

## **BMBF-Vorhaben: "Atmosphärenforschung 2000 (AFO 2000)"**

Evaluierung chemischer Reaktionsmechanismen durch Untersuchung spezifischer Spurengas-Szenarien in der Jülicher Tageslicht-Atmosphären-Simulationskammer *SAPHIR*, **ECSTASE**

Dr. Hans-Peter Dorn  
ICG-II: Troposphäre  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
52425 Jülich  
[h.p.dorn@fz-juelich.de](mailto:h.p.dorn@fz-juelich.de)  
Tel.: 02461-61-6768  
Fax: 02461-61-8188

Das hier vorgestellte Vorhaben ist Teil des Verbundprogramms:

### **Ein integriertes Datenarchiv luftchemischer Standardszenarien für die Evaluierung von Chemie-Transport-Modellen, *IDEC***

zwischen dem *Deutschen Wetterdienst (DWD)*,  
der *EURAD Modellgruppe an der Universität zu Köln*,  
und dem *Forschungszentrum Jülich*.

**Koordinator des IDEC-Projektes: Dr. Hans-Peter Dorn**

## **Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens**

### **Kammer-Experimente**

- Im ersten Jahr: Installation, Test und Kalibration aller noch benötigten Instrumente an der Kammer.
- Charakterisierung der spezifischen Eigenschaften von *SAPHIR* (wandinduzierte Prozesse wie Ausgasung und Deposition, Konvektion) durch Experimente mit chemisch einfachen Systemen, z.B. Untersuchungen zur einfachen OH/CO-Chemie, OH/CH<sub>4</sub>-Chemie etc.
- 2. und 3. Jahr: Untersuchung der photochemischen Prozesse komplexerer Spurengas-Szenarien durch gleichzeitige Messungen der tageszeitlichen Variation der Konzentrationen von OH-, HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikalen sowie ausgewählter Spurengase über einen oder mehrere Messtage.

### **Begleitende Modellrechnungen**

- Entwicklung und Test eines für die Kammer optimierten Boxmodells zur Interpretation und Neuplanung von Kammer-Experimenten. Aufbau eines Verfahrens für die operationelle Verwendung des Modells zur Begleitung der Kammerexperimente.
- Modellierung der *SAPHIR*-Experimente mit chemisch einfachen Systemen zur Identifikation und Quantifizierung der kammer-spezifischen Eigenschaften und deren Einfluss auf die Chemie in der Gasphase.
- Evaluierung verschiedener Gasphasenmechanismen durch Vergleich der Modellergebnisse mit den experimentellen Daten.

## Stand der Wissenschaft und Technik

Ein wesentlicher Punkt bei der Konzeption der Atmosphären-Simulationskammer war, die Untersuchungen in einem Spurengas-Konzentrationsbereich durchführen zu können, der typisch ist für die bodennahe Grenzschicht der Atmosphäre. Hier unterscheidet sich der mit SAPHIR verfolgte wissenschaftliche Ansatz von Messungen, die bislang in sog. Smog-Kammern durchgeführt werden. Letztere sind dadurch gekennzeichnet, dass der untersuchte Konzentrationsbereich oft viele Größenordnungen über dem liegt, der selbst in belasteten Regionen der Erde anzutreffen ist.

Da die chemischen Prozesse in der Atmosphäre stark miteinander gekoppelt sind und zudem nicht-linear von der Konzentration der Reaktanden abhängen, sind Erkenntnisse, die in Smogkammern gewonnen wurden, nur bedingt auf atmosphärische Bedingungen übertragbar.

Aufgrund seiner bisherigen Forschungsarbeiten verfügt das ICG-II: Troposphäre über empfindliche Nachweistechiken für die wichtigsten Parameter (insbesondere für OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale, längerlebige Spurengase, Strahlungsmessung, etc.), so dass es erstmalig möglich wird, in einer Simulationskammer unter atmosphärischen Bedingungen Messungen durchführen zu können.

Als zentrale Methode für die Absolutmessung von OH-Radikalen in SAPHIR wird die Langweg-Laser-Absorptionsspektroskopie eingesetzt. Hierzu wird der Lichtstrahl eines UV-Lasers mittels einer optischen Vielfachreflexionszelle (White-Zelle) über einhundert mal entlang der zentralen Achse der Kammer hin und her gespiegelt und so Absorptionslichtwege von mehr als 2000 Meter erreicht.

Die 1 $\sigma$ -Nachweisgrenze wird bei etwa (5-8) $\times 10^5$  OH/cm<sup>3</sup> liegen und ist somit ausreichend für den sicheren Nachweis von OH (typische OH-Konzentrationen liegen am Tage bei einigen 10<sup>6</sup> OH/cm<sup>3</sup>). Die Messzeit für die Bestimmung eines OH-Wertes beträgt ca. 3 Minuten.

Diese Kammerexperimente sind somit ideal geeignet, den Gasphasen-Mechanismus photochemischer Reaktionsmodelle systematisch zu untersuchen und zu überprüfen, da hier einzelne Parameter (insbesondere die Konzentration von Spurengasen) gezielt und im Gegensatz zu Messungen in der Atmosphäre unabhängig voneinander in einem weiten Konzentrationsbereich variiert werden können und die wichtigsten Größen direkt gemessen werden. Auf diese Weise gelingt es, den Einfluss individueller Spurengase auf den Reaktionsablauf des Gesamtsystems zu quantifizieren und so die funktionellen Abhängigkeiten innerhalb des photochemischen Systems aufzuklären.

Ein solches Ziel bei Messungen in Außenluft (Feldmesskampagnen) zu erreichen, ist praktisch nicht möglich, da im allgemeinen das in der Atmosphäre zu beobachtende Spurenstoffmuster eine hohe Korrelation zwischen den einzelnen Spurengas-Klassen aufweist. Des weiteren ist bei Feldkampagnen der beobachtbare dynamische Bereich der Konzentrationsänderungen von Spurenstoffen im Zeitrahmen üblicher Feldkampagnen im allgemeinen nur gering.

## Problemstellung

Die Spurengaszusammensetzung der Atmosphäre ist das Ergebnis komplexer gekoppelter Prozesse wie Emissionen, photo-chemischer Reaktionen, Transport und Deposition. Erst die Simulation dieser Prozesse mit numerischen Chemie-Transport-Modellen (CTM) ermöglicht ein quantitatives System-Verständnis dieser komplexen atmosphärischen Vorgänge. Eine umfassende Bewertung des Problems zunehmender Spuren- und Schadgaskonzentrationen in der durch menschliche Aktivität belasteten Atmosphäre und der daraus resultierenden Risiken für Umwelt und menschliche Gesundheit ist somit ausschließlich mit entsprechend angelegten und überprüften Modellen möglich.

Chemische Reaktionsmechanismen sind ein wesentlicher Teil von Chemie-Transport-Modellen. Deren Prognosefähigkeit hängt in entscheidender Weise von der Güte des verwendeten photochemischen Reaktionssystems und der eingehenden kinetischen Parameter ab.

Ein neuer Ansatz zur Evaluierung dieser Reaktionsmechanismen, der in diesem Projekt verfolgt wird, verwendet die neue Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR des ICG-II: Troposphäre des Forschungszentrums Jülich.

Die Kammer wird es ermöglichen, den Komplexitätsgrad atmosphärisch-chemischer Untersuchungen wesentlich zu verringern, da im Gegensatz zu Freilandmessungen der Einfluss des atmosphärischen Transports wegfällt.

Die Analysen unserer bislang durchgeführten Feldmesskampagnen haben gezeigt, dass die Evaluierung von Boxmodellen durch Vergleiche mit Daten aus Feldmesskampagnen im wesentlichen limitiert wird durch die nicht beeinflussbare Variabilität der Spurengaskonzentrationen in der Atmosphäre: Advektion, lokale Quellen (Boden-, Pflanzenemissionen) oder räumlich variable Quellen (z.B. KFZ) führen zu kleinräumigen Inhomogenitäten und Störungen der quasistationären Zustände in der lokal beobachteten Spurengasverteilung. Diese lassen sich mit chemischen Boxmodellen überhaupt nicht und in Chemie-Transportmodellen nur unzureichend berücksichtigen, so dass die Variabilität eine Limitierung der Genauigkeit bei der Überprüfung von Chemiemechanismen durch Feldkampagnen darstellt.

Dies macht offensichtlich, dass neben den wichtigen Feldexperimenten großer Bedarf für systematische und reproduzierbare Untersuchungen besteht, die nur in Simulationskammern durchgeführt werden können.

## Messgrößen

Gemessene Spurengase in der Kammer	
Hydroxyl-Radikale (OH)	Laser-Absorptionsspektroskopie
Hydroxyl-Radikale und HO <sub>2</sub>	Laserinduzierte Fluoreszenz
HO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub>	Matrix-Isolation-Elektronen-Spin-Resonanz
Kohlenwasserstoffe bis C <sub>6</sub>	Gaschromatographie
Flüchtige Kohlenwasserstoffe bis C <sub>10</sub>	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Kohlenmonoxid (CO)	Gaschromatographie
PAN (Peroxiacetylnitrat)	Gaschromatographie
Aldehyde	Flüssig-Chromatographie (HPLC)
Ozon	UV Absorption-Spektroskopie
Photolysefrequenzen	Spektralphotometer, Filtriermeter
Stickstoffmonoxid (NO), Stickoxide (NO <sub>x</sub> , NO <sub>y</sub> )	Chemilumineszenz
Temperatur, Feuchte, Druck	Standardinstrumente

<b>SAPHIR Eigenschaften</b>	
Form:	liegender Zylinder <sup>3</sup>
Volumen:	370 m <sup>3</sup>
Oberfläche:	324 m <sup>2</sup>
Oberfläche/Volumen Verhältnis:	0.88 m <sup>-1</sup>
Durchmesser:	5 m
Länge:	20 m
Wandmaterial:	FEP-Teflon, doppelwandig
Dicke der Wand:	150 µm
Beleuchtung:	Sonne
Abschattung:	Jalousiensystem, verschiedene Stufen
Schließzeit:	30 s
Gasreinheit:	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 6.0
maximale Spülgeschwindigkeit:	600 m <sup>3</sup> /h
Temperaturbereich:	Umgebungstemperatur
Betriebsdruck:	1000 hPa

## Literaturübersicht über bisherige Arbeiten

- *Ehhalt, D.H., Dorn, H.-P., and Poppe, D., 1991,*  
The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere,  
Proc. Royal Soc. Ed. 97B, 17-34.
- *Poppe, D., Zimmermann, J., and Dorn, H.-P., 1993,*  
How well describe current reaction mechanisms of the atmosphere the ambient OH concentration?, in  
K. H. Becker (ed.), Air Pollution Research Report 45 Commission of the European Communities.  
Directorate-General for Science, Research and Development.
- *Poppe, D., Bauer, R., Brauers, T., Brüning, D., Callies, J., Dorn, H.-P., Hofzumahaus, A., Johnen, F. J.,  
Khedim, A., Koppmann, R., London, H., Müller, K. P., Neuroth, R., Plaß-Dülmer, C., Platt, U., Rohrer,  
F., Rudolph, J., Schmidt, U., Wallasch, M., and Ehhalt, D. H., 1994,*  
A comparison of measured OH concentrations with model calculations,  
J. Geophys. Res. 99, 16633-16642.
- *Dorn, H.-P., Brandenburger, U., Brauers, T., and Hausmann, M., 1995,*  
A new in-situ laser long-path absorption instrument for the measurement of tropospheric OH radicals,  
J. Atmos. Sci. 52, 3373-3380.
- *Brauers, T., Hausmann, M., Brandenburger, U., and Dorn, H.-P., 1995,*  
Improvement of Differential Optical Absorption Spectroscopy with a multichannel scanning technique,  
Appl. Opt. 34, 4472-4479.
- *Brauers, T., Aschmutat, U., Brandenburger, U., Dorn, H. P., Hausmann, M., Hessling, M.,  
Hofzumahaus, A., Holland, F., Plass-Dülmer, C., and Ehhalt, D. H., 1996,*  
Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser  
absorption and laser induced fluorescence,  
Geophys. Res. Lett. 23, 2545-2548.

- *Brandenburger, U., Brauers, T., Dorn, H.-P., Hausmann, M., and Ehhalt, D. H., 1998,*  
In-situ measurement of tropospheric hydroxyl radicals by folded long-path laser absorption during the field campaign POPCORN in 1994,  
*J. Atmos. Chem.* 31, 181-204.
- *Hofzumahaus, A., Aschmutat, U., Brandenburger, U., Brauers, T., Dorn, H.-P., Hausmann, M., Heßling, M., Holland, F., Plaß-Dülmer, C., and Ehhalt, H., 1998,*  
Intercomparison of tropospheric OH measurements by different laser techniques during the POPCORN campaign 1994,  
*J. Atmos. Chem.* 31, 227-246.
- *Poppe, D., Wallasch, M., Zimmermann, J., Dorn, H. P., and Ehhalt, D. H., 1992,*  
Comparison of the Tropospheric Concentration of OH with Model Calculations,  
*Ber. Bunsenges.* 96, 286-290.
- *Ehhalt, D. H., Dorn, H.-P., and Hofzumahaus, A., 1994,*  
The measurement of OH radicals in the troposphere,  
in J. G. Calvert (ed.) Blackwell Scientific Publications, London, pp. 157-173.
- *Poppe, D., Zimmermann, J., and Dorn, H.-P., 1995,*  
Field data and model calculations for the hydroxyl radical,  
*J. Atmos. Sci.* 52, 3402-3407.
- *Dorn, H.-P., Neuroth, R., and Hofzumahaus, A., 1995,*  
Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the  $A^2\Sigma^+, v'=0 \leftarrow X^2\Pi, v''=0$  band under atmospheric conditions. Implications for tropospheric long-path absorption measurements,  
*J. Geophys. Res.* 100, 7397-7409.
- *Dorn, H. P., Brandenburger, U., Brauers, T., Hausmann, M., and Ehhalt, D. H., 1996,*  
In-situ detection of tropospheric OH radicals by folded long- path laser absorption. Results from the POPCORN field campaign in August 1994.,  
*Geophys. Res. Lett.* 23, 2537-2540.
- *Hausmann, M., Brandenburger, U., Brauers, T., and Dorn, H.-P., 1997,*  
Detection of tropospheric OH radicals by long-path differential-optical-absorption spectroscopy: Experimental setup, accuracy, and precision,  
*J. Geophys. Res.* 102, 16,011-16,022.
- *Brauers, T., Dorn, H.-P., Koch, H., Kraus, A. B., and Plaß-Dülmer, C., 1998,*  
Meteorological aspects, ozone, and solar radiation measurements during POPCORN 1994,  
*J. Atmos. Chem.* 31, 33-52.
- *Hausmann, M., Brandenburger, U., Brauers, T., and Dorn, H.-P., 1999,*  
Simple Monte Carlo method to estimate the spectra evaluation error in differential optical absorption spectroscopy,  
*Appl. Opt.* 38, 462-475.
- *Brauers, T., Hausmann, M., Bister, A., Kraus, A., and Dorn, H.-P., 1999,*  
OH radicals in the boundary layer of the Atlantic Ocean, 1, Measurements by long-path laser absorption spectroscopy,  
*J. Geophys. Res.*, 106, 7399ff.