G2(*)
6830 CASE 3
6840 GSTORE G3(*)
6850 CASE 4
6860 GSTORE G4(*)
6870 CASE 5
6880 GSTORE G5(*)
6890 CASE 6
6900 GSTORE G6(*)
6910 CASE 7
6920 GSTORE G7(*)
6930 END SELECT
6940 !
6950 !
6960 !
6970 Gr_nr=(Gr_nr MOD Gr_anz)+1
6980 !
6990 SELECT Gr_nr
7000 CASE 1
7010 GLOAD G1(*)
7020 MAT Gr=G1
7030 Cp_max=Cmax(1)
7040 CASE 2
7050 GLOAD G2(*)
7060 MAT Gr=G2
7070 Cp_max=Cmax(2)
7080 CASE 3
7090 GLOAD G3(*)
7100 MAT Gr=G3
7110 Cp_max=Cmax(3)
7120 CASE 4
7130 GLOAD G4(*)
7140 MAT Gr=G4
7150 Cp_max=Cmax(4)
7160 CASE 5
7170 GLOAD G5(*)
7180 MAT Gr=G5
7190 Cp_max=Cmax(5)
7200 CASE 6
7210 GLOAD G6(*)
7220 MAT Gr=G6
7230 Cp_max=Cmax(6)
7240 CASE 7
7250 GLOAD G7(*)
7260 MAT Gr=G7
7270 Cp_max=Cmax(7)
7280 END SELECT
7290 WINDOW Xmin,Xmax,0,Cp_max
7300 RETURN
7310 !
7320 !
7330 !-----
7340 !
7350 !
7360 Offset: !
7370 !
7380 !
7390 PRINT "----- OFFSETMESSUNG CNC -----"
7400 !
7410 IF Cnc_sleep$="J" AND Cnc_status$="S" THEN GOSUB
Cnc_wake_up
7420 OFF KEY 6
7430 !
7440 IF Speich$="J" AND Cnc$="J" THEN
7450 IF Cnc_speich_stat=0 THEN
7460 ON KEY 7 LABEL "SPEICH. CNC EIN " GOSUB
Speich_cnc_ein
7470 ELSE
7480 ON KEY 7 LABEL "SPEICH. CNC AUS " GOSUB
Speich_cnc_aus
7490 END IF
7500 END IF
7510 !
7520 Offs=0
7530 Rf=0
7540 !
7550 FOR J=1 TO Off_anz
7560 !
7570 ON KEY 2 LABEL "OFFS:OFF" GOTO Exit1
7580 !
7590 !
7600 !
7610 IF (Iz_cl-TIMEDATE MOD Iz_cl)<10 AND Auto$="J" THEN
Exit1
7620 !
7630 !
7640 !
7650 Kanal=14
7660 GOSUB U_in
7670 !PRINT U_in(2)
7680 IF U_in(2)>U_in_max THEN U_in(2)=U_in_max
7690 IF U_in(2)<U_in_min THEN U_in(2)=U_in_min
7700 Altkonz=Konz
7710 Konz=U_in(2)
7720 !PRINT Konz
7730 !
7740 IF Sp_out=0 THEN DISP "---- OBACHT !! NULLVOLT -----"
";
7750 DISP INT(Iz_cl-(TIMEDATE MOD Iz_cl))
7760 !
7770 !
7780 Kanal=15

```

D Steuerprogramm

```

7790 GOSUB U_in
7800 IF Uin(3)>Uin_max THEN Uin(3)=Uin_max
7810 IF Uin(3)<Uin_min THEN Uin(3)=Uin_min
7820 !
7830 Exp=INT(Uin(3)+.5)
7840 !
7850 Of=Konz*10^Exp
7860 !
7870 !----- COUNT-MODE Korrektur -----
7880 !
7890 IF Exp<=2 THEN
7900   Dkonz=Of
7910   FOR L=1 TO 4
7920     Dkonz=Of*EXP(Dkonz*5*3.5E-5)
7930   NEXT L
7940   Of=Dkonz
7950 END IF
7960 !
7970 !
7980 Offs=Offs+Of
7990 !
8000 !
8010 !---- FEUCHTEMESSUNG -----
8020 !
8030 !
8040 Kanal=13
8050 GOSUB U_in
8060 !Uin(1)=VAL(Ad$(1,9))
8070 IF Uin(1)>Uin_max THEN Uin(1)=Uin_max
8080 IF Uin(1)<Uin_min THEN Uin(1)=Uin_min
8090 Rf=Rf+(Uin(1)*Span(1)-Zero(1))*200
8100 NEXT J
8110 !
8120 Off=Offs/Off_anz
8130 Rf=Rf/Off_anz
8140 !
8150 PRINT TIMES$(TIMEDATE);
8160 !
8170 PRINT "   OFFSET CNC   :";DROUND(Off,4);"           r.F.:"
      ";DROUND(Rf,4);"   %"
8180 !
8190 !
8200 IF Cnc_speich_stat=1 THEN
8210   OUTPUT @F2;TIMES$(TIMEDATE),Off
8220 END IF
8230 GOTO 7430
8240 !
8250 Exit1: !
8260 !
8270 GOTO Loop1
8280 !
8290 !
8300 !-----
8310 !
8320 Cnc_wake_up: !
8330   DISABLE
8340   Spannung=Cnc_flow_volth
8350   CALL U_out(Spannung)
8360   !CALL U_out(Spannung)
8370   PRINT ""
8380   PRINT "CNC-FLOW: HOCH ";Cnc_flow_volth
8390   PRINT ""
8400   WAIT .7
8410   Cnc_status$="W"
8420   ENABLE
8430   RETURN
8440 !
8450 !-----
8460 !
8470 Cnc_sleep: !
8480   DISABLE
8490   Spannung=Cnc_flow_voltl
8500   CALL U_out(Spannung)
8510   !CALL U_out(Spannung)
8520   PRINT "CNC-FLOW: NIEDRIG ";Cnc_flow_voltl
8530   Cnc_status$="S"
8540   ENABLE
8550   RETURN
8560 !
8570 !-----
8580 !
8590 Speich_cnc_ein: !
8600   Cnc_speich_stat=1
8610   RETURN
8620 !
8630 Speich_cnc_aus: !
8640   Cnc_speich_stat=0
8650   RETURN
8660 !
8670 Maxvolt: !
8680 !
8690   Spannung=MAX(U(*)/1000
8700   IF Spannung>10 THEN Spannung=10
8710   Sp_out=Spannung
8720   CALL U_out(Spannung)
8730   RETURN
8740 !
8750 !
8760 !-----
8770 !
8780 !
8790 Nullvolt: !

```

```

8800 !
8810 Spannung=0
8820 !
8830 Sp_out=Spannung
8840 CALL U_out(Spannung)
8850 !
8860 !
8870 RETURN
8880 !
8890 !-----
8900 !
8910 !
8920 Temp_sub: !
8930 !
8940 GOSUB Sub_temp
8950 !
8960 ON KEY 5 LABEL "TEMP:OFF" GOTO Loop1
8970 GOTO Temp_sub
8980 !
8990 !
9000 Sub_temp: !-----
9010 !
9020 !
9030 DISP "---- TEMPERATURMESSUNG   ----"
9040 !
9050 ENABLE
9060 !
9070 !
9080 !--- NTC-FAKTOREN ( Bereich: -24 bis +30°C ) : 12.1.05 -
9090 !
9100   Ntc_off=62.46
9110   Ntc_span1=59.5
9120   Ntc_span2=5.876
9130 !
9140 !
9150 Mess: !
9160 !
9170   Temp1=0
9180 !
9190 !-- Spannungsversorgung für NTC über D/A-PCL812-Karte
9200   12.04.06 --
9210   Spannung=5
9220   Sp_out=Spannung*409.5/1.015
9230   H_byte=INT(Sp_out DIV 256)
9240   L_byte=INT(Sp_out MOD 256)
9250   !PRINT "HByte: ";H_byte;"   LByte: ";L_byte;"   ";Spannung
9260   OUT (&H226),L_byte
9270   WAIT .1
9280   OUT (&H227),H_byte
9290   OUT (&H226),L_byte
9300   WAIT .1
9310   OUT (&H227),H_byte
9320 !
9330   T_anz=20
9340   FOR J=1 TO T_anz
9350     !
9360     Kanal=12
9370     OUT &H22A,Kanal           ! Multiplexer-Kanal
9380     OUT &H229,0             ! Gaincontrol
9390     OUT &H22B,1             ! Modecontrol
9400     OUT &H22C,1             ! Trigger
9410     WHILE INP(&H225)>15     ! Konversion OK
9420       END WHILE
9430     !
9440     Hb=INP(&H225)
9450     WAIT .1
9460     Lb=INP(&H224)
9470     !
9480     U_ntc=((Hb-8)*256+Lb)/409.5*2
9490     !
9500     R_ntc=U_ntc/(5-U_ntc)*33   ! 33kOhm
9510     !
9511     IF R_ntc<=0 THEN R_ntc=1
9512     !
9520     Temp1=Temp1+(Ntc_off-
Ntc_span1*LGT(R_ntc)+Ntc_span2*(LGT(R_ntc))^2)
9530     !
9540     DISP "---- TEMPERATURMESSUNG   ----" ;T_anz-J,R_ntc
9550     !
9560     NEXT J
9570     !
9580     Temp1=Temp1/T_anz
9590     PRINT USING 9610;Temp1
9600     !
9610     IMAGE "TEMP: ",SDDD.DD," °C"
9620     !
9630     RETURN
9640     !
9650     !-----
9660     !
9670     U_in: !----- PCL812 A/D-Karte -----
9680     !
9690     !PRINT Kanal
9700     OUT &H22A,Kanal           ! Multiplexer-Kanal
9710     OUT &H229,0             ! Gaincontrol
9720     OUT &H22B,1             ! Modecontrol
9730     OUT &H22C,1             ! Trigger

```

```

9740 WHILE INP (&H225)>15 ! Konversion OK
9750 END WHILE
9760 !
9770 Hb=INP (&H225)
9780 WAIT .01
9790 Lb=INP (&H224)
9800 !
9810 IF Kanal=15 THEN
9820   Uin(3) = ((Hb-8)*256+Lb)/409.5*2
9830   !PRINT "Exp.:";Kanal,Hb,Lb,Uin(3)
9840 END IF
9850 !
9860 IF Kanal=14 THEN
9870   Uin(2) = ((Hb-8)*256+Lb)/409.5*2
9880   !PRINT "Mantisse:";Kanal,Hb,Lb,Uin(2)
9890 END IF
9900 !
9910 IF Kanal=13 THEN
9920   Uin(1) = ((Hb-8)*256+Lb)/409.5*2
9930   !PRINT "Exp.:";Kanal,Hb,Lb,Uin(3)
9940 END IF
9950 !
9960 RETURN
9970 !
9980 END
9990 !
10000 !
10010 !
10020 !*****
10030 !
10040 !
10050 !
10060 !
10070 SUB U_out (Spannung)
10080 !
10090 Sp_out=Spannung*409.5/1.015
10100 H_byte=INT(Sp_out DIV 256)
10110 L_byte=INT(Sp_out MOD 256)
10120 !PRINT "HByte:";H_byte;" LByte:";L_byte;" ";Spannung
10130 OUT (&H224),L_byte
10140 WAIT .1
10150 OUT (&H225),H_byte
10160 OUT (&H224),L_byte
10170 WAIT .1
10180 OUT (&H225),H_byte
10190 !
10200 SUBEND
10210 !
10220 !-----
10230 !
10240 SUB Dp (Zps,Dps,Lam)
10250 !
10260 COM /Dp/Dp_start
10270 Dp: !
10280 !
10290 Zp=Zps
10300 Dp=1/Zp^.65/2 !STARTWERT
10310 !
10320 Dp_start=Dp
10330 !
10340 J=1
10350 WHILE ABS (Zp-Zv)>1.E-11
10360   Fa=F
10370   !PRINT INT (ABS (Zp-Zv) *1.E+10)
10380   IF Dp<1.E-2 THEN Dp=1.E-2
10390   C=1+2.492*Lam/Dp+.84*Lam/Dp*EXP (-.43*Dp/Lam)
10400   Zv=1.6E-19*C*1.E+7/(3*PI*1.831E-4*Dp*1.E-7)
10410   Delta=Zv-Zp
10420   IF Zv>Zp THEN
10430     F=1
10440     Dp=Dp+Dp/J
10450   ELSE
10460     F=0
10470     Dp=Dp-Dp/J
10480   END IF
10490   IF (Fa-F)<>0 THEN J=J*1.9
10500 END WHILE
10510 !PRINT "Dp_start";Dp_start;" Dp:";Dp
10520 !
10530 Dps=Dp
10540 !
10550 DISP ""
10560 SUBEND
10570 !
10580 !

```

E Auswertungsprogramm

```

10      !
20      !
30      !----- CLASSIFIER - AUSWERTUNG   November 2003 für HP-
Vectra -----
40      !
50      !- VERSCHIEBEN ZWEIER MESSUNGEN GEGEN-
60      ! EINANDER / LADUNGSKORREKTUR
70      !
80      !-- NEUE VERSION : MIT VORLAUFPUNKTEN --
90      !
100     !10.10.90:BERECHNUNG TRANSFERFUNKTION
110     !29.11.90:PLOTTERAUSGABE MÖGLICH
120     !17.12.90:LISTING DER Cp's MÖGLICH
130     !22. 3.91:DATEN --> VAX
140     !28. 3.91:KORREKTUR GROSSER Dp's
150     !30. 4.91:AUTOM.AUSWERTUNG MÖGLICH
160     !17. 5.91:ZUS.DATEN FÜR VAX-FILE
170     !17. 5.91:AUTO FIT MÖGLICH
180     !27. 5.91:KONZ.-KORR. VERD.-SYSTEM (5470)
190     !28. 5.91:MAT Fl_faktor MIT/OHNE VERD.
200     !29. 8.91:AUTO-FIT MIT VARIAB.KORR.-DATEN
210     !25.10.91:LAD.KORR. NACH WIEDENSOHLER
220     !XX.11.91:CLASS.TEMP. MIT ABGESPEICHERT
230     !16.12.91:LAD.KORR. VOR FENST..KORR.
240     ! 9. 4.92:GRÖSSENFAKTOR BEI LAD.-KORR.
250     !10. 4.92: 23.4.92: 29.4.92:
260     !13. 8.92:AUTOM.DATENÜBERTR. -> VAX
270     ! 3. 9.92:2 VERSCH. MESSZEITEN TF1/TF2
280     ! 1.10.92:D_fak ist COMMON
290     ! 5.11.92:CMD,SMD,MMD - BERECHNUNG
300     !29. 3.93:EINLESEN VON BEKANNTEN KORR-DATEN
310     !18. 1.95:Fl_lad$ ist neu (Siehe 11450)
320     !24. 1.95:Lad_korr vor Fenster wahlweise
330     !26. 1.95:Schrittweite wählbar (Schr$)
340     ! 9. 2.95:Datums_flag:Mess.2.Tag für Vax
350     !
360     OPTION BASE 1
370     DIM D(300),X(40,300),Zp(300),Cc(300),Dl(16)
380     DIM Xv(40,300),Yv(40,300),Ys(40,300),Sm(40)
390     DIM C(40,300),Y(40,300),F(300,6),Cv(40,300)
400     DIM Fc1(300,6),Fc2(300,6)
410     DIM Mess(40),Time$(40)[10],Tim$(40)[10]
420     DIM A_sum(40),V_sum(40),Time_sum(40),Rf(40)
430     DIM Kommentar$(40),Ko$(40)[20],Fil2$(40)
440     DIM
Filename$(20),Spf_string$(500),Spf_string1$(200),Spf_string2$(
200)
450     !
460     DIM Fit(5,500)
470     !
480     DIM Dpo(300),Dpu(300),Fl_faktor(2,300)
490     DIM C_korri$(40)[2]
500     DIM K_anzi(40),Korr_richtungi(40)
510     DIM Temp(40,3),Ofs(40)
520     DIM Offseti(40)
530     INTEGER Graph1(1:179,1:6309),Bas_graph(1:179,1:6309)
540     DIM Outps[80]
550     INTEGER Tempppp
560     DIM Dp_quer(40),Sigma_g(40),Cp_summe(40),Vol_summe(40)
570     DEG
580     !
590     !
600     Tf_kom: !
610     DATA "TF1 NaCl"
620     DATA "TF1 NaCl"
630     DATA "TF1 NaCl"
640     DATA "TF1 NaCl"
650     DATA ""
660     DATA "TF2 NaCl"
670     DATA "TF2 NaCl"
680     DATA "TF2 NaCl"
690     DATA "TF2 NaCl"
700     DATA "TF2 NaCl"
710     DATA "TF2 NaCl"
720     DATA "TF2 NaCl"
730     DATA "TF2 NaCl"
740     DATA "TF2 NaCl"
750     DATA "TF2 NaCl"
760     DATA "TF2 NaCl"
770     DATA "TF2 NaCl"
780     DATA "TF2 NaCl"
790     DATA "TF2 NaCl"
800     DATA "TF2 NaCl"
810     DATA "TF2 NaCl"
820     DATA "TF2 NaCl"
830     DATA "TF2 NaCl"
840     DATA "TF2 NaCl"
850     DATA "TF2 NaCl"
860     !
870     MAT Y=(0)
880     MAT A=(0)
890     MAT X=(0)
900     MAT A_sum=(0)
910     MAT V_sum=(0)
920     MAT C_korri$=("XX") !("N")
930     First_charge=0
940     D_fak=1
950     !
960     Diff=7
970     !
980     Bipol=1 ! =1:LAD.KORR NACH WIEDENSOHL.
990     ! <>1: STAND.LAD.KORR.
1000    Polar$="-" ! POLARITÄT DER CL.-ELEKTRODE
1010    !
1020    Lad_zuerst$="J" !N LADUNGSKORR. VOR FENSTER
1030    Schr$="Auto" ! Autom.Schrittweite
1040    !
1050    Cp_fak$="J" ! Korrektur TSI3020-Effizienz für
Dp<37nm
1060    Fl_lad$="N"
1070    M1=1
1080    !
1090    Cmd$="N" ! BERECHNUNG CMD,SMD,MMD
1100    !
1110    Nachauswert$="N" !EINLESEN VON BEKANNTEN
1120    ! !KORR.-DATEN
1130    !
1140    !
1150    Auto$="N" ! AUTOM.AUSW. Lim_u + Lim_o
1160    Auto_fit$="N" ! setzen
1170    Vol_print=1 ! 10 OD. 1(CRT) fuer Windows-HP-Basic
1180    !
1190    Lim_u=30
1200    Lim_o=1150
1210    !
1220    C_korr$="N" ! KORR. FÜR RÜCKMESSUNG BEI
1230    K_anz=0 ! GR. PARTIKELN (S.4400)
1240    K_fak=1 ! KORR.-FAKTOR (S.4500)
1250    Korr_richtung=1 ! Rück -> Hin
1260    Korr_ok$="N" ! ÜBERNAHME EINZELN DEFI-
1270    ! ! NIERTER KORR.-DATEN
1280    !
1290    Verd$="N"
1300    Verd_faktor=1 ! 2 = 1:1
1310    Verd_pos$="V"
1320    Verd_korr$="N" ! KORR.-FUNKTION FÜR VERD.
1330    !
1340    !
1350    !
1360    !----- VERSUCHSDATEN -----
1370    !
1380    Vers$="catec200109C"
1390    !Filename$="catec200109C"
1400    Filename$=Vers$&"e"
1410    !
1420    Messzeit1=397 ! ZEIT FÜR 1 MESSUNG TF1
1430    Messzeit2=397 ! ZEIT FÜR 1 MESSUNG TF2
1440    !
1450    Filter_zeit1$="12:55"
1460    Filter_zeit2$="12:55"
1470    Dos_zeit$="11:26"
1480    !
1490    !
1500    Offset=0
1510    !
1520    !-----
1530    !
1540    !
1550    !
1560    Lam=68 !65.3 ! Mittl. freie Weglänge [nm]
1570    !
1580    Bas_flag=0 ! wird intern gesetzt
1590    Ladungs$="J" ! Ladungskorrektur
1600    Fl_norm$="J" ! Norm. über Transferfunktion
1610    !
1620    File$="N" ! Erz. Dp/Cp-Files
1630    !
1640    !----- EINSTELLBAR ÜBER 'KEYS' -----
1650    !
1660    Sum_gr$="N"
1670    Mittel$="N"
1680    Korr_1$="N"
1690    Korr_2$="N"
1700    Mehr_lad$="N" ! 3e+4e - Korrektur
1710    Summe$="N"
1720    Lkorr=2
1730    !
1740    !-----
1750    !
1760    !----- EINSTELLBAR ÜBER 'KEYS2' -----
1770    Sur1$="N"
1780    Voll1$="N"
1790    Kum$="N" ! Kumul. Anz.,Obfl.,Vol.
1800    Punkt$="N"
1810    Plotter=0 ! 0=CRT , 1=PLOTTER
1820    Pen=1
1830    Line=4
1840    !
1850    !-----
1860    !
1870    Sum_n=0
1880    !
1890    Feuchte=0 ! FÜR VAX-FILE

```

E Auswertungsprogramm

```

1900 Leer1=0      ! " " "
1910 Leer2=0      ! " " "
1920 !
1930 KBD CMODE ON
1940 !
1950 GOTO Versuch
1960 Keys: !
1970 !OFF KNOB
1980 !
1990 !
2000 IF Sur1$="N" AND Voll1$="N" THEN
2010   ON KEY 0 LABEL "ANZAHL" GOTO Sur1
2020 ELSE
2030   IF Sur1$="J" THEN
2040     ON KEY 0 LABEL "SURFACE" GOTO Voll1
2050   ELSE
2060     ON KEY 0 LABEL "VOLUME" GOTO Anz1
2070   END IF
2080 END IF
2090 ON KEY 3 LABEL "MESS WAHL" GOTO Messwahl
2100 ON KEY 1 LABEL "KORR - KEYS" GOTO Korrr_keys
2110 ON KEY 5 LABEL "RECHNEN" GOTO Rechnung
2120 !
2130 ON KEY 2 LABEL "KEYS 2" GOTO Keys2
2140 !
2150 IF Summe$="J" THEN
2160   ON KEY 13 LABEL "SUMME= J " GOTO Summe1
2170 ELSE
2180   ON KEY 13 LABEL "SUMME= N " GOTO Summe2
2190 END IF
2200 !
2210 IF Mittel$="N" THEN
2220   ON KEY 4 LABEL "MITTEL= N" GOTO Mittel1
2230 ELSE
2240   ON KEY 4 LABEL "MITTEL= J" GOTO Mittel2
2250 END IF
2260 !
2270 IF Korrr_1$="N" THEN
2280   ON KEY 6 LABEL " 1e = N" GOTO Kor1_1
2290 ELSE
2300   ON KEY 6 LABEL " 1e = J" GOTO Kor1_2
2310 END IF
2320 !
2330 !
2340 IF Korrr_2$="N" THEN
2350   ON KEY 7 LABEL " 2e = N" GOTO Kor2_1
2360 ELSE
2370   ON KEY 7 LABEL " 2e = J" GOTO Kor2_2
2380 END IF
2390 !
2400 IF Mehr_lad$="N" THEN
2410   ON KEY 8 LABEL "3e+4e=N" GOTO Kor3_1
2420 ELSE
2430   ON KEY 8 LABEL "3e+4e=J" GOTO Kor3_2
2440 END IF
2450 !
2460 IF Sum_gr$="N" THEN
2470   ON KEY 9 LABEL "Sum_gr= N" GOTO Sum_gr1
2480 ELSE
2490   ON KEY 9 LABEL "Sum_gr= J" GOTO Sum_gr2
2500 END IF
2510 !
2520 !
2530 GOTO Keys
2540 !
2550 !
2560 Keys2: !-----
2570 !
2580 ON KEY 0 LABEL "AUTO- FIT" GOTO Auto_fit
2590 ON KEY 2 LABEL "NEU Ymx" GOTO Max_y
2600 ON KEY 3 LABEL "NEU Xmx" GOTO Max_x
2610 ON KEY 4 LABEL " KEYS 1" GOTO Keys
2620 ON KEY 5 LABEL "DIFF= "&VAL$(Diff) GOTO Diff
2630 ON KEY 7 LABEL "Fit" GOTO Fit
2640 !
2650 IF Kum$="J" THEN
2660   ON KEY 1 LABEL "KUM= J" GOTO Kum1
2670 ELSE
2680   ON KEY 1 LABEL "KUM= N" GOTO Kum2
2690 END IF
2700 !
2710 IF File$="N" THEN
2720   ON KEY 9 LABEL "FILE$= N" GOTO Fil1
2730 ELSE
2740   ON KEY 9 LABEL "FILE$= J" GOTO Fil2
2750 END IF
2760 !
2770 !
2780 ON KEY 6 LABEL "Lim u_o" GOTO Knob
2790 !ON KEY 7 LABEL "LINE "&VAL$(Line) GOTO Line
2800 !ON KEY 8 LABEL "PEN "&VAL$(Pen) GOTO Pen
2810 ON KEY 8 LABEL "CHARGE" GOTO Charge
2820 !
2830 GOTO Keys2
2840 !
2850 !
2860 Korrr_keys: !-----
2870 !
2880 IF C_korr$="J" THEN
2890   ON KEY 5 LABEL "Korr= J" GOTO Ckorr2
2900 END IF
2910 IF C_korr$="JJ" THEN
2920   ON KEY 5 LABEL "Korr=JJ" GOTO Ckorr3
2930 END IF
2940 IF C_korr$="N" THEN
2950   ON KEY 5 LABEL "Korr= N" GOTO Ckorr1
2960 END IF
2970 !
2980 ON KEY 6 LABEL "K_anz$=&VAL$(K_anz) GOTO Kanz
2990 !
3000 IF Korr_richtung=1 THEN
3010   ON KEY 7 LABEL "Richt.= 1" GOTO Korrr1
3020 ELSE
3030   ON KEY 7 LABEL "Richt.= 2" GOTO Korrr2
3040 END IF
3050 !
3060 ON KEY 8 LABEL "Offs$=&VAL$(Offset) GOTO Offset
3070 !
3080 ON KEY 1 LABEL " KEYS 1" GOTO Keys
3090 !
3100 ON KEY 3 LABEL "Korr. O.K." GOTO Korrr_ok
3110 GOTO Korrr_keys
3120 !
3130 !
3140 Mittel1: !
3150 Mittel$="J"
3160 GOTO Keys
3170 !
3180 Mittel2: !
3190 Mittel$="N"
3200 GOTO Keys
3210 !
3220 Kor1_1: Korrr_1$="J"
3230 Ebene=1
3240 GOTO Keys
3250 !
3260 Kor1_2: Korrr_1$="N"
3270 Ebene=1
3280 GOTO Keys
3290 !
3300 Kor2_1: Korrr_2$="J"
3310 Ebene=1
3320 GOTO Keys
3330 !
3340 Kor2_2: Korrr_2$="N"
3350 Ebene=1
3360 GOTO Keys
3370 !
3380 Kor3_1: Mehr_lad$="J"
3390 Ebene=1
3400 GOTO Keys
3410 !
3420 Kor3_2: Mehr_lad$="N"
3430 Ebene=1
3440 GOTO Keys
3450 !
3460 Sum_gr1: !
3470 Sum_gr$="J"
3480 GOTO Keys
3490 !
3500 Sum_gr2: !
3510 Sum_gr$="N"
3520 GOTO Keys
3530 !
3540 Sur1: !
3550 Sur1$="J"
3560 Voll1$="N"
3570 GOTO Keys
3580 !
3590 Voll1: !
3600 Voll1$="J"
3610 Sur1$="N"
3620 GOTO Keys
3630 !
3640 Anz1: !
3650 Voll1$="N"
3660 Sur1$="N"
3670 GOTO Keys
3680 !
3690 Kum1: !
3700 Kum$="N"
3710 GOTO Keys2
3720 !
3730 Kum2: !
3740 Kum$="J"
3750 GOTO Keys2
3760 !
3770 Fil1: !
3780 File$="J"
3790 GOTO Keys2
3800 !
3810 Fil2: !
3820 File$="N"
3830 GOTO Keys2
3840 !
3850 Line: !
3860 Line=(Line MOD 5)+1
3870 GOTO Keys2
3880 !
3890 Pen: !
3900 Pen=(Pen MOD 5)+1
3910 GOTO Keys2
3920 !
3930 Diff: !

```

E Auswertungsprogramm

```

3940 INPUT "Diff=",Diff
3950 GOTO Keys2
3960 !
3970 Punktnull: !
3980 !
3990 INPUT "WIEVIEL PUNKTE AUF NULL SETZEN ",Nulpkt
4000 !
4010 FOR I=1 TO Nulpkt
4020   C(M1,I)=0
4030   C(M1,(2*Punkte+Vor_punkte)-I)=0
4040 NEXT I
4050 GOTO Keys2
4060 !
4070 !
4080 !
4090 Rs232: !
4100 !
4110 Image11: IMAGE X,4D.D,XX,5D.D,+
4120 !
4130 ASSIGN @F9 TO 9
4140 CONTROL 9,4,3
4150 CONTROL 9,3;9600
4160 CONTROL 9,12;176 ! Handshake off
4170 PAUSE
4180 Fil$=Vers$&"_"&VAL$(M1)&".HP"
4190 DISP Fil$
4200 OUTPUT @F9;Fil$
4210 WAIT .5
4220 FOR I=1 TO Punkte
4230   Fil2$=VAL$(DROUND(10^(X(M1,I)),4))&"
"&VAL$(DROUND(Y(M1,I),5))
4240   OUTPUT @F9;Fil2$
4250   DISP Fil2$
4260 NEXT I
4270 DISP "ENDE"
4280 OUTPUT @F9;"ENDE"
4290 !
4300 GOTO Keys2
4310 !
4320 !
4330 Charge: !
4340 CALL Charge(Punkte,D(*),F(*),First_charge,D_fak,Polar$)
4350 MAT Fc1=F
4360 GOTO Keys2
4370 !
4380 Autovax: !
4390 !
4400 GRAPHICS OFF
4410 !
4420 M1=0
4430 Auto$="J"
4440 Vol_print=1
4450 Vol$="N"
4460 Sur$="N"
4470 Cmd$="N"
4480 Auto_fit$="N"
4490 Auto_vax$="J"
4500 !
4510 INPUT "VAX-Filename ( max.10 Zeichen :SEE0693AEW
)",Vax_name$
4520 !
4530 PRINT "@HPAERO STARTEN, DANN 'CONTINUE' "
4540 PAUSE
4550 OFF KEY
4560 OFF KNOB
4570 !
4580 GOTO Messwahl
4581 !
4590 !
4600 Ckorr1: !
4610   C_korr$="J"
4620   GOTO Korr_keys
4630 !
4640 Ckorr2: !
4650   C_korr$="JJ"
4660   GOTO Korr_keys
4670 !
4680 Ckorr3: !
4690   C_korr$="N"
4700   GOTO Korr_keys
4710 !
4720 Kanz: !
4730 INPUT "K_anz",K_anz
4740 GOTO Korr_keys
4750 !
4760 Korr1: !
4770   Korr_richtung=2
4780   GOTO Korr_keys
4790 !
4800 Korr2: !
4810   Korr_richtung=1
4820   GOTO Korr_keys
4830 !
4840 Offset: !
4850 INPUT "Offset",Offset
4860 GOTO Korr_keys
4870 !
4880 Korr_ok: !
4890   C_korri$(M1)=C_korr$
4900   K_anzi(M1)=K_anz
4910   Korr_richtung(M1)=Korr_richtung
4920   Offseti(M1)=Offset

4930 !
4940 PRINT "Messung: ";M1;"
Korr_richtungi: ";Korr_richtungi(M1)
4950 PRINT "C_korri$:";C_korri$(M1);"   K_anzi:";K_anzi(M1);"
Offset:";Offseti(M1)
4960 GOTO Korr_keys
4970 !
4980 Max_y: !
4990 !
5000 INPUT "NEUES Y-MAX EINGEBEN ",Ymax
5010 GOTO Graphik
5020 !
5030 Max_x: !
5040 !
5050 INPUT "NEUES X-MIN EINGEBEN ",Xmin
5060 Xmin=LGT(Xmin)
5070 INPUT "NEUES X-MAX EINGEBEN ",Xmax
5080 Xmax=LGT(Xmax)
5090 Bas_flag=0
5100 GOTO Graphik
5110 !
5120 Rechnung: !
5130 !
5140 IF Ebene=2 THEN Ebene2
5150 GOTO Ebene1
5160 !
5170 Auto_fit: !
5180 !
5190 CLEAR SCREEN
5200 M1=0
5210 Cmd$="J"
5220 Mittel$="J"
5230 Kum$="N"
5240 Vol$="N"
5250 Sur$="N"
5260 Korr_ok$="J"
5270 Auto$="J"
5280 Auto_fit$="J"
5290 Vol_print=1
5300 !
5310 FOR I=1 TO Maxmess
5320   PRINT C_korri$(I);" ";
5330 NEXT I
5340 PRINT ""
5350 PRINT "   M1 : ";M1;"           CMD$ : ";Cmd$;"
Lim_u : ";Lim_u;"           Lim_o : ";Lim_o;"           Korr_ok$ :
";Korr_ok$
5360 PRINT "Auto$ : ";Auto$;"           Auto_fit$ : ";Auto_fit$;"
Vol_print : ";Vol_print
5370 PRINT " Vol$ : ";Vol$;"           Sur$ : ";Sur$;"
Kum$ : ";Kum$
5380 PRINT ""
5390 PRINT "'Continue' für Auto_fit - Start"
5400 PAUSE
5410 GOTO Messwahl
5420 !
5430 !-----
5440 !
5450 !
5460 Versuch: !
5470 !
5480 ASSIGN @F1 TO Vers$
5490 ENTER @F1;Vers$,Date$
5500 ENTER @F1;Punkte,Raster,Ez,C1_anz,Vor_punkte,Qv,Qa
5510 !
5520 !
5530 !
5540 PRINT Vers$,Date$
5550 PRINT "Punkte: ";Punkte;" Raster: ";Raster;" Ez: ";Ez;"
C1_anz: ";C1_anz;" Vor_pkte: ";Vor_punkte
5560 !
5570 REDIM D(Punkte)
5580 REDIM Zp(Punkte)
5590 !
5600 ENTER @F1;D(*)
5610 ENTER @F1;Zp(*)
5620 !
5630 Lim_o=D(1)
5640 Lim_u=D(Punkte)
5650 !
5660 !
5670 PRINT ""
5680 PRINT "   I   D(I)   Zp(I)   Zp(I)/Zp(1)"
5690 !
5700 IMAGE DDD,XX,DDDD.D,XX,D.DDE,XX,DDD.DD
5710 FOR I=1 TO Punkte
5720   L_d=Lam/D(I)
5730   CC(I)=1+2.492*L_d+.84*L_d*EXP(-.43/L_d)
5740   Zp(I)=1.6E-12*CC(I)/(3*PI*1.831E-11*D(I))
5750   PRINT USING 5700;I,D(I),Zp(I),Zp(I)/Zp(1)
5760 NEXT I
5770 !
5780 OFF ERROR
5790 CALL Charge(Punkte,D(*),F(*),First_charge,D_fak,Polar$)
5800 !
5810 MAT Fc1=F
5820 !
5830 !
5840 Transfer: ! -- BERECHNUNG TRANSFERFUNKTION --
5850 !
5860 DISP " BERECHNUNG DER TRANSFERFUNKTION "
5870 !

```

E Auswertungsprogramm

```

5880 REDIM Fl_faktor(2,Punkte)
5890 !
5900 FOR K=1 TO 1 ! TRANSFER MIT/OHNE VERD.
5910 IF K=2 THEN Qa=Qa/Verd_faktor
5920 PRINT "K :";K;" Qa:";Qa
5930 Mfliche=0
5940 PRINT ""
5950 !PRINT " Dp Dpu Dpo Fl_faktor"
5960 !
5970 FOR I=1 TO Punkte
5980 FOR J=1 TO 2
5990 Zpd(1)=Zp(I)*(1-Qa/Qv)
6000 Zpd(2)=Zp(I)*(1+Qa/Qv)
6010 !
6020 Ccc=.9156-5026*Zpd(J)-
1.454E+5*Zpd(J)^2+5.447E+4*Zpd(J)^(1.630)+1570*Zpd(J)^(.7512)
6030 !
6040 Dpd=1.6E-19*Ccc*1.E+7/(3*PI*1.831E-4*Zpd(J)*1.E-7)
6050 !
6060 IF J=1 THEN Dpo(I)=Dpd
6070 IF J=2 THEN Dpu(I)=Dpd
6080 !
6090 NEXT J
6100 Fl_faktor(K,I)=(LOG(Dpo(I))-LOG(Dpu(I)))/2
6110 Mfliche=Mfliche+Fl_faktor(K,I)
6120 !PRINT USING 3160;D(I),Dpu(I),Dpo(I),Fl_faktor(I)
6130 !
6140 NEXT I
6150 IMAGE 3(DDD,D,XX),D,DDD
6160 !
6170 Gfliche=LOG((D(1)+Dpo(1))/2)-
LOG((D(Punkte)+Dpu(Punkte))/2)
6180 !Gfliche=LOG(D(1))-LOG(D(Punkte))
6190 !
6200 Fliche=Mfliche/Gfliche
6210 !
6220 PRINT "ES WURDEN ";INT(Fliche*1000)/10;" % DES
MESSBEREICHES ERFASST"
6230 !
6240 IMAGE DDD,X,DDD,D,XXX,#
6250 !
6260 !
6270 Norm: !
6280 !
6290 DISP "NORMIERUNG"
6300 Fl_norm=Mfliche/Punkte
6310 Fl_norm=Fl_norm*Gfliche/Mfliche
6320 !
6330 FOR I=1 TO Punkte
6340 Fl_faktor(K,I)=1/(Fl_faktor(K,I)/(Fl_norm)) !
Darstellung wie üblich
6350 !Fl_faktor(K,I)=1/Fl_faktor(K,I) !
dN / dlog(Dp)
6360 NEXT I
6370 Fl_sum=SUM(Fl_faktor)
6380 !PRINT Fl_sum/Punkte,Fl_sum/Punkte*Fliche
6390 !
6400 DISP ""
6410 NEXT K
6420 !
6430 ON ERROR GOTO Err
6440 !
6450 !
6460 !
6470 !
6480 !--- EINLESEN DER Cp's -----
6490 FOR M=1 TO 40
6500 PRINTER IS 1
6510 ENTER @Fl;Mess(M),Time$(M),Rf(M)
6520 PRINT Mess(M),Time$(M),Rf(M)
6530 ENTER
@Fl;Temp(M,1),Temp(M,1),Temp(M,1),Offs(M),Res1,Res2,Res3
6540 PRINT Temp(M,1),Temppp,Temppp,Offs(M),Res1,Res2,Res3
6550 FOR I=1 TO (Punkte*2+Vor_punkte)
6560 ENTER @Fl;C(M,I)
6570 !PRINT C(M,I)
6580 NEXT I
6590 PRINT ""
6600 NEXT M
6610 !
6620 Err: !
6630 IF ERRN=59 THEN 6650
6640 PRINT ERRN$
6650 OFF ERROR
6660 !
6670 !
6680 !
6690 Maxmess=MAX(Mess(*))
6700 !
6710 RESTORE Tf_kom
6720 FOR I=1 TO Maxmess
6730 READ Ko$(I)
6740 !PRINT Ko$(I)
6750 NEXT I
6760 !
6770 Datums_flag=100
6780 !
6790 FOR I=2 TO Maxmess
6800 IF TIME(Time$(I))<TIME(Time$(I-1)) THEN Datums_flag=I
6810 NEXT I
6820 !
6830 !PRINT "Datums_flag:";Datums_flag

6840 !
6850 REDIM X(Maxmess+1,Punkte)
6860 REDIM Xv(Maxmess+1,Punkte)
6870 REDIM Y(Maxmess+1,Punkte)
6880 REDIM Ys(Maxmess+1,Punkte)
6890 !
6900 IF Nachauswert$="J" THEN
6910 CLEAR SCREEN
6920 FOR I=1 TO Maxmess
6930 PRINT "MESSUNG";I
6940 INPUT "Offseti";Offseti(I)
6950 INPUT "C_korri$(I)";C_korri$(I)
6960 INPUT "K_anzi";K_anzi(I)
6970 INPUT "Korr_richtungi";Korr_richtungi(I)
6980 NEXT I
6990 Korr_ok$="J"
7000 PRINT C_korri$(*)
7010 PRINT K_anzi(*)
7020 PRINT Korr_richtungi(*)
7030 PRINT Offseti(*)
7040 END IF
7050 !
7060 IF Ladungs$="J" THEN GOSUB Ladung
7070 !
7080 IF Auto$="J" THEN Messwahl
7090 !
7100 GOTO Keys
7110 !
7120 Messwahl: !-----
7130 !
7140 Ebene=1
7150 !
7160 PRINT "-----"
7170 PRINT ""
7180 IF Auto$="J" OR Auto_fit$="J" THEN
7190 M1=M1+1
7200 IF M1=(Maxmess+1) AND Auto_fit$="J" THEN Plot_sum
7210 !
7220 Offset=Offseti(M1)
7230 K_anz=K_anzi(M1)
7240 Korr_richtung=Korr_richtungi(M1)
7250 C_korr=C_korri$(M1)
7260 !
7270 PRINT "Messung:";M1;"
Korr_richtungi:";Korr_richtungi(M1)
7280 PRINT "C_korri$:";C_korri$(M1);"
K_anzi:";K_anzi(M1);" Offset:";Offseti(M1)
7290 !
7300 GOTO 7550
7310 END IF
7320 !
7330 !
7340 !
7350 PRINT "MESSUNG1 (1-";Maxmess;") EINGEBEN"
7360 INPUT M1
7370 !
7380 !
7390 IF Korr_ok$="J" THEN
7400 IF C_korri$(M1)="XX" THEN
7410 PRINT "---- KEINE VORDEF.KORR.-DATEN VORHANDEN ----"
"
7420 GOTO Keys
7430 ELSE
7440 Offset=Offseti(M1)
7450 K_anz=K_anzi(M1)
7460 Korr_richtung=Korr_richtungi(M1)
7470 C_korr=C_korri$(M1)
7480 PRINT "Messung:";M1;"
Korr_richtungi:";Korr_richtungi(M1)
7490 PRINT "C_korri$:";C_korri$(M1);"
K_anzi:";K_anzi(M1);" Offset:";Offseti(M1)
7500 !
7510 END IF
7520 END IF
7530 !
7540 !
7550 M1=M1
7560 M2=M1+1
7570 M12=M2
7580 !
7590 !
7600 Ebene1: !-----
7610 !
7620 !
7630 Neu_diff: !-----
7640 !
7650 DISP "EBENE1"
7660 !
7670 !--- NEUE ZUORDNUNG DER MESSWERTE -----
7680 !
7690 MAT Y=(0)
7700 MAT Yv=(0)
7710 !Bas_flag=0
7720 !
7730 FOR I=1 TO Punkte
7740 X(M1,I)=LGT(D(I))
7750 X(M2,I)=X(M1,I)
7760 Xmax=X(M1,1)
7770 Xmin=X(M1,Punkte)
7780 !
7790 Xv(M1,I)=X(M1,I)
7800 Xv(M2,I)=X(M1,I)

```

E Auswertungsprogramm

```

7810 !
7820 Cv(M1,I)=C(M1,I+Diff) ! SPLIT
7830 Cv(M2,I)=C(M1,I+Diff+Punkte) ! M1,M2
7840 !
7850 NEXT I
7860 !
7870 !
7880 !-- SPIEGELUNG DER MESSUNG M2 -----
7890 !
7900 !
7910 FOR I=1 TO Punkte
7920 Yv(M1,I)=Cv(M1,I)-Offset
7930 Yv(M2,I)=Cv(M2,Punkte+1-I)-Offset
7940 NEXT I
7950 !
7960 !
7970 !---- RÜCKMESSUNG O.K. ? -----
7980 !
7990 IF C_korr$="J" THEN
8000 IF Korr_richtung=1 THEN
8010 FOR I=1 TO K_anz
8020 IF Yv(M2,I)>=K_fak*(Yv(M1,I)) THEN
8030 PRINT "KORREKTUR
MESSPUNKT";I;" ";INT(Yv(M2,I));" -->";INT(Yv(M1,I))
8040 Yv(M2,I)=Yv(M1,I)
8050 !END IF
8060 NEXT I
8070 ELSE
8080 FOR I=1 TO K_anz
8090 IF Yv(M1,I)>=K_fak*(Yv(M2,I)) THEN
8100 PRINT "KORREKTUR
MESSPUNKT";I;" ";INT(Yv(M1,I));" -->";INT(Yv(M2,I))
8110 Yv(M1,I)=Yv(M2,I)
8120 !END IF
8130 NEXT I
8140 END IF
8150 END IF
8160 !
8170 IF C_korr$="JJ" THEN
8180 FOR I=1 TO K_anz
8190 Yv(M1,I)=0
8200 Yv(M2,I)=0
8210 NEXT I
8220 END IF
8230 !
8240 IF Lad_zuerst$="J" THEN
8250 IF Lkorr=2 THEN
8260 GOSUB Ladungskorr2
8270 ELSE
8280 GOSUB Ladungskorr
8290 END IF
8300 END IF
8310 !
8320 !
8330 !-- NORMIERUNG MIT TRANSFERFUNKTIONEN --
8340 !
8350 IF Fl_norm$="J" THEN
8360 IF Verd$="J" AND Verd_pos$="H" THEN
8370 FOR I=1 TO Punkte
8380 Yv(M1,I)=Yv(M1,I)*Fl_faktor(2,I)
8390 Yv(M2,I)=Yv(M2,I)*Fl_faktor(2,I)
8400 NEXT I
8410 ELSE
8420 FOR I=1 TO Punkte
8430 Yv(M1,I)=Yv(M1,I)*Fl_faktor(1,I)
8440 Yv(M2,I)=Yv(M2,I)*Fl_faktor(1,I)
8450 NEXT I
8460 END IF
8470 END IF
8480 !
8490 !
8500 !
8510 IF Lad_zuerst$="N" THEN
8520 IF Lkorr=2 THEN
8530 GOSUB Ladungskorr2
8540 ELSE
8550 GOSUB Ladungskorr
8560 END IF
8570 END IF
8580 !
8590 !--- KONZ.-KORREKTUR VERDÜNNUNGS-SYSTEM --
8600 !
8610 IF Verd$="J" AND Verd_pos$="H" AND Verd_korr$="J" THEN
8620 !
8630 PRINT "----- KONZ.-KORREKTUR VERD.-SYSTEM -----"
8640 FOR I=1 TO Punkte
8650 !PRINT I,Yv(M1,I),
8660
Yv(M1,I)=Yv(M1,I)*(1.107+1.7708E+6/(LOG(D(I))^11.545))
8670 !
8680
Yv(M2,I)=Yv(M2,I)*(1.107+1.7708E+6/(LOG(D(I))^11.545))
8690 !PRINT Yv(M1,I)
8700 NEXT I
8710 !
8720 Leer1=1
8730 !
8740 ELSE
8750 !
8760 Leer1=0
8770 !
8780 END IF

8790 !
8800 IF Verd$="J" AND Verd_korr$="J" THEN
8810 !
8820 PRINT "----- KONZ.-KORREKTUR VERD.-SYSTEM VORNE ---
--"
8830 FOR I=1 TO Punkte
8840 PRINT Yv(M1,I),
8850 Yv(M1,I)=Yv(M1,I)*Verd_faktor
8860 Yv(M2,I)=Yv(M2,I)*Verd_faktor
8870 PRINT Yv(M1,I)
8880 NEXT I
8890 END IF
8900 !
8910 !----- neu 26.8.2009: TSI3020-Effizienz-Korrektur
-----
8920 !
8930 IF Cp_fak$="J" OR Cp_fak$="j" THEN
8940 !
8950 FOR J=M1 TO (M1+1)
8960 FOR I=1 TO Punkte
8970 IF X(J,I)<=1.568 THEN !Dp<=37nm
8980 Fak=100/(X(J,I)*127.1-98.9)
8990 Yv(J,I)=Yv(J,I)*Fak
9000 END IF
9010 NEXT I
9020 NEXT J
9030 !
9040 !
9050 END IF
9060 !
9070 !
9080 !----- MESSZEIT -----
9090 !
9100 IF M1<=M_anz_tfl THEN
9110 Messzeit=Messzeit1
9120 ELSE
9130 Messzeit=Messzeit2
9140 END IF
9150 !
9160 D_zeit=Messzeit/2
9170 IF K_anz=Punkte THEN
9180 IF Korr_richtung=1 THEN
9190 D_zeit=Messzeit/4*3
9200 ELSE
9210 D_zeit=Messzeit/4
9220 END IF
9230 END IF
9240 !
9250 Tim$(M1)=TIME$(TIME$(Time$(M1))-D_zeit)
9260 !
9270 !
9280 !---- FÜR VAX-FILE : -----
9290 !
9300 Zeit1=TIME$(Tim$(M1))-TIME$(Dos_zeit$)
9310 Zeit1=Zeit1/60
9320 !
9330 IF M1<=M_anz_tfl THEN
9340 Zeit2=TIME$(Filter_zeit1$)-TIME$(Tim$(M1))
9350 ELSE
9360 Zeit2=TIME$(Filter_zeit2$)-TIME$(Tim$(M1))
9370 END IF
9380 !
9390 Zeit2=Zeit2/60
9400 !
9410 IF M1>=Datums_flag THEN
9420 !
9430 Zeit1=Zeit1+60*24
9440 Zeit2=Zeit2-60*24
9450 !
9460 END IF
9470 !
9480 !
9490 !-- GESAMTSUMME PARTIKEL -----
9500 !
9510 Sum_cp=0
9520 FOR I=1 TO Punkte
9530 Sum_cp=Sum_cp+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2 ! Darstellung
wie üblich
9540 !Sum_cp=Sum_cp+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2*Fl_norm ! wenn
bei Normierung dN / dlog(Dp) gewählt
9550 NEXT I
9560 !
9570 S_sum=S_sum+Sum_cp
9580 DISP "Cp_gesamt:";INT(Sum_cp);"cm^-3"
9590 !
9600 !
9610 Ebene=2
9620 !
9630 !-----
9640 !
9650 Ebene2: !-----
9660 !
9670 MAT Y=Yv
9680 !
9690 !
9700 !-- OBERFL.-UND VOL.-BERECHNUNG -----
9710 !
9720 Sur_vol2: !
9730 !
9740 Sd1=0
9750 Sd2=0
9760 Sd3=0

```

E Auswertungsprogramm

```

9770 Sd4=0
9780 S_n=0
9790 !
9800 FOR I=1 TO Punkte
9810 !
9820 IF Cmd$="J" THEN
9830 !
9840 Sd1=Sd1+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2*(10^(X(M1,I)))/1000
9850 Sd2=Sd2+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2*(10^(X(M1,I)))/1000^2
9860 Sd3=Sd3+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2*(10^(X(M1,I)))/1000^3
9870 Sd4=Sd4+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2*(10^(X(M1,I)))/1000^4
9880 S_n=S_n+(Yv(M1,I)+Yv(M2,I))/2
9890 !
9900 END IF
9910 !
9920 IF Suri$="J" THEN
9930 Y(M1,I)=Yv(M1,I)*PI*(10^(X(M1,I)))/1000^2
9940 Y(M2,I)=Yv(M2,I)*PI*(10^(X(M2,I)))/1000^2
9950 END IF
9960 IF Voll$="J" THEN
9970 Y(M1,I)=Yv(M1,I)*4*PI/3*(10^(X(M1,I)))/2000^3
9980 Y(M2,I)=Yv(M2,I)*4*PI/3*(10^(X(M2,I)))/2000^3
9990 END IF
10000 NEXT I
10010 !
10020 !
10030 IF Cmd$="J" THEN
10040 !
10050 PRINT USING 10060;" CMD :";1000*Sd1/S_n;" SMD
:";1000*Sd3/Sd2;" MMD :";1000*Sd4/Sd3
10060 IMAGE 3 (6A,DDDD,XX)
10070 !
10080 PRINT USING 10090;"DoaS:";1000*(Sd2/S_n)^.5;"
DoaV:";1000*(Sd3/S_n)^(1/3)
10090 IMAGE 2 (6A,DDDD,XX)
10100 !
10110 END IF
10120 !
10130 !
10140 !-----
10150 !
10160 Kumulieren:!
10170 Sy1=0
10180 Sy2=0
10190 IF Kum$="J" THEN
10200 FOR I=(Punkte-1) TO 1 STEP -1
10210 Sy1=Sy1+Y(M1,I)
10220 Y(M1,I)=Sy1
10230 Sy2=Sy2+Y(M2,I)
10240 Y(M2,I)=Sy2
10250 NEXT I
10260 END IF
10270 !
10280 !
10290 IF Summe$="J" THEN
10300 FOR I=1 TO Punkte
10310 Ys(1,I)=Ys(1,I)+Y(M1,I)
10320 Ys(2,I)=Ys(2,I)+Y(M2,I)
10330 NEXT I
10340 M1=M1+1
10350 IF M1>Maxmess THEN 10390
10360 IF Sm(M1)=0 THEN 10340
10370 M2=M2+1
10380 GOTO Ebene1
10390 !
10400 MAT Y=Ys
10410 MAT Y=Y/(Sum_n)
10420 MAT Ys=(0)
10430 !
10440 Sum_cp=S_sum/Sum_n
10450 M1=1
10460 M2=2
10470 FOR I=1 TO Punkte
10480 X(M1,I)=LGT(D(I))
10490 X(M2,I)=X(M1,I)
10500 NEXT I
10510 !
10520 END IF
10530 !
10540 !
10550 IF Mittel$="J" THEN
10560 FOR I=1 TO Punkte
10570 Y(M1,I)=(Y(M1,I)+Y(M2,I))/2
10580 NEXT I
10590 END IF
10600 !
10610 !
10620 IF Auto_vax$="J" AND Auto$="J" THEN Vax
10630 !
10640 GOTO Maxmin
10650 !
10660 !
10670 Summel:!
10680 Summe$="N"
10690 Sum_n=0
10700 GOTO Keys
10710 !
10720 Summe2:!-----
10730 !
10740 GRAPHICS OFF
10750 CLEAR SCREEN
10760 !

10770 PRINT "ANZAHL DER AUFZUSUMMIERENDEN MESSUNGEN ?"
10780 INPUT Sum_n
10790 MAT Sm=(0)
10800 MAT Ys=(0)
10810 S_sum=0
10820 Summe$="J"
10830 FOR I=1 TO Sum_n
10840 INPUT "WELCHE MESSUNG",S
10850 Sm(S)=1
10860 IF I=1 THEN
10870 M1=S
10880 M2=M1+1
10890 END IF
10900 NEXT I
10910 GOTO Ebene1
10920 !
10930 !
10940 !
10950 Maxmin:!
10960 Ymax=MAX(Y(*))
10970 !
10980 !PRINT "Ymax:";Ymax;" Xmin:";Xmin;" Xmax:";Xmax
10990 !
11000 !
11010 Graphik:!
11020 !
11030 CLEAR SCREEN
11040 GRAPHICS ON
11050 VIEWPORT 25,90,45,85
11060 PEN 1
11070 IF Plotter=1 THEN
11080 PLOTTER IS 705,"HPGL"
11090 ELSE
11100 PLOTTER IS CRT,"INTERNAL"
11110 END IF
11120 !PRINT CHR$(12)
11130 IF Sum_gr$="N" OR Bas_flag=0 THEN
11140 GINIT
11150 GCLEAR
11160 LINE TYPE 1
11170 IF Plotter=1 THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"
11180 VIEWPORT 25,90,45,85
11181 IF Ymax<1 THEN Ymax=1
11190 WINDOW Xmin,Xmax,0,Ymax
11200 FRAME
11210 END IF
11220 !
11230 CSIZE 2.5,.7
11240 IF Plotter=1 THEN PLOTTER IS 705,"HPGL"
11250 !
11260 CLIP OFF
11270 !
11280 IF Bas_flag=0 THEN
11290 !
11300 !
11310 DATA
20,30,40,50,60,80,100,150,200,300,400,500,600,800,1000,1200
11320 RESTORE 11310
11330 READ D1(*)
11340 !
11350 FOR I=1 TO 16
11360 IF LGT(D1(I))>Xmax OR LGT(D1(I))<Xmin THEN 11450
11370 LDIR 90
11380 LORG 8
11390 MOVE LGT(D1(I)),0
11400 LABEL D1(I)
11410 LDIR 0
11420 LORG 4
11430 MOVE LGT(D1(I)),0
11440 DRAW LGT(D1(I)),.04*Ymax
11450 NEXT I
11460 !
11470 LORG 9
11480 MOVE Xmax,-Ymax/3.5
11490 LABEL "Dp [nm] "
11500 LORG 5
11510 !
11520 LORG 1
11530 LDIR 90
11540 MOVE Xmin-(Xmax-Xmin)/5,0
11550 !
11560 LABEL " Cp / Kanal"
11570 LORG 5
11580 LDIR 0
11590 !
11600 Bas_flag=1
11610 IF Plotter=0 THEN
11620 GSTORE Bas_graph(*)
11630 END IF
11640 ELSE ! das heisst : Bas_flag=1
11650 IF Plotter=0 THEN
11660 GLOAD Bas_graph(*)
11670 END IF
11680 END IF ! END IF für Bas_flag
11690 !
11700 IF Sum_gr$="N" OR Bas_flag=0 THEN
11710 Y_step=10^(INT((LGT(Ymax)+.7)))/10
11720 !
11730 FOR I=0 TO Ymax STEP Y_step
11740 LORG 2
11750 MOVE Xmin,I
11760 DRAW Xmin+.02*(Xmax-Xmin),I

```

E Auswertungsprogramm

```

11770   LOGR 8
11780   MOVE Xmin,I
11790   LABEL I
11800   NEXT I
11810  END IF
11820  !
11830  IF Sum_gr$="J" THEN GLOAD Graph1(*)
11840  !
11850  !CLIP 30,130,37,112
11860  LOGR 5
11870  !
11880  FOR I=2 TO Punkte
11890  PEN M1
11900  LINE TYPE 1
11910  !IF Y(M1,I-1)<>0 THEN PEN 1
11920  MOVE X(M1,I-1),Y(M1,I-1)
11930  DRAW X(M1,I),Y(M1,I)
11940  IF Punkt$="J" THEN
11950  MOVE X(M1,I),Y(M1,I)
11960  LABEL "+"
11970  END IF
11980  NEXT I
11990  LINE TYPE Line
12000  IF Mittel$="J" THEN 12120
12010  FOR I=2 TO Punkte
12020  PEN M1
12030  IF Y(M2,I-1)<>0 THEN PEN M1
12040  MOVE X(M2,I-1),Y(M2,I-1)
12050  DRAW X(M2,I),Y(M2,I)
12060  IF Punkt$="J" THEN
12070  MOVE X(M2,I),Y(M2,I)
12080  LABEL "+"
12090  END IF
12100  NEXT I
12110  !
12120  LINE TYPE 1
12130  PEN 1
12140  !FRAME
12150  !
12160  IF File$="J" THEN
12170  INPUT "MESSUNG ABLEGEN ? ",Ma$
12180  IF Ma$="J" OR Ma$="j" THEN
12190  !INPUT "LAUFENDE NUMMER ? ",Nr$
12200  Nr$=VAL$(M1)
12210  CREATE Filename$&Nr$&".DAT",1
12220  ASSIGN @F2 TO Filename$&Nr$&".DAT";FORMAT ON
12230  Outp$=Vers$&" " , "&Date$&" " , "&Time$(M1)
12240  OUTPUT @F2;Outp$
12250  PRINT Outp$
12260  IF Voll$="J" THEN OUTPUT @F2;"Volumen"
12270  IF Sur1$="J" THEN OUTPUT @F2;"Oberfläche"
12280  IF Sur1$="N" AND Voll$="N" THEN OUTPUT @F2;"Anzahl"
12290  FOR I=1 TO Punkte
12300  Outp$=VAL$(DROUND(D(I),4))&" " ,
"&VAL$(DROUND(Y(M1,I),4))
12310  OUTPUT @F2;Outp$
12320  PRINT Outp$
12330  NEXT I
12340  ASSIGN @F2 TO *
12350  END IF
12360  END IF
12370  !
12380  DISP Y(M1,1),Y(M1,Punkte)
12390  !
12400  Cp_summe(M1)=Sum_cp
12410  !
12420  IF Voll$="J" AND Kum$="J" THEN
12430  Vol_summe(M1)=Y(M1,1)
12440  END IF
12450  !
12460  CSIZE 2, .7
12470  !
12480  IF Sum_gr$="N" THEN
12490  MOVE Xmin,1.20*Ymax
12500  LOGR 3
12510  LABEL " ";Vers$;" " ;M1;"
Cps.:";INT(Sum_cp);"cm^-3"
12520  MOVE Xmin,1.13*Ymax
12530  LOGR 3
12540  LABEL " Vol: ";Voll$;" " Sur: ";Sur1$;"
Kum.: ";Kum$;" " Norm.: ";Fl_norm$
12550  MOVE Xmin,Ymax
12560  LOGR 1
12570  LABEL " 1e: ";Korr_1$;" " 2e: ";Korr_2$;"
3e+4e: ";Mehr_lad$;" " ;Tim$(M1)
12580  END IF
12590  !
12600  VIEWPORT 25,90,45,95
12610  FRAME
12620  KEY LABELS OFF
12630  IF Plotter=0 THEN GSTORE Graph1(*)
12640  KEY LABELS ON
12650  !
12660  IF Auto$="J" THEN Cp_sum
12670  !
12680  GOTO Keys
12690  !
12700  !
12710  Ladung: !
12720  !--- BERECHNUNG DER LADUNGSVERTEILUNG ---
12730  !
12740  DISP "--- BERECHNUNG DER LADUNGSVERTEILUNG ----"
12750  !PRINT "Dp N=1 2 3 4 5"
12760  FOR I=1 TO Punkte
12770  FOR N=1 TO 8
12780  L(N)=EXP(-N^2*(4.8E-10)^2/(D(I)*1.E-7*1.38E-16*295))
12790  NEXT N
12800  !
12810  Sumx=0
12820  FOR N=1 TO 8
12830  Sumx=Sumx+2*L(N)
12840  NEXT N
12850  !
12860  !
12870  FOR N=1 TO 5
12880  F(I,N)=L(N)/(1+Sumx)
12890  NEXT N
12900  !
12910  !PRINT USING
9140:D(I),F(I,1),F(I,2),F(I,3),F(I,4),F(I,5)
12920  NEXT I
12930  !
12940  !
12950  IMAGE DDD.D,5(XX,D.DDDD)
12960  !
12970  DISP ""
12980  !
12990  MAT Fc2=F
13000  PRINTER IS 1
13010  RETURN
13020  !
13030  !
13040  !
13050  Ladungskorr: !
13060  Ladungskorr2: !
13070  !
13080  IF Bipol=1 THEN
13090  MAT F=Fc1
13100  PRINT "MAT=1",Bipol
13110  ELSE
13120  MAT F=Fc2
13130  PRINT "MAT=2",Bipol
13140  END IF
13150  !
13160  !
13170  DIM Yyy(500,6)
13180  MAT Yyy=(0)
13190  !
13200  FOR I=1 TO Punkte
13210  Yyy(I,1)=Yv(M1,I)
13220  NEXT I
13230  !
13240  IF Schrs$="Auto" THEN
13250  Schritt2=INT(LOG(2)/LOG(Raster)+.1)
13260  Schritt3=INT(LOG(3)/LOG(Raster)+.1)
13270  Schritt4=INT(LOG(4)/LOG(Raster)+.1)
13280  Schritt5=INT(LOG(5)/LOG(Raster)+.1)
13290  Schritt6=INT(LOG(6)/LOG(Raster)+.1)
13300  ELSE
13310  INPUT "Schritt2",Schritt2
13320  INPUT "Schritt3",Schritt3
13330  INPUT "Schritt4",Schritt4
13340  END IF
13350  !
13360  PRINT "SCHRITT2: ";Schritt2;" SCHRITT3: ";Schritt3;"
SCHRITT4: ";Schritt4;" SCHRITT5: ";Schritt5;"
SCHRITT6: ";Schritt6"
13370  WAIT .3
13380  !
13390  IF Mehr_lad$="J" OR Korr_2$="J" THEN
13400  FOR M=M1 TO M1+1
13410  FOR I=1 TO Punkte
13420  !
13430  K2=Yv(M,I)*F(I,2)/F(I,1)
13440  K3=Yv(M,I)*F(I,3)/F(I,1)
13450  K4=Yv(M,I)*F(I,4)/F(I,1)
13460  K5=Yv(M,I)*F(I,5)/F(I,1)
13470  K6=Yv(M,I)*F(I,6)/F(I,1)
13480  !PRINT USING 13170;K2,K3,K4,K5,K6
13490  IMAGE 5(SDDD.DD,XXX)
13500  !
13510  !
13520  IF (I+Schritt2)>Punkte THEN 13590
13530  IF Fl_lad$="J" THEN
13540  Yv(M,I+Schritt2)=Yv(M,I+Schritt2)-
K2*Fl_faktor(1,I+Schritt2)/Fl_faktor(1,I)
13550  ELSE
13560  Yv(M,I+Schritt2)=Yv(M,I+Schritt2)-K2
13570  END IF
13580  Yyy(I+Schritt2,2)=Yv(M,I+Schritt2)
13590  !
13600  IF Mehr_lad$="J" THEN
13610  IF (I+Schritt3)>Punkte THEN 13680
13620  IF Fl_lad$="J" THEN
13630  Yv(M,I+Schritt3)=Yv(M,I+Schritt3)-
K3*Fl_faktor(1,I+Schritt3)/Fl_faktor(1,I)
13640  ELSE
13650  Yv(M,I+Schritt3)=Yv(M,I+Schritt3)-K3
13660  END IF
13670  Yyy(I+Schritt3,3)=Yv(M,I+Schritt3)
13680  !
13690  IF (I+Schritt4)>Punkte THEN 13760
13700  IF Fl_lad$="J" THEN

```

E Auswertungsprogramm

```

13710      Yv(M,I+Schritt4)=Yv(M,I+Schritt4)-
K4*Fl_faktor(1,I+Schritt4)/Fl_faktor(1,I)
13720      ELSE
13730      Yv(M,I+Schritt4)=Yv(M,I+Schritt4)-K4
13740      END IF
13750      Yyy(I+Schritt4,4)=Yv(M,I+Schritt4)
13760      !
13770      IF (I+Schritt5)>Punkte THEN 13850
13780      IF Fl_lad$="J" THEN
13790      Yv(M,I+Schritt5)=Yv(M,I+Schritt5)-
K5*Fl_faktor(1,I+Schritt5)/Fl_faktor(1,I)
13800      ELSE
13810      Yv(M,I+Schritt5)=Yv(M,I+Schritt5)-K5
13820      END IF
13830      Yyy(I+Schritt5,5)=Yv(M,I+Schritt5)
13840      !
13850      IF (I+Schritt6)>Punkte THEN 13930
13860      IF Fl_lad$="J" THEN
13870      Yv(M,I+Schritt6)=Yv(M,I+Schritt6)-
K6*Fl_faktor(1,I+Schritt6)/Fl_faktor(1,I)
13880      ELSE
13890      Yv(M,I+Schritt6)=Yv(M,I+Schritt6)-K6
13900      END IF
13910      Yyy(I+Schritt6,6)=Yv(M,I+Schritt6)
13920      END IF
13930      !
13940      NEXT I
13950      NEXT M
13960      END IF
13970      !
13980      FOR I=1 TO Punkte
13990      !PRINT USING
13700;D(I),Yyy(I,1),Yyy(I,2),Yyy(I,3),Yyy(I,4),Yyy(I,5)
14000      NEXT I
14010      !
14020      IMAGE DDDD.D,6(XX,DDDD.D)
14030      FOR M=M1 TO M1+1
14040      FOR I=1 TO Punkte
14050      !
14060!Korr_le: !---- 1-fach Ladungskorrektur ----
14070      !
14080      IF Korr_1$<>"N" THEN
14090      IF Yv(M,I)<0 THEN Yv(M,I)=0
14100      Yv(M,I)=Yv(M,I)/F(I,1)
14110      ELSE
14120      Yv(M,I)=Yv(M,I)
14130      END IF
14140      !
14150      NEXT I
14160      NEXT M
14170      !
14180      RETURN
14190      !
14200      !
14210      !
14220      Knob:!-------
-----
14230      !
14240      LINE TYPE 1
14250      Xpos=Punkte
14260      !
14270      !
14280      !
14290      Turn:!!
14300      !
14310      LORG 5
14320      IF Xpos<1 THEN Xpos=1
14330      IF Xpos>Punkte THEN Xpos=Punkte
14340      !
14350      GLOAD Graph1(*)
14360      !
14370      !
14380      K_loop:!!
14390      !
14400      ON KEY 9 LABEL " KEYS " GOTO Ex
14410      ON KEY 7 LABEL "LIMIT_U" GOTO Limu
14420      ON KEY 8 LABEL "LIMIT_O" GOTO Limo
14430      ON KEY 6 LABEL " FIT " GOTO Fit
14440      ON KEY 5 LABEL "CP_SUMME" GOTO Cp_sum
14450      GOTO K_loop
14460      !
14470      !
14480      Limu:!!
14490      DISP "Lim_u mit Maus"
14500      TRACK CRT IS ON
14510      DIGITIZE Digx,Digy,Dig$
14520      Lim_u=10^Digx
14530      LORG 3
14540      MOVE Xmin,Ymax
14550      LABEL INT(Lim_u*10)/10
14560      DISP "Digx";Digx;" Lim_u";Lim_u
14570      GOTO K_loop
14580      !
14590      !
14600      Limo:!!
14610      DISP "Lim_o mit Maus"
14620      TRACK CRT IS ON
14630      DIGITIZE Digx,Digy,Dig$
14640      Lim_o=10^Digx
14650      LORG 9
14660      MOVE Xmax,Ymax
14670      LABEL INT(Lim_o*10)/10;"nm"

14680      DISP "Digx";Digx;" Lim_o";Lim_o
14690      GOTO K_loop
14700      !
14710      Cp_sum:!!
14720      !
14730      Cp_sum=0
14740      FOR I=1 TO Punkte
14750      IF (D(I)>=Lim_u) AND (D(I)<=Lim_o) THEN
14760      IF Mittel$="J" THEN
14770      Cp_sum=Cp_sum+Y(M1,I)
14780      ELSE
14790      Cp_sum=Cp_sum+Y(M1,I)/2+Y(M2,I)/2
14800      END IF
14810      END IF
14820      NEXT I
14830      !
14840      !
14850      DISP "Cp_s:";Cp_sum
14860      !
14870      IF Auto$="J" THEN
14880      PRINTER IS Vol_print
14890      PRINT "MESS:";M1;" ";Tim$(M1);"
Sum_cp:";INT(Sum_cp);" R.F.:";DROUND(Rf(M1),4);"
Temp.:";DROUND(Temp(M1,1),4);"
14900      V_sum(M1)=Cp_sum
14910      A_sum(M1)=Sum_cp
14920      END IF
14930      IF Vol$="J" THEN
14940      PRINT "Summe Vol. (";INT(Lim_u);"-";INT(Lim_o);"nm
);";INT(Cp_sum*100)/100;"cm^-3"
14950      END IF
14960      !
14970      PRINT ""
14980      !
14990      IF Cmd$="J" THEN
15000      !
15010      Cmd=1000*Sd1/S_n
15020      Smd=1000*Sd3/Sd2
15030      Mmd=1000*Sd4/Sd3
15040      !
15050      Doas=1000*(Sd2/S_n)^.5
15060      Doav=1000*(Sd3/S_n)^(1/3)
15070      !
15080      PRINT USING 15090;" CMD :";Cmd;" SMD :";Smd;" MMD
:";Mmd;" DoaS :";Doas;" DoaV :";Doav
15090      IMAGE 5(6A,DDDD,XX)
15100      !
15110      END IF
15120      !
15130      !
15140      PRINTER IS 1
15150      !
15160      IF Auto_fit$="J" THEN Fit
15170      !
15180      IF Auto$="J" THEN GOTO Messwahl
15190      GOTO K_loop
15200      !
15210      Ex:!!
15220      OFF KNOB
15230      GOTO Keys
15240      !
15250      !
15260      Plot_sum:!!
15270      !
15280      J=0
15290      FOR I=1 TO Maxmess
15300      IF A_sum(I)>0 THEN
15310      J=J+1
15320      V_sum(J)=V_sum(I)
15330      A_sum(J)=A_sum(I)
15340      Time_sum(J)=TIME(Time$(I))
15350      END IF
15360      NEXT I
15370      !
15380      !
15390      !-----
-----
15400      GOTO Spw
15410      !-----
-----
15420      !
15430      REDIM Time_sum(J)
15440      REDIM V_sum(J)
15450      REDIM A_sum(J)
15460      !
15470      X_min=MIN(Time_sum(*))
15480      X_max=MAX(Time_sum(*))
15490      Y_min=INT(LGT(MIN(V_sum(*))))
15500      Y_max=INT(1+LGT(MAX(V_sum(*))))
15510      !
15520      Decade=(Y_max-Y_min)-1
15530      !
15540      GRAPHICS ON
15550      GCLEAR
15560      VIEWPORT 25,90,45,85
15570      WINDOW X_min,X_max,Y_min,Y_max
15580      FRAME
15590      CLIP OFF
15600      !
15610      FOR I=2 TO J
15620      MOVE Time_sum(I-1),LGT(V_sum(I-1))
15630      DRAW Time_sum(I),LGT(V_sum(I))
15640      NEXT I
15650      !

```

E Auswertungsprogramm

```

15660 !
15670 !
15680 LINE TYPE 1
15690 FOR I=Y_min TO Y_max
15700   LOG 2
15710   MOVE X_min,I
15720   DRAW X_min+(X_max-X_min)/15,I
15730   LOG 8
15740   MOVE X_min,I
15750   LABEL "10 "
15760   LOG 7
15770   MOVE X_min,I
15780   LABEL I
15790 NEXT I
15800 !
15810 !Y_min=INT(LGT(MIN(A_sum(*))))
15820 Y_max=INT(1+LGT(MAX(A_sum(*))))
15830 Y_min=Y_max-Decade
15840 !
15850 WINDOW X_min,X_max,Y_min,Y_max
15860 LINE TYPE 4
15870 !
15880 FOR I=2 TO J
15890   MOVE Time_sum(I-1),LGT(A_sum(I-1))
15900   DRAW Time_sum(I),LGT(A_sum(I))
15910 NEXT I
15920 !
15930 LINE TYPE 1
15940 FOR I=Y_min TO Y_max
15950   LOG 8
15960   MOVE X_max,I
15970   DRAW (X_max-(X_max-X_min)/15),I
15980   LOG 2
15990   MOVE X_max,I
16000   LABEL "10"
16010   LOG 1
16020   MOVE X_max,I
16030   LABEL " ";I
16040 NEXT I
16050 !
16060 LDIR 90
16070 FOR I=0 TO (24*3600.) STEP 1800
16080   IF I>=X_min AND I<=X_max THEN
16090     LOG 2
16100     MOVE I,Y_min
16110     LABEL "-"
16120     LOG 8
16130     MOVE I,Y_min
16140     LABEL USING "5A";TIME$(I)&" "
16150     END IF
16160 NEXT I
16170 !
16180 Spw:-----
16190 INPUT "SigmaPlot-File erzeugen?",Spf$
16200 !
16210 IF Spf$="J" OR Spf$="j" THEN
16220   !
16230   OFF ERROR
16240   !
16250   INPUT "erste Messung?",Spf_st
16260   INPUT "letzte Messung?",Spf_end
16270   Ts_null=Time_sum(Spf_st)/60
16280   !
16290   Spf_file$=Vers$&".spf"
16300   CREATE Spf_file$,1
16310   ASSIGN @F7 TO Spf_file$;FORMAT ON
16320   !
16330   FOR I=Spf_st TO Spf_end
16340     Time_sum(I)=Time_sum(I)/60-Ts_null
16350     Spf_string1$=Time$(I)&" " ,
"&VAL$(DROUND(Cp_summe(I),4))&" ,
"&VAL$(DROUND(Vol_summe(I),4))&" , "
16360     Spf_string2$=VAL$(DROUND(Time_sum(I),4))&" ,
"&VAL$(DROUND(Dp_quer(I),4))&" , "&VAL$(DROUND(Sigma_g(I),4))
16370     Spf_string$=Spf_string1$&Spf_string2$
16380     OUTPUT @F7;Spf_string$
16390   NEXT I
16400   !
16401   Auto$="N"
16402   Auto_fit$="N"
16403   !
16405   PRINT "Speichern O.K."
16410   ASSIGN @F7 TO *
16420   !
16430 END IF
16440 !
16450 !
16460 GOTO Keys
16470 !
16480 !
16490 List:!!
16500 !
16510 Vax_dat$="N"
16520 !INPUT "DATENÜBERTRAGUNG --> VAX ?",Vax_dat$
16530 !IF Vax_dat$="J" THEN GOTO Vax
16540 !
16550 PRINTER IS 701
16560 !
16570 PRINT " ";Vers$;" ";Date$;" Messung:";M1
16580 PRINT " "

16590 PRINT "      Norm.:";Fl_norm$;"      1e:";Korr_1$;"
2e:";Korr_2$;"      3e +4e:";Mehr_lad$
16600 !
16610 PRINT ""
16620 PRINT "      Oberfl.:";Sur1$;"      Volumen:";Voll$
16630 !
16640 PRINT ""
16650 IF Mittel$="J" THEN PRINT "      Mittelwert Hin- und
Rückmessung"
16660 !
16670 PRINT ""
16680 PRINT ""
16690 PRINT "      Dp [ nm ]      Cp [ cm^-3 ] "
16700 !
16710 PRINT ""
16720 !
16730 FOR I=Punkte TO 1 STEP -1
16740   PRINT USING 16790;10^(X(M1,I)),Y(M1,I)
16750   IF I MOD 5=0 THEN PRINT ""
16760 NEXT I
16770 !
16780 PRINTER IS 1
16790 IMAGE XXXXX,DDDD.D,12X,DDDDD.D
16800 GOTO Keys
16810 !
16820 !
16830 !
16840 !
16850 !
16860 Fit:-----
16870 !
16880 OFF KNOB
16890 ALPHA ON
16900 !
16910 MAT Yv=Y
16920 !
16930 Npt=0
16940 FOR I=Punkte TO 1 STEP -1
16950   IF Xv(M1,I)<=LGT(Lim_o) AND X(M1,I)>=LGT(Lim_u) THEN
16960     Npt=Npt+1
16970     X(M1,Npt)=10^Xv(M1,I)
16980     Y(M1,Npt)=Yv(M1,I)
16990     !PRINT X(M1,Npt),Y(M1,Npt)
17000   END IF
17010 NEXT I
17020 !
17030 Npts=Npt
17040 !REDIM X(2,Npt)
17050 !REDIM Y(2,Npt)
17060 !
17070 !
17080 !--- CLASSIFIER-AUSWERTUNG LOG-VERT. ---
17090 !
17100 !
17110 !
17120 DIM A$(4) [84],Sigmay(100)
17130 COM Yfit(500),Deriv(10),A(10),Deltaa(10)
17140 COM Sigmaa(10),Zz(1,2),Lab(30)
17150 DIM Modes(10) [25]
17160 DIM Yk(500),Y_vor(500),Cp_vor(500),Flag(500)
17170 DIM Kkz(30),Ct(30),Yd1(500),Yd2(500)
17180 !
17190 INTEGER Graph_1(1:256,1:192),Graph_2(1:256,1:192)
17200 INTEGER Graph_3(1:256,1:192),Graph_4(1:256,1:192)
17210 INTEGER Graph_5(1:256,1:192),Graph_6(1:256,1:192)
17220 !
17230 MAT Deltaa=(.00001)
17240 Flamda=.001
17250 Nterms=3
17260 Fit_flag=1
17270 Autoflag=0
17280 Ae_flag=0
17290 A(3)=1
17300 A(4)=300
17310 A(5)=2
17320 !
17330 !
17340 Speich$="N"
17350 Print_flag$="N"
17360 Funk_plot$="J"
17370 !
17380 !
17390 Yst=0
17400 Ynd=1
17410 !
17420 !
17430 !Versuch: !
17440 !
17450 FOR I=1 TO 120
17460   Flag(I)=1
17470 NEXT I
17480 !
17490 !
17500 Ae_file=0
17510 !
17520 CLEAR SCREEN
17530 !
17540 !
17550 GRAPHICS OFF
17560 !
17570 !
17580 Sur_vol:!
```

E Auswertungsprogramm

```

17590 !
17600 !
17610 IF Print_flag$="J" THEN Listing
17620 !
17630 GOTO 17690
17640 Listing:!-------
17650 List_flag=1
17660 PRINTER IS 701
17670 OFF KEY (9)
17680 !
17690 PRINT ""
17700 PRINT ""
17710 PRINT " -- CLASSIFIER ----- ";Vers$;" --
";Messzeit$;" -----"
17720 PRINT ""
17730 !
17740 IF Mittel$="J" THEN
17750 PRINT "---- Mittelwerte der Messungen
";Mess_pl;"+";Mess_pl+1;" ---"
17760 ELSE
17770 PRINT "----- Messung ";Mess_pl;" -----"
-----"
17780 END IF
17790 !
17800 PRINT ""
17810 PRINT ""
17820 PRINT " Dp [nm] Cmess Ckorr (1e+2e) Summe [%]"
17830 PRINT ""
17840 !
17850 IMAGE
XX,DDD,D,X,DDDDDDDD.D,XX,DDDDDDDD.D!,XXXXXXXX,DDD.DD
17860 !
17870 !
17880 Sum_ck=0
17890 FOR I=1 TO Npts
17900 IF Y(M1,I)<0 THEN Y(M1,I)=0
17910 Sum_ck=Sum_ck+Y(M1,I)
17920 NEXT I
17930 !
17940 Cks=0
17950 FOR I=1 TO Npts
17960 Cks=Cks+Y(M1,I)
17970 !PRINT USING
10210;X(M1,I),Cp(I),Y(M1,I)!,Cks/Sum_ck*100
17980 NEXT I
17990 PRINT ""
18000 PRINT ""
18010 PRINT "Partikelsumme :";Cks
18020 !
18030 PRINTER IS 1
18040 !
18050 IF List_flag=1 THEN
18060 List_flag=0
18070 END IF
18080 !
18090 !
18100 !-----
18110 Yt=MAX(Y(*))
18120 !
18130 !
18140 Kanal_listing:!
18150 IMAGE DDDD.D,"nm",#
18160 IMAGE DDDD.D," ",#
18170 IMAGE L
18180 PRINTER IS 1
18190 !
18200 !-----
18210 !
18220 D_vor:!
18230 !
18240 !----- ABSCHÖTZUNG Dg , Sigma -----
18250 !
18260 Dgz=0
18270 Sum=0
18280 !
18290 FOR I=1 TO Npts
18300 Dgz=Dgz+Y(M1,I)*LOG(X(M1,I))
18310 Sum=Sum+Y(M1,I)
18320 IF Sum=0 THEN 18340
18330 !PRINT EXP(Dgz/Sum)
18340 NEXT I
18350 !
18360 Dgz=Dgz/Sum
18370 Dg=EXP(Dgz)
18380 A(1)=Dg
18390 !
18400 !
18410 Sumsig=0
18420 FOR I=1 TO Npts
18430 Sumsig=Sumsig+Y(M1,I)*(LOG(Dg)-LOG(X(M1,I)))^2
18440 NEXT I
18450 !
18460 Sigma=EXP((Sumsig/(Sum-1))^.5)
18470 A(2)=Sigma
18480 !
18490 PRINT "ERSTABSCHÖTZUNG: Dp=";A(1);" Sigma=";A(2)
18500 !
18510 !
18520 Deltaa(1)=2
18530 Deltaa(2)=.05
18540 Flambda=.001
18550 !

18560 F_d=1/(Dg*LOG(Sigma)*(2*PI)^.5)
18570 !
18580 !
18590 !----- IMAX -----
18600 !
18610 Imax=1
18620 Ymax=0
18630 FOR I=2 TO Npts
18640 IF Y(M1,I)>Ymax THEN
18650 Ymax=Y(M1,I)
18660 Imax=I
18670 !PRINT "Imax:";Imax
18680 END IF
18690 NEXT I
18700 !
18710 !
18720 I=Imax
18730 A(4)=300
18740 A(5)=1.8
18750 A(6)=1
18760 A(3)=1
18770 Deltaa(4)=2
18780 !
18790 !
18800 !-----
18810 !
18820 Loop=0
18830 !
18840 Key;!
18850 ON KEY (0) LABEL " PLOT " GOSUB Gr_lbl
18860 ON KEY (1) LABEL "LISTING" GOTO Listing
18870 ON KEY (2) LABEL "VERSUCH" GOTO Versuch
18880 ON KEY (3) LABEL " KEYS " GOTO Keys
18890 ON KEY (5) LABEL "LOCK_A()" GOTO Lock
18900 ON KEY (6) LABEL "CONT_FIT" GOTO Curfit
18910 ON KEY (7) LABEL "G_STÖRE" GOTO Gstore
18920 !ON KEY (6) LABEL " " GOTO Key
18930 ON KEY (9) LABEL "G_LOAD " GOTO Gload
18940 IF Loop=0 THEN Y_norm
18950 GOTO Key
18960 !
18970 Gr_lbl:!
18980 Gr_fl=1
18990 RETURN
19000 !
19010 Lock:!
19020 CLEAR SCREEN
19030 !
19040 PRINT "SOLL DER DURCHMESSER (1) ODER SIGMA (2) KONSTANT
GEHALTEN WERDEN ?"
19050 !
19060 INPUT Lk
19070 !
19080 IF Lk=1 THEN
19090 INPUT "Dp [nm]",A(1)
19100 END IF
19110 IF Lk=2 THEN
19120 INPUT "Sigma (1.1 - 5)",A(2)
19130 END IF
19140 !
19150 !
19160 Y_norm:!
19170 !
19180 Loop=1
19190 Nfree=Npts-Nterms
19200 !
19210 Ymx=Y(M1,Imax)
19220 FOR I=1 TO Npts
19230 Y(M1,I)=Y(M1,I)/Ymx
19240 !PRINT "Y(M1,I)";Y(M1,I)
19250 NEXT I
19260 !
19270 PRINT "Imax: ";Imax;" Ywertmax: ";Ywertmax
19280 !
19290 IF Funk_plot$="N" THEN Grap
19300 !
19310 !
19320 FOR I=1 TO Npts
19330 GOSUB Functn
19340 Yfit(I)=Fu
19350 NEXT I
19360 !
19370 GOSUB Fchisq
19380 Chisqua=Chisq+1
19390 !
19400 !
19410 Ywertmax=1
19420 !
19430 !-----
19440 !
19450 Gr_fl=0
19460 !
19470 Curfit: !
19480 !
19490 Funk_flag=0
19500 !
19510 GOSUB Cf
19520 !
19530 !
19540 IF (Gr_fl=1) OR (Chisqua-Chisqr)<1.E-4 THEN GOTO Grap
19550 !

```

E Auswertungsprogramm

```

19560 PRINT "Chisq.:";INT(Chisqr*100000.)/100;"
Delta:";Chisqua-Chisqr
19570 PRINT ""
19580 IF Nterms<4 THEN
19590 DISP "Dp.:";INT(A(1)*1000)/1000;" Sigma_g
:";INT(A(2)*1000)/1000
19600 ELSE
19610 DISP USING 19640;A(1),A(2),A(3),A(4),A(5),A(6)
19620 END IF
19630 Chisqua=Chisqr
19640 IMAGE 2(DDD.DD,X,D.DDDD,X,D.DDD,XXXX)
19650 !
19660 !
19670 GOTO Curfit
19680 !
19690 !
19700 Fit_flag=0
19710 !
19720 !
19730 Plot:!!
19740 !
19750 A(1)=INT(A(1)*100)/100
19760 A(2)=INT(A(2)*100)/100
19770 !
19780 Dp_v=10^(LGT(A(1))+6.9*(LGT(A(2)))^2)
19790 Dp_s=10^(LGT(A(1))+4.6*(LGT(A(2)))^2)
19800 !
19810 !Mtzeit=(TIME(Messzeit$)-Nullzeit)/60
19820 !
19830 Cpmt=EXP(Ak(1)-Ak(2)*Mtzeit-Ak(3)*Mtzeit^2-
Ak(4)*Mtzeit^.5)
19840 Cpmt=DROUND(Cpmt,4)
19850 !
19860 IF Speich$="J" THEN PRINTER IS 701
19870 !
19880 PRINT Vers$;" Mess:";Mess_pl;" ";Messzeit$;" Dp:";A(1);"
Sig_g:";A(2);
19890 PRINT "Dp_v:";INT(Dp_v*100)/100;"
Dp_s:";INT(Dp_s*100)/100;" Cp:";Cpmt
19900 !
19910 PRINTER IS 1
19920 !
19930 IF Ct(Imax)=0 THEN Ct(Imax)=1
19940 !
19950 !
19960 PRINT ""
19970 PRINT "Ymx/Ywertmax.:";Ymx/Ywertmax
19980 PRINT ""
19990 PRINT "Ymx/Ywertmax/Ct(Imax) :";Ymx/Ywertmax/Ct(Imax)
20000 !
20010 IF Speich$="J" THEN
20020 !
20030 !***** SPEICHERN *****
20040 !
20050 ON ERROR GOTO Err_create
20060 !
20070 !
20080 IF Ae_file=0 THEN
20090 Ae_file=1
20100 CREATE BDAT Vers$&"AE",Maxmess
20110 ASSIGN @F2 TO Vers$&"AE"
20120 END IF
20130 !
20140 GOTO Speich_ae
20150 !
20160 !
20170 Err_create: !
20180 IF ERRN=80 THEN
20190 PRINT " FEHLER CREATE "
20200 GOTO 20100
20210 ELSE
20220 IF ERRN=54 THEN
20230 PRINT "FILENAME SCHON VERGEBEN ,LÖSCHEN ?"
20240 INPUT File_li$
20250 IF File_li$="J" THEN
20260 PRINT "File_li$="N"
20270 PURGE Vers$&"AE"
20280 CREATE BDAT Vers$&"AE",Maxmess
20290 ASSIGN @F2 TO Vers$&"AE"
20300 GOTO Speich_ae
20310 ELSE
20320 PRINT "PAUSE-MODE"
20330 PAUSE
20340 END IF
20350 END IF
20360 PRINT "FEHLER FILENAME - PAUSE-MODE"
20370 PAUSE
20380 END IF
20390 !
20400 OFF ERROR
20410 !
20420 Speich_ae: !
20430 !
20440 ON ERROR GOTO Err_ass
20450 !
20460 !
20470 T=TIME(Messzeit$)
20480 Hrs=T DIV 3600
20490 Min=(T MOD 3600)/60
20500 T=INT(Hrs*100+Min)
20510 S=(Dp_s)^2*PI*Cpmt/1.E+6
20520 V=(Dp_v)^3*PI*Cpmt/6/1.E+9

20530 Snv=6^(2/3)*PI^(1/3)*(Dp_s/Dp_v)^2
20540 PRINT T,Cpmt,A(1),A(2),Dp_s,Dp_v,S,V,Snv
20550 OUTPUT @F2;T,Cpmt,A(1),A(2),Dp_s,Dp_v,S,V,Snv
20560 GOTO Grap
20570 !
20580 Err_ass: !
20590 PRINT "FEHLER ASSIGN - PAUSE-MODE"
20600 OFF ERROR
20610 PAUSE
20620 !
20630 !
20640 !
20650 END IF
20660 PRINTER IS 1
20670 !
20680 Grap:!-------
20690 !
20700 !
20710 DIM X1(500)
20720 DIM Y1(500)
20730 DIM Fehler(500)
20740 !REDIM X(Npts)
20750 !REDIM Y(Npts)
20760 OFF KEY (0)
20770 PRINTER IS 1
20780 CLEAR SCREEN
20790 GCLEAR
20800 GRAPHICS ON
20810 ALPHA OFF
20820 !MAT X1= X
20830 !MAT Y1= Y
20840 !MAT SORT X
20850 !MAT SORT Y
20860 VIEWPORT 25,90,45,85
20870 !
20880 Gr_fl=0
20890 !
20900 Xst=LOG(X(M1,1))
20910 Xnd=LOG(X(M1,Npts))
20920 !
20930 !
20940 Yst=0
20950 Ynd=1
20960 WINDOW Xst,Xnd,Yst,Ynd
20970 FRAME
20980 CLIP OFF
20990 !
21000 !----- ACHSENBSCHRIFTUNG -----
21010 !----- X-ACHSE -----
21020 !
21030 DATA
10,20,30,40,50,60,70,80,100,150,200,300,400,500,600,700,800,90
0,1000
21040 !
21050 RESTORE 21030
21060 !
21070 LOG 5
21080 CSIZE 3.5,1
21090 !
21100 FOR I=1 TO 19
21110 READ Lab(I)
21120 IF LOG(Lab(I))>Xnd OR LOG(Lab(I))<Xst THEN 21210
21130 LDIR 0
21140 LOG 5
21150 MOVE LOG(Lab(I)),0
21160 DRAW LOG(Lab(I)),.05
21170 LDIR 90
21180 LOG 8
21190 MOVE LOG(Lab(I)),0
21200 !LABEL Lab(I)
21210 NEXT I
21220 !
21230 LDIR 0
21240 !
21250 !----- Y-ACHSE -----
21260 !
21270 FOR I=0 TO 1 STEP .2
21280 LOG 5
21290 MOVE Xst,I
21300 DRAW Xst+(Xnd-Xst)/50,I
21310 LOG 8
21320 MOVE Xst,I
21330 LABEL I*100
21340 NEXT I
21350 !
21360 MOVE Xst,.9
21370 LOG 8
21380 LABEL "[%] "
21390 !
21400 !----- PLOT - BESCHRIFTUNG -----
21410 !
21420 !
21430 CSIZE 3.5,.8
21440 LOG 2
21450 MOVE Xst,1.22
21460 !
21470 IF Mittel$<>"J" THEN
21480 !LABEL Vers$;" ";M11
21490 ELSE
21500 !LABEL Vers$;"";M11 !;"+";M12
21510 END IF
21520 !

```

E Auswertungsprogramm

```

21530 !
21540 LOG 8
21550 MOVE Xnd,1.1
21560 LABEL Time$(M11)
21570 !
21580 !
21590 LOG 2
21600 MOVE Xst,1.08
21610 !
21620 IF Fit flag=1 AND Funk_plot$="J" THEN
21630 !LABEL "Dp:";INT(A(1)*10)/10;"
Sigma_g:";INT(A(2)*100)/100
21640 !
21650 END IF
21660 !
21670 MOVE Xnd,.15
21680 LOG 9
21690 LABEL "[nm]  "
21700 !
21710 !
21720 !-----
21730 GOTO 21870
21740 Rxx=0
21750 S=0
21760 FOR I=1 TO Npts
21770   Rx=Rx+X1(I)
21780   Rxx=Rxx+X1(I)^2
21790   S=S+(Y1(I)-FNFuncn(X1(*),I,A(*)))^2
21800   Xx=Yk(I)-FNFuncn(X1(*),I,A(*))
21810 NEXT I
21820 !
21830 S=S/(Npts-2)
21840 Dd=Npts*Rxx-Rx^2
21850 Sa2=SQR(Npts*S/Dd)
21860 !
21870 FOR I=1 TO Npts
21880   MOVE LOG(X(M1,I)),Y(M1,I)
21890   LOG 5
21900   CSIZE 1.5,.8
21910   IF Flag(I)=1 THEN
21920     LABEL "*"
21930   ELSE
21940     LABEL " "
21950   END IF
21960 NEXT I
21970 !
21980 !
21990 MOVE LOG(X(M1,1)),0
22000 !
22010 !
22020 !----- FUNKTION ZEICHNEN -----
22030 !
22040 IF Funk_plot$<>"N" THEN
22050   Funk_flag=1
22060   FOR Xx=X(M1,1) TO X(M1,Npts) STEP ABS(X(M1,1)-
X(M1,Npts))/800
22070     LINE TYPE 1
22080     I=1
22090     Zz(1,1)=Xx
22100     GOSUB Functn
22110     Ypl=Fu
22120     PLOT LOG(Xx),Ypl
22130     !PRINT Xx,Ypl
22140     LINE TYPE 1
22150     NEXT Xx
22160     Funk_flag=0
22170   END IF
22180 !
22190 !-----
22200 !
22210 !
22220 CSIZE 3.5,.8
22230 LOG 3
22240 MOVE Xst,1.35
22250 !LABEL "Fl:";Fak_korr$;"   3e:";Mehr_lad$;"
Kk:";Konz_korr$;"   Vol:";Vol$;"   Sur:";Sur$
22260 !
22270 ALPHA ON
22280 !
22290 !
22300 !PRINT CHR$(12)
22310 PRINT ""
22320 PRINT "Messung ";M11
22330 !
22340 PRINTER IS Vol_print
22350 PRINT USING 22380;A(1),A(2),Chisqua
22360 PRINT ""
22370 PRINTER IS 1
22380 IMAGE "Dp_quer:";DDD.D,XX,"Sigma_g:
";D.DDD,XX,"Chisquare:";D.DDDDD
22390 !
22400 Dp_quer(M11)=A(1)
22410 Sigma_g(M11)=A(2)
22420 !
22430 PAUSE
22440 IF Auto_fit$="J" THEN Messwahl
22450 VIEWPORT 25,90,45,85
22460 FRAME
22470 !
22480 GOTO Keys
22490 !
22500 !

22510 Gstore:!
22520 !
22530 !
22540 PLOTTER IS CRT,"INTERNAL"
22550 !
22560 Store_key:!
22570 ON KEY (0) LABEL "GRAPH_1" GOTO Sto1
22580 ON KEY (1) LABEL "GRAPH_2" GOTO Sto2
22590 ON KEY (2) LABEL "GRAPH_3" GOTO Sto3
22600 ON KEY (3) LABEL "GRAPH_4" GOTO Sto4
22610 ON KEY (4) LABEL "GRAPH_5" GOTO Sto5
22620 ON KEY (5) LABEL "GRAPH_6" GOTO Sto6
22630 !
22640 GOTO Store_key
22650 !
22660 Sto1:!
22670 GSTORE Graph_1(*)
22680 Gflag1=1
22690 GOTO Key
22700 !
22710 Sto2:!
22720 GSTORE Graph_2(*)
22730 Gflag2=1
22740 GOTO Key
22750 !
22760 Sto3:!
22770 GSTORE Graph_3(*)
22780 Gflag3=1
22790 GOTO Key
22800 !
22810 Sto4:!
22820 GSTORE Graph_4(*)
22830 Gflag4=1
22840 GOTO Key
22850 !
22860 Sto5:!
22870 GSTORE Graph_5(*)
22880 Gflag5=1
22890 GOTO Key
22900 !
22910 Sto6:!
22920 GSTORE Graph_6(*)
22930 Gflag6=1
22940 GOTO Key
22950 !
22960 !
22970 !----- LOAD GRAPHICS -----
22980 !
22990 Gload:!
23000 !
23010 PLOTTER IS CRT,"INTERNAL"
23020 GRAPHICS ON
23030 ALPHA OFF
23040 !
23050 Gkeys:!
23060 OFF KEY (8)
23070 !
23080 !
23090 Load_key:!
23100 ON KEY (0) LABEL "GRAPH_1" GOTO Load1
23110 ON KEY (1) LABEL "GRAPH_2" GOTO Load2
23120 ON KEY (2) LABEL "GRAPH_3" GOTO Load3
23130 ON KEY (3) LABEL "GRAPH_4" GOTO Load4
23140 ON KEY (4) LABEL "GRAPH_5" GOTO Load5
23150 ON KEY (5) LABEL "GRAPH_6" GOTO Load6
23160 ON KEY (8) LABEL "AUTO_PL" GOTO Auto_pl
23170 ON KEY (9) LABEL " KEYS  " GOTO Key
23180 !
23190 GOTO Load_key
23200 !
23210 Load1:!
23220 GLOAD Graph_1(*)
23230 GOTO Load_key
23240 !
23250 Load2:!
23260 GLOAD Graph_2(*)
23270 GOTO Load_key
23280 !
23290 Load3:!
23300 GLOAD Graph_3(*)
23310 GOTO Load_key
23320 !
23330 Load4:!
23340 GLOAD Graph_4(*)
23350 GOTO Load_key
23360 !
23370 Load5:!
23380 GLOAD Graph_5(*)
23390 GOTO Load_key
23400 !
23410 Load6:!
23420 GLOAD Graph_6(*)
23430 GOTO Load_key
23440 !
23450 Auto_pl:!
23460 !
23470 ON KEY (5) LABEL " WAIT+" GOTO Wait_plus
23480 ON KEY (6) LABEL " WAIT-" GOTO Wait_minus
23490 !
23500 IF Gflag1=1 THEN
23510   GLOAD Graph_1(*)
23520   WAIT Pl_wait

```

E Auswertungsprogramm

```

23530 END IF
23540 IF Gflag2=1 THEN
23550   GLOAD Graph_2(*)
23560   WAIT Pl_wait
23570 END IF
23580 IF Gflag3=1 THEN
23590   GLOAD Graph_3(*)
23600   WAIT Pl_wait
23610 END IF
23620 IF Gflag4=1 THEN
23630   GLOAD Graph_4(*)
23640   WAIT Pl_wait
23650 END IF
23660 IF Gflag5=1 THEN
23670   GLOAD Graph_5(*)
23680   WAIT Pl_wait
23690 END IF
23700 IF Gflag6=1 THEN
23710   GLOAD Graph_6(*)
23720   WAIT Pl_wait
23730 END IF
23740 !
23750 GOTO Auto_pl
23760 !
23770 !
23780 Wait_plus:!!
23790   Pl_wait=Pl_wait*1.5
23800   GOTO Auto_pl
23810 !
23820 Wait_minus:!!
23830   Pl_wait=Pl_wait/1.5
23840   IF Pl_wait<=.1 THEN Pl_wait=.10
23850   GOTO Auto_pl
23860 !
23870 !
23880 GOTO Key
23890 !
23900 !
23910 !
23920 !
23930 !
23940 !
23950 !#####
23960 !
23970 !#####
23980 !
23990 !
24000 !
24010 !
24020 !
24030 Fchisq:!!
24040 !
24050 Chisq=0
24060 IF Nfree>0 THEN GOTO M20
24070 Fchisq=0
24080 GOTO M40
24090 !
24100 M20: FOR I=1 TO Npts
24110 M30: Chisq=Chisq+(Y(M1,I)-Yfit(I))^2
24120 NEXT I
24130 Free=Nfree
24140 M40:!!
24150 RETURN
24160 !
24170 !*****
24180 !
24190 Cf:!!
24200 Count=Count+1
24210 PRINT Count,
24220 !DEFAULT OFF
24230 DIM Weight(100)
24240 DIM Alpha(10,10)
24250 DIM Beta(10)
24260 !DIM Deriv(10)
24270 DIM Array(10,10)
24280 REDIM Array(Nterms,Nterms)
24290 DIM B(10)
24300 Nfree=Npts-Nterms
24310 !
24320 !
24330 L31: FOR J=1 TO Nterms
24340   Beta(J)=0
24350   FOR K=1 TO J
24360     Alpha(J,K)=0
24370   NEXT K
24380 NEXT J
24390 !
24400 L41: FOR I=1 TO Npts
24410   GOSUB Fderiv
24420   FOR J=1 TO Nterms
24430     GOSUB Functn
24440     Beta(J)=Beta(J)+(Y(M1,I)-Fu)*Deriv(J)
24450     FOR K=1 TO J
24460       Alpha(J,K)=Alpha(J,K)+Deriv(J)*Deriv(K)
24470     NEXT K
24480   NEXT J
24490 NEXT I
24500 !
24510 FOR J=1 TO Nterms
24520   FOR K=1 TO J
24530     Alpha(K,J)=Alpha(J,K)
24540   NEXT K
24550 NEXT J
24560 !
24570 FOR I=1 TO Npts
24580   GOSUB Functn
24590   Yfit(I)=Fu
24600   GOSUB Fchisq
24610   Chisq=Chisq
24620 NEXT I
24630 !
24640 L71: FOR J=1 TO Nterms
24650   FOR K=1 TO Nterms
24660     Array(J,K)=Alpha(J,K)/SQR(Alpha(J,J)*Alpha(K,K))
24670   NEXT K
24680   Array(J,J)=1+Flamda
24690 NEXT J
24700 MAT Array=INV(Array)
24710 Det=1/DET(Array)
24720 FOR J=1 TO Nterms
24730   B(J)=A(J)
24740   FOR K=1 TO Nterms
24750     IF J=Lk THEN 24770 !-----
24760     B(J)=B(J)+Beta(K)*Array(J,K)/SQR(Alpha(J,J)*Alpha(K,K))
24770   NEXT K
24780 NEXT J
24790 !
24800 FOR I=1 TO Npts
24810   GOSUB Functn
24820   Yfit(I)=Fu
24830 NEXT I
24840 !
24850 GOSUB Fchisq
24860 Chisqr=Chisq
24870 IF Chisq1-Chisqr>=0 OR Flamda>1.E+20 THEN GOTO L101
24880 Flamda=10*Flamda
24890 GOTO L71
24900 !
24910 L101: FOR J=1 TO Nterms
24920   IF J=Lk THEN 24940
24930   A(J)=B(J)
24940   Sigmaa(J)=SQR(Array(J,J)/Alpha(J,J))
24950   NEXT J
24960   Flamda=Flamda/10
24970 !
24980 RETURN
24990 !
25000 !
25010 !*****
25020 !
25030 !
25040 Fderiv:!!
25050 !
25060 FOR J=1 TO Nterms
25070   Aj=A(J)
25080   Delta=Deltaa(J)
25090   A(J)=Aj+Delta
25100   GOSUB Functn
25110   Yfit2=Fu
25120   A(J)=Aj-Delta
25130   GOSUB Functn
25140   Deriv(J)=(Yfit2-Fu)/(2*Delta)
25150   A(J)=Aj
25160 NEXT J
25170 !
25180 RETURN
25190 !
25200 !
25210 !*****
25220 !
25230 !
25240 Functn:!!
25250 !
25260 IF Funk_flag=0 THEN Xx=X(M1,I)
25270 !
25280 !
25290 IF A(1)<5 THEN A(1)=5
25300 IF A(2)<1.02 THEN A(2)=1.02
25310 IF A(1)>90 THEN A(1)=90
25320 IF A(2)>5 THEN A(2)=5
25330 !
25340 IF A(3)<.7 THEN A(3)=.7
25350 IF A(3)>5 THEN A(3)=5
25360 !
25370 IF Nterms>3 THEN
25380   IF A(4)<150 THEN A(4)=150
25390   IF A(4)>.8*A(1) THEN A(4)=.8*A(1)
25400 !
25410 IF A(5)>4 THEN A(5)=4
25420 IF A(5)<1.1 THEN A(5)=1.1
25430 !
25440 IF A(6)<=.1 THEN A(6)=.1
25450 IF A(6)>=3 THEN A(6)=3
25460 END IF
25470 !
25480 OFF ERROR
25490 ON ERROR GOTO 25610
25500 !
25510 !
25520 Fu=A(3)*EXP(-(LOG(Xx)-LOG(A(1)))^2/(2*(LOG(A(2)))^2))
25530 !
25540 !
25550 IF Nterms>3 THEN

```

E Auswertungsprogramm

```

25560 Fu=Fu+A(6)*EXP(-(LOG(Xx)-
LOG(A(4)))^2/(2*(LOG(A(5)))^2))
25570 END IF
25580 !
25590 GOTO Weiter
25600 ! PRINT Xx,Fu
25610 Error:!!
25620 !
25630 PRINT Xx,Fu
25640 IF Fu<1.E-30 THEN Fu=1.E-30
25650 OFF ERROR
25660 !
25670 Weiter:!!
25680 !
25690 RETURN
25700 !
25710 !
25720 !
25730 END
25740 !
25750 SUB Charge(Punkte,D(*),F(*),First_charge,D_fak,Polar$)
25760 !
25770 DISP "CHARGE"
25780 !
25790 !- LADUNGSVERT. NACH FUCHS/WIEDENSOHLER -
25800 !
25810 !----- 25.10.91 -----
25820 !
25830 OPTION BASE 0
25840 !
25850 REAL A(4,6),S(250,6),Ff(6),Frac(12)
25860 !
25870 !D_fak=1
25880 !
25890 IF First_charge<>0 THEN
25900 PRINT "D_fak zur Zeit: ",D_fak
25910 INPUT "GRÖSSENFAKTOR EINGEBEN (St.=1)",D_fak
25920 !
25930 MAT D=D*(D_fak)
25940 END IF
25950 !
25960 First_charge=1
25970 !
25980 !
25990 E=1.6022E-19 ! in C
26000 K=1.38066E-23 ! in J/K
26010 T=293
26020 Ep=8.85E-12 ! in C/(V*m)
26030 Z=.875 !Mobilitätsquotient +/- -Ionen
26040 !
26050 IF Polar$="+" THEN Z=1/Z
26060 !
26070 !
26080 Sec:!!
26090 !
26100 FOR I=1 TO Punkte
26110 FOR N=3 TO 6
26120 !
26130 Dp=D(I)*1.E-9
26140 Edkt=Ep*Dp*K*T
26150 !
26160 !
26170 F1=E/((4*PI^2*Edkt)^.5)
26180 !
26190 F2=(N-2*PI*Edkt/(E^2)*LOG(Z))^2
26200 !
26210 F3=2*(2*PI*Edkt/(E^2))
26220 !
26230 F(I,N)=F1*EXP(-F2/F3)
26240 !PRINT D(I),N,F(I,N)
26250 NEXT N
26260 NEXT I
26270 !
26280 IMAGE "D:",DDDD," nm F(N): ",D.DDE," F(N):
",DDD.DD," %"
26290 !
26300 !
26310 !
26320 !-----
26330 !
26340 Dp=Dp*1.E+9!wieder in nm
26350 !
26360 !
26370 DATA -13.63922, 10.96291, 1.43321
26380 DATA -3.25825, 0.99413, -0.09708
26390 !
26400 DATA 1.68332, -5.90214, 8.63996
26410 DATA -4.77820, 1.16592, -0.10716
26420 !
26430 DATA 1.99969, -0.10137, 0.30725
26440 DATA -0.33717, 0.10230, -0.010497
26450 !
26460 DATA 1.29248, -4.78374, 7.15638
26470 DATA -3.90964, 0.93238, -0.083543
26480 !
26490 DATA -6.9776, -3.4179, 13.108
26500 DATA -7.8917, 1.8967, -0.16632
26510 !
26520 !
26530 RESTORE 26370
26540 FOR J=0 TO 4
26550 FOR I=0 TO 5
26560 READ A(J,I)
26570 NEXT I
26580 PRINT ""
26590 NEXT J
26600 !
26610 !
26620 !
26630 FOR I=1 TO Punkte
26640 Dp=D(I)
26650 FOR J=0 TO 4
26660 S(I,J)=0
26670 FOR K=0 TO 5
26680 S(I,J)=S(I,J)+A(J,K)*(LGT(Dp))^K
26690 NEXT K
26700 !
26710 !
26720 !Fn=10^(S(J)-2) !-2 WEIL KOEFF. FÜR %
26730 !Ff(J)=Fn
26740 !F(I,J-2)=Fn
26750 NEXT J
26760 !
26770 IF Polar$="+" THEN
26780 F(I,1)=10^(S(I,1)-2)
26790 F(I,2)=10^(S(I,0)-2)
26800 ELSE
26810 F(I,1)=10^(S(I,3)-2)
26820 F(I,2)=10^(S(I,4)-2)
26830 END IF
26840 !
26850 !PRINT "Dp: ";D(I)
26860 !PRINT USING
26840;1,F(I,1),2,F(I,2),3,F(I,3),4,F(I,4),5,F(I,5),6,F(I,6)
26870 !
26880 NEXT I
26890 !
26900 IMAGE 6(SD," ",D.DDE,XX)
26910 !
26920 MAT D=D/(D_fak)
26930 !
26940 DISP "O.K."
26950 !
26960 SUBEND

```


Danksagung

Für meine Doktorarbeit schulde ich vielen Menschen einen herzlichen Dank. Besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Cornelius Zetzsch bedanken, denn er brachte mir sehr viel Geduld entgegen und sorgte mit wertvollen Ratschlägen für das Gelingen der Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Mann Sergej und meiner Tochter Viktoria bedanken, ohne die diese Doktorarbeit niemals möglich geworden wäre und die mich stets bestärkt haben, wenn ich an mir gezweifelt habe.

Ein ganz besonderer Dank geht an Joelle Buxmann für die wertvolle gemeinsame Durchführung der unzählbaren Experimente und Korrekturlesen.

Danke sage ich auch Andreas Held, der mich bei Aerosol Fragestellungen unterstützt hat und damit einen wichtigen Beitrag zum Gelingen meiner Doktorarbeit geleistet hat.

Ein großer Dank geht an meine Kollegen der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie für die angenehme Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft; speziell an Sergej Bleicher für seine Mithilfe bei dem Aufbau der Smogkammer, und an Johannes Ofner für die Unterstützung während SOA Experimenten. Danke auch an Lei, Paulo, Matthias, Agnes und Gerhard Kufner.

Bei Heinz-Ulrich Krüger bedanke ich mich für viele konstruktive Ratschläge und für die Hilfe bei vielen technischen Fragestellungen.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angeführten Quellen benutzt. Sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ich erkläre außerdem, dass dies der erste Versuch ist, eine Dissertation einzureichen.

Natalja Balzer

Bayreuth, 14 August 2012