

Nachweis von atmosphärischem NO im ppb-Bereich mittels Fluoreszenzanregung durch NO- γ -Banden

K. Höinghaus, H. W. Biermann, C. Zetzsch und F. Stuhl *

Ruhr-Universität, Physikalische Chemie I, 463 Bochum

(Z. Naturforsch. 31 a, 239–243 [1976]; eingegangen am 23. Januar 1976)

An Optical Method to Monitor NO in Air, where NO Fluorescence is Excited by NO- γ Bands

An optical method to monitor NO in air and exhaust gas has been investigated. In this method NO is excited by NO- γ -bands ($A^2 \Sigma^+ \leftarrow X^2 \Pi_r$) generated in a microwave discharge and is detected by its subsequent fluorescence. Results indicate a linear detection range from 7.5 ppb to 1000 ppm in air using a time response of 10 s. Interferences from other atmospheric constituents are found to be small. The analysis requires only a small amount of sample gas.

Einleitung

Es ist bekannt, daß NO eine wichtige Rolle bei luftchemischen Vorgängen sowohl in der natürlichen als auch in der verschmutzten Atmosphäre spielen kann. Ein einfaches Nachweisverfahren für NO ist deshalb wünschenswert für das Verständnis dieser Vorgänge sowie für die Kontrolle von NO in Verbrennungsabgasen.

Bisher wurden verschiedene Meßgeräte entwickelt, die NO durch Chemilumineszenz^{1, 2}, Absorption³ und Fluoreszenz⁴ empfindlich nachweisen. In einer neueren Arbeit hat ferner Schofield⁵ verschiedene Möglichkeiten des NO-Fluoreszenznachweises anhand von Literaturdaten ausgewertet.

In der vorliegenden Arbeit wird in einer apparativ einfachen Anordnung die Möglichkeit untersucht, NO mit Hilfe von Resonanzanregung durch NO- γ -Banden nachzuweisen. Es wird gezeigt, daß die so erzeugte NO-Fluoreszenzintensität ein empfindliches Maß für die Anwesenheit von NO ist.

Experimenteller Aufbau

Die apparative Anordnung⁶ ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie ist einer Anordnung ähnlich, die zuvor für den Resonanzfluoreszenznachweis kurzlebiger OH-Radikale diente⁷. Das Nachweisgerät besteht im wesentlichen aus drei Teilen: der Lampe, mit der die NO- γ -Banden erzeugt werden, der Fluoreszenzzelle, die das zu untersuchende Gas enthält, und dem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) für den Nachweis der Fluoreszenz.

In der würfelförmigen Fluoreszenzzelle (0,2 l) können aus Gasvorratsbehältern Mischungen von NO mit verschiedenen Gasen direkt hergestellt wer-

den. Es ist ferner möglich, Mischungen, die zuvor in einer separaten Vakuumapparatur aus Glas ange-
setzt worden sind, einzulassen oder Luftproben von außerhalb des Labors kontinuierlich zu untersuchen.

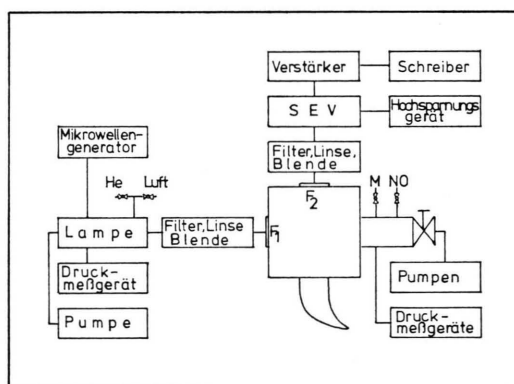


Abb. 1. Blockdiagramm der Fluoreszenzanordnung. F₁ und F₂ bezeichnen die Quarzfenster, M den Einlaß für Zusatzgase.

Um geringe Spuren von NO möglichst schnell aus der Zelle zu entfernen, kann sie mit einer Diffusionspumpe evakuiert werden ($< 5 \cdot 10^{-5}$ Torr). Die Drücke in der Fluoreszenzzelle werden mit verschiedenen Geräten gemessen: Hg-Manometer (10 bis 760 Torr), Bourdonmanometer (Heise CM 12; 1 bis 760 Torr), Flüssigkeitsmanometer (Phthalsäuredi-n-butylester; 0,1–10 Torr), Wärmeleitfähigkeitsmanometer (Leybold TR 201; 10^{-3} –1 Torr) und Penning (Leybold TR 30; 10^{-6} – 10^{-3} Torr).

Für die benutzten Gase geben die Lieferfirmen die folgenden Mindestreinheiten an: NO (99,85%), Ar (99,997%), H₂ (99,999%), CO₂ (99,995%), O₂ (99,998%), N₂ (99,99%), alle von Messer-Griesheim), He (99,9997%, Air Liquide), NH₃ (99,999%, Linde).

An zwei rechtwinklig zueinander liegenden Seiten ist die Fluoreszenzzelle mit Quarzfenstern versehen. Durch das Fenster F₁ werden die NO- γ -Ban-

* Reprint requests to Prof. Dr. F. Stuhl, Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, Postfach 2148, D-4630 Bochum, West-Germany.



den eingestrahlt. Diese Emission wird durch eine Mikrowellenentladung in einem Gemisch aus etwa 0,5 Torr He und 1 Torr Luft erzeugt. Das Gemisch strömt entgegengesetzt zur Emissionsrichtung der Lampe, um das Volumen zwischen Lampenfenster und Entladungszone frei von NO zu halten, das in der Entladung gebildet wird. Das Licht aus dieser Entladung durchläuft ein Reflexionsfilter (Schott R 220) und wird durch eine Quarzlinse ($f = 100$ mm) in die Zelle fokussiert.

Das Fluoreszenzlicht trifft durch das senkrecht zur Strahlungsrichtung der Lampe angebrachte Quarzfenster F_2 auf den SEV (EMI 9789 QB). Im Strahlengang befinden sich ein zweites Reflexionsfilter (Schott R 250) und eine Quarzlinse ($f = 50$ mm), die das Fluoreszenzlicht auf die Kathode konzentriert. Durch die verschiedenen Durchlässigkeitscharakteristiken beider Filter wird das eingestrahlte Licht möglichst weitgehend vom Fluoreszenzlicht getrennt. Das Signal des SEV wird nach Verstärkung durch einen Elektrometerverstärker (Keithley 610C) mit einem Linienschreiber registriert. Bei sehr geringen Fluoreszenzintensitäten wird das Signal durch einen Photonen-zähler (SSR, Typ 1110 und 1120) 10 s lang aufsummiert, also mit einer Zeitkonstante von 10 s gemessen.

Ergebnisse

In Vorversuchen wurden die Spektren der Mikrowellenentladung und des Fluoreszenzlichtes mit Hilfe eines 0,5 m-Monochromators (Minuteman 305 M) untersucht. Aus diesen Spektren kann gefolgert werden, daß die Anregung von NO hauptsächlich durch die (0,0)-Bande wie auch durch die (1,0)- und (2,0)-Banden geschieht. Die Fluoreszenz besteht zum größten Teil aus den (0,1)-, (1,0)- und (0,2)-Banden.

Zunächst wurde für NO allein die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom NO-Druck untersucht. Die maximale Fluoreszenzintensität wurde bei 0,23 Torr NO gefunden. Eine lineare Abhängigkeit wurde von niedrigsten Drücken bis 0,1 Torr NO festgestellt. In den folgenden Versuchen wurde dafür gesorgt, daß der NO-Druck immer weniger als 0,1 Torr betrug.

Durch Zugabe von Gasen wird die NO-Fluoreszenz gelöscht, dadurch verringert sich die Nachweisempfindlichkeit. Tabelle 1 vergleicht die effektiven (für diese Anordnung bestimmten) Halbwertsdrücke für das Löschen durch verschiedene Gase mit Werten aus anderen Arbeiten. Die hier gemessenen Daten wurden für 0,08 Torr NO und Zusatzgasdrücke

Tab. 1. Halbwertsdrücke ($P_{1/2}$) für die Löschung von NO ($A^2 \Sigma^+$) durch verschiedene Zusatzgase (M).

M	$P_{1/2}$ /Torr diese Arbeit	$P_{1/2}$ /Torr andere Arbeiten
He	910	1700 ⁸
H ₂	590	1870 ⁸
N ₂	410	1420 ¹⁰
Ar	270	855 ⁹
O ₂	0,82	0,9 ¹¹
H ₂ O	0,61	0,475 ¹²
NH ₃	0,48	
CO ₂	0,47	0,45 ¹³
		0,31 ¹⁰
		0,39 ⁹

von 0,5 bis 200 Torr nach der Stern-Volmer-Methode bestimmt. Es wurde Wert darauf gelegt, das Löschen durch die Hauptbestandteile von Luft (N₂, O₂, Ar, CO₂) und von Verbrennungsabgasen (H₂O, CO₂) zu untersuchen. Wie Tab. 1 zeigt, sind für stark löschende Gase die hier gemessenen Halbwertsdrücke mit denen aus der Literatur vergleichbar, während für schwach löschende Gase niedrigere Halbwertsdrücke als in anderen Arbeiten gefunden wurden. Im Gegensatz zu den Stern-Volmer-Auftragungen für stark löschende Gase wurden bei den schwach löschenden Gasen unterhalb von 30 Torr geringe Abweichungen (<15%) vom linearen Verhalten beobachtet. Ob Druckverbreiterung, Linienumkehr, die gegebene spektrale Empfindlichkeit oder andere Prozesse diese Abweichungen verursachen, wurde hier nicht geklärt.

Der günstigste Gesamtdruck für den Nachweis von NO in Luft wurde für verschiedene NO-Gehalte bestimmt. Für alle untersuchten Gemische lag die maximale Fluoreszenzintensität von NO in Luft bei einem Gesamtdruck von ca. 35 Torr. Die folgenden Messungen wurden deshalb bei diesem Druck durchgeführt.

Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom NO-Gehalt der Probe. Die Fluoreszenzintensität ist durch den SEV-Strom gegeben. Bei diesen Experimenten betrug der Dunkelstrom des SEV etwa $7 \cdot 10^{-12}$ A und die Summe von Dunkelstrom und Streulicht etwa $4 \cdot 10^{-10}$ A. Dunkelstrom und Rayleigh-Streuung sind vernachlässigbar klein gegenüber dem Streulicht, das durch Reflexionen an den Gefäßwänden verursacht wird. Langfristige Schwankungen des Streulichtes (über ca. 15 Stunden) liegen bei 1%. Die Daten in Abb. 2 wurden aus verschiedenen Verdünnungsreihen erhalten. Die Eichkurve für die NO-Bestimmung in Luft

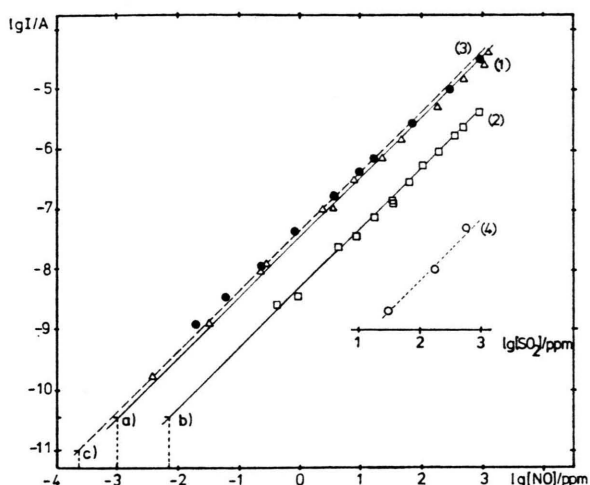


Abb. 2. Eichkurven für den Nachweis von NO in N_2 und in Luft in doppeltlogarithmischer Auftragung. (1) NO in N_2 durch Fluoreszenz; Nachweisgrenze a). (2) NO in Luft durch Fluoreszenz; Nachweisgrenze b). (3) NO in N_2 und Luft durch Chemilumineszenz; Nachweisgrenze c). — Zur Bestimmung der Querempfindlichkeit von SO_2 zeigt Kurve (4) die Abhängigkeit der SO_2 -Fluoreszenzintensität vom SO_2 -Gehalt der Luft, wie sie mit dem Fluoreszenzgerät gemessen wurde. Von allen Werten wurde jeweils das Untergrundsignal subtrahiert. Für die Fluoreszenzmessungen betragen der Gesamtdruck 35 Torr und die Zeitkonstante 10 s, für die Chemilumineszenzmessungen betragen der Gesamtdruck 4 Torr und die Zeitkonstante 1 s.

(Kurve 2) erweist sich als linear über mehr als drei Größenordnungen. Ferner ist in Abb. 2 eine Eichkurve für den NO-Nachweis in N_2 (Kurve 1) aufgetragen. Auch in diesem Fall wird für einen NO-Gehalt von weniger als 1000 ppm Linearität festgestellt. Entsprechend der im Vergleich zu O_2 geringeren Löschwirksamkeit von N_2 wird bei gleichem NO-Gehalt eine größere Fluoreszenzintensität beobachtet.

Die Nachweisgrenze wurde durch Extrapolation beider Eichgeraden zu niedrigen Konzentrationen hin bestimmt (a und b in Abb. 2). Für eine Zeitkonstante von 10 s wurde mit Hilfe von Photonen-zählung aus 60 Meßwerten die Standardabweichung σ des Signals ohne NO bestimmt. Die Nachweisgrenze (3σ) für NO in Luft liegt damit bei 7,5 ppb, die Nachweisgrenze für NO in N_2 bei 1,0 ppb. Zum Vergleich ist in Abb. 2 eine Eichkurve für ein NO-/ O_3 -Chemilumineszenzgerät¹⁴ eingetragen (Kurve 3), die für die NO-Bestimmung in Luft und in N_2 gilt. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist und später diskutiert wird, erweist sich die Chemilumineszenzmethode hier als empfindlicher.

Abbildung 3 zeigt zum weiteren Vergleich der Fluoreszenz- mit der Chemilumineszenzmethode den

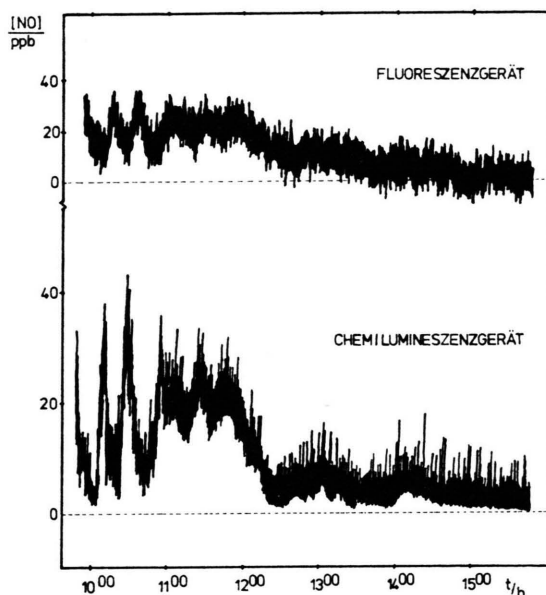
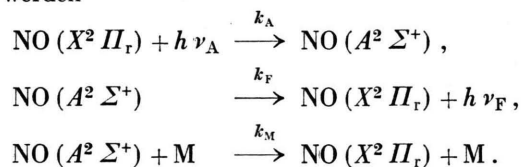


Abb. 3. Luftmessung mit Fluoreszenz- und Chemilumineszenzgerät. — Ausschnitt aus einem Tagesverlauf der NO-Konzentration in der Luft vom 27. 11. 1975 an der Ruhr-Universität Bochum, Gebäude NC, 10. Stockwerk, Westseite. — Fluoreszenzgerät: Gesamtdruck 35 Torr; Zeitkonstante 10 s. Chemilumineszenzgerät: Gesamtdruck 4 Torr; Zeitkonstante 1 s.

Konzentrationsverlauf von NO in Luft von außerhalb des Labors. Diese Messung wurde am 27. 11. 1975 von 9.45 bis 15.45 Uhr an der Ruhr-Universität, Gebäude NC, 10. Stockwerk, Westseite, durchgeführt. Auch in diesem Experiment zeigt sich die Chemilumineszenzmethode (mit einer Zeitkonstante von 1 s) gegenüber der Fluoreszenzmethode (mit einer Zeitkonstante von 10 s) um mehr als eine Größenordnung in der Empfindlichkeit überlegen.

Diskussion und Vergleich mit anderen Methoden

Im wesentlichen kann die hier angewandte Nachweismethode durch folgenden Mechanismus beschrieben werden



Dabei sind M verschiedene Löschgase wie N_2 , CO_2 und auch NO selbst. Das absorbierte und emittierte Licht wird durch $h\nu_A$ bzw. $h\nu_F$ bezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstanten für Absorption, Fluoreszenz und Löschung sind durch k_A , k_F und k_M ge-

geben, wobei in diesen Experimenten nicht auszuschließen ist, daß k_A vom Druck und von der Art des zugegebenen Gases abhängig ist.

Die Nachweisgrenze dieser Methode wird durch die Schwankungen des Streulichtsignals bestimmt. Dieses Streulicht könnte durch geänderte Gefäßdimensionen und auch durch Filter, die das eingestrahlte Licht besser vom Fluoreszenzlicht trennen, möglicherweise bis auf den Dunkelstrom verringert werden. Der Dunkelstrom des verwendeten SEV kann dann durch Kühlen weiter erniedrigt werden, und somit erscheint eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit um eine Größenordnung erreichbar. Die Nachweisgrenze von 1,0 ppb in N_2 (Abb. 2) liegt um einen Faktor 4 höher als bei dem verwendeten NO/O_3 -Chemilumineszenzgerät (Nachweisgrenze etwa 0,25 ppb mit gekühltem SEV), für NO in Luft liegt sie mit 7,5 ppb NO um einen Faktor 30 höher. Dieser Unterschied in der Nachweisempfindlichkeit geht aus Abb. 2 und 3 hervor.

Bei Luftmessungen während mehrerer Tage wurden mit dem Fluoreszenznachweisgerät die Signale immer synchron mit den entsprechenden des Chemilumineszenzgerätes beobachtet, wie für einen Tagesabschnitt in Abb. 3 gezeigt ist. Dieses deutet darauf hin, daß bei Luftmessungen keine andere Komponente der Luft stört. Solche Störungen können sich dann ergeben, wenn andere Komponenten der untersuchten Luft zusätzlich in dem beobachteten Spektralbereich fluoreszieren oder Licht absorbieren. Da zuvor berichtet wurde, daß SO_2 beim Fluoreszenznachweis von NO mit der Zn-Linie bei 213,8 nm stark stören kann⁴, wurde das Fluoreszenzverhalten von SO_2 , das durch die $NO\gamma$ -Banden angeregt wurde, untersucht. SO_2 allein zeigte bei gleichem Druck wie NO eine etwa 10mal schwächere Fluoreszenzintensität; in Gegenwart von Luft wurde diese

Fluoreszenz noch zusätzlich gelöscht, wie es auch bei der Anregung von SO_2 durch die Cd-Linie bei 228,8 nm gefunden wurde¹⁵. Somit entsprechen 100 ppm SO_2 einem Signal von 1,4 ppm NO. Diese Quersensitivität von 1:70 ist wesentlich niedriger als die für die Fluoreszenzmethode mit der Zn-Linie berichtete (500:1)⁴.

Für Verbrennungsabgase (hauptsächlich N_2 , CO_2 und H_2O) wurde aus den Halbwertsdrücken für die Fluoreszenzanordnung (Tab. 1) ein Nachweisbereich von 3000 bis 0,2 ppm bei 35 Torr Gesamtdruck abgeschätzt. Der NO-Gehalt in Autoabgasen schwankt etwa zwischen 3000 und 30 ppm¹⁶. Die Fluoreszenzintensität ist somit ausreichend, um selbst in verdünnten Verbrennungsabgasen NO mit guter Genauigkeit nachzuweisen. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, daß sich die Zusammensetzung der stark löschenden Gase nicht mit der Zeit ändert.

Zum Schluß soll die hier beschriebene Nachweismethode mit drei anderen verglichen werden, deren experimenteller Aufwand ähnlich ist. Tabelle 2 zeigt einige ausgewählte Daten dieser Anordnungen. Der relativ niedrige Gesamtdruck von 35 Torr und die Zeitkonstante von 10 s bewirken eine kurze Ansprechzeit des hier beschriebenen Nachweisgerätes. Die Empfindlichkeit und der lineare Nachweisbereich ermöglichen es, NO in urbaner Luft wie auch in Verbrennungsabgasen nachzuweisen. Im Vergleich zur Fluoreszenzmethode mit der Zn-Linie bei 213,8 nm stört die Anwesenheit von SO_2 kaum.

Von den in Tab. 2 aufgeführten Nachweisverfahren besitzt die Chemilumineszenzmethode die größte Empfindlichkeit. Allerdings verbraucht sie zum Nachweis NO und ist deshalb auf stete Zufuhr von frischem Probegas angewiesen. Die anderen Methoden, unter denen sich hier die Fluoreszenzanregung durch

Tab. 2. Vergleich von Daten verschiedener Methoden des NO-Nachweises.

Methode	Resonanzabsorption ³	Fluoreszenz mit Zn-Linie ⁴	Fluoreszenz mit $NO\gamma$ -Banden (diese Arbeit)	NO/O_3 -Chemilumineszenz ¹⁴
Nachweisgrenze in Luft [ppm]	1 (0,1 *)	0,5	0,0075	0,00025
Nachweisgrenze in N_2 [ppm]		0,01	0,001	0,00025
Zeitkonstante [s]		60	10	1
linearer Meßbereich für NO in Luft [ppm]		0,5 — 19,3	0,0075 — 1000	0,00025 — 1000
linearer Meßbereich für NO in N_2 [ppm]		0,015 — 7	0,001 — 1000	0,00025 — 1000
Meßbereich für NO in Verbrennungsabgasen [ppm]		30 — 3000	0,2 — 3000 **	0,0004 — 1500 **
Gesamtdruck [Torr]	760	760	35	4

* Angabe für 10-fachen Lichtweg in der Küvette; ** geschätzt.

NO- γ -Banden als die empfindlichste erwies, gestatten dagegen einen Nachweis ohne chemische Veränderung der Probe.

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ A. Fontijn, A. J. Sabadell u. R. J. Ronco, J. Anal. Chem. **42**, 575 [1970].
- ² D. H. Stedman, E. E. Daby, F. Stuhl u. H. Niki, J. Air Poll. Control Assoc. **22**, 260 [1972].
- ³ H. Meinel, Z. Naturforsch. **30 a**, 323 [1975].
- ⁴ F. P. Schwarz u. H. Okabe, J. Anal. Chem. **47**, 703 [1975].
- ⁵ K. Schofield, Techn. Report on Mol. Fluorescence, Delco Electronics, Santa Barbara, Cal., NASA CR-2513 (Febr. 1975).
- ⁶ K. Höinghaus, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Juli 1975.
- ⁷ F. Stuhl u. H. Niki, J. Chem. Phys. **57**, 3671 [1972].
- ⁸ H. P. Broida u. T. Carrington, J. Chem. Phys. **38**, 136 [1963].
- ⁹ A. B. Callear u. M. J. Pilling, Trans. Faraday Soc. **66**, 1618 [1970].
- ¹⁰ A. B. Callear u. I. W. M. Smith, Trans. Faraday Soc. **59**, 1720 [1963].
- ¹¹ L. A. Melton u. W. Klemperer, Planet. Space Sci. **20**, 157 [1972].
- ¹² N. Basco, A. B. Callear u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. London **A 260**, 459 [1961].
- ¹³ R. A. Young u. R. L. Sharpless, Disc. Faraday Soc. **33**, 228 [1962].
- ¹⁴ H. W. Biermann, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Februar 1975.
- ¹⁵ H. Okabe, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 7095 [1971].
- ¹⁶ Outlook "Electric Vehicle", Environ. Sci. Technol. **1**, 192 [1967].