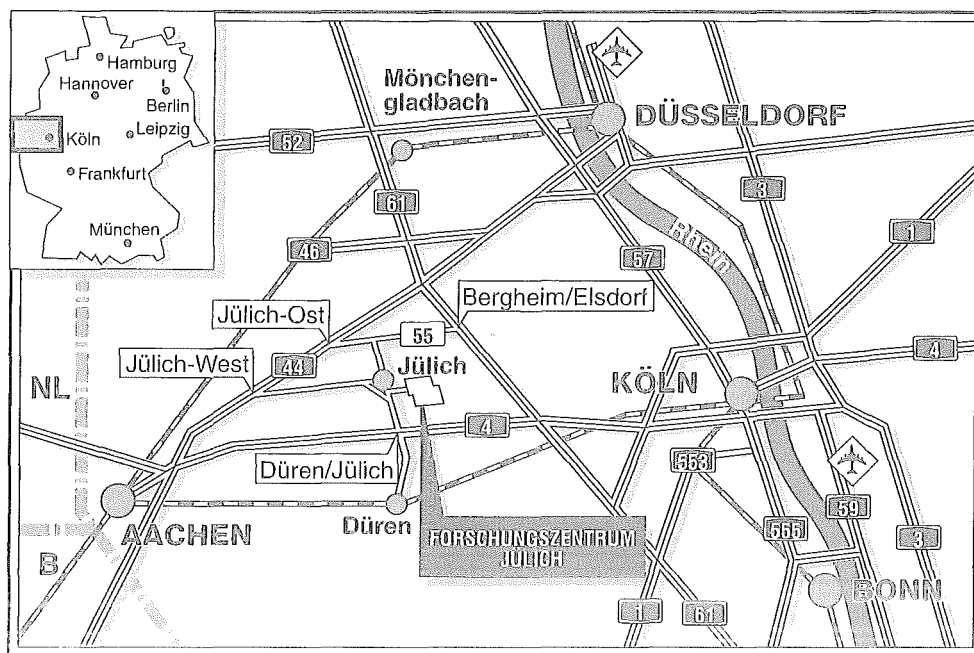


Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:
Atmosphärische Chemie

***Messung organischer Spurengase
in der arktischen Troposphäre:
Hinweise auf einen regionalen
halogeninduzierten Ozonabbau***

Björn Ramacher



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3424
 ISSN 0944-2952
 Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:
 Atmosphärische Chemie Jül-3424
 D464 (Diss. Universität-Gesamthochschule Duisburg)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
 D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
 ☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

***Messung organischer Spurengase
in der arktischen Troposphäre:
Hinweise auf einen regionalen
halogeninduzierten Ozonabbau***

Bjørn Ramacher

Messung organischer Spurengase in der arktischen Troposphäre: Hinweise auf einen regionalen halogeninduzierten Ozonabbau

Kurzzusammenfassung

Troposphärische Ozonverlustepisoden werden seit mehr als einem Jahrzehnt im Frühjahr in der Arktis beobachtet. Die Ozonkonzentration der bodennahen Luftschicht sinkt innerhalb von Stunden vom Mischungsverhältnis der Hintergrundatmosphäre (30 - 40 ppb) auf Werte nahe der Nachweisgrenze (<1 ppb). Die zeitliche Ausdehnung des Phänomens liegt zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen. In den ozonarmen Luftmassen wurden erhöhte Konzentrationen filtrierbarer Bromverbindungen und niedrige Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse gefunden, weshalb das Vorhandensein freier Halogenatome als Ursache für das Auftreten dieser Ozonverluste angesehen wird. Trotz intensiver Untersuchungen in der Vergangenheit sind bislang jedoch weder der genaue Mechanismus des Ozonabbaus noch die Quellen der reaktiven Halogenatome bekannt.

Ziel der Arbeit war die umfassende Bestimmung organischer Spurengase in der arktischen Troposphäre, um zusätzliche Beweise für den vorgeschlagenen halogeninduzierten Ozonabbau zu finden. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen ist derzeit keine direkte Meßmethode für die Halogenatome vorhanden, weshalb deren Konzentration indirekt aus den Änderungen der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse berechnet wird.

Im Rahmen der ARCTOC-Feldexperimente (ARctic Tropospheric Ozone Chemistry) wurden vom 16.4.-12.6.95 und vom 28.3.-15.5.96 in-situ Bestimmungen organischer Spurengase in Ny Ålesund, Spitzbergen (78°56'N, 11°55'E) durchgeführt. Hierzu wurden zwei gaschromatographische Analysensysteme für in-situ Bestimmungen organischer Spurengase in atmosphärischer Luft entwickelt (C₂-C₈ Kohlenwasserstoffe, C₁-C₂ Halogenkohlenwasserstoffen). Zur weiteren Charakterisierung der Luftmassen wurden ein Gaschromatograph zur in-situ Bestimmung von Kohlenmonoxid und Probenbehälter zur Sammlung von Luftproben, die nach den Meßkampagnen im Labor auf Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid analysiert wurden, verwendet.

Troposphärische Ozonverlustepisoden wurden in beiden Jahren beobachtet. Während dieser Episoden sanken die Mischungsverhältnisse von Alkanen (<C₆), Ethin und Tetrachlorethen und waren sehr gut mit dem Ozonmischungsverhältnis korreliert, während sich die Konzentrationen von Kohlenmonoxid, Methan, Benzol und den meisten halogenierten Kohlenwasserstoffen nicht signifikant änderten. Die in ozonarmen Luftmassen beobachteten Änderungen des Kohlenwasserstoffmusters bestätigen eindrucksvoll das Vorhandensein freier Halogenatome und lassen andere Erklärungen für die beobachteten Ozon- und Kohlenwasserstoffverluste unwahrscheinlich erscheinen. Aus den Änderungen der Alkan- und Ethinmischungsverhältnisse wurden integrale Halogenatomkonzentrationen berechnet, die die beobachteten starken Ozonverluste quantitativ erklären. So wurden für ozonarme Luftmassen integrale Chlor- und Bromkonzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{10}$ s/cm³ bzw. $5 \cdot 10^{12}$ s/cm³ berechnet. Die Messungen halogener organischer Substanzen zeigen, daß diese als Vorläufer für Halogenatome keine entscheidende Rolle spielen.

Measurements of organic trace gases in the arctic troposphere: evidence for a regional halogen atom induced ozone destruction

Abstract

Tropospheric ozone depletion events have been observed for more than ten years in the arctic during spring. These events are characterized by a rapid loss of ozone from normal levels of 30-40 ppb to values below the detection limit (< 1 ppb). These events last for a couple of hours to a few days and are accompanied by elevated concentrations of filterable bromine and low mixing ratios of many hydrocarbons. Therefore, reactions with halogen atoms are thought to cause the phenomenon. Although there have been several intensive field studies in the past the chemical mechanism of the halogen induced ozone depletion is still not fully understood. Further, the source of the halogen atoms is still unknown.

The purpose of this study was to verify and extend the database of arctic tropospheric organic trace gas mixing ratios in order to provide additional evidence for the suggested halogen atom induced ozone depletions. Owing to their low concentration direct measurements of halogen atoms are presently not possible. However, an indirect determination of these concentrations can be deduced from changes in hydrocarbon patterns.

In-situ measurements of C_2 - C_8 hydrocarbons and C_1 - C_2 halocarbons, canister sampling, and in-situ determinations of carbon monoxide were carried out between Apr. 18 - June 12, 1995 and Mar. 29 - May 15, 1996 during the ARCTOC (ARctic Tropospheric Ozone Chemistry) field campaigns at Ny Ålesund, Svalbard ($78^{\circ}56'N$, $11^{\circ}55'E$). For these measurements the present gas chromatographic systems were modified. The chromatographic resolution of the peaks, the accuracy of the measurement, the detection limits, and the sampling frequency were improved considerably.

Tropospheric ozone depletions were observed in both field campaigns. In each ozone depletion event concurrent depletion of alkanes and ethyne, but no significant change in benzene, chloromethane, or CO mixing ratios were observed. The change in the organic trace gas pattern gives evidence for halogen radicals being involved in the chemical cycles during ozone depletion.

For major ozone depletion periods time integrated chlorine and bromine atom concentrations were calculated from the depletion of the mixing ratio of light alkanes and ethyne, respectively. The time integrated Cl and Br radical concentrations were in the order of 10^{10} s/cm³ and $5 \cdot 10^{12}$ s/cm³, respectively. The observed ozone losses can be explained quantitatively with these data. The results show that free bromine atoms are the major cause for ozone depletion (more than 95%).

The observed mixing ratios of halocarbons lead to the conclusion that halogenated organic compounds are no significant source of halogen atoms.

1 EINLEITUNG, STAND DER FORSCHUNG	1
1.1 Ozon in der Troposphäre	1
1.2 Die troposphärischen Ozonverlust-Episoden in der Arktis	3
1.3 Flüchtige organische Verbindungen (VOC) in der arktischen Atmosphäre	7
1.4 Die Gaschromatographie als Analysenmethode für VOC	10
1.5 Problemstellung, Ziel der Arbeit	11
2 METHODEN UND MATERIAL	13
2.1 Das gaschromatographische System und seine Kenngrößen	13
2.1.1 Probeneinlaß, Gasversorgung und Anreicherung	13
2.1.2 Die Wahl der Trennsäule	15
2.1.3 Detektoren	19
2.1.4 Nachweisgrenze, Reproduzierbarkeit und Quantifizierung der GC-Messung	23
2.2 Verwendete Analysensysteme	28
2.2.1 Gaschromatographisches System zur Bestimmung von Kohlenmonoxid	28
2.2.2 Gaschromatograph zur Bestimmung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (NMKW) im Feldeinsatz	29
2.2.3 Laborgaschromatograph zur Analyse von Behälterproben	38
2.2.4 Identifizierung der Substanzen	41
2.2.5 Konditionieren der Behälter	43
2.3 Kalibration der Analysensysteme	43
2.3.1 Kalibration der CO-Messungen	44
2.3.2 Kalibration der NMKW-Messungen	45
2.3.3 Kalibration der halogenierten Kohlenwasserstoffe	46
2.4 Aufbau der Meßgeräte während der Meßkampagnen ARCTOC 95 und 96	48
2.4.1 Geographische Lage des Meßorts und seine Umgebung	48
2.4.2 Probennahme während ARCTOC 95	50
2.4.3 Betriebsparameter und Gerätezustand während ARCTOC 95	52
2.4.4 Probennahme während ARCTOC 96	55
2.4.5 Betriebsparameter und Gerätezustand während ARCTOC 96	56
3 ERGEBNISSE	61
3.1 Ergebnisse der GC-Optimierung	61
3.2 Zuordnung der Substanzpeaks	71
3.3 Ergebnisse der Kalibrationsexperimente	73
3.3.1 Kalibration des Kohlenmonoxid-Arbeitsstandards	73

3.3.2 Kalibration des Kohlenwasserstoff-Arbeitsstandards	76
3.3.3 Kalibration der halogenierten Kohlenwasserstoffe im Arbeitsstandard	77
3.4 Ergebnisse der Feldmessungen, ARCTOC 95	85
3.4.1 Kohlenmonoxid-, Methan- und Kohlendioxidmischungsverhältnisse	85
3.4.2 Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse	88
3.4.3 Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe	103
3.5 Ergebnisse der Feldmessungen, ARCTOC 96	110
3.5.1 Kohlenmonoxid-, Methan- und Kohlendioxidmischungsverhältnisse	110
3.5.2 Kohlenwasserstoffbestimmungen	113
3.5.3 Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe	128
4 DISKUSSION	141
4.1 GC-Optimierung	141
4.2 Datenqualität der Feldmessungen	143
4.2.1 Kohlenmonoxidbestimmungen	143
4.2.2 Kohlenwasserstoffbestimmungen	144
4.2.3 Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe	148
4.2.4 Zeitreihen der Mischungsverhältnisse	150
4.3 Vergleich der Ergebnisse der Feldexperimente ARCTOC 95 und ARCTOC 96	152
4.4 Vergleich der Ergebnisse mit zeitgleichen Kohlenwasserstoffbestimmungen des Norwegischen Instituts für Luftuntersuchung (NILU)	158
4.5 Vergleich mit publizierten Spurengasmessungen in der Arktis und anderen Reinluftgebieten	163
4.6 Korrelation der Mischungsverhältnisse von organischen Spurengasen und Ozon	170
4.7 Änderungen des Kohlenwasserstoffmusters während der Ozonverlustepisoden	179
4.8 Berechnung integraler Halogenatomkonzentrationen	187
4.9 Halogenierte organische Verbindungen als Quelle für Halogenradikale	203
5 ZUSAMMENFASSUNG	205
6 LITERATURVERZEICHNIS	209
ANHANG	219

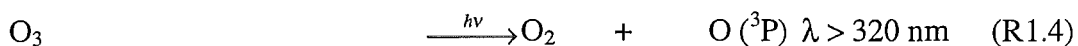
1 Einleitung, Stand der Forschung

1.1 Ozon in der Troposphäre

Ozon steht seit langem als wichtiges atmosphärisches Spurengas im Mittelpunkt vieler Untersuchungen. Viele Phänomene der Ozonchemie der Atmosphäre wie das stratosphärische Ozonloch (Farman et al., 1985; Stolarski, 1988) oder der sogenannte 'Sommersmog' (Höhlein et al., 1996) sind mittlerweile vieldiskutierte Themen in Presse, Politik und Öffentlichkeit. In beiden Fällen handelt es sich um anthropogen induzierte Entwicklungen. Auch für das Thema dieser Arbeit, den während des Frühjahrs episodenhaft auftretenden troposphärischen Ozonverlust in der Arktis, wird ein anthropogener Einfluß als Ursache diskutiert.

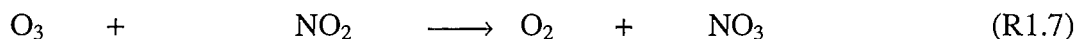
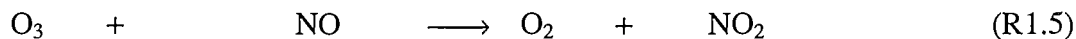
Die Chemie des troposphärischen Ozons wird von zahlreichen Spurengasen und deren Reaktionen miteinander beeinflusst. Die für die planetare Grenzschicht bedeutendsten Reaktionen werden im folgenden kurz erläutert. Einen umfangreicheren Überblick und eine detaillierte Beschreibung findet man z.B. bei Finnlayson-Pitts und Pitts (1986) und Warneck (1988).

Die Photolyse von Ozon zu molekularem Sauerstoff und einem angeregtem Sauerstoffatom ($O(^1D)$, Reaktion 1.1) ist von großer Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre. Das angeregte Sauerstoffatom reagiert mit Wasser zu Hydroxylradikalen weiter oder wird durch Stöße mit Stickstoff oder Sauerstoff in einen energieärmeren Zustand, das $O(^3P)$ -Atom, übergeführt. Dieses reagiert unter Rückbildung von Ozon mit Sauerstoff (R1.3). Das $O(^3P)$ -Atom entsteht auch direkt als Photolyseprodukt des Ozons, wegen der Dominanz von Reaktion 1.3 gegenüber allen anderen Reaktionen des $O(^3P)$ -Atoms hat dies jedoch keine Auswirkungen auf die Ozonbilanz.



Weitere wichtige Reaktionspartner für das Ozon stellen die Stickoxide (NO_x) dar. So reagieren Ozon und Stickstoffmonoxid (NO) schnell zu Stickstoffdioxid (NO_2) und Sauerstoff

(R1.5). Durch Photolyse von NO₂ (R1.6) erhält man ein NO-Molekül und ein O(³P)-Atom, welches gemäß Reaktion 1.3 wieder Ozon zurückbildet. Nachts stellt die Bildung höherer Stickoxide durch Reaktion von NO₂ und Ozon eine Senke für Ozon dar (R1.7).



Ein Nettoozonverlust oder -gewinn ist kritisch von der NO-Konzentration abhängig. Bei ausreichend hohen Konzentrationen von NO führen die Reaktionen mit Methan (CH₄), Kohlenmonoxid (CO) oder anderen organischen Spurengasen (VOC, Volatile Organic Compounds) mit den aus Reaktion 1.2 gebildeten OH-Radikalen zu einem Ozonanstieg. Der Reaktionsweg sei am Beispiel des Kohlenmonoxids kurz skizziert.



Das OH-Radikal reagiert mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid (CO₂) und atomarem Wasserstoff (H). Dieser bildet nach Reaktion mit Sauerstoff das Hydrogenperoxyradikal (HO₂), welches durch Reaktion mit NO ein OH-Radikal zurückbildet und ein Molekül NO₂ produziert. Dieses produziert in den schon erläuterten Reaktionen 1.6 und 1.3 ein Ozonmolekül. Es ergibt sich folgende Nettoreaktion für die Kohlenmonoxid-Oxidation:



Diese Nettobildung tritt dann ein, wenn Stickoxide in einem Mischungsverhältnis von deutlich mehr als 10 ppt in der unteren Atmosphäre vorliegen, wie das zum Beispiel während der sommerlichen Ozonsmogepisoden der Fall ist. Bei kleineren NO_x-Mischungsverhältnissen (< 10-20 ppt), wie sie über den Ozeanen oder in unbeeinflussten Gebieten auftreten können, ist Reaktion 1.10 langsamer als die Rekombination zweier HO₂-Radikale (R1.11) oder die

Reaktion von HO₂ mit Ozon, welche zur Bildung von OH und zwei Molekülen Sauerstoff führt (R1.12).



In diesem Fall würde durch die Oxidation von CO durch OH netto ein Ozonmolekül zerstört.



Die Reaktion von OH-Radikalen mit Methan und anderen organischen Spurengasen führt über die Bildung von Methyl- und Methylperoxyradikalen zu einer ähnlichen Ozonbilanz. Lediglich die Zahl der pro oxidiertem organischen Molekül produzierten Ozonmoleküle variiert je nach Struktur der organischen Verbindung und dem Gehalt anderer Spurengase.

Neben diesen Gasphasenreaktionen beeinflusst auch die Bodendeposition das Ozonmischungsverhältnis. Diese ist mit ca. 0.5 cm/s (Neumann et al., 1985) über Land relativ schnell und besonders nachts nach Absinken der planetaren Grenzschicht wichtig. Über Ozeanen oder Schnee beträgt Sie hingegen nur 0.03 cm / s (Wesely et al., 1981) und kann damit vernachlässigt werden.

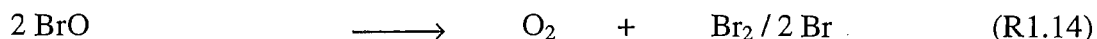
1.2 Die troposphärischen Ozonverlust-Episoden in der Arktis

Nach dieser allgemeinen Einführung in die Chemie des atmosphärischen Ozons sollen jetzt die Verhältnisse während der troposphärischen Ozonverlustepisoden in der Arktis beschrieben werden. Diese Episoden treten ausschließlich während des Frühjahrs in den Monaten März bis Mai auf. Erstmals Erwähnung fand dieses Phänomen in einer Arbeit von Oltmans et al. (1981), der den Ozonjahresgang unter anderem in Barrow, Alaska, untersuchte. Seitdem wurden Episoden troposphärischen Ozonverlusts während mehrerer Meßkampagnen in der kanadischen und europäischen Arktis beobachtet (Barrie et al., 1988; Bottenheim et al., 1990; Solberg et al., 1996; Lorenzen-Schmidt et al., 1996; Anlauf et al., 1994). Für den asiatischen Teil der Arktis gibt es bislang keine Messungen.

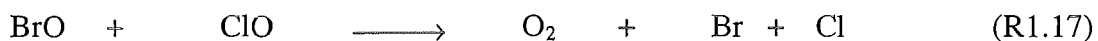
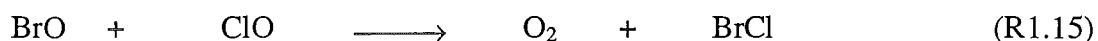
Wodurch sind Ozonverlust-Episoden gekennzeichnet? Bei stark ausgeprägten Episoden sinkt das Ozonmischungsverhältnis innerhalb weniger Stunden von gewöhnlich 30 - 40 ppb auf

Werte unterhalb der Nachweisgrenze (etwa 1 ppb oder weniger). Nach Stunden bis Tagen steigt das Ozonmischungsverhältnis wieder auf normale Werte an. Während der Verlustepisoden besteht eine Temperaturinversion (Höhe 500-2000 m) innerhalb der Grenzschicht. Die ozonarme Luftmasse dehnt sich über die gesamte Inversionsschicht aus, was durch Aufstiege von Ozonsonden nachgewiesen werden konnte (Anlauf et al., 1994; Wessel, 1996). Oberhalb der Inversionsschicht ist das Ozonmischungsverhältnis unbeeinflusst. Über die horizontale Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen ist bislang wenig bekannt. Man geht davon aus, daß diese 'troposphärischen Ozonlöcher' eine Fläche von einigen hundert Quadratkilometern einnehmen können. Diese Schätzungen beruhen auf der zeitlichen Ausdehnung des Phänomens und den gemessenen Windgeschwindigkeiten. Flugzeuggestützte Messungen scheinen anzudeuten, daß das Ozonmischungsverhältnis in niedriger Höhe über dem eisbedeckten arktischen Ozean häufig sehr gering ist (Leaitch et al., 1994; Oltmans, 1989; Lorenzen-Schmidt pers. Mitteilung). Diese These wird unterstützt durch die Berechnungen von Trajektorien ozonarmer Luftmassen (Hopper et al., 1994). Diese Trajektorien verlaufen immer über polnahe Gebiete des arktischen Ozeans. Bei Messungen auf einer Eisscholle in der Nähe von Alert, Kanada, wurden über einen Zeitraum von Wochen niedrige Ozonwerte beobachtet (Hopper et al., 1994). Lediglich bei der Einmischung von Luft aus der freien Troposphäre wurden Ozonmischungsverhältnisse im Bereich von 20-35 ppb registriert. Deshalb wird diskutiert, ob die Messungen an Stationen wie Ny Ålesund oder Alert, die stark durch die örtliche Topographie beeinflusst werden, die Verhältnisse über dem arktischen Ozean korrekt widerspiegeln (Hopper et al., 1994; Solberg et al., 1996). Das episodenhafte Auftreten von Ozonverlustepisoden an diesen Stationen könnte durch die umliegenden Berge, die eine Durchmischung von bodennaher Luft mit der der freien Troposphäre fördern, hervorgerufen werden, so daß nur dann niedrige Ozonwerte registriert werden, wenn die Inversionsschicht oberhalb der von der Luftmasse passierten Berggipfel liegt.

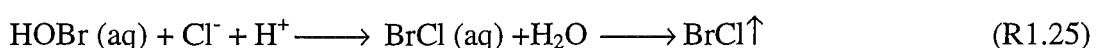
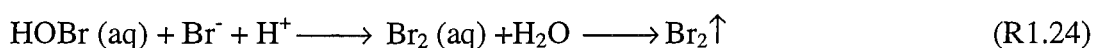
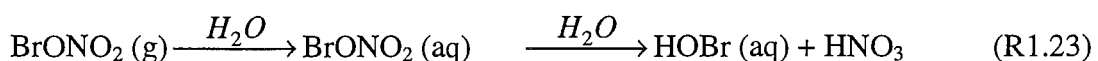
Bei der Suche nach der Ursache für die Ozonverluste fiel bereits 1988 auf, daß die auf Zellulosefiltern detektierbaren Bromverbindungen (f-Br) zum Ozonmischungsverhältnis antikorreliert sind (Barrie et al., 1988; Lehrer et al., 1996). Aufgrund dieser Beobachtung wurde vorgeschlagen, daß freie Bromatome den Ozonabbau initiieren könnten. Brom würde gemäß Reaktion 1.13 mit Ozon zu Sauerstoff und einem Bromoxidradikal (BrO) reagieren (Barrie et al., 1988). Dieses kann durch Reaktion mit einem zweiten Bromoxidradikal zwei Bromatome zurückbilden (R1.14), die dann wieder Reaktion 1.13 eingehen können.



Reaktion 1.14 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Zyklus. Gestützt wird diese These durch Messungen (Hausmann et al., 1994; Platt et al., 1994; Unold et al., 1996), die bis zu 30 ppt Bromoxid während Ozonverlustepisoden messen konnten (sonst immer unterhalb der Nachweisgrenze, d.h. < 1-2 ppt). Darüber hinaus deuten Änderungen in der Verteilung von Kohlenwasserstoffen in ozonarmen Luftmassen darauf, daß auch Chlorradikale in den Ozonabbau involviert sind (Jobson et al., 1994; Solberg et al. 1996). Deren Reaktion mit Ozon läuft analog zu Reaktion 1.13 ab. Allerdings eröffnet das Vorhandensein von Chloroxid (ClO) eine weitere Möglichkeit der Rückbildung von Halogenradikalen (R1.15, Le Bras et al., 1995). Hierbei ist allerdings anzumerken, daß das in Reaktion 1.16 entstehende Chlordioxidradikal keine ozonzerstörende Wirkung hat. Vielmehr entsteht bei dessen Photolyse ein Chloroxidradikal und ein Sauerstoffatom ($\text{O}(^3\text{P})$), welches gemäß Reaktion 1.3 mit Sauerstoff Ozon bildet.

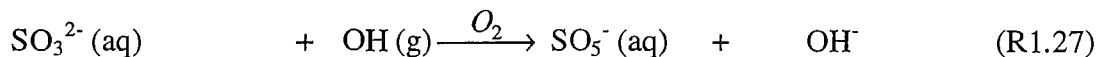
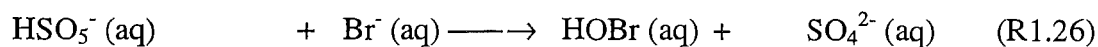


Eine sichere Bestimmung von ClO ist bislang nicht gelungen. Eine statistische Auswertung spektroskopischer Daten (Unold et al., 1996) deutet aber an, daß in ozonarmer Luft erhöhte ClO-Konzentrationen gefunden wurden. Dieser Mechanismus ist aber nur dann in der Lage eine massive Ozonzerstörung auszulösen, wenn durch zusätzliche Rezyklierungsreaktionen die inaktiven Bromverbindungen Bromwasserstoff (HBr) und Bromnitrat (BrONO_2) ständig in die aktiven Bromverbindungen Br und BrO übergeführt werden. Die inaktiven Bromverbindungen entstehen durch die schnellen Reaktionen von Brom mit Aldehyden (HBr-Bildung, R1.18) oder Alkenen und Alkinen (Addition an die Mehrfachbindung). Ferner ist die Reaktion von Bromoxid mit NO_2 (Bromnitrat-Bildung, R1.19) für die Entfernung reaktiver Bromverbindungen von Bedeutung. Im Falle des Chlors ist eine solche Rezyklierung noch bedeutender, da Chloratomen zusätzlich die schnellen Reaktionen mit Alkanen, insbesondere Methan, offenstehen (R1.20).



Zur Zeit wird angenommen (Borken, 1996; Tang et al., 1996), daß die Bildung von HOBr nach Reaktion 1.21, 1.22 und 1.23, sowie dessen Reaktion mit Halogeniden in Aerosolen (Reaktion 1.24, 1.25) zur Rückbildung der reaktiven Halogenverbindungen führt. Unter der Annahme, daß diese Reaktionskette mit maximaler Effizienz durchlaufen wird (Verstärkungsfaktor = 2, jedes HOBr-Molekül gelangt in die flüssige Phase und reagiert mit Halogenid zu zwei Halogenradikalen), könnte die Menge reaktiver Halogenverbindungen mit jedem Zyklus verdoppelt werden. Bereits ab einem Verstärkungsfaktor größer 1 käme es zu einer sogenannten 'Bromexplosion'. Begrenzt wird die Menge reaktiver Bromverbindungen vor allem durch die verfügbare Menge an Bromid. In Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß dieser Mechanismus in der Lage ist, das gesamte Ozon einer abgeschlossenen Luftmasse innerhalb weniger Tage zu vernichten (Borken, 1996; Tang et al., 1996). Das Modell der Bromexplosion bietet auch eine plausible Erklärung für die Quelle der reaktiven Halogenverbindungen. Die zu Anfang der Untersuchungen vorgeschlagene photolytische Spaltung bromorganischer Verbindungen erwies sich nach Messung der Photolysefrequenzen und Konzentrationen der in Frage kommenden Verbindungen (hauptsächlich Tribrommethan) als zu langsam, um die hohen Konzentrationen atmosphärischer Bromverbindungen zu erklären (Li et al., 1994). Sollte allerdings der Mechanismus der 'Bromexplosion' die Vorgänge korrekt beschreiben, käme es nach Freisetzung geringer Mengen von Bromatomen, etwa durch die Photolyse von Tribrommethan oder die Oxidation von Bromid aus Seesalz (Reaktion 1.26 sowie Reaktion 1.24, 1.25; Sander et al., 1996; Vogt et al., 1996; Mozurkewich, 1995), zu einer autokatalytischen Freisetzung des im Aerosol gebundenen Bromids. Die in Reaktion 1.26 als Oxidans für Bromid fungierende Carosche Säure kann als

Oxidationsprodukt von Sulfid im Aerosol mit freien stark oxidierenden Radikalen wie OH nach Gleichung 1.27 gebildet werden (Mozurkewich, 1995).

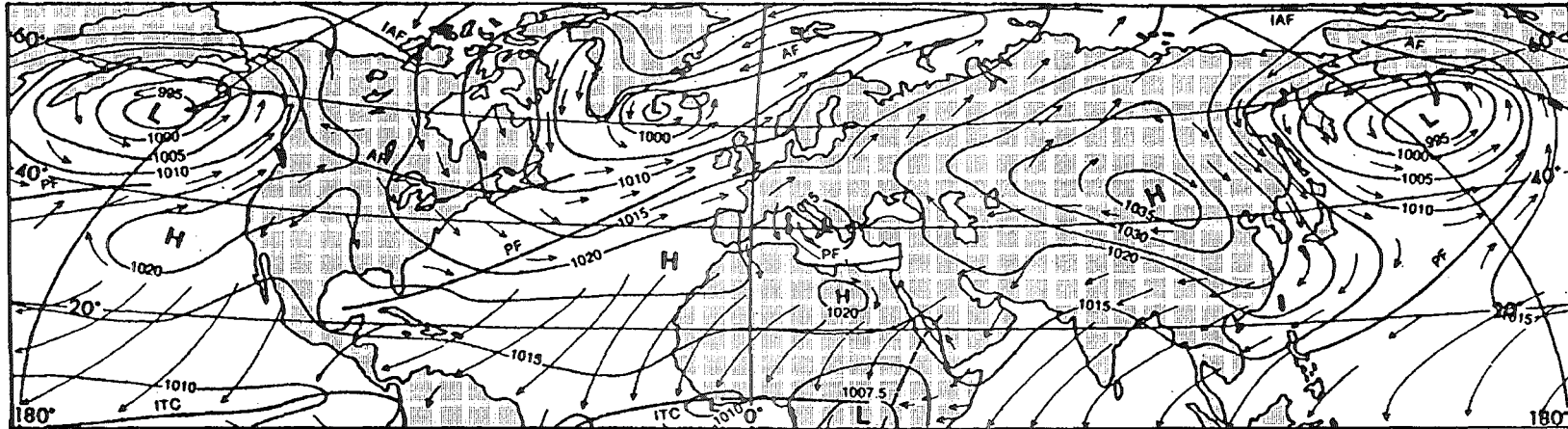


Einen weiteren Hinweis dafür, daß heterogene Reaktionen maßgeblichen Anteil an der beobachteten Ozonzerstörung haben, ist, daß die Ozonverluste jahreszeitlich mit dem Phänomen des anthropogen hervorgerufenen 'Arctic Haze' (Aerosolbildung aus Schwefelverbindungen industriellen Ursprungs, die während der Wintermonate in der Arktis akkumulieren; Barrie, 1986) zusammenfallen. Einschränkend ist jedoch zu erwähnen, daß neuere Messungen (Wessel, 1996) in der anthropogen weitgehend unbeeinflussten antarktischen Troposphäre ebenfalls auf Ozonverlustepisoden hindeuten. Somit ist die Frage, ob das Phänomen des troposphärischen Ozonverlusts in der Arktis anthropogene Ursachen hat, zur Zeit nicht zu beantworten.

1.3 Flüchtige organische Verbindungen (VOC) in der arktischen Atmosphäre

Kohlenwasserstoffmessungen in der Arktis haben gezeigt, daß diese einem deutlichen Jahresgang unterliegen (Rudolph et al., 1991; Solberg et al., 1996; Hov et al., 1983; Jobson et al., 1994; Ottar, 1987). Die Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse sind in den Wintermonaten kurz vor Sonnenaufgang am höchsten. Während des Winters bedingt ein arktischer Tiefdruckwirbel den Transport von Luftmassen hauptsächlich asiatischer und europäischer Herkunft in die Arktis (Abb. 1.1a; Barrie, 1986). Aufgrund der ständigen Dunkelheit können die Schadstoffe nicht durch photochemische Prozesse entfernt werden, so daß eine Akkumulation von Schadstoffen während der Wintermonate beobachtet wird. Nach dem Sonnenaufgang im Frühjahr setzt zum einen der photochemische Abbau dieser Schadstoffe ein, zum anderen wird zunehmend Reinluft ozeanischer Herkunft in die Arktis eingemischt (s. Abb. 1.1b; Barrie, 1986). Beide Prozesse bedingen eine kontinuierliche Abnahme der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase. Das Minimum wird im Spätsommer erreicht, bevor dann mit Einsetzen der Dunkelheit die Schadstoffkonzentrationen wieder ansteigen.

JANUARY



JULY

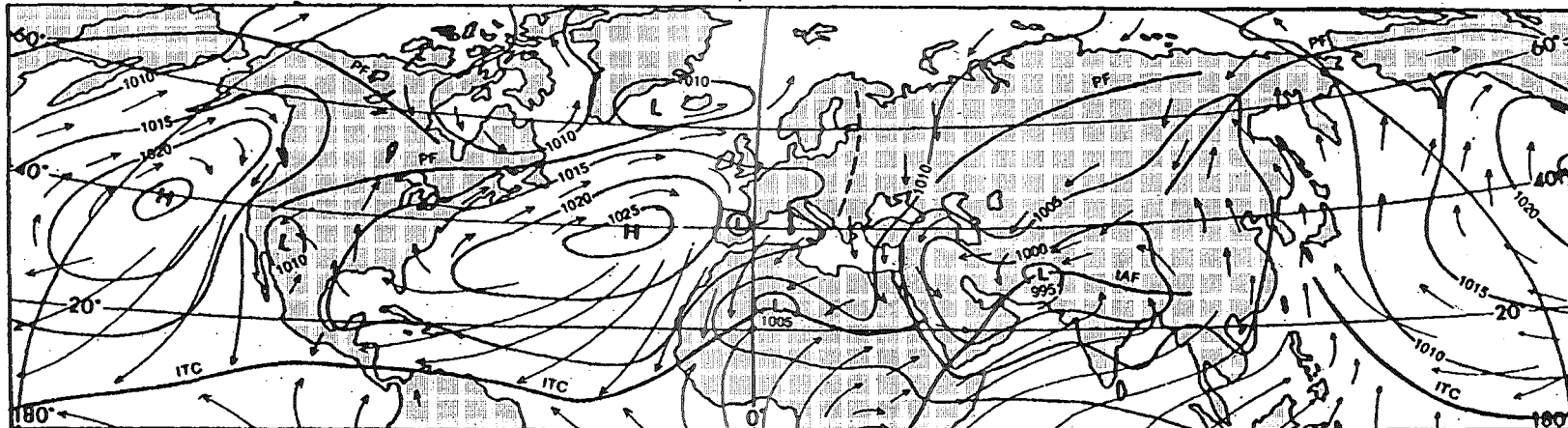


Abb. 1.1a,b: Mittelwerte des Bodenluftdrucks in hPa (dünne Linien und Zahlen) und Winde (Pfeile der Nordhemisphäre für Januar und Juli (Barrie, 1986)

Während troposphärischer Ozonverlustepisoden gibt es bislang nur wenige Kohlenwasserstoffmessungen (Jobson et al., 1994; Solberg et al., 1996; Kieser et al., 1993; Bottenheim et al., 1990; Yokouchi et al., 1994), die zumeist Labormessungen von in Behältern gesammelter Luft sind. Das Sammeln der Luftproben fand zudem mit einer recht groben zeitlichen Auflösung von 1-2 Behältern pro Tag statt. Lediglich die Messungen von Yokouchi (1994) wurden mit einem in-situ Meßverfahren durchgeführt, das aber die Messung von C₂-C₃ Kohlenwasserstoffen nicht erlaubte. Für alle Meßreihen gilt aber, daß in ozonarmen Luftmassen immer auch verringerte Alkan- und Ethinmischungsverhältnisse beobachtet wurden, während andere organische Spurengase wie Benzol offensichtlich unbeeinflusst waren (Jobson et al., 1994; Solberg et al., 1996; Bottenheim et al., 1990). Für die Alkene scheint dieses Verhalten nicht deutlich ausgeprägt; niedrige Alkenmischungsverhältnisse wurden nur selten in Korrelation mit dem Ozonabbau beobachtet (Solberg et al., 1996; Jobson et al., 1994). Allerdings ist dies wohl eher auf Fehler in der Meßtechnik zurückzuführen, wie Vergleiche von Behälter- und in-situ Probennahme zeigen (Kuster et al., 1996; Ramacher et al., 1996). Eine gute Korrelation zwischen Ozon- und Trichlorethen- bzw. Tetrachlorethen-mischungsverhältnissen wurde bei in-situ Messungen von Yokouchi et al. (1994) beobachtet. Diese chlorierten Alkene sind hinsichtlich ihrer Quellen und ihrer atmosphärischen Lebensdauer aber nicht direkt mit den nicht halogenierten Alkenen vergleichbar.

Aus den beobachteten Änderungen der Kohlenwasserstoffverteilung in ozonarmen Luftmassen wird das Vorhandensein von freien Chlor- und Bromatomen gefolgert (Jobson et al., 1994; Solberg et al. 1996). Aus der Abnahme einiger Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während Ozonverlustepisoden berechneten Solberg und Jobson die Konzentration freier Brom- und Chloratome zu $5\cdot 10\cdot 10^7$ Br/cm⁻³ und $3\cdot 7\cdot 10^4$ Cl/cm⁻³ bzw. $3\cdot 6\cdot 10^7$ Br/cm⁻³ und $3\cdot 8\cdot 10^4$ Cl/cm⁻³.

Kohlenwasserstoffmessungen bieten hier neben der spektroskopischen Messung von Halogenoxidradikalen die einzige Möglichkeit zur Abschätzung der Halogenatomkonzentrationen, da diese unterhalb der Nachweisgrenze bisher verfügbarer Meßinstrumente liegen.

Messungen halogener Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls selten durchgeführt worden (Yokouchi et al., 1996, 1994; Leaitch et al., 1994; Schall et al., 1993; Bottenheim et al., 1990). Allerdings ist die Abweichung der Ergebnisse zwischen den unterschiedlichen Meßreihen für halogenierte Substanzen deutlich. So unterschieden sich die Analysenergebnisse dreier Methoden für das Tribrommethanmischungsverhältnis während des

Polar Sunrise Experiments 1988 um mehr als einen Faktor 2.5 (Bottenheim et al., 1990). Diese Schwierigkeiten beruhen hauptsächlich auf den sehr viel niedrigeren Mischungsverhältnissen dieser Substanzgruppe, die in der Arktis abgesehen von Ausnahmen niedriger als 10-20 ppt sind. Die niedrigen Konzentrationen erschweren nicht nur die Messung sondern auch die Kalibration, die im selben Konzentrationsbereich durchgeführt werden sollte. Trotz dieser Schwierigkeiten ergibt sich aus den bisherigen Studien während Ozonverlust-Episoden eine deutliche Antikorrelation zwischen dem Bromoform- und dem Ozonmischungsverhältnis (Yokouchi et al., 1994; Bottenheim et al., 1990). Man ist jedoch zur Zeit der Ansicht, daß das Bromoformmischungsverhältnis zusammen mit der recht niedrigen Photolysefrequenz ohne weitere katalytische Reaktionen (s. Kap. 1.2) nicht ausreicht, um einen schnellen Ozonabbau zu bewirken (Cicerone et al., 1988; Moortgart et al., 1993). Eine photolytische Freisetzung von Chlor aus chlororganischen Verbindungen erscheint dagegen sehr unwahrscheinlich, da die zur Spaltung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung nötige Energie außerhalb des in der Troposphäre anzutreffenden Wellenlängenbereichs des Sonnenlichts liegt.

Die Quelle vieler halogenierten Substanzen (Iod-, Brom-, Dibrom-, Tribrom-, Chlormethan sowie gemischte Bromochloromethane) liegt in der marinen Biosphäre. Anthropogene Quellen sind hauptsächlich für die als Lösemittel (z.B. Tri-, Tetrachlorethen, Chloroform, Dichlormethan) oder als Kraftstoffadditive (1,2 Dibromethan) eingesetzten Verbindungen zu finden. Hauptquelle der als mögliche Vorläufer von Bromradikalen anzusehenden Bromkohlenwasserstoffe sind Makroalgen (Itoh et al., 1994; Sturges et al., 1992; Schall et al., 1993; Fogelqvist, 1991).

1.4 Die Gaschromatographie als Analysenmethode für VOC

Als Analysenmethode für die Bestimmung organischer Spurengase in der Atmosphäre ist die Gaschromatographie von herausragender Bedeutung. Keine andere Methode ermöglicht die Quantifizierung mehrerer VOC aus einer Luftprobe. Spektroskopische Methoden, die eine höhere zeitliche Auflösung böten, sind bei der Vielzahl der in der Atmosphäre vorkommenden Kohlenwasserstoffen und deren niedrigen Mischungsverhältnissen (ppt-ppb Bereich) überfordert, so daß nur die Bestimmung einzelner Substanzen mit diesen Techniken möglich ist (z.B.: Infrarotspektroskopie für chlorierte Kohlenwasserstoffe, Hall et al., 1991; Resonanzfluoreszenz Messungen für CO, Gerbig et al., 1996; Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie für Naphthalin und Formaldehyd, Brandenburger et al., 1996).

Bedingt durch die Vielfalt der flüchtigen organischen Verbindungen ist es allerdings auch nicht möglich, alle Substanzen mit einer gaschromatographischen Methode zu erfassen. Vielmehr ist die Methode immer auf die zu untersuchenden Substanzen abzustimmen.

1.5 Problemstellung, Ziel der Arbeit

Diese Arbeit ist Teil des von der Europäischen Union geförderten ARCTOC-Projekts (*ARCTic Tropospheric Ozone Chemistry*), welches die im Frühjahr in der Arktis zu beobachtenden troposphärischen Ozonverluste erforschen soll. In diesem Rahmen sollen in-situ Messungen verschiedener organischer Spurengase wie Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMKW) und leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlenmonoxid während zweier Meßkampagnen in der Arktis durchgeführt werden. Zu diesem Zweck sind Feldmeßmethoden für die Analyse leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Arktis zu entwickeln und zu optimieren. Diese Systeme müssen eine präzise in-situ Bestimmung der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase bis in den unteren ppt-Bereich ermöglichen und sollen eine möglichst hohe zeitliche Auflösung zulassen. Dieselben Anforderungen sind an die Entwicklung eines Analysensystems zur Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe gestellt. Für diese Substanzgruppe sind zusätzlich verschiedene Kalibrationsmethoden zu prüfen.

Die während der Meßkampagne erhaltenen Daten sind in Verbindung mit den Messungen anderer Kampagnenteilnehmer auszuwerten, um die Zusammenhänge bei den episodischen Ozon- und Kohlenwasserstoffverlusten bewerten zu können. Hierbei soll die These des halogeninitiierten Ozonverlusts anhand der Änderung des Kohlenwasserstoffmusters während der Ozonverlustepisoden geprüft werden. Die Berechnung zeitlich integrierter Konzentrationen freier Halogenatome aus dem erwarteten Kohlenwasserstoffabbau während Ozonverlustepisoden bietet eine Möglichkeit, diese These quantitativ zu verifizieren. Die Messungen halogener Kohlenwasserstoffe sollen unter anderem dazu genutzt werden, organische Vorläufersubstanzen als mögliche Quelle für die Halogenatome zu detektieren.

2 Methoden und Material

2.1 *Das gaschromatographische System und seine Kenngrößen*

Die Gaschromatographie ist als hochentwickelte Trennmethode zur Analyse flüchtiger Verbindungen weit verbreitet und in einschlägigen Lehrbüchern umfassend beschrieben (Schwedt, 1986; Schomburg, 1987). Dieses Kapitel behandelt deshalb nur einige Details der verwendeten Gaschromatographen sowie die Kenngrößen, die zur Weiterentwicklung der bestehenden Analysensysteme von Bedeutung sind.

2.1.1 Probeneinlaß, Gasversorgung und Anreicherung

Da die zu bestimmenden organischen Spurengase nur in sehr geringen Mischungsverhältnissen in der Luft vorliegen, ist es für die genaue Analyse unerlässlich, einige grundsätzliche Vorkehrungen zu treffen. Alle mit der Probenluft in Kontakt stehenden Geräteoberflächen (Leitungen, Ventile etc.) müssen frei von Verunreinigungen gehalten werden. Eine Berührung mit den Fingern kann beispielsweise schon durch die im Schweiß befindlichen Kohlenwasserstoffe zu Störungen bei der Analyse führen. Des weiteren dürfen die zu analysierenden Substanzen nicht auf den Geräteoberflächen adsorbiert oder gar verändert werden. In dieser Hinsicht hat sich gezeigt, daß Edelstahl als Werkstoff für die Analyse von Kohlenwasserstoffen geeignet ist (Rudolph et al., 1990). Eine Möglichkeit, die Inertheit der Gasleitungen noch zu erhöhen, besteht in der Verwendung von Glass-Lined-Tubing oder Silcosteel. Im ersten Fall ist eine dünne Glasschicht in das Edelstahlrohr eingezogen, im zweiten Fall ist es eine Schicht aus fused silica. Allerdings hat die Verwendung dieser Materialien auch einen Nachteil. Ihre Inertheit gegenüber Edelstahl ist nicht nur in Bezug auf Adsorption oder Reaktion mit Kohlenwasserstoffen gesteigert, sondern auch in Bezug auf Reaktion mit Ozon. Während Ozon in Edelstahlrohren durch Wandreaktionen effektiv aus der Luft entfernt wird (Koppmann et al., 1995), geschieht dies in 'Silcosteel' und 'Glass-Lined-Tubing' nicht. Das bedeutet, daß sich für einige Substanzklassen (z.B. Alkene, Terpene) Verluste durch Oxidation mit Ozon beobachten lassen (Schmitz, pers. Mitteilung). Aus diesem Grund und der Tatsache, daß ohnehin nicht alle Bauteile (Ventile, Verschraubungen) aus diesen Materialien erhältlich sind, wird in dieser Arbeit für alle mit der

Probenluft in Kontakt stehenden Oberflächen Edelstahl des Typs X5 CrNiMo 18 10 (gemäß DIN 17006) als Werkstoff benutzt. Ferner sind alle Transferleitungen zwischen Analysensystem und Anreicherungseinheit auf 50-60°C beheizt, um eine Adsorption schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe zu verhindern. Bei diesen Temperaturen ist die Entfernung des Ozons zusätzlich begünstigt, da die Ozonzerstörung an den Rohrrinnenwänden deutlich schneller als bei Raumtemperatur verläuft (Koppmann et al., 1995).

Neben diesen die Probe direkt betreffenden Maßnahmen ist die Reinheit der benutzten Versorgungsgase von großer Bedeutung. Zum einen darf das Trägergas nicht durch zu bestimmende Kohlenwasserstoffe verunreinigt sein. Zum anderen müssen aber auch die Detektorgase frei von Verschmutzungen sein, da ansonsten erhöhtes Detektorrauschen oder veränderte Detektorempfindlichkeiten resultieren können. Um diese Ansprüche zu erfüllen, werden nur Gase höchster Reinheit (Stickstoff 99.999%, Wasserstoff 99.999%, Helium 99.9999% und kohlenwasserstofffreie synthetische Luft) verwendet, die zusätzlich durch eine auf -60°C gekühlte Adsorptionspatrone (Molekularsieb 5Å) nachgereinigt werden.

Eine weitere grundsätzliche Frage, die sich bei der Kohlenwasserstoffanalyse atmosphärischer Luft stellt, ist die der Probennahme. Das Sammeln von Proben in Behältern, auf Adsorbentien oder die kryogene Anreicherung stehen hier zur Auswahl. Das Sammeln von Proben in Behältern erfordert keinen großen Aufwand, weshalb es gerade bei schwieriger Infrastruktur sehr beliebt ist. Gesammelt wird in beschichteten Kunststoffbeuteln (Seila et al. 1976), Glasgefäßen (Ayers et al., 1988) oder Edelstahlbehältern (Rudolph et al., 1986), wobei letztere aufgrund der geringeren Kontaminationsgefahr vorzuziehen sind. Die Behälter müssen vor dem Befüllen sorgfältig gereinigt und konditioniert werden, um Adsorption oder Wandreaktion der Probe zu minimieren (Rudolph et al., 1990). In den meisten Fällen werden die Behälter evakuiert, so daß die Befüllung durch Öffnen des Ventils erfolgt. Bei Behältern mit zwei Ventilen kann die Probenluft auch mit einer Pumpe in den Behältern gesogen werden. Das Aufdrücken der Probe in den Behälter mittels einer Pumpe wird nur dann gewählt, wenn die erwarteten Mischungsverhältnisse sehr gering sind und ein größeres Probenvolumen benötigt wird. In diesem Fall bieten Metallfaltenbalgpumpen die größte Sicherheit vor Kontamination.

Beim Einsatz von Adsorbentien zur Probensammlung wird die Luft mit einer Pumpe durch ein mit dem Adsorbens oder einer Kombination von Adsorbentien gefüllten Rohr gesogen. Während bei der Sammlung von Behälterproben alle Luftbestandteile erfaßt werden, wird bei Verwendung von Adsorbentien bereits eine Vorauswahl der gesammelten Substanzen getroffen (Sturges et al., 1993). So gibt es beispielsweise hydrophobe Adsorbentien für die

Sammlung schwerer flüchtiger Kohlenwasserstoffe (Brown et al., 1979). Dies ist von Vorteil, weil es die chromatographische Analyse im allgemeinen stark vereinfacht. Besonders Wasser und Kohlendioxid stören aufgrund ihrer im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen hohen Konzentration den chromatographischen Trennprozeß erheblich. Adsorbentien, die leichte Kohlenwasserstoffe quantitativ sammeln, bieten diesen Vorteil leider nicht, da Wasser und Kohlendioxid auf diesen Materialien ebenfalls adsorbiert werden. Nachteile des Einsatzes von Adsorbentien bestehen darin, daß nur eine Teilmenge der Komponenten in der Probe bestimmt werden kann und die thermische Desorption der gesammelten Substanzen nicht immer vollständig ist. Ferner zersetzen sich einige Adsorbentien bei der Desorption, so daß es zu unreproduzierbaren Blindwerten kommen kann (Schaeffer, 1989; Rudolph et al., 1990). Es ist außerdem bekannt, daß nach der Sammlung verschmutzter Luftproben häufig noch bei der nächsten Analyse erhöhte Blindwerte beobachtet werden (Rudolph et al., 1990). Adsorbentien finden sowohl in in-situ Meßsystemen (Yokouchi et al., 1993, 1994; Wedel et al. 1996) als auch zur Probensammlung für die Laboranalyse Verwendung (Beuermann, 1996; Wedel et al. 1996; Sturges et al. 1993; Class et al., 1986, 1988).

Eine kryogene Anreicherung der Luftprobe bietet ebenso wie der Einsatz von Probenbehältern die Möglichkeit, alle organischen Spurengase zu sammeln. Die Luftprobe wird hierzu durch ein zur Vergrößerung der Oberfläche mit Glaskugeln gefülltes Rohr gesaugt, welches mit flüssigem Stickstoff auf 77K gekühlt ist. Da Sauerstoff und Stickstoff bei dieser Temperatur und Drücken kleiner 500 hPa nicht adsorbiert werden, können mehrere Liter Luft in kurzer Zeit auf kleinem Volumen angereichert werden. Damit eignet sich diese Sammelmethode gut für die in-situ Analyse von Luftproben. Nachteil dieser Sammelmethode ist die Mitanreicherung der bei der Analyse störenden Komponenten Wasser und Kohlendioxid. Mit Hilfe vorgeschalteter Trockenmittel und CO₂-Adsorber sind diese zwar im Prinzip entfernbar, jedoch wird dabei meist auch die Probenzusammensetzung verändert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Kohlenwasserstoffmessungen hauptsächlich in-situ Meßmethoden mit kryogener Anreicherung benutzt. Zusätzlich wurden für Vergleichszwecke Proben in Edelstahlbehältern gesammelt.

2.1.2 Die Wahl der Trennsäule

Die Wahl einer geeigneten Trennsäule ist von zentraler Bedeutung für die erzielbaren Ergebnisse, weshalb einige diesbezügliche chromatographische Kenngrößen erläutert werden sollen.

Die Retentionszeit t_r einer Substanz setzt sich additiv aus der Mobilzeit t_m (Zeit, die die mobile Phase benötigt, um vom Säulenanfang zum Säulenende zu gelangen) und der Nettoretentionszeit t_s (Zeit, die aufgrund der Wechselwirkung der Substanz mit der stationären Phase verstreicht) zusammen (Gl. 2.1). Das Verhältnis von Nettoretentionszeit und Mobilzeit wird als Kapazitätsverhältnis k bezeichnet (Gl. 2.2). Als quantitatives Maß zur Beschreibung der Trennung zweier Substanzen wird die relative Retention oder Selektivität eines Trennsystems berechnet (Gl. 2.3). Je selektiver die stationäre Phase eine der beiden Substanzen festhält, desto größer ist der Unterschied der Retentionszeiten und damit der relativen Retention. Die Auflösung zweier Substanzpeaks wird durch Gleichung 2.4 beschrieben und kann, wenn die Retentionszeiten sehr nah beieinander liegen und die Peakbreiten (w_i) ähnlich sind, auch durch die Näherung aus Gleichung 2.4 berechnet werden. Die Auflösung ist besonders für die quantitative GC-Analyse eine wichtige Kenngröße. Peaks gelten dann als gut getrennt und quantitativ auswertbar, wenn die Auflösung Werte größer 1 besser noch größer 1.5 annimmt. Aus der random-walk Theorie (z.B. Schwedt, 1986; Skoog, 1992) ergibt sich nach Gl. 2.5 die Höhe einer theoretischen Trennstufe (entspricht dem Begriff des theoretischen Bodens einer Destillationskolonne) und die theoretische Zahl der Trennstufen (N) einer Säule (Gl. 2.7). Diese Größen sind ein Maß für die Leistungsfähigkeit eines chromatographischen Systems. Die Abhängigkeit der Trennstufenhöhe von der Stömungsgeschwindigkeit des Trägergases läßt sich nach van-Deemter (1956) auch näherungsweise gemäß Gleichung 2.8 bestimmen. (Diese Gleichung ist je nach Art des chromatographischen Systems zu modifizieren.) Gleichung 2.9 stellt schließlich einen Zusammenhang zwischen dem Kapazitätsverhältnis der Säule, ihrem Durchmesser und ihrer Filmdicke her.

Grundsätzlich sind drei Säulentypen zu unterscheiden, gepackte Säulen, Dünnschicht-Kapillarsäulen (WCOT-Säulen = Wall Coated Open Tubular) und Kapillarsäulen, welche mit porösen Polymeren oder Adsorbentien belegt sind (PLOT-Säulen = Porous Layer Open Tubular). Gepackte Säulen sind mit 0.2-10 m recht kurz gegenüber Kapillarsäulen (10-300 m). Sie bestehen aus einem Glas- oder Metallrohr, dessen Innendurchmesser einige Millimeter beträgt und sind meistens mit einem Adsorptionsmittel als stationärer Phase gefüllt. Auch heute noch werden für einige Anwendungen gepackte Säulen verwendet, die flüssige Phasen auf einem festen Trägermaterial enthalten. Die meisten der heute verwendeten Kapillarsäulen werden aus Quarzglas (fused-silica) hergestellt und sind sehr viel dünner ($\varnothing_{\text{innen}} = 0.1-0.5$ mm). Im Falle von PLOT-Säulen ist eine feste stationäre Phase auf der Säuleninnenwand aufgebracht, während es sich bei Dünnschicht-Kapillaren um eine viskose Flüssigkeit handelt,

die meist chemisch an die Innenwand gebunden ist. Während PLOT- und gepackte Säulen mit fester stationärer Phase ein Substanzgemisch aufgrund der unterschiedlichen Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte der Substanzen trennen, ist die Trennung auf einer Dünnschichtkapillare auf die substanzspezifische Löslichkeit in der stationären Phase (Flüssigfilm) zurückzuführen.

$$t_r = t_m + t_s \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$k = \frac{t_s}{t_m} = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \alpha \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

$$r_{2,1} = \frac{t_{r2} - t_m}{t_{r1} - t_m} = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

$$R_{2,1} = \frac{2 \cdot (t_{r2} - t_{r1})}{w_1 + w_2} \approx \frac{\Delta t}{w} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

$$H = \frac{L \cdot w^2}{16 \cdot t_r^2} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

$$N = L/H \quad (\text{Gl. 2.6})$$

$$N = \frac{16 \cdot t_r^2}{w^2} = 16 \cdot R_{2,1}^2 \cdot \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \cdot \left(\frac{1 + k_2}{k_2} \right)^2 \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$$H = A + B/u + C \cdot u \quad (\text{Gl. 2.8})$$

$$A = 2\lambda d_p \quad (\text{Packungsfaktor, Eddy Diffusion})$$

$$B = 2\gamma D_m \quad (\text{Longitudinaldiffusion})$$

$$C = 16k d_p^2 / (1+k)^2 \pi D_s \quad (\text{Massenübergangsterm})$$

$$\alpha = k \cdot \beta = k \cdot \frac{d}{4f} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

t_r :	Retentionszeit
t_m	Mobilzeit
t_s	Nettoretentionszeit
k_i	Kapazitätsverhältnis für die Substanz i
α	Verteilungskoeffizient
V_s	Volumen der stationären Phase
V_m	Volumen der mobilen Phase
$r_{2,1}$	relative Retention der Substanzen 1 und 2
$R_{2,1}$	Auflösung der Substanzen 1 und 2
w_i	Peakbreite der Komponente i an der Basislinie
H :	Trennstufenhöhe
N :	Zahl der Trennstufen
L :	Länge der Säule
u :	lineare Strömungsgeschwindigkeit
λ :	statistische Unregelmäßigkeit der Packung
d_p :	Teilchengröße des Packungsmaterials
γ :	Labyrinthfaktor der Porenkanäle (berücksichtigt den behinderten Diffusionsweg in der gepackten Säule)
D_m :	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase
D_s :	Diffusionskoeffizient in der stationären Phase
β :	Phasenverhältnis der Säule (Verhältnis des Volumens der mobilen Phase und stationären Phase)
d :	Säulendurchmesser
f :	Filmdicke

Die Analyse von leichten Kohlenwasserstoffen in atmosphärischen Luftproben, aus denen Luftfeuchte und Kohlendioxid nicht entfernt werden, erfordert aufgrund der im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen hohen Konzentrationen dieser Verbindungen die Wahl einer sehr belastbaren Säule. Die Belastbarkeit (maximal dosierbare Substanzmenge) einer Säule ist nicht einfach berechenbar, aber vor allem mit ihrem Innendurchmesser und der Filmdicke, welche direkten Einfluß auf die Kapazität haben, korreliert (s. Gl. 2.9).

Dünnschicht-Kapillarsäulen sind für die Analyse leichter Kohlenwasserstoffe ($< C_4$) kaum von Bedeutung, da für diese Substanzen erst bei niedrigen Temperaturen ($- 50^\circ\text{C}$ bis 20°C) und großer Filmdicke eine ausreichende Trennung erzielt wird, wobei das Erreichen derart

niedriger Säulentemperaturen technischen Aufwand erfordert (Schmitz, 1997). Gepackte Säulen und PLOT-Säulen eignen sich zur Trennung dieser Substanzgruppe sehr viel besser (Breeman et al. 1990; Do et al. 1989,1990; Heijmans et al. 1994; de Nijs et al. 1981, 1983; Rudolph et al., 1986). Der Unterschied zwischen beiden Säulentypen ergibt sich aus ihrem unterschiedlichen Aufbau, der die Kapazität der Säule (k) und ihre Selektivität (r) bedingt. Die Kapazität ist für die dickeren gepackten Säulen größer als für Kapillarsäulen. Die Folgerung für die Praxis ist, daß die Trennleistung gepackter Säulen eine geringere Beeinflussung durch die injizierte Substanzmenge aufweist. Dies ist von großer Bedeutung für die Analyse, wenn beim Sammeln der Luftprobe Kohlendioxid und Wasser nicht entfernt werden. Allerdings ist die Trennleistung gepackter Säulen geringer. Für Kapillarsäulen entfällt der Term A (Eddy-Diffusion im Packungsmaterial) der van-Deemter Gleichung aufgrund der fehlenden Packung, woraus eine geringere Trennstufenhöhe und somit eine größere Trennleistung resultieren. Demzufolge wurden für die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Entwicklung eines Analysensystems zur Quantifizierung leichter Kohlenwasserstoffe hauptsächlich PLOT-Säulen mit großem Innendurchmesser getestet.

2.1.3 Detektoren

Es sollen hier nur die Detektoren näher beschrieben werden, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen benutzt wurden. Es sind dies der Flammenionisationsdetektor (FID), der Elektroneneinfangdetektor (ECD), ein Detektor für reduzierende Gase (Reduction Gas Analyzer, RGA), sowie das Quadrupolmassenfilter.

Der Flammenionisationsdetektor:

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau eines Flammenionisationsdetektors schematisch dargestellt. Er besteht aus einem Brenner, in dem ein Gemisch von Wasserstoff und synthetischer Luft bei hoher Temperatur verbrannt wird. Die Flamme brennt am Ende eines Quarzglasrohres, durch welches das Trägergas mit den von der Säule eluierten Substanzen zugemischt wird. Am Ende des Quarzglasrohres und über der Flammenspitze befinden sich Metallelektroden, die die Bestimmung der Leitfähigkeit der Flamme erlauben. Fließt ausschließlich Trägergas in den Detektor, entstehen keine Ionen und die Leitfähigkeit ist gering. Brennbare organische Substanzen hingegen bilden in der Flamme Ionen, so daß die Leitfähigkeit steigt. Beispielsweise werden Kohlenwasserstoffe in der Flamme pyrolysiert, wobei kohlenstoffhaltige Radikale gebildet werden. Diese reagieren mit angeregten

Sauerstoffmolekülen oder Hydroxylradikalen (aus den Brenngasen) zu kohlenstoffhaltigen Kationen und Elektronen weiter. Zwischen den beiden Elektroden kann dann ein Strom gemessen werden, der proportional der Masse der eluierten Kohlenwasserstoffe ist. Hieraus ergibt sich eine Besonderheit des FID. Für Kohlenwasserstoffe mit ähnlicher Struktur und gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen ist die Empfindlichkeit des Detektors bei gleicher Konzentration im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Ist die Kettenlänge unterschiedlich, so ist die Empfindlichkeit eine annähernd lineare Funktion der Molekülmasse der Verbindungen. Für diese Verbindungen gibt es also einen substanzunabhängigen Massenresponsefaktor, was bedeutet, daß jedes Kohlenstoffatom im Detektor ein Signal annähernd gleicher Größe erzeugt. Der Massenresponsefaktor ist sogar für verschiedene Verbindungsklassen wie Alkane, Alkene und Aromaten nahezu identisch, so daß auch ohne eine direkte Kalibration die Konzentrationsangabe für eine Substanz bei bekanntem Massenresponsefaktor und bekannter Molekülmasse möglich ist.

Besonders gut ionisieren Verbindungen mit einer C-H oder C-C Bindung, während die Analyse von Substanzen mit C-O, C-S oder C-N Bindungen mit geringerer Empfindlichkeit möglich ist. Nicht brennbare Substanzen sowie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff erzeugen nur ein sehr geringes Signal. Für Kohlenwasserstoffe beträgt die kleinste noch nachweisbare Menge ca. 10 bis 100 pg, bei einem linearen Arbeitsbereich, der sich über 10^7 Masseneinheiten erstreckt.

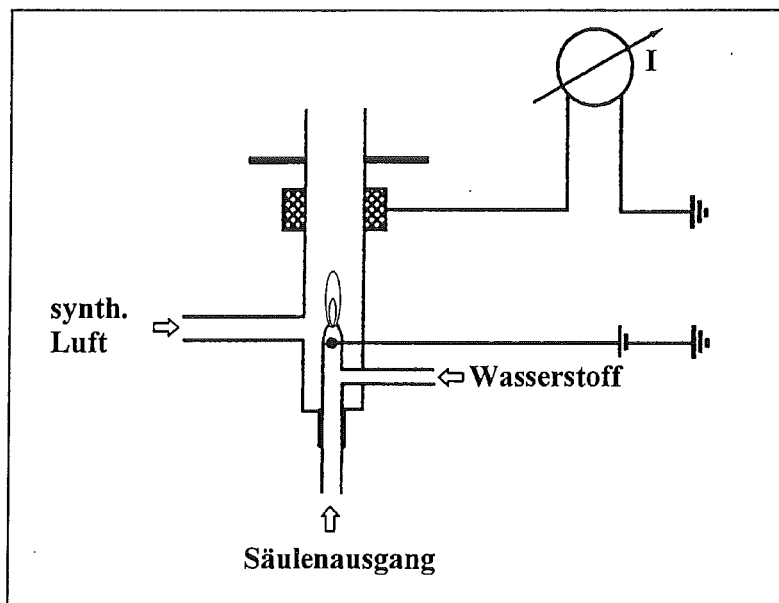


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors (übernommen aus: Gottwald, 1995)

Der Elektroneneinfangdetektor:

Das Prinzip des ECD beruht ebenfalls auf einem Ionisationsvorgang. Ein β -Strahler (^{63}Ni) befindet sich im Detektor und ionisiert ein Gemisch aus Trägergas und Make-up Gas, einem zusätzlichen Gasstrom, der wegen des Totvolumens der Detektorzelle nötig ist, um eine Peakverbreiterung im Detektor zu unterdrücken. Dieses ionisierte Gas oder Gasgemisch erzeugt zwischen zwei Elektroden einen Strom. Durch Anlegen einer variablen, gepulsten Rechteckspannung an die Elektroden wird dieser konstant gehalten. Gelangen Substanzen mit elektronegativen funktionellen Gruppen in den Detektor, so fangen sie die durch die Ionisation des Detektorgasgemisches freigesetzten langsamen Elektronen ein und bilden negative Ionen. Dieser Elektroneneinfang würde in einem Absinken des gepulsten Stromes resultieren, wenn dieser nicht durch Erhöhung der Frequenz der angelegten Spannung konstant gehalten würde. Das Meßsignal ist also die Frequenzänderung der angelegten Rechteckspannung, die der Anzahl der eingefangenen Elektronen proportional ist.

Die Empfindlichkeit des Detektors ist besonders groß für halogenierte Kohlenwasserstoffe, schwankt aber stark in Abhängigkeit der Struktur der Verbindung. Für diese Substanzgruppe liegt die Nachweisgrenze im Bereich von 0.05-1 pg. Allerdings ist der dynamische Bereich in Abhängigkeit vom Träger- und Make-up Gas auf 2-4 Größenordnungen beschränkt (s. Abschn. 3.3.3).

Der Detektor für reduzierende Gase:

Das Meßprinzip des Reduktionsdetektors beruht auf der Oxidation von CO zur Freisetzung atomaren Quecksilbers aus einem Quecksilberoxidbett gemäß Reaktion 2.1.



Prinzipiell ist mit diesem Detektor auch die Messung von Wasserstoff und anderen reduzierenden Spurengasen nach Reaktion 2.2 möglich. Von dieser Möglichkeit wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht.

z.B.:



Die Menge des in den Gasstrom entweichenden atomaren Quecksilbers ist proportional der Konzentration des reduzierenden Gases. Die Quecksilberkonzentration wird in einer Meßzelle durch UV-Absorption bestimmt. Die hierzu nötige Strahlung stammt aus einer

Quecksilberdampf-Lampe. Die Absorption durch das Quecksilber ist nach dem Lambert-Beer-Gesetz bei konstanter Lichtweglänge proportional der Quecksilberkonzentration und somit proportional der Kohlenmonoxidkonzentration.

$$\Lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot [Hg] = \kappa \cdot [CO] \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Λ : Absorption, I : Lichtintensität am Detektor, I_0 : Lichtintensität der Lampe, ε : molarer Absorptionskoeffizient, l : Länge des Lichtwegs, $[X]$: Konzentration der Substanz X , κ : Proportionalitätskonstante

Die Empfindlichkeit des Detektors unterliegt häufig Driften, die z.B. durch Schwankungen der Lampenintensität und des Zustandes des Quecksilberoxidbettes hervorgerufen werden. Durch abwechselndes Messen eines Gasstandard und der Probenluft können diese Driften der Detektorempfindlichkeit korrigiert werden. Die Nachweisgrenze für Kohlenmonoxid liegt im Bereich von 5-10pg.

Das Quadrupol-Massenspektrometer:

Im Gegensatz zu den bisher erläuterten Detektoren, die kaum Informationen über die detektierte Substanz bieten, erlaubt die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer eine Identifizierung der eluierenden Substanzen. Hierbei strömt das Eluat ständig in die Ionenquelle. In sehr kurzen Zeitabständen ($< 1s$) werden Massenspektren der eluierenden Substanzen aufgenommen, aus deren Struktur sich durch Vergleich mit Literaturspektren Rückschlüsse auf die eluierte Verbindung ziehen lassen. Da die Theorie der Aufzeichnung und Auswertung von Massenspektren in der einschlägigen Literatur detailliert beschrieben ist, wird hier auf eine Darstellung verzichtet (s. z.B.: McLafferty, 1980).

Die Kopplung des Massenspektrometers an einen Gaschromatographen kann direkt oder über sogenannte Separatoren erfolgen. Die direkte Kopplung ist nur dann möglich, wenn der Trägergasfluß ausreichend gering ist (meist $< 2 \text{ mL/min}$), um das im Massenspektrometer nötige Vakuum zu erreichen. Separatoren wie der Jet Separator dienen generell dazu, die ins Massenspektrometer strömende Trägergasmenge zu verringern und im günstigsten Fall durch selektives Entfernen des Trägergases eine Steigerung der Empfindlichkeit zu erzielen (McFadden, 1973).

Das verwendete Massenspektrometer (Fisons Instruments MD 800) ist ein Quadrupolmassenspektrometer, welches direkt an einen Gaschromatographen gekoppelt werden kann. Das

Säulenende wird hierbei durch einen thermostatisierten Metallstab direkt in die Ionenquelle geführt. Dort werden die eluierenden Verbindungen durch Elektronenstoß ionisiert. Die Ionen gelangen durch zwei Blenden in den Quadrupolmassenfilter. Dieser besteht aus vier etwa 20 cm langen parallelen Metallstäben, die eine quadratische Fläche aufspannen in deren Zentrum der Ionenstrahl eintritt. Durch Anlegen von Gleich- und Wechselspannungen an diese Stäbe können nur Ionen eines bestimmten Masse/Ladungsverhältnisses den Massenfilter passieren und gelangen zu einem Photomultiplier, wo sie detektiert werden. Ionen mit abweichendem Masse/Ladungsverhältnis werden in Ihren Flugbahnen destabilisiert und an den Metallstäben entladen. Durch Veränderung der Spannungsverhältnisse an den Quadrupolstäben kann so ein Massenspektrum Masse für Masse aufgezeichnet werden.

Der detektierbare Massenbereich erstreckt sich von 0-800 atomare Masseneinheiten (amu), wobei die Auflösung des Geräts 1 amu beträgt. Die Nachweisgrenze moderner Geräte liegt bei etwa 10-100 pg.

2.1.4 Nachweisgrenze, Reproduzierbarkeit und Quantifizierung der GC-Messung

Die Quantifizierung einer Substanz in der analysierten Luftprobe kann über die Peakhöhe oder -fläche erfolgen. Eine Auswertung über die Peakfläche ist im allgemeinen vorzuziehen, da die Peakhöhe eines Substanzpeaks von der Retentionszeit abhängt. Liegt die Substanzmasse innerhalb des linearen Meßbereichs des Detektors, so ist die Peakfläche proportional der Substanzmasse. Die Proportionalitätskonstante wird als Detektorresponse R bezeichnet.

$$m = R \cdot A \quad (\text{Gl. 2.11})$$

m: Substanzmenge im Detektor

R: Detektorresponse

A: Peakfläche

Da der Responsefaktor nicht aus substanz- und detektorspezifischen Größen berechnet werden kann, muß er experimentell durch die Analyse einer Probe mit bekanntem Gehalt (Standard) ermittelt werden. Dieses Verfahren bezeichnet man als Kalibration. Sind keine Substanzverluste der Probe auf dem Weg zum Detektor zu erwarten, berechnet sich die Konzentration der Probe nach Gleichung 2.12. Der Quotient K (Gl. 2.13) wird Kalibrationsfaktor genannt:

$$c_i^P = \frac{c_i^{st} \cdot (A_i^P - A_i^0) \cdot V^{st}}{(A_i^{st} - A_i^0) \cdot V^P} = K_i \cdot \frac{(A_i^P - A_i^0)}{V^P} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

$$K_i = \frac{c_i^{st} \cdot V^{st}}{(A_i^{st} - A_i^0)} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

c_i^P : Konzentration der Substanz i in der Luftprobe

c_i^{st} : Konzentration der Substanz i im Standard

A_i^P : Peakfläche der Substanz i in der Luftprobe

A_i^{st} : Peakfläche der Substanz i im Standard

A_i^0 : Peakfläche des Blindwerts der Substanz i (verursacht durch Systemverunreinigungen)

V^P : injiziertes Volumen der Probe

V^{st} : injiziertes Volumen des Standards

K_i : Kalibrationsfaktor der Substanz i

Unter dem Blindwert der Substanz i ist derjenige Analysenwert zu verstehen, der vom analytischen System ausgegeben wird, wenn eine Probe, in der gegenüber der zu analysierenden Probe nur die Substanz i nicht enthalten ist, analysiert wird. Die Nachweisgrenze ist nach IUPAC definiert als die Konzentration, die nach Abzug eventueller Blindwerte der dreifachen Streuung des Basislinienrauschens oder Nullsignals entspricht.

$$c_i^{NWG} = 3\sigma(A_i^0) \frac{K_i}{V^P} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

c_i^{NWG} : Nachweisgrenze der Analysenmethode für die Substanz i

$\sigma(A_i^0)$: Standardabweichung des Blindwerts der Substanz i

Die Reproduzierbarkeit stellt ein Maß für die Präzision der Messung dar und beinhaltet die statistischen Fehler. Die Richtigkeit oder Genauigkeit der Meßmethode beinhaltet zusätzlich systematische Fehler der Bestimmung und beschreibt somit die Abweichung der Meßergebnisse vom tatsächlichen Wert. Beide Größen lassen sich durch Fehlerfortpflanzung nach Gauß berechnen. Die relative Genauigkeit ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c_i^p}{c_i^p} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta c_i^{st}}{c_i^{st}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V^{st}}{V^{st}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^{st}}{A_i^{st} - A_i^0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{A_i^{st} - A_i^0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V^p}{V^p}\right)^2} \\ &\quad + \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i^p}{A_i^p - A_i^0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{A_i^p - A_i^0}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\Delta K_i}{K_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_{i,stat}^p}{c_{i,stat}^p}\right)^2} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

$$\frac{\Delta K_i}{K_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_i^{st}}{c_i^{st}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V^{st}}{V^{st}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^{st}}{A_i^{st} - A_i^0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{A_i^{st} - A_i^0}\right)^2} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$$\frac{\Delta c_{i,stat}^p}{c_{i,stat}^p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V^p}{V^p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^p}{A_i^p - A_i^0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{A_i^p - A_i^0}\right)^2} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Δx_i : absoluter Fehler der Größe x für die Bestimmung der Substanz i (x=c,V,A,K)

$\frac{\Delta K_i}{K_i}$: Fehler der Kalibration für die Substanz i

$\frac{\Delta c_{i,stat}^p}{c_{i,stat}^p}$: statistischer Fehler der Konzentration von i in der Probe

und kann aufgeteilt werden in einen Fehler der Kalibration ($\Delta K_i/K_i$) und einen statistischen Fehler der Konzentration der Substanz i in der Luftprobe. Zusammen mit der Konzentration von i ist so der Gesamtfehler ($\Delta c_i^p/c_i^p$) anzugeben. Ist aber nach einer Änderung der Konzentration von i zwischen zwei Probenmessungen, die mit derselben Kalibration durchgeführt wurden, gefragt, so ist die Antwort auf Grundlage der statistischen Fehler der Konzentration der Substanz i in den Luftproben und des relativen Fehlers der Differenz der beiden Analysenergebnisse zu geben.

Da der Fehler der Peakfläche durch zufällige Schwankungen des Injektionsvolumens beeinflusst ist und somit nicht ermittelt werden kann, erfolgt die praktische Berechnung des Fehlers des Kalibrationsfaktors über den Fehler des ermittelten Peakfläche/Injektionsvolumen Verhältnisses. Dies ist gerechtfertigt, wenn zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors eine größere Anzahl von Messungen des Standards bei verschiedenen Injektionsvolumina durchgeführt wird. Zusätzlich kann der Fehler des Blindwerts ΔA_i^0 vernachlässigt werden, wenn die Peakfläche des Standards so groß ist, daß dieser Fehler keine Rolle mehr spielt (üblich hier < 1%). Für die Bestimmung des statistischen Fehlers der Konzentration der Probe

ist dies nicht immer zulässig, da die Peakfläche der Probe sehr klein werden kann. Eine weitere Näherung muß für die Bestimmung von ΔA_i^p eingeführt werden. Da eine Probe bei in-situ Messungen nur einmal gemessen werden kann, wird dieser Fehler näherungsweise mit der Standardabweichung der Peakfläche/Injektionsvolumen Verhältnisse aus der Kalibration abgeschätzt. Somit ergeben sich für die Berechnung von Reproduzierbarkeit (Gl. 2.18) und Genauigkeit (Gl. 2.19) die folgenden Gleichungen:

$$\frac{\Delta c_{i,stat}^p}{c_{i,stat}^p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V^p}{V^p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}{\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{(A_i^p - A_i^0)}\right)^2} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

$$\frac{\Delta c_i^p}{c_i^p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_i^{st}}{c_i^{st}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}{\sqrt{n^{st}} \cdot \left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V^p}{V^p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}{\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{(A_i^p - A_i^0)}\right)^2} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)$: Standardabweichung des Peakfläche/Injektionsvolumen-Verhältnisses

n^{st} : Anzahl der Messungen des Standards

Abschließend seien noch einige Anmerkungen zu den in dieser Arbeit benutzten Einheiten für Konzentrationsangaben erlaubt. Bei den in der Atmosphäre vorherrschenden Drücken und Temperaturen kann selbst bei höherer Luftfeuchte in guter Näherung ideales Gasverhalten angesetzt werden. Es gilt somit:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_{Luft}} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

$$M_{Luft} = \frac{\Sigma(n_i \cdot M_i)}{\Sigma n_i} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

$$MV_i = x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{p_i}{\Sigma p_i} = \frac{V_i}{\Sigma V_i} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

p: Druck
 p_i: Partialdruck der Komponente i
 n_i: Stoffmenge der Komponente i
 R: Gaskonstante
 T: Temperatur

V: Volumen
 ρ : Dichte
 M_i : Molmasse der Substanz i
 MV_i : Mischungsverhältnis/Molenbruch der Substanz i
 x_i : Molenbruch der Substanz i
 c_i : Konzentration der Substanz i

Die Gaszusammensetzung kann in Form von Konzentrationsangaben oder Mischungsverhältnissen bzw. Molenbrüchen beschrieben werden. Die Konzentrationsangaben werden aber sehr viel seltener benutzt, da sie druck- und temperaturabhängig sind. So ändert sich die Konzentration einer Substanz in einem aufsteigenden Luftpaket mit der Höhe, während das Mischungsverhältnis konstant bleibt. Das Mischungsverhältnis ist eine einheitenlose Größe. Um bei Spurengasgehalten nicht immer die Potenzschreibweise zu verwenden werden in der Regel die Abkürzungen ppm, ppb und ppt ($1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-12}$) benutzt.

Für kinetische Berechnungen (Reaktionsgeschwindigkeiten etc.) sind jedoch Konzentrationen und nicht die Mischungsverhältnisse von Bedeutung. In der Atmosphärenchemie werden aufgrund der sehr kleinen Konzentrationen anstatt der üblichen Einheit mol/L die Einheit Moleküle/cm³ bzw. die gleichbedeutende Angabe cm⁻³ verwendet.

2.2 Verwendete Analysensysteme

Dieses Kapitel erläutert die für die in Kapitel 2.4 beschriebenen Feldmessungen verwendeten gaschromatographischen Analysensysteme. Ferner werden die zur Entwicklung der in-situ Analysenmethoden für NMKW durchgeführten Experimente beschrieben.

2.2.1 Gaschromatographisches System zur Bestimmung von Kohlenmonoxid

Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Kohlenmonoxid (CO) in Luft wurde ein kommerziell erhältlicher Gaschromatograph des Typs RGA3 (Reduction Gas Analyser, Fa. Trace Analytical Inc., USA) verwendet. Der Aufbau des Geräts ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Die zu messende Luft wird mit Hilfe einer Metallfaltenbalgpumpe ständig durch die Wasserfalle und die Probenschleife 1 (Volumen: 1 mL) gedrückt (25 mL / min). Die Wasserfalle, ein Edelstahlzylinder von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser, wird bei einer Temperatur von -60°C gehalten, um die bei der chromatographischen Trennung störende Luftfeuchtigkeit zu reduzieren. Aus einer Druckgasflasche strömt durch Probenschleife 2 (Volumen: 1 mL) ständig ein Kohlenmonoxidgasstandard (5 mL / min). Dieser enthält bereits so wenig Wasser, daß der Einsatz einer Wasserfalle überflüssig ist. Mit dem Trägergas (Stickstoff 5.0) wird durch Schalten des 10-Wege-Ventils das in den Probenschleifen enthaltene Gas in das chromatographische System injiziert. Die Trennung der Komponenten erfolgt isotherm auf einer gepackten Säule (Molsieb 5Å, $\varnothing_{\text{innen}} = 2 \text{ mm}$, $l = 80 \text{ cm}$) bei einer Temperatur von 105°C und einem Trägergasfluß von 25 mL/min. Das Eluat gelangt dann in einen Reduktionsdetektor (265°C), dessen Meßprinzip bereits erläutert wurde.

Die Zeit für eine Analyse beträgt 2.5 min. Da abwechselnd Probe und Standard injiziert werden, wird alle fünf Minuten das Kohlenmonoxidmischungsverhältnis einer Luftprobe bestimmt. Für Kohlenmonoxid liegt die Nachweisgrenze der Messung typischerweise bei 1-2 ppb, die Reproduzierbarkeit ist meist besser als 3%. Die vom Meßsystem gelieferten Daten werden in einem Interface (Apex, Fa. Autochrom, USA) digitalisiert und auf einem PC zur Auswertung gespeichert.

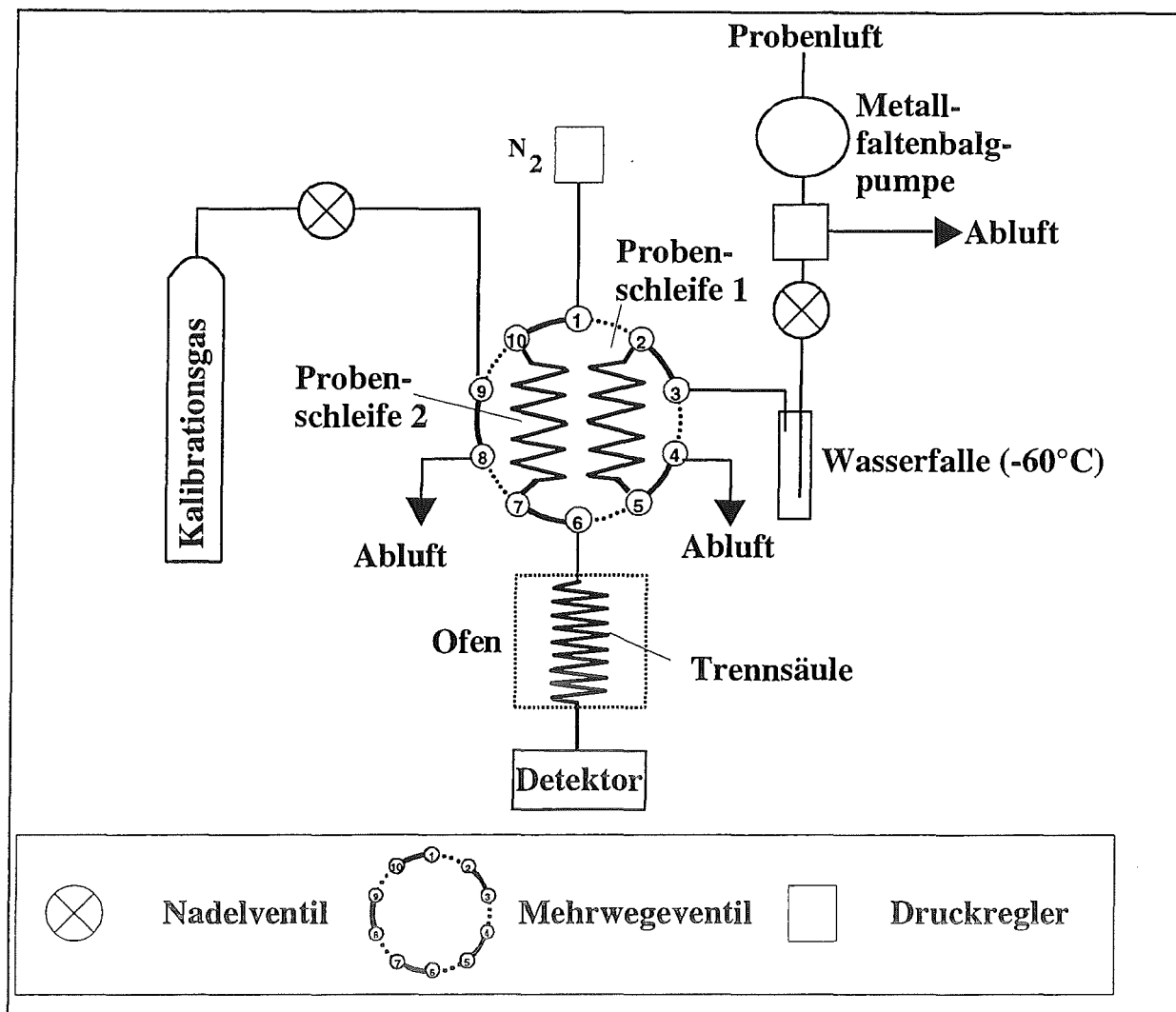


Abb. 2.2: Schematischer Gaslaufplan des gaschromatographischen Systems zur Bestimmung von Kohlenmonoxid

2.2.2 Gaschromatograph zur Bestimmung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (NMKW) im Feldeinsatz

Ausgehend von einem bestehenden gaschromatographischen System zur Feldmessung von Nichtmethankohlenwasserstoffen (Rudolph et al., 1986) wurden zwei Analysensysteme entwickelt. Die Gaschromatographen (Sichromat 2, Siemens AG, München) sind mit jeweils zwei getrennten Öfen ausgerüstet, die eine mehrdimensionale Chromatographie bei unterschiedlichen Temperaturprogrammen ermöglichen. Die Detektionseinheit besteht aus einer Reihenschaltung von Elektroneneinfang- und Flammenionisationsdetektor. Dadurch ist es möglich, mit einer Probeninjektion gleichzeitig Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe empfindlich nachzuweisen. Der Vorteil einer Reihenschaltung gegenüber

einer Parallelschaltung der Detektoren liegt darin, daß jeweils die gesamte Substanzmenge in die Detektoren gelangt und kein Verlust im Nachweisvermögen resultiert. Der Nachteil besteht allerdings darin, daß einige Kohlenwasserstoffe (z.B. Ethin) im ECD teilweise zerstört werden. Dieses Verhalten wurde von v. Czapiewski (pers. Mitteilung) an einem baugleichen Detektorsystem beobachtet. Der Substanzverlust ist zwar reproduzierbar, führt jedoch dazu, daß die betroffenen Substanzen nicht über einen gemeinsamen Massenresponsefaktor ausgewertet werden können.

Abb. 2.3 zeigt den Aufbau des Meßsystems wie es ursprünglich zur Analyse von C_2 - C_7 Kohlenwasserstoffen eingesetzt wurde (Ratte, 1993; Seipelt, 1991). Der schraffierte Teil der Abbildung enthält das Probenanreicherungssystem, welches für alle verwendeten Analysensysteme identisch ist. Durch Öffnen der Ventile 8, 12, A4 und des Mehrwegeventils 5 wird die Probenluft über die Anreicherungsschleife in ein evakuiertes Probenvolumen gesogen. Die Anreicherungsschleife ist auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) gekühlt und besteht aus einem 20 cm langen 1/8" Edelstahlrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 2$ mm), welches mit Glaskugeln (60-80 mesh) zur Vergrößerung der Oberfläche gefüllt ist. Auf diesen werden alle Nichtmethankohlenwasserstoffe quantitativ adsorbiert, während die Hauptbestandteile der Luft, Stickstoff und Sauerstoff, ebenso wie Methan und Kohlenmonoxid durch die Schleife ins Referenzvolumen strömen. Aus der Druckerhöhung im Referenzvolumen läßt sich die angereicherte Luftmenge bestimmen. Nach Schließen der Ventile 8, 12, 5 und A4 wird die Anreicherungsschleife elektrisch auf 120°C geheizt und nach Erreichen dieser Temperatur wird der Inhalt durch Öffnen der Mehrwegeventile 5 und 6 mit dem Trägergas auf die erste Vorsäule gespült. Nach 4 Minuten wird dann Ventil 5 geschlossen, so daß das Trägergas jetzt direkt an den Vorsäulen anliegt. Die Vorsäule besteht aus einem 5 cm langen 1/8" Edelstahlrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 2$ mm) gepackt mit Thermotrap TA (Chrompack, Middleburg (NL), anorganisches Adsorbens, 60-80 mesh) und einem 3 m langen 1/8" Edelstahlrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 2$ mm) gepackt mit Porapak R (Waters Ass. Inc., USA, Divinylbenzol/N-vinyl-2-pyrrolidinon, 80-100 mesh). Diese Vorsäulen haben die Aufgabe, Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von mehr als drei Kohlenstoffatomen zurückzuhalten. Haben die C_3 -Kohlenwasserstoffe das Ende der Porapak R Säule passiert und sind durch Ventil 6 auf die Hauptsäule (1.5 m 1/8" Edelstahlrohr, $\varnothing_{\text{innen}} = 2$ mm) gepackt mit HayeSep D (Hayes Separations Inc., Bandora (Texas, USA), Divinyl-benzol, 100-120 mesh) gelangt, wird Ventil 6 wieder zurückgeschaltet. In dieser Stellung fließt das Trägergas über die Anschlüsse 5 und 7 auf die Hauptsäule, wo die Trennung der C_2 - C_3 Kohlenwasserstoffe stattfindet. Die getrennten Substanzen gelangen dann

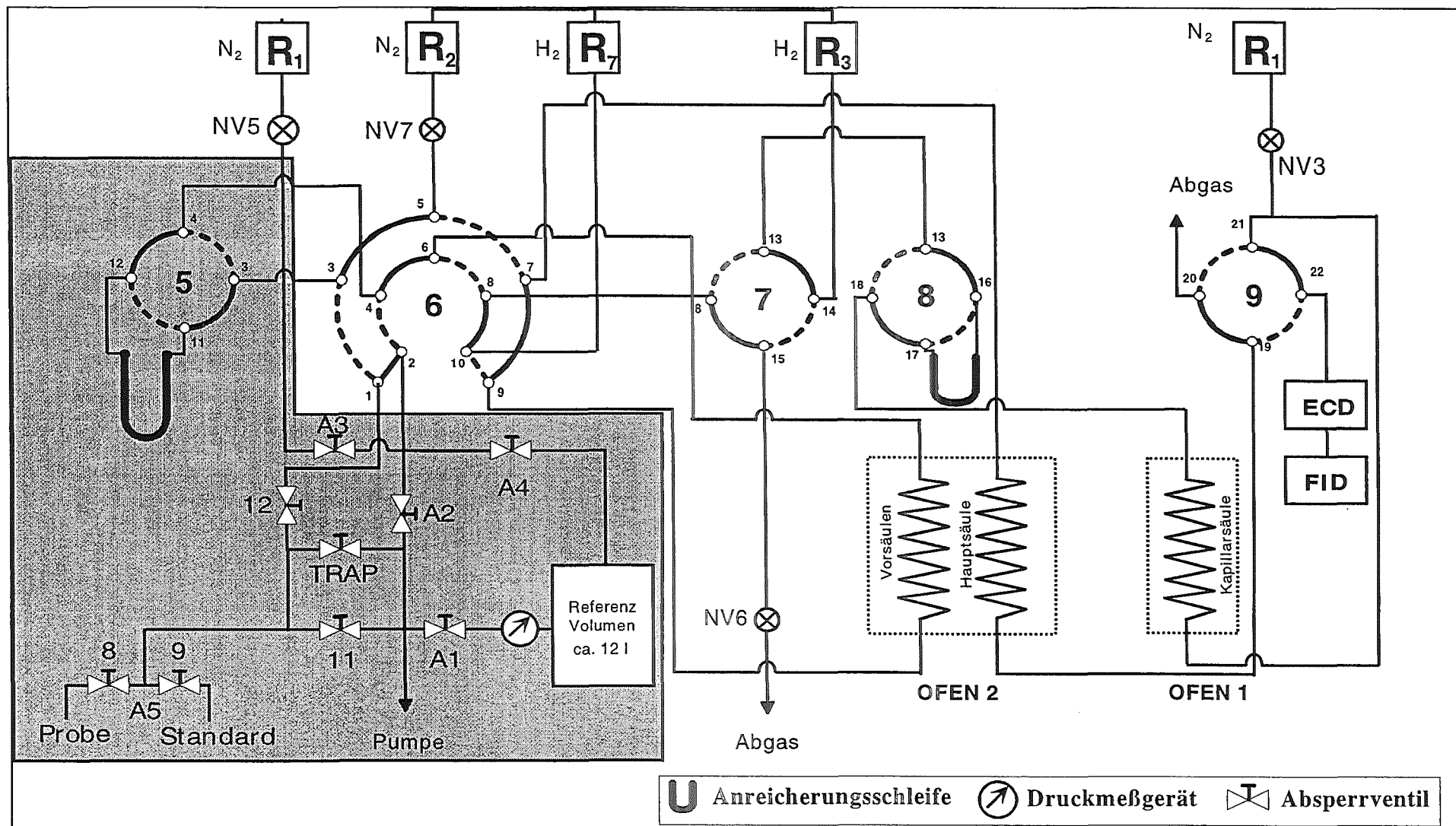


Abb. 2.3: Schematischer Gaslaufplan des Gaschromatographen mit gepackten Säulen. Symbole wie in Abb. 2.2

über Mehrwegeventil 9 zu den Detektoren. Die noch auf den Vorsäulen adsorbierten Kohlenwasserstoffe werden gleichzeitig durch Aufheizen des Ofen 2 und einen Rückspülgasstrom (Wasserstoff, 10 mL/min) über die Anschlüsse 6 und 8 bei eingeschalteten Mehrwegeventilen 7 und 8 in die auf 77 K gekühlte Zwischenfokussierung (1/16 " Edelstahlrohr, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.5$ mm) gespült. Ist die Elution der C₂-C₃ Kohlenwasserstoffe abgeschlossen, werden die Mehrwegeventile 7 und 8 geschlossen und Mehrwegeventil 9 so geschaltet, daß die zweite Hauptsäule (J&W DB-1 (Polydimethylsiloxan), l= 105 m, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.32$ mm, Filmdicke 5 µm) mit den Detektoren verbunden ist. Nach Beheizen der Zwischenfokussierung auf 120°C und Öffnen von Mehrwegeventil 8 wird die höher siedende Fraktion mit dem Trägergas (Wasserstoff) injiziert. Währenddessen wird die Anreicherungsschleife einem Reinigungsschritt unterzogen, bei dem durch Heizen auf 120°C und Spülen mit Stickstoff durch Öffnen der Ventile A3, 12, 11 und des Mehrwegeventils 5 eventuelle Verunreinigungen entfernt werden. Nach Abschluß dieser 20 minütigen Reinigungsphase wird die Anreicherungsschleife wieder auf 77K gekühlt und die nächste Probe noch während der im Ofen 1 laufenden Trennung angereichert.

Tafel 2.1: Betriebsparameter des in-situ Gaschromatographen mit gepackten Säulen

Gasflüsse:	Trägergas 1 (N ₂):	40.8 mL/min
	Trägergas 2 (H ₂):	1.5 mL/min
	Rückspülgas(H ₂):	11.1 mL/min:
	ECD make-up (N ₂):	15.0 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	30.0 mL/min
	FID-H ₂ :	38.5 mL/min
	FID-Luft:	400 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	20-30 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	250°C
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
10°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 50°C (4 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$ 150°C		
Temperaturprogramm (Ofen 1):		
30° C (22 min) $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C/min}}$ 220° C		
Injektionszeit: 2 min		
Rückspülzeit: 29.2 min		

Die Meßdaten werden wie im Fall des in-situ CO-Gaschromatographen in einem Interface (Apex, Fa. Autochrom, Milford, USA) digitalisiert und auf einem PC zur Auswertung gespeichert.

Die Analysendauer beträgt etwa 3.5 h. Die Nachweisgrenze ist abhängig vom angereicherten Probenvolumen und der Substanz. Für Probenvolumina von einem Liter liegt sie bei etwa 70-100 ppt für C₂-Kohlenwasserstoffe und unterhalb 10 ppt für Butane und höhere Kohlenwasserstoffe.

Aufgrund der in Abschnitt 2.1.2 eingeführten Überlegungen wurden verschiedene Kapillarsäulen als Ersatz für die gepackten Säulen zur Trennung der leichten Kohlenwasserstoffe getestet (Tab. 2.1).

Tabelle 2.1 Auf ihre Trenneigenschaften untersuchte Kapillarsäulen und Kapillarsäulen-Kombinationen zur Trennung von Kohlenwasserstoffen

	Vorsäule	Hauptsäule
1	unpolare Dünnschichtkapillare Rtx-1 (Fa. Restek, l= 7m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm, Filmdicke 5 μm , stationäre Phase: Polydimethylsiloxan)	PLOT-Säule GS-Q (Fa. J&W, l= 30 m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm, stationäre Phase: Styrol/Divinylbenzol)
2	Dünnschichtkapillare Rtx-1 (s.o.) + PLOT-Säule GS-Q (Fa. J&W, l= 10 m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm)	PLOT-Säule GS-AL (Fa. J&W, l= 30 m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm, stationäre Phase: Al ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄ deaktiviert)
3	Dünnschichtkapillare Rtx-1 (s.o.) + polare Dünnschichtkapillare CW-20m (Fa. Quadrex, l= 10 m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm, Filmdicke 3 μm , stationäre Phase: Polyethylenglykol)	PLOT-Säule GS-AL (Fa. J&W, l= 50 m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm)
4	---	Dünnschichtkapillare Rtx-1 (Fa. Restek, l= 30m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.53$ mm, Filmdicke 5 μm)
5	---	PLOT-Säule Gas Pro GSC (Fa. Astec, l= 60 m, $\varnothing_{\text{innen}}= 0.32$ mm, stationäre Phase: unbekannt)

Trennsystem 1:

Eine 7 m lange unpolare Dünnschichtkapillarsäule (J&W DB-1, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.53$ mm, Filmdicke 5 μm) ersetzte die beiden Vorsäulen Thermotrap TA und Porapak R, während die Hauptsäule (HayeSep D) durch eine 30 m lange GS-Q-Säule (J&W $\varnothing_{\text{innen}} = 0.53$ mm) ersetzt wurde. Zusätzlich wurde das Trägergas auf Wasserstoff umgestellt. Die DB-1 Vorsäule hat in dieser Kombination die Aufgabe, die höher siedenden Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten, damit diese nach Rückspülen und Zwischenfokussierung auf der 60 m langen DB-1 Kapillarsäule analysiert werden können. Tafel 2.2 dokumentiert ausschließlich die gegenüber dem Ausgangssystem geänderten Betriebsparameter und das benutzte Temperaturprogramm. Grundsätzliche Überlegungen zur Entwicklung von Temperaturprogrammen finden sich im Anhang.

Tafel 2.2: Betriebsparameter des Trennsystems 1 (Änderungen gegenüber Ausgangssystem)

Gasflüsse:	Trägergas 1 (H_2):	5.0 mL/min
	ECD make-up (N_2):	40.0 mL/min
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
10°C (0.5 min) $\xrightarrow{40^\circ\text{C/min}}$ 60°C (3 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C/min}}$ 80°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 220°C		

Trennsystem 2:

Tafel 2.3: Betriebsparameter des Trennsystems 2 (Änderungen gegenüber Ausgangssystem)

Gasflüsse:	Trägergas 1 (H_2):	6.5 mL/min
	Trägergas 2 (H_2):	1.5 mL/min
	ECD make-up (N_2):	35.6 mL/min
	FID- H_2 :	35 mL/min
	FID-Luft:	340 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	50-100 mL/min
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
10°C (0.5 min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C/min}}$ 50°C (3 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C/min}}$ 80°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 100°C (2 min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C/min}}$ 200°C		
Temperaturprogramm (Ofen 1):		
30°C (25 min) $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C/min}}$ 175°C $\xrightarrow{25^\circ\text{C/min}}$ 220°C		
Injektionszeit: 4 min		
Rückspülzeit: 8 min		

Bei diesem Versuch wurde die vorher verwendete Kombination von DB-1 und GS-Q-Säule als Vorsäule genutzt. Zur Trennung der C₂-C₄ Kohlenwasserstoffe wurde eine 30m lange Aluminiumoxidphase (J&W GS-Al, Ø_{innen}= 0.53 mm) als Hauptsäule eingesetzt. Da die Elutionsreihenfolge der Substanzen auf der Aluminiumoxidphase und der GS-Q-Säule stark unterschiedlich ist, wurden viele Substanzen nur mangelhaft oder gar nicht getrennt. Durch eine Verkürzung der GS-Q-Vorsäule auf eine Länge von 10 m konnte dieses Problem beseitigt werden.

Trennsystem 3:

Tafel 2.4: Betriebsparameter des Trennsystems 3 (Änderungen gegenüber Ausgangssystem)

Gasflüsse:	Trärgas 1 (H ₂):	5.4 mL/min
	Trärgas 2 (H ₂):	2.1 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	28.0 mL/min
	FID-H ₂ :	47.6 mL/min
	FID-Luft:	375 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	50-100 mL/min
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
2°C (0.5 min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C/min}}$ 30°C (4 min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C/min}}$ 50°C (3 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 90°C $\xrightarrow{8^\circ\text{C/min}}$ 200°C		
Temperaturprogramm (Ofen 1):		
30°C (12.5 min) $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C/min}}$ 175°C $\xrightarrow{25^\circ\text{C/min}}$ 220°C		
Injektionszeit:		4 min
Rückspülzeit:		9.5 min
Schaltzeit (Ventil 10):		11.5 min

Um das in atmosphärischen Luftproben enthaltene Wasser nicht auf die Aluminiumoxid-Trennsäule gelangen zu lassen, wurde für dieses Experiment zusätzlich eine polare Trennsäule auf Basis von Ethylenglykol als stationärer Phase (Quadrex Carbowax CW-20m, 10 m, Ø_{innen}= 0.53 mm, Filmdicke 3 µm) als Vorsäule verwendet. Zudem wurde ein weiteres Mehrwegeventil in die Ventilschaltung eingefügt (s. Abb. 2.4). Die Probe wird wie bisher in die unpolare DB-1 Säule injiziert. Diese hält die höher siedenden Kohlenwasserstoffe zurück, welche nach Schalten von Ventil 6 in die Zwischenfokussierung zurückgespült werden. Wasser, CO₂ und leichte Kohlenwasserstoffe gelangen über die Anschlüsse 9 und 7 auf die polare Trennsäule. Von dieser eluieren zuerst die leichten Kohlenwasserstoffe und das

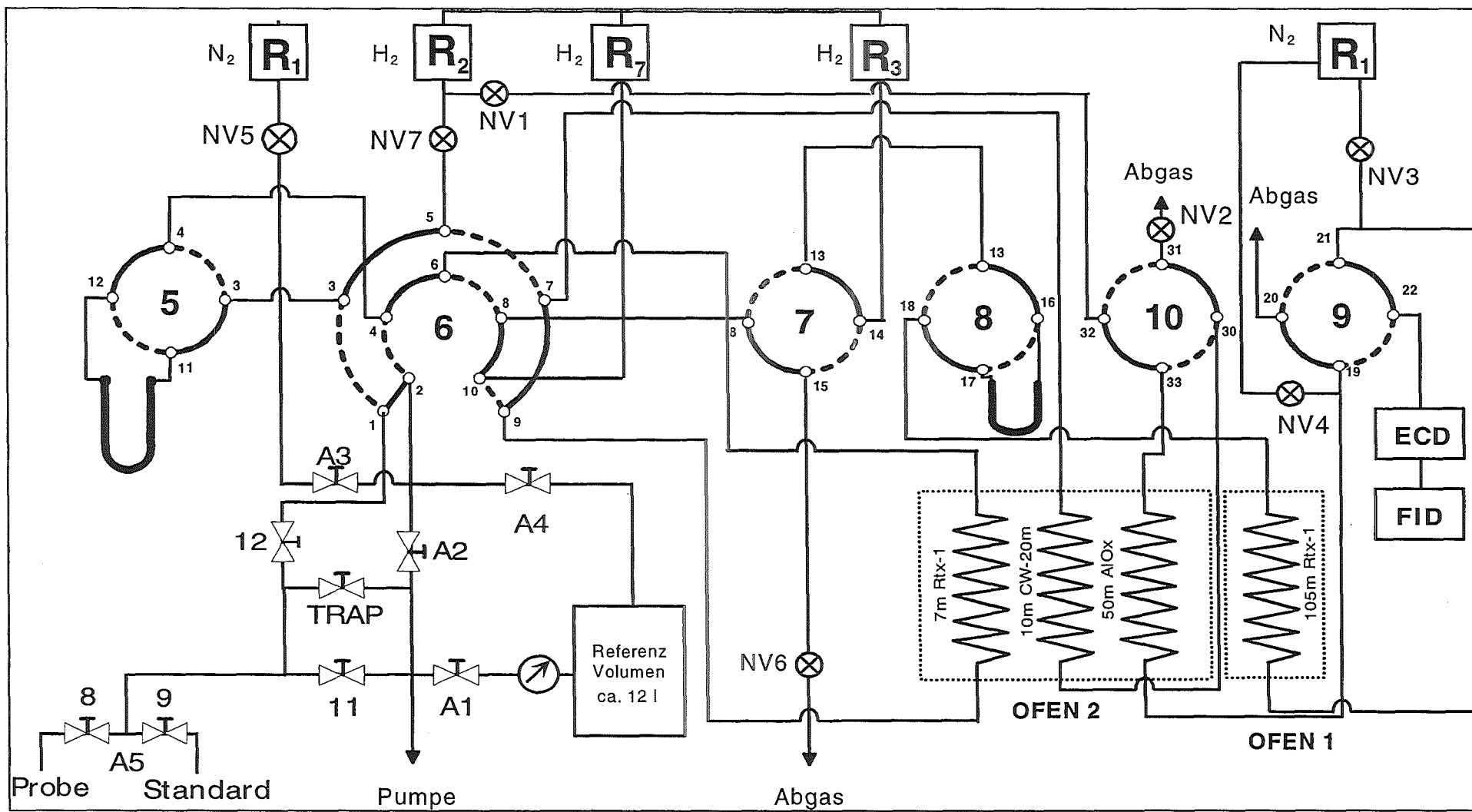


Abb. 2.4: Schematischer Gaslaufplan des Trennsystems 3 (GC2). Symbole entsprechen denen der vorigen Abbildungen.

Kohlendioxid, welche über die Anschlüsse 32 und 33 auf die Aluminiumoxidphase übergeführt werden. Wasser eluiert erst bei höheren Temperaturen und kann so bei rechtzeitigem Schalten von Ventil 10 nicht auf die Aluminiumoxid-Trennsäule gelangen. Im Folgenden wird dieses System auch als GC 2 bezeichnet.

Trennsystem 4:

Die Trennung von Kohlenwasserstoffen und leichten halogenierten Kohlenwasserstoffen in getrockneten Proben auf einer unpolaren Dimethylpolysiloxan-Trennsäule ist von Kratzsch et al. (1984) sowie von Schmitz (1997) beschrieben worden. Bei einem Versuchsaufbau ohne Wasserfalle wurde eine 30 m Polydimethylsiloxan-Kapillarsäule (J&W DB-1, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.53$ mm, Filmdicke 5 μm) an Anschluß 7 angeschlossen. Die Anschlüsse 6 und 9 zwischen denen in vorigen Experimenten die Vorsäulen waren, wurden durch ein kurzes Edelstahlrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 0.5$ mm) verbunden. Bei einer Temperatur von 3°C und einem Trägergasfluß von 2.5 mL/min (Wasserstoff) wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch zu analysiert.

Tafel 2.5: Betriebsparameter des Trennsystems 4 (Änderungen gegenüber Ausgangssystem)

Gasflüsse:	Trägergas 1 (H_2):	2.5 mL/min
	ECD make-up (N_2):	40.0 mL/min
Temperaturprogramm (Ofen 2):		3°C isotherm

Trennsystem 5:

In einem letzten Versuch wurde eine neuartige Kapillartrennsäule (Astec Gas Pro GSC, 60 m, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.32$ mm) getestet (Armstrong et al., 1996). Über die stationäre Phase ist nur bekannt, daß es sich um ein chemisch gebundenes Adsorptionsreagenz handelt; Details werden vom Hersteller nicht veröffentlicht. Diese PLOT-Säule wurde wie in Abb. 2.5 dargestellt, mit Anschluß 7 des 10-Wegeventils 6 verbunden. Ihr Ende wurde direkt in den ECD geführt.

Tafel 2.6: Betriebsparameter des Trennsystems 5 (Änderungen gegenüber Ausgangssystem)

Gasflüsse: Trägergas (H₂): 2.8 mL/min
 ECD make-up (N₂): 24.0 mL/min
 ECD Außenspülung (N₂): 30.0 mL/min
 Probe (während Anreicherung): 50- 60 mL/min

Temperaturprogramm:

2° C(1.5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 250° C

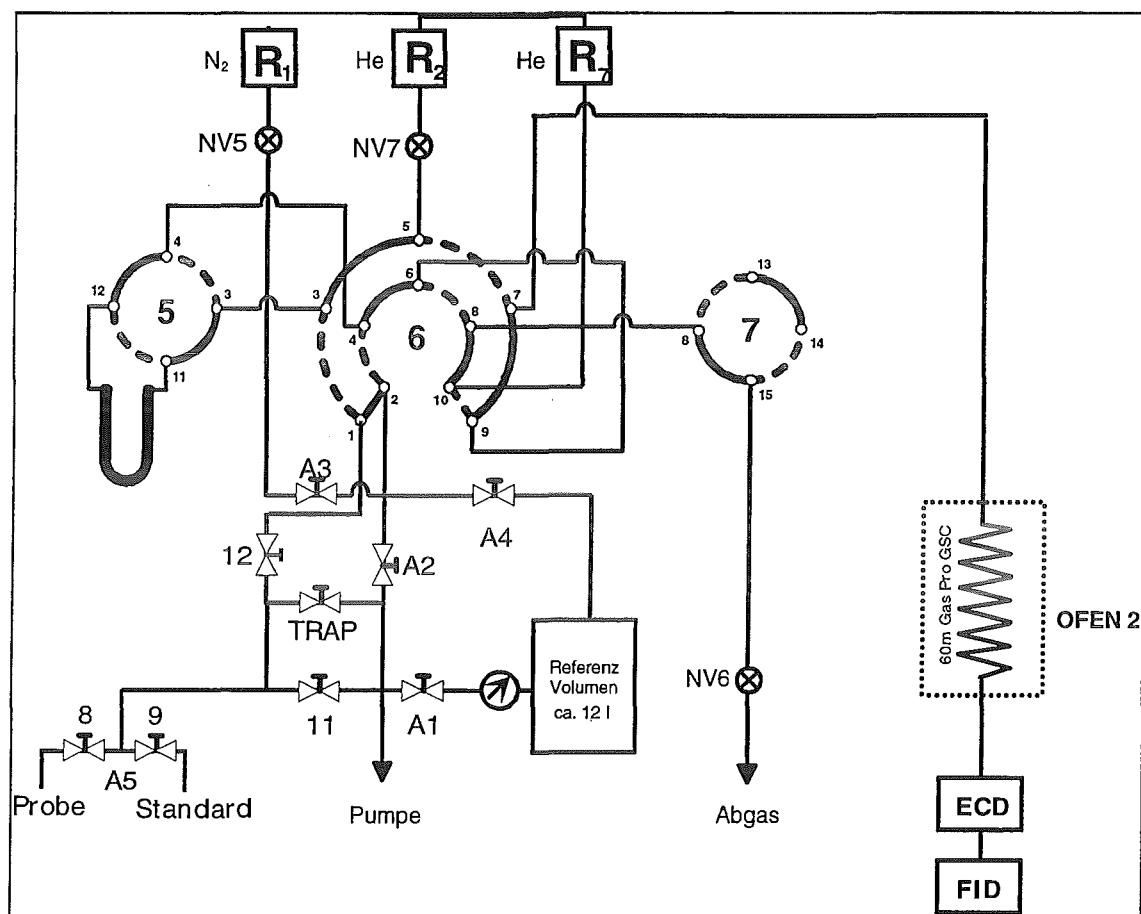


Abb. 2.5: Schematischer Gaslaufplan des Trennsystems 5 (GC1). Symbole entsprechen denen der vorigen Abbildungen.

2.2.3 Laborgaschromatograph zur Analyse von Behälterproben

Das gaschromatographische Analysensystem zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen in Luftproben, die in Behältern gesammelt wurden, ähnelt in seinem Aufbau den bereits beschriebenen Systemen (Rudolph et al., 1986). Auch in diesem Fall wird ein Sichromat 2 mit ECD und FID Detektion eingesetzt (Abb. 2.6).

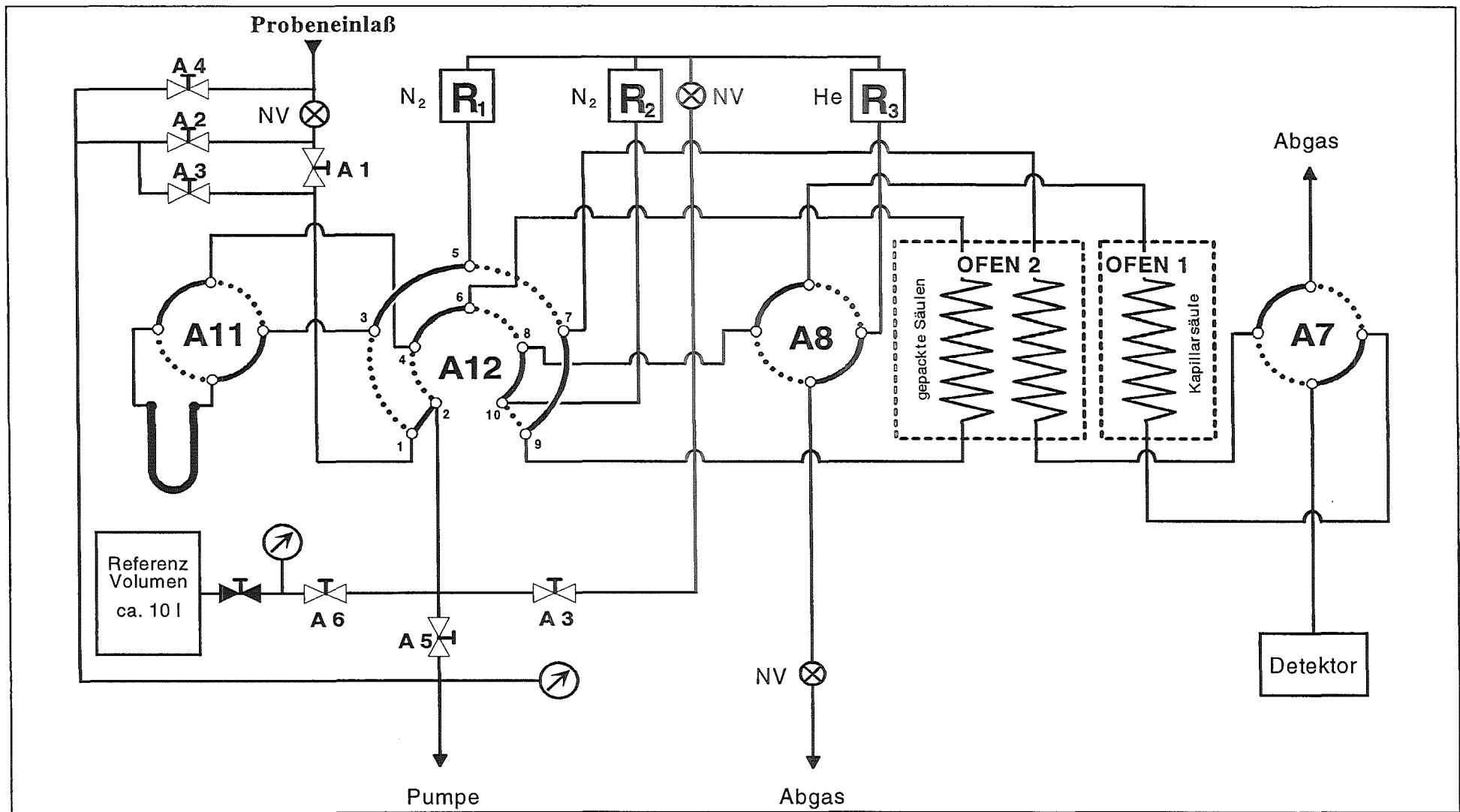


Abb. 2.6: Schematischer Gaslaufplan des Laborgaschromatographen zur Analyse von Kohlenwasserstoffen in Probenbehältern. Symbole entsprechen denen der vorigen Abbildungen.

Die Anreicherung der Luftproben aus Behältern, die an einen Probenverteiler angeschlossen sind, erfolgt durch Öffnen der Ventile A1, A11 und A6. Das verwendete Anreicherungssystem ist dem der in-situ Meßinstrumente ähnlich. Nach beendeter Anreicherung und Schließen der Ventile A1, A11 und A6 wird die Anreicherungsschleife auf 120°C beheizt und durch Öffnen der Ventile A12 und A11 der Inhalt mit dem Trägergas (Stickstoff) auf die mit Anschluß 6 verbundene gepackte Vorsäule (l = 3 m, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.8$ mm, stationäre Phase: Porapak QS, Waters Ass. Inc., USA, 60% Divinylbenzol, 100-120 mesh) gespült. Diese dient wie im GC 2 zur Trennung der Probe in eine leichter (C_2 - C_4) und eine schwerer flüchtige Fraktion ($>C_4$).

Tafel 2.7 Betriebsparameter des Laborgaschromatographen

Gasflüsse:	Trägergas 1 (N_2):	18.2 mL/min
	Trägergas 2 (N_2):	12.0 mL/min
	Trägergas 3 (He):	1.6 mL/min
	ECD make-up (N_2):	30.0 mL/min
	FID- H_2 :	35 mL/min
	FID-Luft:	380 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	20-25 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	250°C
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
10°C(2.25min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C} / \text{min}}$ 170°C(5min) $\xrightarrow{0.5^\circ\text{C} / \text{min}}$ 175°C(174min)		
Temperaturprogramm (Ofen 1):		
-99°C(59min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C} / \text{min}}$ 30°C(20min) $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C} / \text{min}}$ 230°C(2min)		
Rückspülzeit: 30.3 min		
Injektionszeit: 2 min		

Während die leichter flüchtige Fraktion in Ofen 2 auf der gepackten Hauptsäule (l = 6 m, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.8$ mm, stationäre Phase: Porapak QS, Waters Ass. Inc., USA, 60% Divinylbenzol, 100-120 mesh) getrennt wird, wird die schwerer flüchtige Fraktion durch Schalten von Ventil A12 zurückgespült und am Säulenanfang der in Ofen 1 installierten Kapillarsäule (Restek Rtx-1, 105 m, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.32$ mm, Filmdicke 3µm) bei -100°C fokussiert. Ist die Analyse der

leichter flüchtigen Fraktion beendet, wird durch Schalten von Ventil A7 die Kapillarsäule mit den Detektoren verbunden und die Analyse der höheren Kohlenwasserstoffe gestartet.

Die Verarbeitung der Meßdaten erfolgt wie schon unter 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben.

Die Analysendauer liegt bei etwa 4h. Die Nachweisgrenzen entsprechen in etwa denen des im vorigen Kapitel beschriebenen Trennsystems mit gepackten Säulen.

2.2.4 Identifizierung der Substanzen

Die Identifizierung der Substanzen in den erhaltenen Chromatogrammen erfolgte auf zwei verschiedene Weisen. Zum einen wurden Gasmischungen bekannter Zusammensetzung injiziert und die Substanzen durch Vergleich der Retentionszeiten zugeordnet. Mit dieser Methode konnten die wichtigsten Kohlenwasserstoffe nach ca. 3 Analysen identifiziert werden. Für den Laborgaschromatograph (nur Kapillarsäule in Ofen 1) und die Trennsysteme 3 und 5 wurde zusätzlich ein Massenspektrometer (Fa. Fisons, MD 800) zur Peakidentifizierung genutzt. Diese Kopplung erlaubt eine weitgehend komplette Zuordnung der Peaks. Zusätzlich sind Peaküberlagerungen mit einem Massenspektrometer leichter zu erkennen.

Für die Experimente mit angeschlossenem Massenspektrometer wurde das Trägergas auf Helium 6.0 umgestellt, da ansonsten die Ionisierungsbedingungen nicht mit denen für die Erzeugung der Spektrenbibliothek verwendeten übereinstimmen. Die Umstellung des Trägergases auf Helium bewirkt zwar eine Änderung der Retentionszeiten, bleibt aber für die Elutionsreihenfolge und das Peakmuster ohne Auswirkungen. Der Trägergasfluß wurde am Säulenende gesplittet, so daß 1.5 mL/min durch eine unbelegte fused-silica Kapillare in das Massenspektrometer gelangten und der Rest in ECD und FID floß. Die fused-silica Transferkapillare befand sich in einem 1/16" Edelstahlrohr, welches mit einem Heizband auf 100°C geheizt wurde. Dieses Vorgehen beugt einer eventuellen Adsorption schwerer flüchtiger Verbindungen vor. Da Kohlendioxid mit starkem Tailing von den Säulen der Trennsysteme 3 und 5 eluiert und es so in der Ionenquelle des MS aufgrund des hohen Mischungsverhältnisses zu einer Art chemischer Ionisation kommt, wurde das Kohlendioxid durch Überleiten über ein CO₂-Adsorbens (Natriumhydroxid auf Silicagel-Träger) aus der Probe entfernt. Die Peakidentifizierung in den erhaltenen Chromatogrammen fand durch Vergleich mit Literaturspektren statt. In Tafel 2.8 sind die Betriebsparameter, unter denen die Zuordnung der Substanzen stattfand, zusammengestellt.

Tafel 2.8 *Betriebsparameter der Gaschromatographen und des Massenspektrometers für die Identifizierungsversuche*

GC1:

Gasflüsse:	Trärgas (He):	3.7 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	25.0 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	30.0 mL/min
	Probe:	50-60 mL/min
	FID-H ₂ :	35.0 mL/min
	FID-Luft:	340 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	200°C

Temperaturprogramm:

2° C(1.5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 250° C

GC2:

Gasflüsse:	Trärgas (He):	5.5 mL/min
	Rückspülgas (He):	12.1 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	30.2 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	29.9 mL/min
	FID-H ₂ :	39.0 mL/min
	FID-Luft:	380 mL/min
Temperaturen:	Probe (während Anreicherung):	40-60 mL/min
	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	250°C

Temperaturprogramm :

2° C(0.5min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 30° C(4min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 50° C(3min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 90° C $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C/min}}$ 200° C

Rückspülzeit: 7.5 min

Schaltzeit (Ventil 10): 15.5 min

Injektionszeit: 4 min

Massenfilter:

Gasflüsse:	Probenfluß:	1.5 mL/min
Temperaturen:	Transferleitung:	100°C
	Interfacestab, Ionenquelle:	200°C

2.2.5 Konditionieren der Behälter

Die zur Probennahme atmosphärischer Luftproben benutzten Edelstahlbehälter (Volumen ca. 2 L) wurden vor dem Einsatz einer sorgfältigen Konditionierung unterzogen. Zur Vorbereitung der Probenbehälter wurden diese evakuiert und einem Dichtigkeitstest unterzogen. Behälter, deren Leckrate $5 \cdot 10^{-8} \text{ hPa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ überschritt, wurden ausgesondert. Diese Grenze ergibt sich aus der Abschätzung, daß die Zeitspanne zwischen Konditionierung und Analyse aufgrund der langen Transportwege im Durchschnitt 6 Monate beträgt. Unter Annahme einer Leckrate von $5 \cdot 10^{-8} \text{ hPa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich ein Leckvolumen von ca. 0.8 mL. Selbst unter der Bedingung, daß die in den Behälter einströmende Luft ein 100 fach höheres Mischungsverhältnis als die eigentliche Luftprobe hat, ist der resultierende Fehler kleiner 5%. Nach dem Lecktest werden die Behälter im Ofen bei 120-140°C bis etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$ evakuiert. Um eine Aktivierung der Edelstahloberfläche auszuschließen, werden die Behälter anschließend mit befeuchteter synthetischer Luft gefüllt und bei 90°C 24 Stunden im Ofen konditioniert. Durch dieses Vorgehen wird die beim Ausheizen im Vakuum eventuell aktivierte Behälterinnenwand mit einer Wasserschicht belegt und so deaktiviert. Zuletzt werden die Behälter bei Raumtemperatur bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$ evakuiert.

2.3 Kalibration der Analysensysteme

Die Kalibration der hier verwendeten Analysensysteme ist aufgrund des fehlenden Flüssiginjektionssystems nur mit gasförmigen Kalibrationsstandards durchführbar. Eine möglichst große Ähnlichkeit zwischen Probe und Kalibrationsstandard hilft Störungen bei der Analyse auszuschließen. Zum einen können bei diesem Vorgehen Fehler der Kalibration durch Konzentrationsunterschiede von Probe und Standard vermieden werden, zum anderen werden bei der Kalibration die Einflüsse der Matrix auf das Analysensignal mit berücksichtigt. Deshalb wurden für die Kalibration ausschließlich Kalibrationsgase eingesetzt, die in ihren Matrixgasen (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid) denen atmosphärischer Luft entsprachen. Aufgrund der Tatsache, daß die Meßgeräte während der Feldkampagnen kalibriert werden mußten, wurden wegen der einfachen Handhabung Kalibrationsstandards aus Druckgasflaschen eingesetzt, deren Kalibration hier beschrieben werden soll.

2.3.1 Kalibration der CO-Messungen

Zur Kalibration der Kohlenmonoxidmessungen wurde eine kommerziell erhältliche Pressluft-Druckgasflasche verwendet. Diese wurde vor der 1. Meßkampagne (April-Juni 95) und nach der zweiten Feldmeßkampagne (März-Mai 96) mit Hilfe eines Kohlenmonoxidgasstandards an einem Gaschromatographen (ähnlich dem System von Heidt, 1978) im Labor kalibriert. Zwischen den beiden Meßkampagnen verblieb das Kalibrationsgas am Meßort, so daß keine Kalibration durchgeführt werden konnte.

Zusätzlich zur Bestimmung des CO-Mischungsverhältnisses im Kalibrationsgas wurde vor beiden Meßkampagnen ein Linearitätstest für das benutzte CO-Analysensystem durchgeführt. Durch die Verwendung eines einzigen Kalibrationsgases und der fehlenden Möglichkeit der Variation des Injektionsvolumens kann der Kalibrationsfaktor nur aus einer Ein-Punkt-Kalibration bestimmt werden. Weicht die Peakfläche der Probe stark von der des Standards ab, ist eine Extrapolation notwendig, was nur innerhalb des linearen Arbeitsbereichs des Analysensystems erlaubt ist.

Tabelle 2.2: Für Linearitätstest eingestellte CO-Mischungsverhältnisse, (1): [CO]=566 ppb

	1. Linearitätstest (Feb. 95)				2. Linearitätstest (Feb. 96)			
Kalibrationsgasfluß / mL·min ⁻¹ [CO]=325.7 ppb	7.9	15	17	20 ⁽¹⁾	10	12	15	18 ⁽¹⁾
Verdünnungsgasfluß / mL·min ⁻¹ [CO]=0 ppb	25	29.7	0	0	30	21.6	0	0
CO-Mischungsverhältnis / ppb	78.2	109.3	325.7	566	81.4	116.3	325.7	566

Für die Linearitätstests wurden die verschiedenen CO-Konzentrationen durch die Verwendung zweier Kalibrationsgase unterschiedlicher Konzentration und durch Verdünnen eines Kalibrationsgases eingestellt. Die Verdünnungen wurden durch Mischung des Kalibrationsgasflusses mit variablen Stickstoffgasflüssen in einer Mischkammer erzeugt. Die so eingestellten CO-Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Für jedes der eingestellten Mischungsverhältnisse wurden mindestens 20 Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurden etwa 20 Blindwertchromatogramme aufgezeichnet.

2.3.2 Kalibration der NMKW-Messungen

Als Kalibrationsgas für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse wurde eine kryogen gesammelte Luftprobe verwendet. Die Probennahme dieses Gases erfolgte außerhalb des Labors in Jülich in einer evakuierten Aluminiumdruckgasflasche, die zur Hälfte in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff stand. Auf diese Weise konnte die Flasche mit so viel Luft gefüllt werden, daß sie bei Raumtemperatur einen Druck von ca. $7 \cdot 10^6$ Pa aufwies. Dieser Arbeitsstandard wurde für einige Monate gelagert, um eventuelle Änderungen der Mischungsverhältnisse abzuwarten, bevor sie mit Hilfe vorhandener gut charakterisierter Kalibrationsgase (Arbeitsstandards 11c und 13c) kalibriert wurde. Diese Kalibration wurde mehrmals an verschiedenen Gaschromatographen wiederholt, um eventuelle Änderungen der Mischungsverhältnisse erkennen zu können. Bei diesen Meßreihen wurden die Anreicherungs volumina der Kalibrationsgase zwischen 340 und 2000 mL variiert, um ein eventuelles nichtlineares Verhalten des Flammenionisationsdetektors zu prüfen. In Tabelle 2.3 sind einige Daten der Kalibrationen zusammengestellt.

Tabelle 2.3: Kalibration der NMKW-Mischungsverhältnisse des ARCTOC-Arbeitsstandards

Nr.	Datum der Kalibration	Anzahl der Messungen	Analysensystem	kalibriert gegen
1	Jan. 95	6	Labor-GC	AS13c
2	Feb. 95	5	Labor-GC	AS11c
3	Juli 95	8	Labor-GC	AS13c
4	Okt. 96	14	GC 1	AS11c
5	Nov. 96	16	GC 1	AS11c

Aufgrund des besonderen Verhaltens der Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors (s. Abschn. 2.1.3) ist es nicht notwendig, jede zu messende Substanz einzeln zu kalibrieren. Vielmehr sind im Arbeitsstandard 11c (AS11c) lediglich 10 Substanzen absolut kalibriert. Zur Kalibration des ARCTOC-Arbeitsstandards wurden die Massenresponsefaktoren (MRF) für diese Substanzen aus AS11c-Messungen nach Gl. 2.24 berechnet und gemittelt. Dadurch wird der Fehler der Kalibration verringert (Gl. 2.25, vgl. Gl. 2.19). Zusätzlich eröffnet die Berechnung der MRF eine Möglichkeit zur Prüfung der Güte der GC-Messung, wenn der absolute Massenresponsefaktor für den Detektor bekannt ist. So kann beispielsweise ein erhöhter MRF für eine Substanz auf eine Peaküberlagerung und somit auf einen Fehler bei der

Bestimmung der Peakfläche deuten. Eine unvollständige Desorption oder Analytverluste durch Adsorption würden sich in einer Abnahme des Responsefaktors bemerkbar machen. Diese Aussagen gelten selbstverständlich nur für Substanzen, deren Massenresponsefaktoren nicht signifikant vom absoluten Massenresponsefaktor des Detektors abweichen.

$$MRF = \frac{A_i^{st}}{V^{st} \cdot c_i^{st} \cdot M_i} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

$$\frac{\Delta c_i^p}{c_i^p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_i^{st}}{c_i^{st}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}{\sqrt{n^{st} \cdot i^{st}} \cdot \left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V^p}{V^p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}{\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i^0}{(A_i^p - A_i^0)}\right)^2} \quad (\text{Gl. 2.25})$$

MRF: Massenresponsefaktor der Substanz i

M_i: Molekülmasse der Substanz i

ist: Anzahl der absolut kalibrierten Substanzen im Standard, für die ein mittlerer Massenresponsefaktor angegeben werden kann

2.3.3 Kalibration der halogenierten KW

Die Kalibration vieler leichter halogener Kohlenwasserstoffe (ausgenommen die stabilen Fluorchlorkohlenwasserstoffe) ist im Vergleich zur Kalibration der NMKW deutlich erschwert. Gründe hierfür sind das Adsorptionsverhalten vieler dieser Verbindungen und ihre mangelnde Stabilität in Druckgasflaschen (Rhoderick et al., 1993; Cicerone et al., 1988). Deshalb sind zertifizierte kommerzielle Gasmischungen dieser Verbindungen häufig nicht erhältlich. Zudem sind derartige Mischungen ausschließlich im ppm-Bereich beziehbar, was ihre Nutzung für die Kalibration der für Messungen im ppt-Bereich ausgelegten Analysensysteme erschwert. Die Verwendung einer Diffusionsquelle zur Kalibration halogener Kohlenwasserstoffe verspricht hier deutliche Vorteile. Ein solches System wurde von Gautrois (1996) aufgebaut und charakterisiert; es wird hier nur kurz erläutert. Die zu kalibrierenden Substanzen befinden sich in Gefäßen, die in einer thermostatisierten und mit konstantem Gasstrom (gereinigte Druckluft, 8 L/min) gespülten Kammer stehen. Die Substanzen diffundieren durch dünne fused silica Kapillaren in den Kammergasstrom. Ein kleiner Teil des Kammergasflusses (0.2-2.8 mL/min) wird in eine Mischkammer geleitet, wo

durch Zumischen gereinigte Druckluft variable Verdünnungen bis in den unteren ppt-Bereich eingestellt werden können.

Tafel 2.9 Betriebsparameter des GC 1 während der Kalibrationsmessungen für halogenierte Kohlenwasserstoffe

GC 1: Kalibrationen gegen AS11c

Gasflüsse:	Trägergas (He):	3.8 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	32.4 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	30.0 mL/min
	FID-H ₂ :	36.3 mL/min
	FID-Luft:	350 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	50- 60 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	200°C

Temperaturprogramm:

2°C(1.5 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 250°C

GC 1: Dynamische Verdünnung des zertifizierten Kalibrationsgases

Gasflüsse:	Trägergas (He):	4.5 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	30.0 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	30.0 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	20- 40 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	ECD:	200°C

Temperaturprogramm:

2°C(1.5 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 250°C

Zur Kalibration der halogenierten Kohlenwasserstoffe wurden die Ergebnisse von Gautrois mit einer Kalibration des ARCTOC-Arbeitsstandards gegen den AS11c verglichen. Die im AS11c enthaltenen Mischungsverhältnisse von Dichlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen waren 1984 durch Vergleich mit einem zertifizierten Standard (ALE/GAGE: Atmospheric Lifetime Experiment/Global Atmospheric Gases Experiment; Kaye et al., 1994

und darin zitierte Literatur) bestimmt worden. Sie dienten in der Vergangenheit zur Kalibration einiger Feldmessungen, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit denen anderer Forschergruppen stehen (Koppmann et al., 1993).

Die Messungen wurde im Oktober und November 96 am GC 1 unter den in Tafel 2.9 zusammengefaßten Betriebsparametern durchgeführt. Um den Linearitätsbereich des Elektroneneinfangdetektors zu prüfen, wurden Probenvolumina zwischen 25 und 3020 mL angereichert.

Da Brommethan weder in der Diffusionsquelle von Gautrois vorhanden ist noch dessen Mischungsverhältnis im AS11c bekannt ist, wurde die Konzentration im ARCTOC-Arbeitsstandard durch dynamische Verdünnung einer zertifizierten kommerziellen Gas Mischung kalibriert (Linde AG, Aachen). Hierzu wurde wie in Abschnitt 2.3.1 verfahren. Zu einer Flußrate des zertifizierten Gasstandards (4.6 ± 0.46 ppm Brommethan) von 1.2 ± 0.1 mL/min wurde in einer Mischkammer ein Fluß von 10000 ± 100 mL/min Stickstoff gemischt. Die Messung wurde 8 mal wiederholt und mit den anschließenden Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards verglichen.

2.4 Aufbau der Meßgeräte während der Meßkampagnen ARCTOC 95 und 96

2.4.1 Geographische Lage des Meßorts und seine Umgebung

Beide im Rahmen des ARCTOC-Projekts durchgeführten Feldmeßkampagnen fanden in Ny Ålesund ($78^{\circ}55'N$, $11^{\circ}56'E$), Spitzbergen statt. Abbildung 2.7 zeigt eine Umgebungskarte des Orts sowie die geographische Lage in der Arktis. Ny Ålesund liegt am Kongsfjord an der Westküste Spitzbergens. Zu beiden Seiten des Fjords der etwa von Nordwesten nach Südosten verläuft, erheben sich Berge von bis zu 900 m Höhe. Östlich von Ny Ålesund im Innern der Insel erreichen die Berge eine Höhe von mehr als 1200 m.

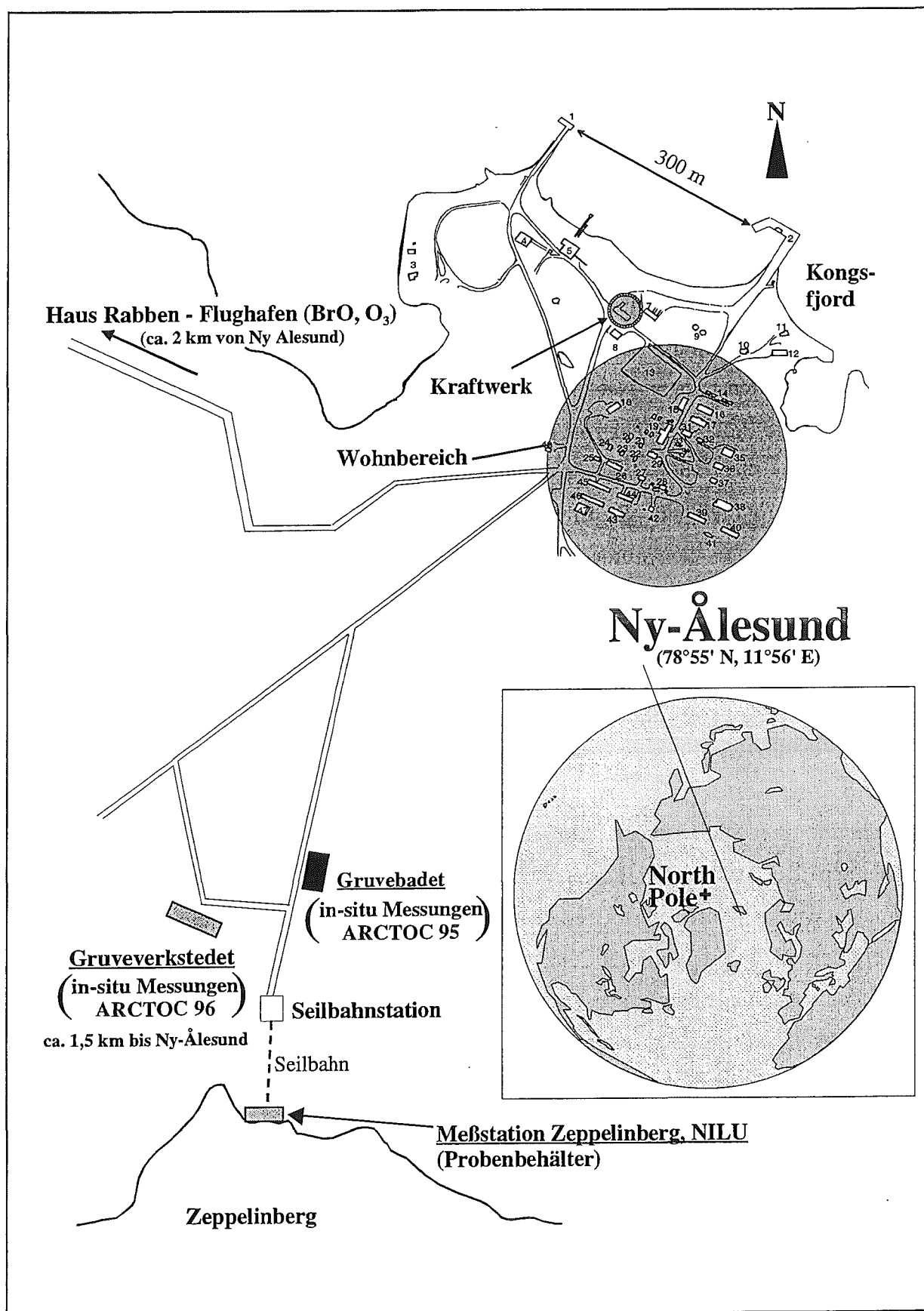


Abb. 2.7: Geographische Lage des Meßorts (Ny Ålesund, 78°55'N, 11°56'E)

Die Messungen organischer Spurengase wurden jeweils an zwei verschiedenen Punkten durchgeführt. Die in-situ Analysensysteme waren am Fuße des Berges in zwei nicht genutzten Gebäuden (ARCTOC 95: Gruvebadet, ARCTOC 96: Gruveverkstedet) untergebracht. Diese Gebäude liegen etwa 50 m ü. NN und etwa 1.5 km außerhalb der Ortschaft an einer selten genutzten Straße (<1 Fahrzeug/h), die zur Seilbahnstation am Fuße des Zeppelinbergs führt. Abseits der Straße führen zu beiden Seiten unregelmäßig genutzte Trails für Schneemobile in etwa 100-500m Entfernung an den Meßstationen vorbei. Beide Gebäude sind lediglich 150 m voneinander entfernt, so daß für die Bestimmung der organischen Spurengase aufgrund ihrer ausreichend langen atmosphärischen Lebensdauer kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Meßpunkten besteht. Neben den in-situ Messungen organischer Spurengase wurden dort auch einige Probenbehälter zu Vergleichszwecken befüllt. Die meisten Behälter wurden jedoch in einer Meßstation des Norwegischen Instituts für Luftuntersuchungen (NILU) auf dem Zeppelinberg (474 m ü. NN; Braathen, 1990) befüllt.

Während ARCTOC 96 wurden zusätzlich Adsorbentien zur Analyse halogener Kohlenwasserstoffe mittels GC/MS (Beuermann, 1996) eingesetzt. Die Probennahme fand wie für die in-situ Messungen an der 'Gruveverkstedet' statt.

2.4.2 Probennahme während ARCTOC 95

Tabelle 2.4 faßt die während ARCTOC 95 (10.4.-12.6.95) durchgeführten Messungen zusammen. Der Aufbau der in-situ Analysensysteme erfolgte im Gruvebadet. Verwendet wurden die unter Abschn. 2.2.2 erläuterten Trennsysteme 3 (GC 2) und 5 (GC 1). Der gemeinsame Ansaugpunkt für die Analysensysteme befand sich etwa 4 m über dem Dach des Gebäudes, was einer Höhe von ca. 8 m über dem Boden entspricht. Die Probenluft wurde mit einer hohen Flußrate (34 L/min) mittels einer Membranpumpe (Pumpe 1) durch ein Edelstahlrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 9 \text{ mm}$) angesaugt (Abb. 2.8). Dieser hohe Probendurchsatz minimiert eventuelle Störungen durch Reaktionen oder Adsorption von Probenbestandteilen an der Innenwand des Ansaugrohres. An einem virtuellen Impaktor wurde ein Probengasfluß von 8.2 L/min mit einer Metallfaltenbalgpumpe (Pumpe 2) abgezweigt. Der Impaktor bestand aus einer T-förmigen Rohrverschraubung. Die Probenluft wurde durch zwei im rechten Winkel zueinander liegende Anschlüsse gesaugt. Durch den dritten Anschluß ragte ein Edelstahlrohr ($\varnothing_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$) etwa 10 cm tief in diesen Gasstrom, wobei die Öffnung in Flußrichtung wies (s. Abb. 2.8). Hierdurch konnte das Eindringen von Partikeln in das übrige Probeneinlaßsystem verhindert werden. Die Probenluft für die Analyse der Kohlenwasserstoffe wurde auf

der Saugseite der Pumpe 2 über Nadelventile entnommen. Auf der Druckseite der Pumpe wurde der Probenluftstrom mittels eines Überdruckreglers geteilt, so daß über ein Nadelventil ständig 25 mL/min über eine vorgeschaltete Wasserfalle in den CO-Analysator fließen. Die übrige Luft strömt ständig durch ein Verteilersystem mit angeschlossenen Probenbehältern in die Abluft. Zum Befüllen der Behälter wurde das Absperrventil am Ende des Verteilers geschlossen und gleichzeitig das Absperrventil des Behälters geöffnet. Nach Erreichen eines Druckes von $2.5 \cdot 10^5$ Pa wurde der Behälter verschlossen und das Absperrventil des Verteilers wieder geöffnet, so daß dieser ständig gespült wurde.

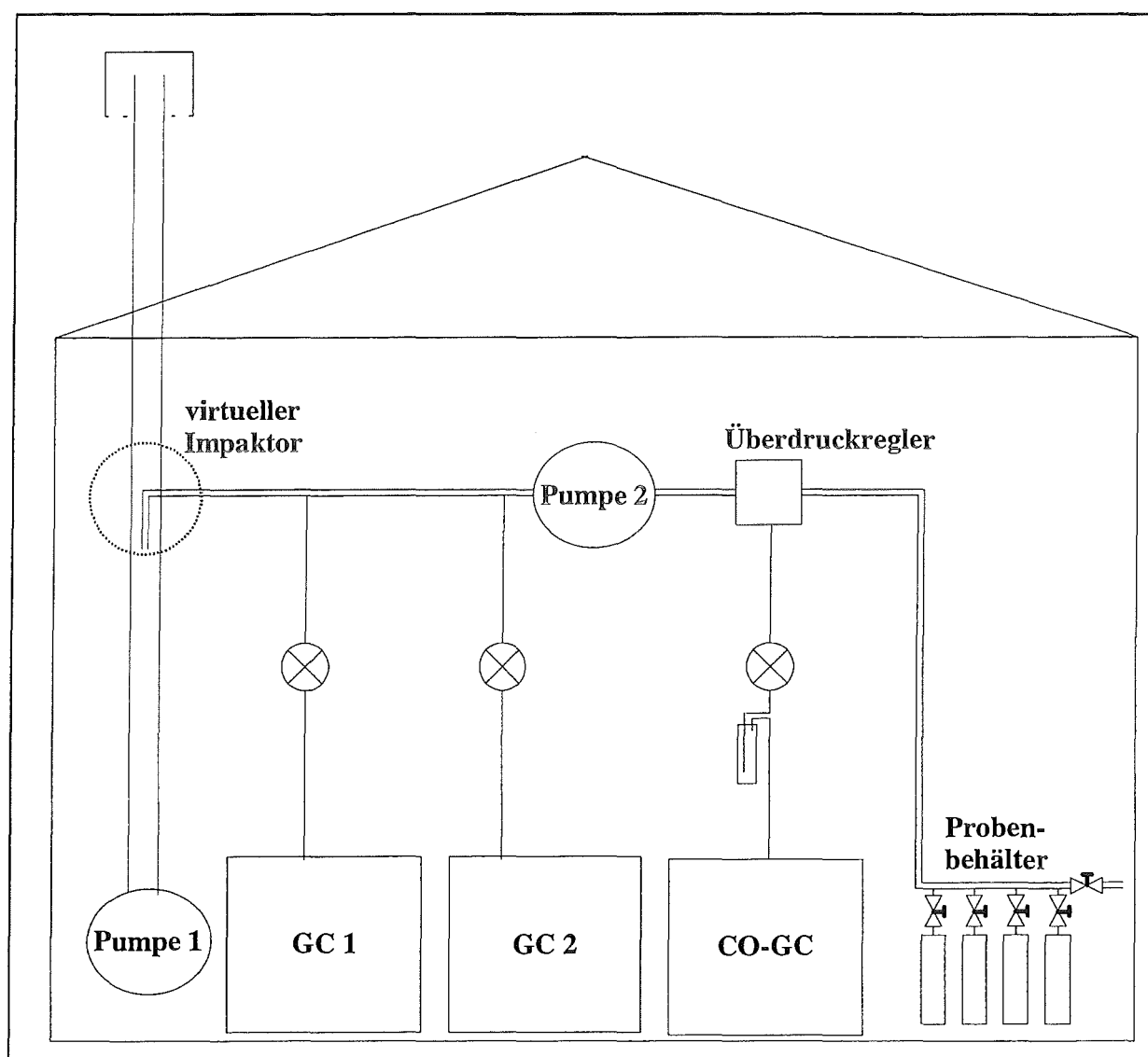


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau der Analysensysteme für die ARCTOC Feldexperimente. Symbole entsprechen denen der vorigen Abbildungen.

Im NILU-Labor auf dem Zeppelinberg wurden die Behälterproben auf ähnliche Weise gesammelt. Hier wurde ein großer Luftstrom (>50 L/min) mittels einer Ölpumpe durch ein 10 cm weites Aluminiumrohr gesaugt. Aus diesem Probenstrom wurde mittels einer Metallfaltenbalgpumpe ein Probengasfluß von etwa 7.3 L/min entnommen und ständig durch ein identisches Verteilersystem (s.o.) mit angeschlossenen Probenbehältern gedrückt. Die Probennahme erfolgte wie oben beschrieben.

Zur Bestimmung der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Methanmischungsverhältnisse der Behälterproben wurde derselbe Laborgaschromatograph wie zur Kalibration des Kohlenmonoxid-Arbeitsstandards verwendet (ähnlich dem System nach Heidt, 1978).

Um die Reproduzierbarkeit der Kohlenwasserstoffbestimmung mittels der Behältermethode zu überprüfen, wurden einige Probenbehälter mehrfach analysiert und in einigen Fällen eine gleichzeitige Befüllung mehrerer Probenbehälter durchgeführt. Des weiteren wurden mehrmals gleichzeitig an beiden Meßpunkten (Zeppelinberg und Gruvebadet) Behälterproben gesammelt, um eventuelle Unterschiede der Luftmassenzusammensetzung an beiden Probennahmepunkten zu analysieren.

Tabelle 2.4: VOC-Messungen während ARCTOC 95

	Methode	Meßort	Meßzeitraum	Meßfrequenz
1	in-situ GC CO	Gruvebadet	16.4.95-10.6.95	5 min
2	in-situ GC 1 C ₂ -C ₈ KW, halogenierte KW	Gruvebadet	24.4.95-10.6..95	2h
3	in-situ GC 2 C ₂ -C ₅ KW	Gruvebadet	19.4.95-31.5.95	2h 40 min
4	Probenbehälter C ₂ -C ₈ KW, CO, CO ₂ , CH ₄	Zeppelinfjell, Gruvebadet	19.4.95-10.6.95	etwa täglich (insgesamt 72)

2.4.3 Betriebsparameter und Gerätezustand während ARCTOC 95

Die Betriebsparameter der in-situ Analysensysteme sind in Tafel 2.10 zusammengefaßt.

Tafel 2.10: Betriebsparameter der in-situ Analysensysteme während ARCTOC 95

GC1:

Gasflüsse:	Trägergas (H ₂):	2.8 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	24.0 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	30.0 mL/min
	Probe:	50- 60 mL/min
	FID-H ₂ :	39.9 mL/min
	FID-Luft:	365 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	50-70 mL/min

Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	200°C

Temperaturprogramm:

2° C(1.5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 250° C

GC2:

Gasflüsse:	Trägergas (H ₂):	5.3 mL/min
	Rückspülgas (H ₂):	11.53 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	25.4 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	29.0 mL/min
	FID-H ₂ :	39.6 mL/min
	FID-Luft:	382 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	40-60 mL/min

Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	250°C

Temperaturprogramm:

2° C(0.5min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 30° C(4min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 50° C(3min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 90° C
 $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C/min}}$ 200° C(130min, ab 28.4.95 100 min)

Rückspülzeit:	9.5 min (ab 25.4.95: 5.8 min)
Schaltzeit (Ventil 10):	11.5 min (ab 5.5.95: 8 min)
Injektionszeit:	4 min

Tafel 2.10: Betriebsparameter der in-situ Analysensysteme während ARCTOC 95 (Fortsetzung)

CO-GC:		
Gasflüsse:	Trärgas (N ₂):	25.7 mL/min
	Kalibrationsgas:	2.5 mL/min
	Probenluft:	24.3 mL/min
Temperaturen:	Wasserfalle:	-60°C
	Ofen:	105°C
	Detektor:	265°C
Labor-GC:		
Gasflüsse:	Trärgas 1 (N ₂):	18.2 mL/min
	Trärgas 2 (N ₂):	12.0 mL/min
	Trärgas 3 (He):	1.6 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	30.0 mL/min
	FID-H ₂ :	35 mL/min
	FID-Luft:	380 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	20-25 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	200°C
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
10°C(2.25min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 170°C(5min) $\xrightarrow{0.5^\circ\text{C/min}}$ 175°C(174min)		
Temperaturprogramm (Ofen 1):		
-99°C(59min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C/min}}$ 30°C(20min) $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C/min}}$ 230°C(2min)		
Rückspülzeit:	30.3 min	
Injektionszeit:	2 min	

Während die in-situ Bestimmung des Kohlenmonoxid über den gesamten Zeitraum der Messungen nur kurze Unterbrechungen aufweist, die alle auf ein Zufrieren der Wasserfalle zurückzuführen waren, wurden die Kohlenwasserstoffmessungen durch eine Reihe von Defekten erschwert. GC 2 war während des Transports derart schwer beschädigt worden, daß lediglich die Bestimmung der C₂-C₅ Kohlenwasserstoffe möglich war. Zudem verschmutzte die Glasdüse des Flammenionisationsdetektors nach wenigen Messungen, was zu einer starken Verschlechterung des Detektorresponse und einer großen Empfindlichkeit gegenüber Kohlendioxid führte (Offenbar wurde das Kohlendioxid an der Schmutzoberfläche durch den Trärgaswasserstoff reduziert und erzeugte so im Detektor ein Signal). Technische Defekte am Anreicherungssystem führten zu weiteren Störungen der in-situ Analysen. Für die Zeit

vom 8.5.95 bis zum 1.6.95 mußte am Gaschromatographen 1 die Anreicherung der Probe in der eigentlich zur Zwischenfokussierung gedachten Probenschleife (s. Abschn. 2.2.2) ausgeführt werden, weshalb die Substanzen Ethan und Ethen nicht quantitativ und unreproduzierbar gesammelt wurden. Ein weiterer Defekt im Anreicherungssystem führte dazu, daß ab dem 1.6.95 nur noch Messungen mit einem Gaschromatographen möglich waren. Aufgrund der Schäden am Gaschromatographen 2 wurden die Messungen für den Rest der Kampagne mit dem GC 1 durchgeführt.

Zum Zeitpunkt der Messung der Probenbehälter am Laborgaschromatographen war dieser noch mit einem Elektroneneinfangdetektor ausgerüstet, dessen Ionisationskammer nicht von außen gespült werden konnte. Da die Detektorzelle eines ECD jedoch niemals vollständig gasdicht ist, diffundiert ohne Außenspülung der Detektorzelle Laborluft in den Ionisationsraum. Unterliegt diese in ihrer Zusammensetzung keinen schnellen Schwankungen, so macht sich dies lediglich in einer Änderung der Responsefaktoren gegenüber dem Betrieb mit Außenspülung bemerkbar. Da jedoch ein Ofen des Gaschromatographen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden mußte und dieser stoßweise an der Oberseite des Ofens in der Nähe des Detektors entwich, änderte sich die Gaszusammensetzung der ECD-Umgebung ständig. Diese Änderungen entsprachen in ihrer Periode der Breite der Elutionspeaks und waren nicht reproduzierbar, so daß die Analyse der Probenbehälter auf halogenierte Kohlenwasserstoffe ohne Ergebnis blieb.

2.4.4 Probennahme während ARCTOC 96

Die Probennahme während ARCTOC 96 (25.3.-20.5.96) erfolgte in gleicher Weise wie während ARCTOC 95. Lediglich der Aufbauort für die in-situ Analysensysteme änderte sich wie unter Abschnitt 2.4.1 beschrieben.

Um die Reproduzierbarkeit der Behältermethode zu überprüfen, wurden wie während ARCTOC 95 einige Probenbehälter mehrfach analysiert und in einigen Fällen eine gleichzeitige Befüllung mehrerer Probenbehälter durchgeführt.

Zur Abschätzung der Emissionen von Schneemobilen, wie sie in Ny Ålesund als Fortbewegungsmittel im Gelände dienen, wurden am 29.4.96 drei Probenbehälter in unmittelbarer Nähe eines Schneemobils befüllt. Der erste Behälter wurde bei ruhendem Motor durch einfaches Öffnen des Absperrventils mit Luft befüllt. Der zweite Behälter wurde in etwa 2 Meter Abstand windaufwärts vom Fahrzeug beprobt, nachdem der Motor für circa eine Minute lief. Der letzte Behälter wurde in etwa 1 m Abstand windabwärts nach einer

Motorlaufzeit von etwa 4 min gefüllt. Zur Kontrolle wurde während dieser Probennahmen im etwa 50 m entfernten Meßgebäude eine Luftprobe am in-situ GC 1 angereichert. Der Ansaugpunkt für die in-situ Messung lag über diesen Zeitraum etwa rechtwinklig zur Windrichtung am Schneemobil. Die Probenbehälter wurden anschließend am GC 1 analysiert.

Tabelle 2.5: VOC-Messungen während ARCTOC 96

	Methode	Meßort	Meßzeitraum	Meßfrequenz
1	in-situ GC CO	Gruve- verkstedet	28.3.96-15.5.96	5 min
2	in-situ GC 1 C ₂ -C ₈ KW, halogenierte KW	Gruve- verkstedet	29.3.96-15.5.95	2h
3	in-situ GC 2 C ₂ -C ₇ KW	Gruve- verkstedet	2.4.96-15.5.96	2h
4	Probenbehälter C ₂ -C ₈ KW, CO, CO ₂ , CH ₄	Zeppelinfjell, Gruve- verkstedet	30.3.96-15.5.96	zweimal täglich (insgesamt 90 Proben)

2.4.5 Betriebsparameter und Gerätezustand während ARCTOC 96

In Tafel 2.11 sind die Betriebsparameter der verwendeten Gaschromatographen zusammengestellt. Für die in-situ Messungen der Kohlenwasserstoffe gab es gegenüber den während ARCTOC 95 verwendeten Parametern einige Umstellungen. So wurde Helium anstelle von Wasserstoff als Trägergas verwendet, was für eine ähnliche Trennleistung veränderte Flußraten erforderte.

Ferner wurde der Elektroneneinfangdetektor des Gaschromatographen 2 nicht benutzt. Dem Eluat der Aluminiumoxidsäule wurden 19.5 mL/min Stickstoff zugemischt und dieses Gemisch direkt in den Flammenionisationsdetektor geführt.

Am zur Messung der Probenbehälter genutzten Laborgaschromatograph wurden das Trägergas 1 und das Rückspülgas von Stickstoff auf Helium umgestellt. Zusätzlich wurde vor der gepackten Vorsäule des Ofen 2 eine 10 m lange Dünnschichtmetallkapillarsäule (J&W DB-PS1, 10 m, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.53$ mm, Filmdicke 5µm, stationäre Phase: Polydimethylsiloxan)

eingebaut. Die Änderung des Rückspülzeitpunkts von 30.3 min auf 19.5 min verlagerte die Trennung der C₄-Kohlenwasserstoffe von der gepackten Säule auf die in Ofen 1 befindliche Kapillarsäule.

Tafel 2.11: Betriebsparameter der in-situ Analysensysteme während ARCTOC 96

GC 1:

Gasflüsse:	Trägergas (He):	4.43 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	32.4 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	30.0 mL/min
	FID-H ₂ :	36.3 mL/min
	FID-Luft:	350 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	50- 60 mL/min

Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	200°C

Temperaturprogramm:

2° C(1.5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 250° C(39 min)

GC2:

Gasflüsse:	Trägergas (He):	5.5 mL/min
	Rückspülgas (He):	10 mL/min
	Make-up Gas (N ₂):	19.5 mL/min
	FID-H ₂ :	30 mL/min
	FID-Luft:	296 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	50-100 mL/min

Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C

Temperaturprogramm:

2° C(0.5min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 30° C(4min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 50° C(3min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 90° C $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C/min}}$ 200° C(37min)

Rückspülzeit:	9.5 min
---------------	---------

Schaltzeit (Ventil 10):	15 min
-------------------------	--------

Injektionszeit:	4 min
-----------------	-------

Tafel 2.11: Betriebsparameter der in-situ Analysensysteme während ARCTOC 96 (Fortsetzung)

CO-GC:		
Gasflüsse:	Trärgas (N ₂):	25 mL/min
	Kalibrationsgas:	5 mL/min
	Probenluft:	25 mL/min
Temperaturen:	Wasserfalle:	-60°C
	Ofen:	105°C
	Detektor:	265°C
Labor-GC:		
Gasflüsse:	Trärgas 1 (He):	20.0 mL/min
	Trärgas 2 (He):	12.0 mL/min
	Trärgas 3 (He):	1.6 mL/min
	ECD make-up (N ₂):	30.0 mL/min
	ECD Außenspülung (N ₂):	50.0 mL/min
	FID-H ₂ :	35 mL/min
	FID-Luft:	380 mL/min
	Probe (während Anreicherung):	20-25 mL/min
Temperaturen:	Anreicherungstemperatur:	-196°C
	Desorptionstemperatur:	120°C
	Probeneinlaß, Ventile:	70°C
	FID:	250°C
	ECD:	200°C
Temperaturprogramm (Ofen 2):		
10°C(2.25min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 170°C(5min) $\xrightarrow{0.5^{\circ}\text{C/min}}$ 175°C(174min)		
Temperaturprogramm (Ofen 1):		
-99°C(59min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}}$ 30°C(20min) $\xrightarrow{1.5^{\circ}\text{C/min}}$ 230°C(2min)		
Rückspülzeit:	19.5 min	
Injektionszeit:	2 min	

Des weiteren wurde der Gaschromatograph mit einem aussenbespülten Elektroneneinfangdetektor ausgestattet, um die Analyse halogenierter organischer Verbindungen ohne die während ARCTOC 95 beobachteten Störungen durchführen zu können (s. Kap. 2.4.3).

Über den gesamten Zeitraum der Meßkampagne gab es für die in-situ Messungen keine längeren auf technische Defekte zurückzuführende Meßausfälle. Allerdings war die

Versorgung mit Flüssigstickstoff vor Ort so knapp bemessen, daß der Gaschromatograph 2 für die Zeit vom 21.4.96 bis zum 2.5.96 nicht betrieben werden konnte.

Am Gaschromatographen 1 änderte sich zwischen dem 29.3.96 und dem 5.4.96 durch einen defekten Druckminderer der Trägergasfluß von 4.4 auf 5.7 mL/min, was aber ohne erkennbare Auswirkungen auf die Qualität der Trenneigenschaften des Systems blieb.

Die Sammlung von Luftproben auf dem Zeppelinberg war in der Zeit vom 23.4.96 bis zum 3.5.96 durch ein Leck am Eingang des Probenverteilers beeinflusst. Durch dieses drang verschmutzte Luft aus dem Meßraum in die Behälter und machte die Proben aus diesem Zeitraum unbrauchbar.

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der GC-Optimierung

Die Ergebnisse der mit den verschiedenen Trennsäulen durchgeführten Experimente sollen an Beispielchromatogrammen erläutert werden. Diese Chromatogramme stellen die jeweils bestmögliche Trennung der getesteten stationären Phasen dar. Die hierfür gewählten Betriebsparameter sind bereits im experimentellen Teil beschrieben. Obwohl die verschiedenen stationären Phasen eine unterschiedliche Elutionsreihenfolge der Substanzen bewirken, wird die Auflösung benachbarter Peaks benutzt, um ein quantitatives Maß für die Möglichkeit der quantitativen Auswertung zu erhalten.

Trennsystem mit gepackten Säulen:

Abbildung 3.1a,b zeigt ein Beispielchromatogramm des Arbeitsstandards 11c. Die Peaks der C₂ und C₃ Kohlenwasserstoffe sind mit ausreichender Auflösung getrennt, haben aber eine große Peakbreite (1-2 min). Die Auflösung für die Paare Ethan/Ethin sowie Propen/Propan ist allerdings schon recht gering. Insbesondere in Proben, bei denen diese Peaks sich in ihrer Größe stark unterscheiden (ab einem Höhenverhältnis von ca. 40), kann dies zu Fehlern bei der Auswertung führen, da das Maximum des kleineren Peaks immer mehr in die Flanke des größeren wandert und im Extremfall zwei Maxima gar nicht mehr zu erkennen sind. Bei den C₄-Kohlenwasserstoffen sind Peaküberlagerungen zu beobachten, die beispielsweise eine Auswertung des 2-Methylpropan (im weiteren i-Butan) schon unmöglich machen. Auch der 2-Methylbutan Peak (im weiteren i-Pentan) ist überlagert und nicht auswertbar. Häufigere höhere Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan, n-Heptan, Benzol und Toluol sind wiederum ausreichend getrennt. Im ECD-Chromatogramm sind lediglich Dibrommethan/Trichlorethen und Chlormethan/Dichlordifluormethan (F12) mit mangelnder Auflösung getrennt. Dies liegt zum Teil auch am Tailing der Peaks der Substanzen für die der Elektroneneinfangdetektor eine sehr hohe Empfindlichkeit besitzt. So ist die große effektive Peakbreite von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorfluormethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan und Tetrachlorethen vor allem eine Folge des Peaktailings. Die Peakbreite bei 5% der Peakhöhe ist sehr viel geringer. Tabelle 3.1 faßt die Retentionszeiten, Peakbreiten und die berechneten Auflösungen benachbarter Peaks zusammen.

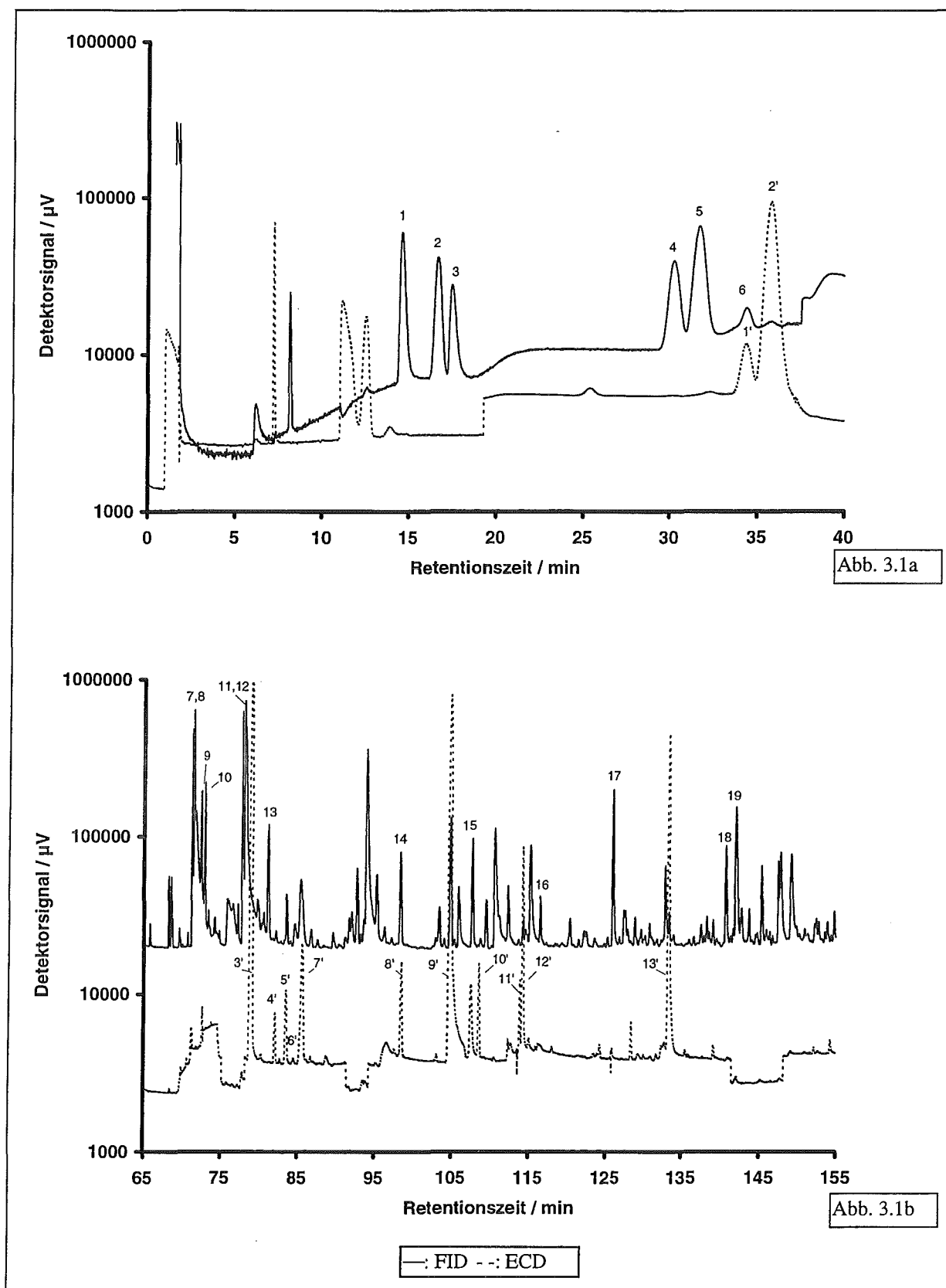


Abb. 3.1a,b: Chromatogramme atmosphärischer Luft für das Trennsystem mit gepackten Säulen. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.1. a) leichte Fraktion (gepackte Säulen), b) schwerer flüchtige Fraktion (Kapillarsäule)

Tabelle 3.1 Liste der Retentionszeiten, Peakbreiten und Auflösungen für das Trennsystem mit gepackten Säulen, Peaknummern 1'-13': ECD-Detektion, für jede Substanz ist die Auflösung zum nächstgelegenen Peak angegeben.

Peaknr.	Substanz	Retentionszeit / min	Peakbreite / min	Auflösung
1	Ethen	14.61	1.38	1.65
2	Ethan	16.67	1.12	0.65
3	Ethin	17.48	1.37	0.65
4	Propen	30.27	1.76	0.77
5	Propan	31.72	2.01	0.77
6	Chlormethan	34.37	1.76	1.41
7	i-Butan	71.27	0.40	0
8	Acetaldehyd	71.27	0.40	0
9	1-Buten	72.39	0.31	0.96
10	n-Butan	72.88	0.35	1.51
11	i-Pentan	77.88	1.48	0
12	Aceton	77.88	1.48	0
13	n-Pentan	81.21	0.68	1.02
14	n-Hexan	98.39	0.65	2.37
15	Benzol	107.66	0.81	1.41
16	n-Heptan	116.55	0.58	0.74
17	Toluol	125.95	0.53	1.58
18	Ethylbenzol	140.69	0.61	1.22
19	p,m-Xylole	141.90	0.38	0.34
1'	Chlormethan	34.39	1.53	0.62
2'	Dichlordifluormethan	35.78	2.99	0.62
3'	Trichlorfluormethan	79.00	1.30	3.48
4'	Iodmethan	82.14	0.50	1.47
5'	1,1-Dichlorethen	82.80	0.40	1.27
6'	Dichlormethan	83.56	0.80	1.27
7'	1,1,2-Trichlortrifluorethan	85.63	1.04	1.30
8'	Trichlormethan	98.55	0.74	5.10
9'	1,1,1-Trichlorethan	104.82	1.72	2.21
10'	Tetrachlormethan	108.58	0.52	1.74
11'	Dibrommethan	113.88	0.44	0.64
12'	Trichlorethen	114.27	0.77	0.64
13'	Tetrachlorethen	133.34	1.35	0.59

Trennsystem 1:

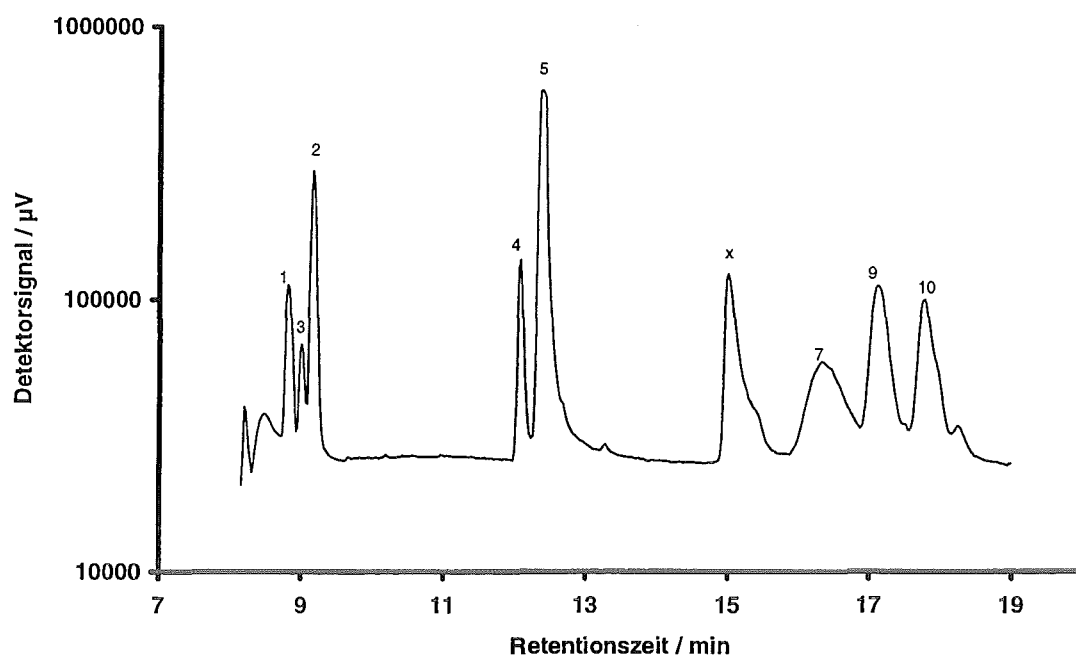


Abb. 3.2: FID-Chromatogramm atmosphärischer Luft für das Trennsystem 1. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.2.

Tabelle 3.2 Liste der Retentionszeiten, Peakbreiten und Auflösungen für das Trennsystem 1 (7m Rtx-1 + 30 m GS-Q), für jede Substanz ist die Auflösung zum nächstgelegenen Peak angegeben.

Peaknr.	Substanz	Retentionszeit / min	Peakbreite / min	Auflösung
1	Ethen	8.81	0.25	0.91
3	Ethin	9.00	0.18	0.54
2	Ethan	9.16	0.42	0.54
4	Propen	12.07	0.29	0.86
5	Propan	12.38	0.42	0.86
7	i-Butan	16.33	1.16	0.83
9	1-Buten	17.12	0.74	0.76
10	n-Butan	17.77	0.64	0.76
x	unbekannt	15.00	-	-

Abb. 3.2 zeigt die Trennung der C₂-C₄ Kohlenwasserstoffe mit der Kombination von Rtx-1 und GS-Q-Kapillarsäule. Es fällt auf, daß zwar die Peakbreite auf 0.2-0.6 min abgenommen

hat, aber gleichzeitig auch die Auflösung geringer geworden ist. Insbesondere Ethan und Ethin sind für eine quantitative Auswertung nicht mehr ausreichend getrennt (Tabelle 3.2). Ferner ist zu bemerken, daß der i-Butanpeak ein deutliches Tailing aufweist. Auf eine Identifikation des unbekannten Peaks wurde verzichtet.

Trennsystem 2:

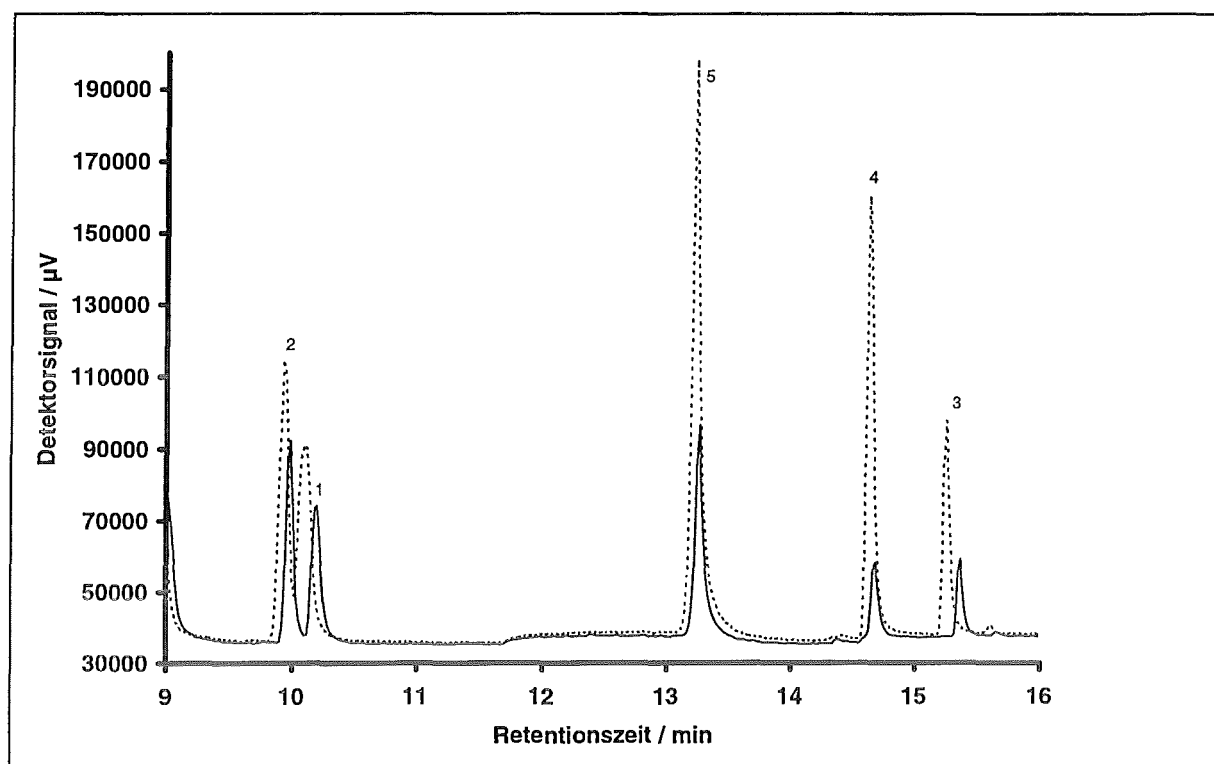


Abb. 3.3: FID-Chromatogramm atmosphärischer Luft für das Trennsystem 2. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.3.

Die Trennung der C_2 - C_3 Kohlenwasserstoffe mit der Säulenkombination von Rtx-1, GS-Q und GS-Alumina ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Substanzen sind sauber getrennt, wenn auch die Peakbreite des Propans aufgrund der Co-Elution von Kohlendioxid sehr groß ist. Ein großer Nachteil dieser Säulenkombination ist aber ihre Sensibilität gegenüber dem Wassergehalt der Probe. So verkürzen sich die Retentionszeiten der Substanzen bei steigender absoluter Feuchte der Luftprobe oder auch schon nach mehrmaliger Analyse einer nicht vollständig getrockneten Probe (Tabelle 3.3 (Werte in Klammern), Abb. 3.3). Zusätzlich steigt die Peakbreite mit steigendem Wassergehalt der Probe. Diese Veränderung der Trenneigenschaften kann dazu führen, daß es zu Peaküberlagerungen kommt (Koppmann et al., 1996).

Ursache für diesen Effekt ist die Belegung der hygroskopischen Aluminiumoxidphase mit Wasser. Längeres Ausheizen der Säule im Trägergasstrom (4-20 h bei 200°C je nach Feuchte der injizierten Probe) entfernt das Wasser und führt wieder zu einer besseren Trennung der Substanzen.

Tabelle 3.3 Liste der Retentionszeiten, Peakbreiten und Auflösungen für das Trennsystem 2 (7 m Rtx-1 + 10 m GS-Q + 30 m Al₂O₃), für jede Substanz ist die Auflösung zum nächstgelegenen Peak angegeben, Werte in Klammern wurden für dieselbe Probe nach 3 weiteren Analysen erhalten

Peaknr.	Substanz	Retentionszeit / min	Peakbreite / min	Auflösung
2	Ethan	9.98 (9.94)	0.28 (0.25)	0.65 (0.41)
1	Ethen	10.20 (10.10)	0.38 (0.54)	0.65 (0.41)
5	Propan	13.26 (13.23)	0.62 (0.80)	2.61 (2.17)
4	Propen	14.68 (14.64)	0.35 (0.60)	1.05 (0.52)
3	Ethin	15.36 (15.25)	0.21 (0.39)	1.69 (1.15)

Trennsystem 3:

Die besonderen Trenneigenschaften der Aluminiumoxidphase im Bereich der C₄-C₅ Kohlenwasserstoffe sind in Abb. 3.4 zu erkennen. Erstmals sind mehrere C₄-Isomere getrennt. Die Peakbreite ist zwar nicht so gering wie bei den bereits beschriebenen Kapillarsäulen-Trennsystemen, aber weitaus kleiner als für das Ausgangssystem mit gepackten Säulen. Die Auflösung der Peaks ist für eine quantitative Auswertung in den meisten Fällen angemessen. Probleme sind bei der Quantifizierung der Methylpentane zu erwarten. Bei der Analyse feuchter Luftproben ergab sich keine signifikante Veränderung der Retentionszeiten. Das Trennsystem eignet sich für die Analyse von Luftproben bis in den Bereich der C₇-Kohlenwasserstoffe. Für die Bestimmung höherer Kohlenwasserstoffe ist diese Säulenkombination ungeeignet. Zum einen werden diese von der Aluminiumoxidphase mit sehr langer Retentionszeit eluiert, was zu breiten, schlecht aufgelösten Peaks führt. Zum anderen besitzt Wasser auf der polaren Vorsäule eine ähnliche Retentionszeit wie Toluol, so daß die Messung von Kohlenwasserstoffen >C₇ unweigerlich zur Belegung der Aluminiumoxid-Säule mit Wasser führt.

Die Analyse teilhalogenierter Kohlenwasserstoffe ist aufgrund der Lewis-Acidität der Aluminiumoxidphase mit diesem Analysensystem nicht möglich. Teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe werden auf der Säule in nicht reproduzierbarer Menge dehydrohalogeniert (Burgess et al., 1989; Sturrock et al., 1993).

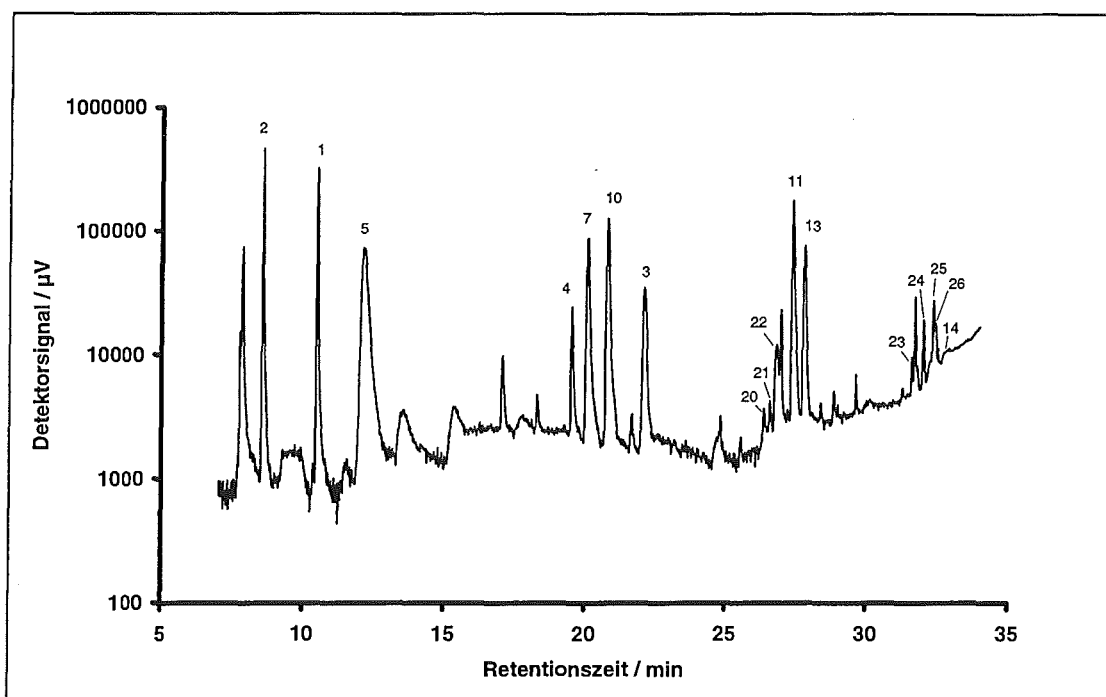


Abb. 3.4: FID-Chromatogramm atmosphärischer Luft für das Trennsystem 3. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.4.

Tabelle 3.4 Liste der Retentionszeiten, Peakbreiten und Auflösungen für das Trennsystem 3 (7m Rtx-1 + 10 m Carbowax + 50 m Al₂O₃), für jede Substanz ist die Auflösung zum nächstgelegenen Peak angegeben.

Peaknr.	Substanz	Retentionszeit / min	Peakbreite / min	Auflösung
2	Ethan	8.55	0.43	4.03
1	Ethen	10.47	0.52	2.02
5	Propan	12.13	1.12	2.02
4	Propen	19.51	0.37	1.13
7	i-Butan	20.06	0.60	1.13
10	n-Butan	20.77	0.60	1.18
3	Ethin	22.07	0.48	2.41
20	(E)-2-Buten	26.35	0.12	1.49
21	1-Buten	26.55	0.15	0.99
22	(Z)-2-Buten	26.77	0.29	0.51
11	i-Pentan	27.32	0.37	1.18
13	n-Pentan	27.76	0.38	1.18
23	Cyclopentan	31.62	0.17	0.68
24	2,2-Dimethylbutan	32.01	0.18	1.92
25	2-Methylpentan	32.34	0.15	0.48
26	3-Methylpentan	32.41	0.14	0.48
14	n-Hexan	32.68	0.24	1.43

Trennsystem 4:

Abb. 3.5 zeigt, daß die Rtx-1-Phase bei Säulentemperaturen von 3°C nicht in der Lage ist, die C₂-C₃ Kohlenwasserstoffe zu trennen. Diese eluieren als breite Banden. Dieser Säulentyp ist für die Trennung dieser Fraktionen nur bei Temperaturen deutlich unter Raumtemperatur einsetzbar, welche im Feldeinsatz nicht realisierbar sind.

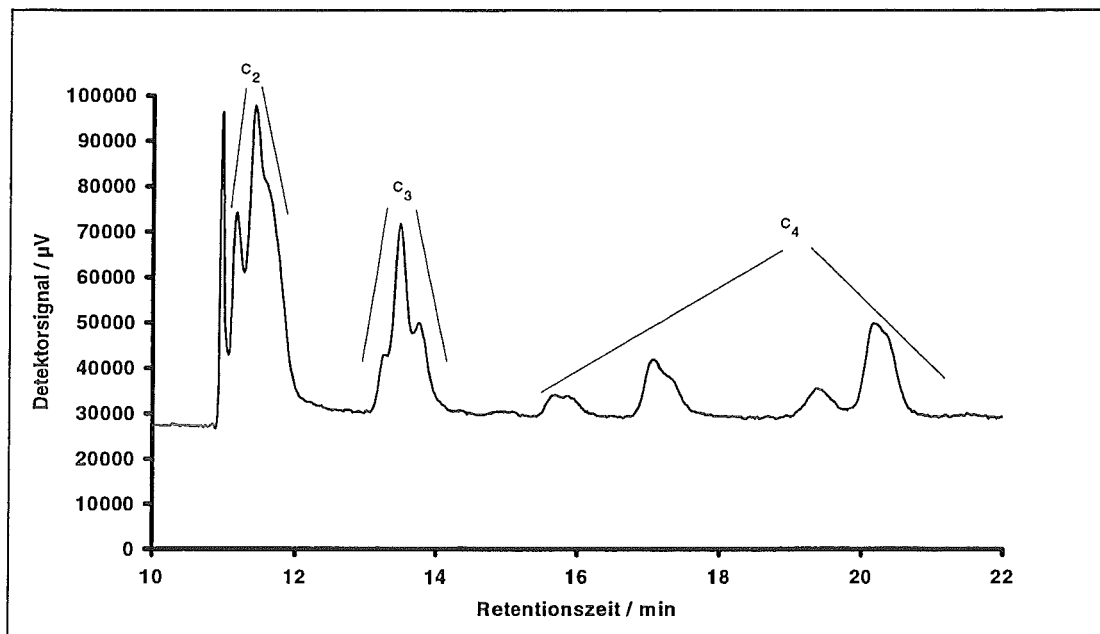


Abb. 3.5: FID-Chromatogramm atmosphärischer Luft für das Trennsystem 4. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.1.

Trennsystem 5:

Abb. 3.6 und 3.7 zeigen Chromatogramme einer Luftprobe mit geringem Wassergehalt auf der Gas Pro GSC Trennsäule. Die Peakbreiten liegen mit 0,3-0,8 min im Bereich derer des Trennsystems 3. Die sehr großen Peakbreiten für Dichlordifluormethan und Trichlorfluormethan sind vor allem auf das Peak tailing zurückzuführen. Aufgrund der guten Auflösung ist eine Quantifizierung der meisten Verbindungen bis in den Bereich der C₈-Kohlenwasserstoffe möglich (Tab. 3.5). Dieses Trennsystem erlaubt ferner die Analyse vieler halogener Kohlenwasserstoffe. Zudem ist die Analysendauer mit 60 min recht kurz. Probleme bestehen lediglich bei der Analyse von Ethen, dessen Peak durch die Co-Elution von CO₂ stark verbreitert ist. Ansonsten zeigt sich, daß eine höhere absolute Feuchte der Luftprobe zu Problemen bei der Trennung der C₂-Kohlenwasserstoffe und den Hexan-Isomeren führen kann. Im Falle der Hexanisomere ist dies auf die Co-Elution von Wasser zurückzuführen, was Adsorptions- und Desorptionsverhalten dieser Substanzen beeinflusst.

Die Trennung der C₂-Kohlenwasserstoffe wird durch das mit steigender Feuchte größere Injektionsvolumen, was zur Peakverbreiterung führt, beeinträchtigt.

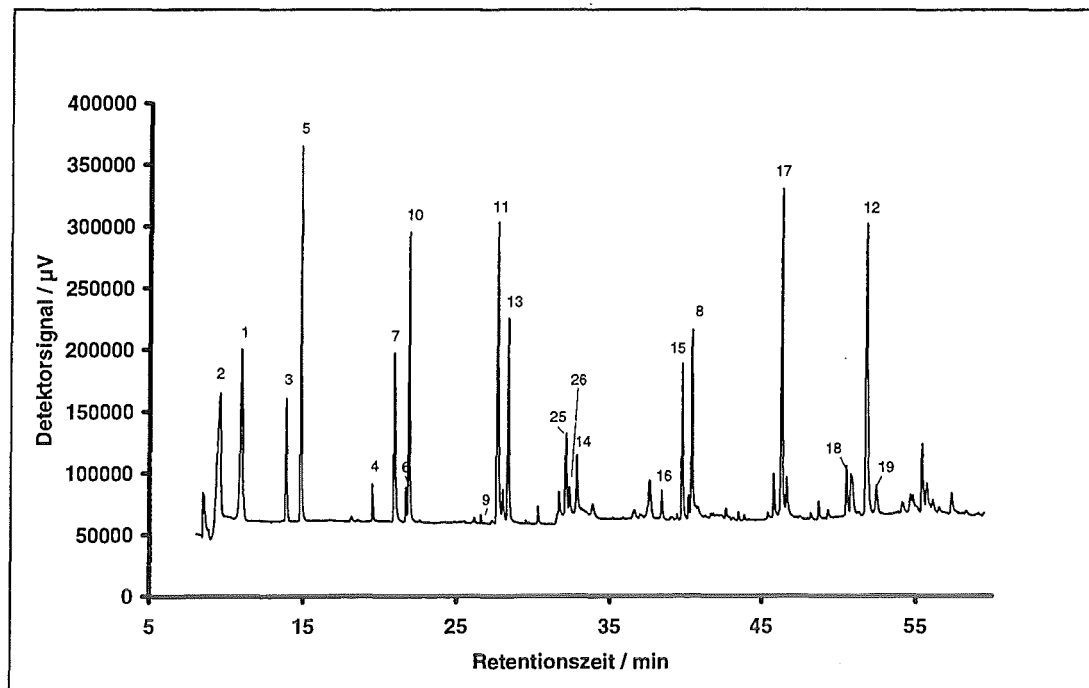


Abb. 3.6: FID-Chromatogramm atmosphärischer Luft für das Trennsystem 5. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.5.

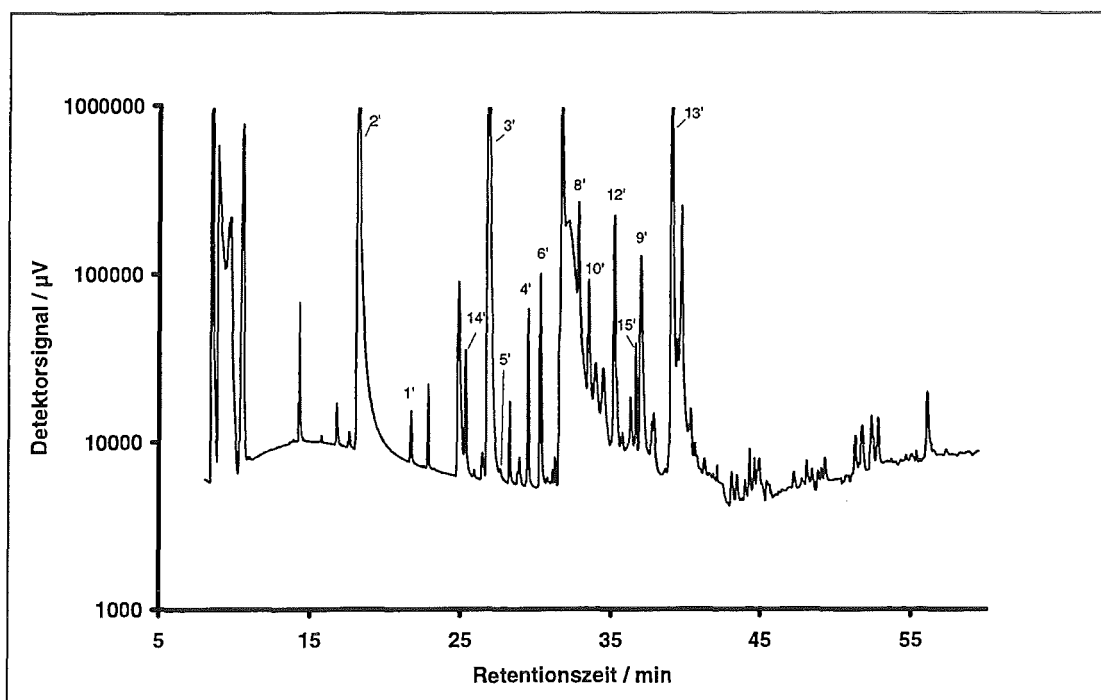


Abb. 3.7: ECD-Chromatogramm atmosphärischer Luft für das Trennsystem 5. Die Numerierung der Signale entspricht Tab. 3.5.

Tabelle 3.5 Liste der Retentionszeiten, Peakbreiten und Auflösungen für das Trennsystem 5 (60 m Gas-Pro GSC), Peaknummern 1'-15': ECD-Detektion, für jede Substanz ist die Auflösung zum nächstgelegenen Peak angegeben.

Peaknr.	Substanz	Retentionszeit / min	Peakbreite / min	Auflösung
2	Ethan	9.53	0.83	1.85
1	Ethen	10.98	0.73	1.85
3	Ethin	13.88	0.39	2.13
5	Propan	14.82	0.49	2.13
4	Propen	19.52	0.32	2.70
7	i-Butan	20.94	0.73	1.55
6	Chlormethan	21.69	0.23	0.41
10	n-Butan	21.87	0.64	0.41
9	1-Buten	26.58	0.23	2.88
11	i-Pentan	27.63	0.51	1.06
13	n-Pentan	28.34	0.31	0.99
25	2-Methylpentan	32.11	0.37	0.68
26	3-Methylpentan	32.35	0.34	0.68
14	n-Hexan	32.82	0.41	1.23
16	n-Heptan	38.40	0.32	1.82
15	Benzol	39.76	0.49	1.09
8	Acetaldehyd	40.37	0.61	0.39
17	Toluol	46.25	0.45	0.81
18	Ethylbenzol	50.53	0.38	1.03
12	Aceton	51.75	0.72	1.14
19	m,p-Xylole	52.45	0.50	1.14
2'	Dichlordifluormethan	18.29	2.36	2.48
1'	Chlormethan	21.66	0.36	2.48
14'	Brommethan	25.28	0.32	1.03
3'	Trichlorfluormethan	26.87	1.23	1.01
5'	1,1-Dichlorethen	27.61	0.25	0.78
4'	Iodmethan	29.44	0.44	1.41
6'	Dichlormethan	30.25	0.48	1.77
8'	Trichlormethan	32.76	0.30	0.92
10'	Tetrachlormethan	33.44	0.39	1.23
12'	Trichlorethen	35.15	0.44	0.55
15'	Dibrommethan	36.6	0.26	0.72
9'	1,1,1-Trichlorethan	36.92	0.63	0.72
13'	Tetrachlorethen	39.01	0.65	0.88

3.2 Zuordnung der Substanzpeaks

Für die beiden neuentwickelten GC-Systeme ergab sich die in den Tabelle 3.6 und 3.7 aufgelistete Elutionsreihenfolge der Substanzen. Die Art der Identifizierung ist durch 'MS' für Identifizierung mit dem Quadrupolmassenfilter und durch 'RV' für Identifizierung durch den Vergleich der Retentionszeiten gekennzeichnet. Von GC 1 eluiert Trichlorethen gleichzeitig mit einer zweiten unbekannten Substanz. Wenn im folgenden Daten für Trichlorethen angegeben werden, so schließt dies immer die unbekannte Verbindung ein.

Tabelle 3.6: Liste der identifizierten Verbindungen für den GC 1, RV: identifiziert durch Retentionszeitvergleich, MS: identifiziert durch Massenspektrum

Substanz	Retentionszeit	Identifizierungsmethode
Ethan	9.50	RV
Ethen	10.51	RV
Ethin	16.10	RV
Propan	17.30	RV, MS
Trifluormethan	20.30	MS
Dichlordifluormethan	20.83	MS
Propen	21.78	RV, MS
i-Butan	23.66	RV, MS
Chlormethan	23.96	RV, MS
n-Butan	24.61	RV, MS
Kohlenstoffdisulfid	25.60	MS
Hexafluorethan	26.50	MS
Brommethan	27.87	RV, MS
1,1,1-Dichlorfluorethan	28.03	MS
Trichlorfluormethan	29.55	MS
1-Buten	29.95	RV, MS
1,3-Butadien	29.83	RV
(E)+(Z)-2-Buten	30.00	RV, MS
i-Pentan	30.41	RV, MS
1,1-Dichlorethen	30.83	RV, MS
n-Pentan	31.11	RV, MS
Iodmethan	32.08	RV, MS
Dichlormethan	32.88	RV, MS
Trichlortrifluorethan	34.05	MS
2,2-Dimethylbutan	34.05	MS
(E)-2-Penten	34.47	RV
(Z)-2-Penten	34.77	RV

Tabelle 3.6: Liste der identifizierten Verbindungen für den GC 1, RV: identifiziert durch Retentionszeitvergleich, MS: identifiziert durch Massenspektrum (Fortsetzung)

Substanz	Retentionszeit	Identifizierungsmethode
Isopren	35.20	RV
2-Methylpentan	35.51	RV, MS
3-Methylpentan	35.70	RV, MS
n-Hexan	35.97	RV, MS
Trichlormethan	35.83	RV, MS
Tetrachlormethan	36.52	RV, MS
Trichlorethen + ???	38.01	RV, MS
Dibrommethan	39.20	RV, MS
1,1,1-Trichlorethan	39.58	RV, MS
2,3-Dimethylpentan	40.58	MS
Methylcyclohexan	40.60	RV, MS
n-Heptan	41.35	RV, MS
Tetrachlorethen	42.08	RV, MS
Benzol	42.48	RV, MS
Acetaldehyd	42.98	MS
Tribrommethan	47.85	RV, MS
Toluol	49.03	RV, MS
2,4-Dimethylhexan	50.88	MS
Ethylbenzol	53.43	RV, MS
Styrol	53.88	MS
Aceton	54.13	MS
m,p-Xylole	54.38	RV, MS

Tabelle 3.7: Liste der identifizierten Verbindungen für den GC 2

Substanz	Retentionszeit	Identifizierungsmethode
Ethan	8.23	RV
Ethen	9.90	RV
Propan	11.07	RV, MS
Dichlordifluormethan	16.16	MS
Propen	18.78	RV, MS
i-Butan	19.35	RV, MS
n-Butan	20.05	RV, MS
Ethin	20.88	RV, MS
(E)-2-Buten	25.08	RV, MS
1-Buten	25.46	RV, MS
Trichlorfluormethan	25.76	MS
(Z)-2-Buten	26.29	RV, MS
i-Pentan	26.42	RV, MS
n-Pentan	26.87	RV, MS
1,3-Butadien	28.12	RV
(E)-2-Penten	29.59	RV
Cyclopentan	30.50	RV, MS
(Z)-2-Penten	30.52	RV
Trichlortrifluormethan	30.57	MS
2,2-Dimethylbutan	30.77	MS
2-Methylpentan	31.15	RV, MS
3-Methylpentan	31.21	RV, MS
n-Hexan	31.58	RV, MS
Isopren	32.18	MS
Methylcyclohexan	34.63	RV
n-Heptan	35.65	RV
Benzol	37.33	RV

3.3 Ergebnisse der Kalibrationsexperimente

3.3.1 Kalibration des Kohlenmonoxid-Arbeitsstandards

Die Ergebnisse der beiden Kalibrationsmessungen des CO-Kalibrationsgases sind in Tabelle 3.8 dokumentiert.

Offensichtlich hat sich das CO-Mischungsverhältnis der Druckgasflasche über den betrachteten Zeitraum um ca. 13% geändert. Da die Feldmessungen jeweils in zeitlicher Nähe der Kalibrationen stattgefunden haben, wird die für die Meßkampagne ARCTOC 95 mit dem

in der ersten Kalibration ermittelten Mischungsverhältnis berechnet, während für die Messungen im Frühjahr 96 mit dem Mischungsverhältnis von 361 ppb kalibriert wird. Die Berechtigung dieser Festlegung wird durch in den Abschnitten 3.4.1 und 3.5.1 (Vergleich Behälter zu in-situ CO) dargestellten Ergebnisse bestätigt.

Tabelle 3.8 Kalibration des für die Feldmessungen benutzten Kohlenmonoxid-Kalibrationsgases

	1. Kalibration (Feb. 95)	2. Kalibration (Juli 96)
CO-Mischungsverhältnis	319 ppb	361 ppb
Fehler des CO-Mischungsverhältnisses	3.0 ppb	2.8 ppb
Anzahl der Messungen	10	34

Für die vor beiden Feldmeßkampagnen durchgeführten Untersuchungen des linearen Arbeitsbereichs des in-situ CO-Gaschromatographen ergaben sich die in Tabelle 3.9 und Abbildung 3.8 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Untersuchungen des linearen Arbeitsbereichs der in-situ CO-Bestimmungen (K_{CO} = Kalibrationsfaktor)

1. Linearitätstest (Feb. 95)			2. Linearitätstest (Feb. 96)		
CO / ppb	Peakfläche / μVs	$K_{CO} /$ $10^{-4} \cdot \text{ppb} \cdot (\mu\text{Vs})^{-1}$	CO / ppb	Peakfläche / μVs	$K_{CO} /$ $10^{-4} \cdot \text{ppb} \cdot (\mu\text{Vs})^{-1}$
0.0	3519 $\pm$ 2208		0.0	2910 $\pm$ 1753	
78.2	118877 $\pm$ 5355	4.37 $\pm$ 0.13	81.4	207314 $\pm$ 5681	3.93 $\pm$ 0.11
109.3	235135 $\pm$ 7842	4.65 $\pm$ 0.16	116.4	276340 $\pm$ 7343	4.21 $\pm$ 0.12
325.7	721815 $\pm$ 16533	4.51 $\pm$ 0.10	325.7	775581 $\pm$ 13391	4.20 $\pm$ 0.07
566.0	1269248 $\pm$ 15070	4.46 $\pm$ 0.05	566.0	1361037 $\pm$ 21243	4.16 $\pm$ 0.06
Mittelwert / $10^{-4} \cdot \text{ppb} \cdot (\mu\text{Vs})^{-1}$		4.50	Mittelwert / $10^{-4} \cdot \text{ppb} \cdot (\mu\text{Vs})^{-1}$		4.12
Standardabw. / %		2.57	Standardabw. / %		3.22

Die Berechnung des Kalibrationsfaktors K_{CO} und dessen Fehlers erfolgte gemäß den Gleichung 3.1 bzw. 3.2. Der Fehler der Blankfläche findet in Gl. 3.2 keine Beachtung, da die Blankfläche im Vergleich zu den Peakflächen der CO-Kalibrationsgase verschwindend gering ist. Der Fehler für die Bestimmung der Flußraten wurde experimentell aus dem Fehler des Mittelwerts von 10 Messungen bestimmt. Für beide Experimente ergab sich ein linearer

Arbeitsbereich des Systems von 0-566 ppb Kohlenmonoxid, der die bei den Feldmessungen zu erwartenden Mischungsverhältnisse (100-200 ppb) weit übersteigt.

$$K_{CO} = \frac{c_{CO}^{st}}{A_{CO}^{st} - A_{CO}^0} = \frac{c_{CO,0}^{st} \cdot \frac{F^{st}}{F^{st} + F^{N_2}}}{A_{CO}^{st} - A_{CO}^0} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$\frac{\Delta K_{CO}}{K_{CO}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F^{N_2}}{F^{st} + F^{N_2}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F^{st} \cdot F^{N_2}}{(F^{st} + F^{N_2})^2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{CO}^{st}}{A_{CO}^{st} - A_{CO}^0} \right)^2} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$c_{CO,0}^{st}$: CO-Mischungsverhältnis im unverdünnten Kalibrationsgas

F^{st} : Flußrate des Kalibrationsstandards in der Mischkammer

F^{N_2} : Flußrate des Verdünnungsgases (N_2) in der Mischkammer

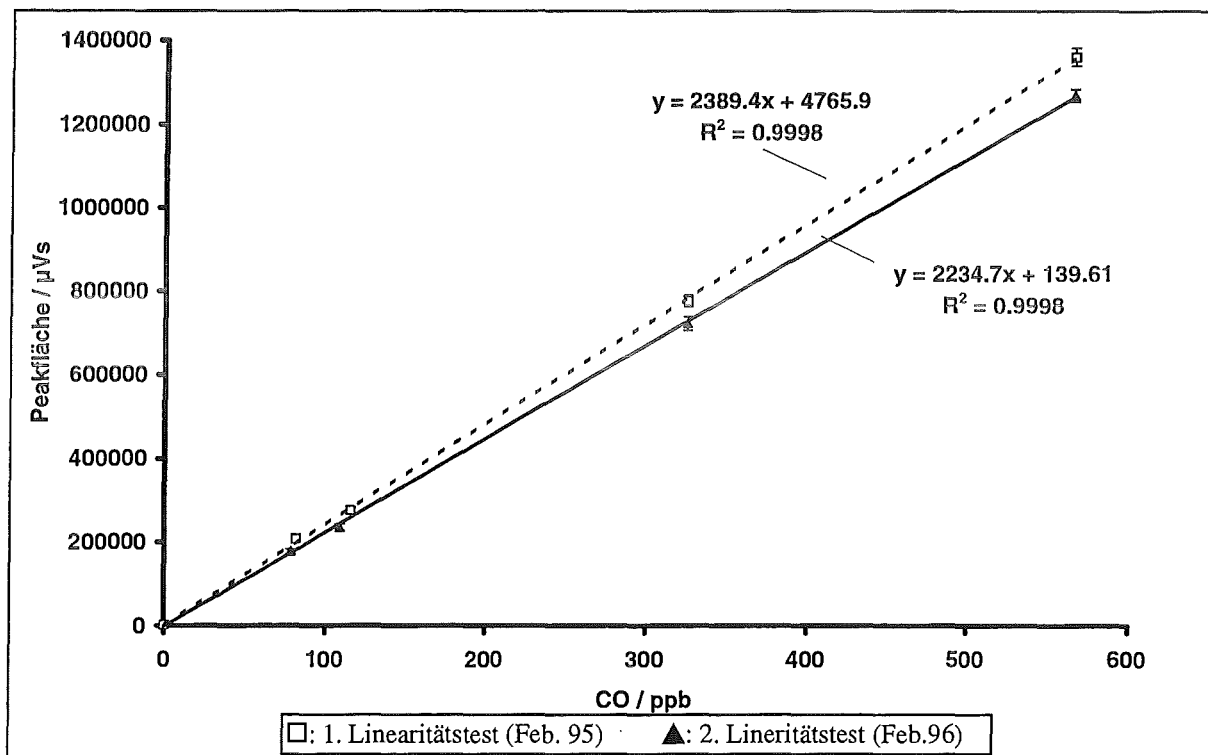


Abb. 3.8: Untersuchung der Linearität der Kohlenmonoxidbestimmung. Die eingezeichneten Regressionsgeraden wurden gemäß der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Meßwerte.

3.3.2 Kalibration des Kohlenwasserstoff-Arbeitsstandards

In Tabelle 3.10 sind die Ergebnisse der verschiedenen Kalibrationen des ARCTOC-Arbeitsstandards zusammengefaßt. Für keinen der kalibrierten Kohlenwasserstoffe zeigte sich eine zeitliche Drift. Die grau hinterlegten Einträge markieren Messungen die mit größeren meßbedingten Fehlern behaftet sind. Am Laborgaschromatographen wird die Trennung der Fraktion schwerer flüchtiger Kohlenwasserstoffe ebenso wie bei dem in Abschn. 2.2.2 beschriebenen GC-System mit gepackten Säulen auf einer Polydimethylsiloxan-Phase durchgeführt. Deshalb wird auch hier die in Kapitel 3.1 beschriebene Überlagerung von Acetaldehyd- und i-Butanpeak, von Aceton- und i-Pentanpeak sowie von p- und m-Xylol und einer nicht identifizierten Substanz beobachtet, was zum einen zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit für die Bestimmung dieser Substanzen führt (Bsp. bei i-Pentankalibration am Labor-GC beträgt die Reproduzierbarkeit bis zu 7%, am GC 1 bis zu 1%) und zum anderen einen systematischen Fehler durch die schwierig zu bestimmende Peakfläche hervorrufen kann. Für die höheren Kohlenwasserstoffe (ab Toluol) hat sich in Kalibrationsvergleichen mit anderen Laboratorien gezeigt, daß die ermittelten Mischungsverhältnisse dieser Substanzen häufig zu niedrig sind, weshalb auch diese Messungen vom Vergleich ausgeschlossen wurden. Die Kalibrationen 4 und 5 wurden am GC 2 durchgeführt, kurz nachdem die in Abschn. 2.2.4 beschriebene Peakidentifizierung mit Hilfe des Massenspektrometers stattfand. Bei den Messungen zeigte sich eine Abhängigkeit zwischen den Responsefaktoren von Ethin und dem Anreichervolumen. Dieses Verhalten ist bisher nur nach dem Einsatz des CO₂-Adsorbens für die Identifizierungsexperimente beobachtet worden. Ein Austausch der Zuleitungen von den Kalibrationsgasen zum Gaschromatographen bewirkte keine Veränderung. Eine Ablagerung von Adsorbens-Partikeln im Einlaßsystem des Gaschromatographen ist aber eher unwahrscheinlich, da das Adsorbens durch einen Glaswollepfropf, eine Fritte und ein Nadelventil vom Einlaßsystem getrennt war. Eine andere Erklärung für das beobachtete Verhalten könnte im Detektorsystem zu suchen sein. Während der Elektroneneinfangdetektor auf Alkane und Aromaten keinen signifikanten Einfluß hat, zerstört er einen Teil des Ethins (s. Kap. 2.2.2). Unter normalen Umständen sind diese Prozesse reproduzierbar. Es ist auffällig, daß während der Kalibrationen 4 und 5 nur für Ethin eine schlechtere Reproduzierbarkeit beobachtet wurde. Eine eindeutige Erklärung für dieses Verhalten gibt es jedoch nicht.

Tabelle 3.10: Ergebnisse der Kalibration des ARCTOC-Arbeitsstandards, grau hinterlegte Zahlen: Messungen mit höherem Fehler behaftet (s. Text), Zahlen in Klammern: grau hinterlegte Zahlen in Berechnung einbezogen, a: Kalibration für ARCTOC 95, b: Kalibration für ARCTOC 96 (s. Text)

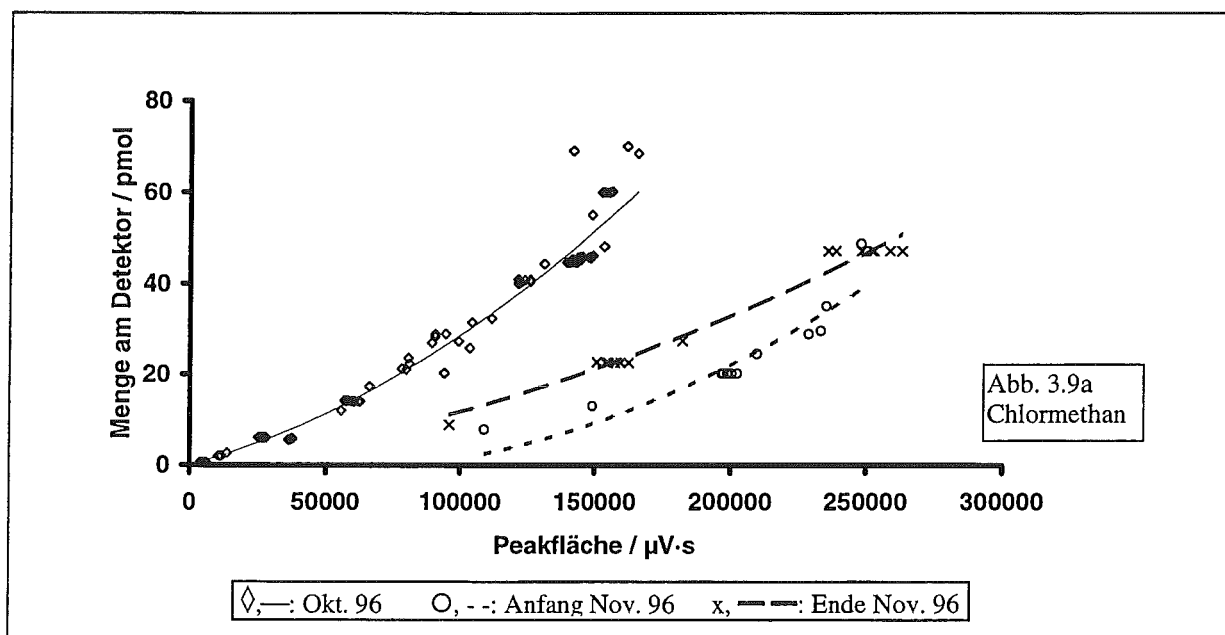
Kalibration Substanz	1	2	3	4	5	Mittelwert / ppb	Standard- abweichung / %
Ethen / ppb	3.01	2.99	3.05	2.86	3.13	3.01	4.0
Ethin / ppb	1.88	1.74	1.75	1.59	1.65	1.77 (1.68)	2.7 (9.6)
Ethan / ppb	3.14	2.91	3.05	3.03	3.11	3.07	2.1
Propen / ppb	0.21	0.31	0.33	0.28	0.28	0.29	8.5
Propan / ppb	2.37	2.35	2.42	2.32	2.50	2.40	3.3
Chlormethan / ppb	0.50	0.57	0.53	0.65	0.67	0.53 ^a / 0.66 ^b	6.5 ^a / 7.9 ^b
i-Butan / ppb	0.88	1.01	1.07	0.96	0.98	0.97 (0.98)	1.9 (6.3)
n-Butan / ppb	1.47	1.33	1.41	1.41	1.43	1.42	2.8
i-Pentan / ppb	1.78	1.40	1.54	1.35	1.31	1.33 (1.43)	1.9 (11.3)
n-Pentan / ppb	0.79	0.80	0.81	0.76	0.83	0.80	3.9
3-Methylpentan / ppb	0.16	0.16	0.29			0.22	31.7
n-Hexan / ppb	0.29	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	4.4
Benzol / ppb	0.62	0.65	0.66	0.71	0.62	0.65	7.1
n-Heptan / ppb	0.06	0.06	0.08	0.08	0.06	0.07	14.8
Toluol / ppb	0.81	0.76	1.24	1.33	1.28	1.31 (1.18)	3.9 (20.6)
Ethylbenzol / ppb	0.15	0.22	0.18	0.18	0.18	0.18 (0.18)	7.2 (29.0)
p,m-Xylole / ppb	0.34	0.34	0.35	0.16	0.17	0.17 (0.24)	11.0 (43.0)

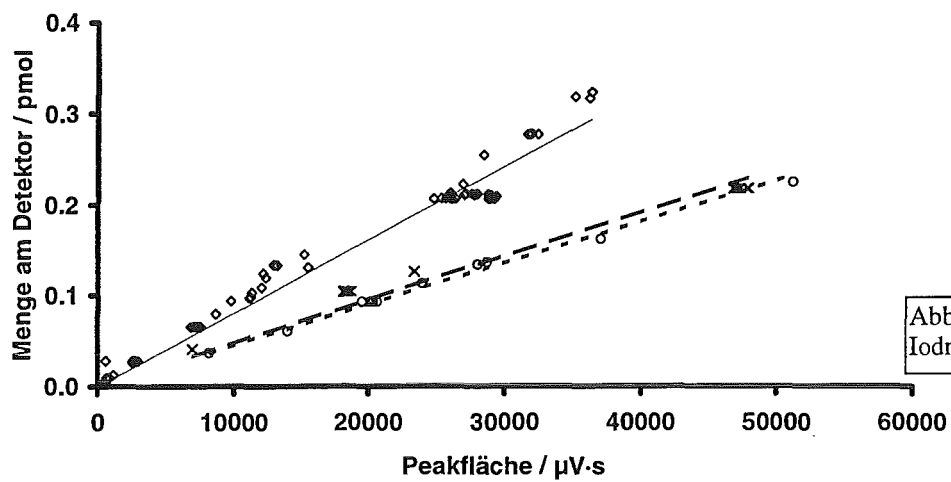
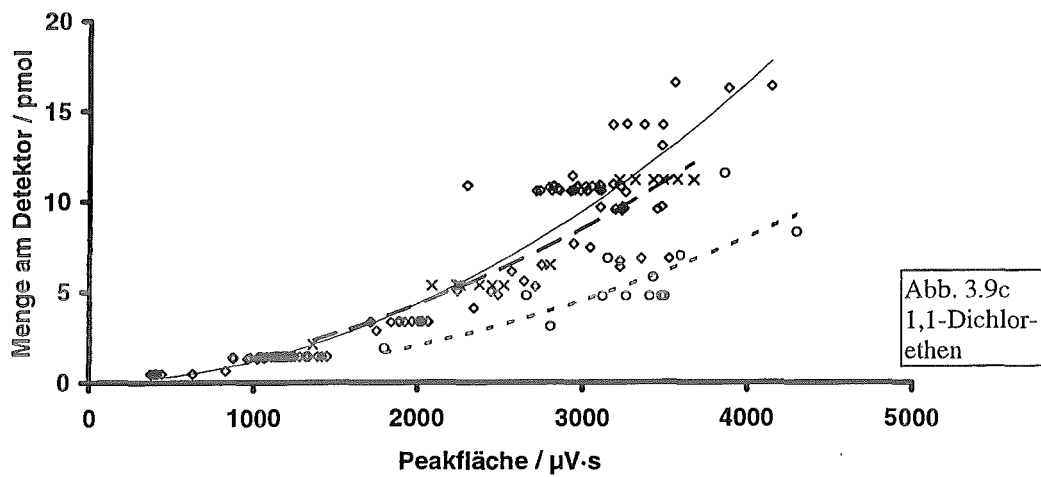
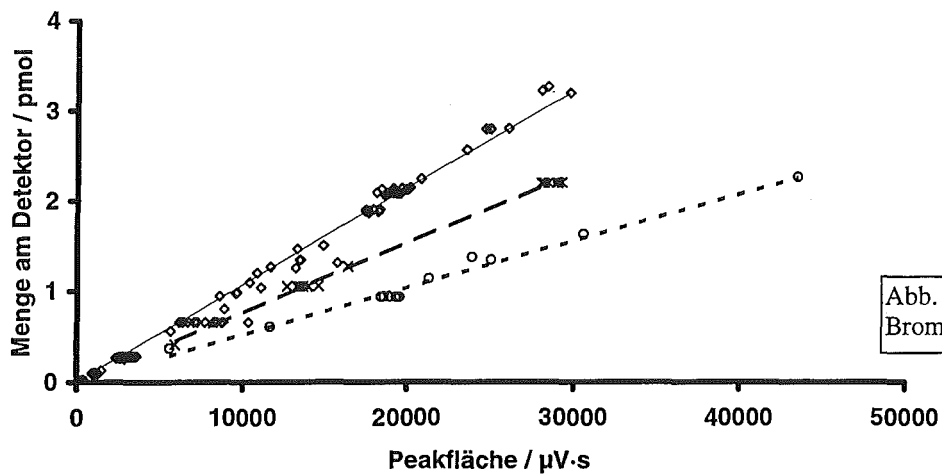
Für Chlormethan wurde eine Änderung des Mischungsverhältnisses im Arbeitsstandard beobachtet. Während die drei ersten Kalibrationen einen Mittelwert von 532 ± 34 ppt im Arbeitsstandard ergaben, wurde bei den Kalibrationen 4 und 5 ein Mittelwert von 660 ± 52 ppt bestimmt. Für die Auswertung der Feldmessungen wurde mit der den Meßkampagnen zeitlich nächsten Kalibration gerechnet, d.h. für ARCTOC 95 wurden 532 ± 34 ppt als Mischungsverhältnis im Standard angesetzt, für ARCTOC 96 660 ± 52 ppt.

3.3.3 Kalibration der halogenierten Kohlenwasserstoffe im Arbeitsstandard

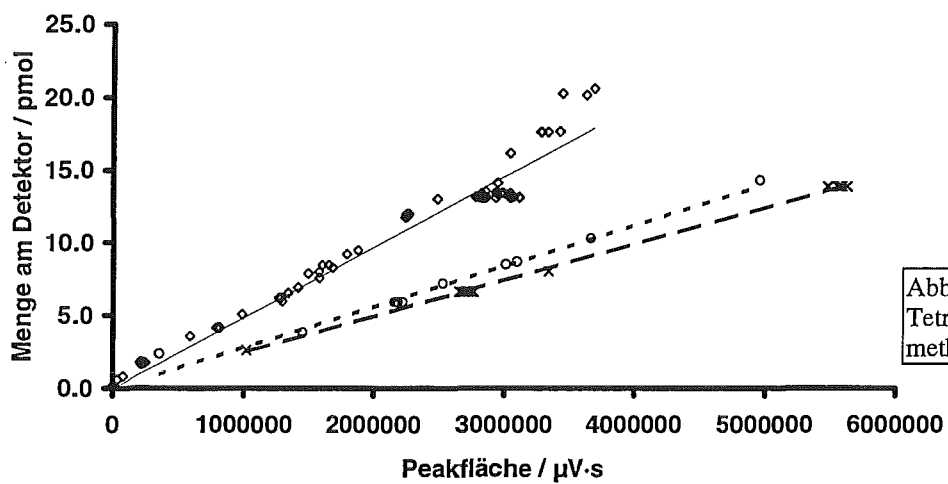
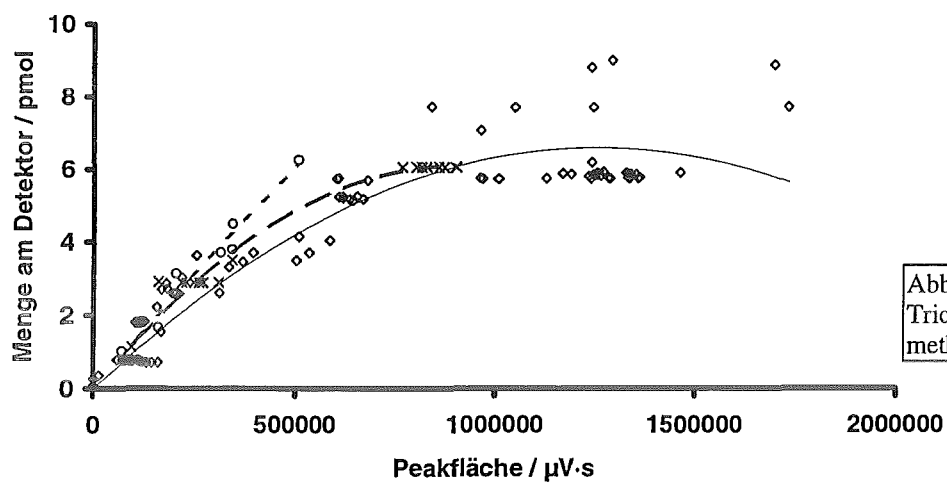
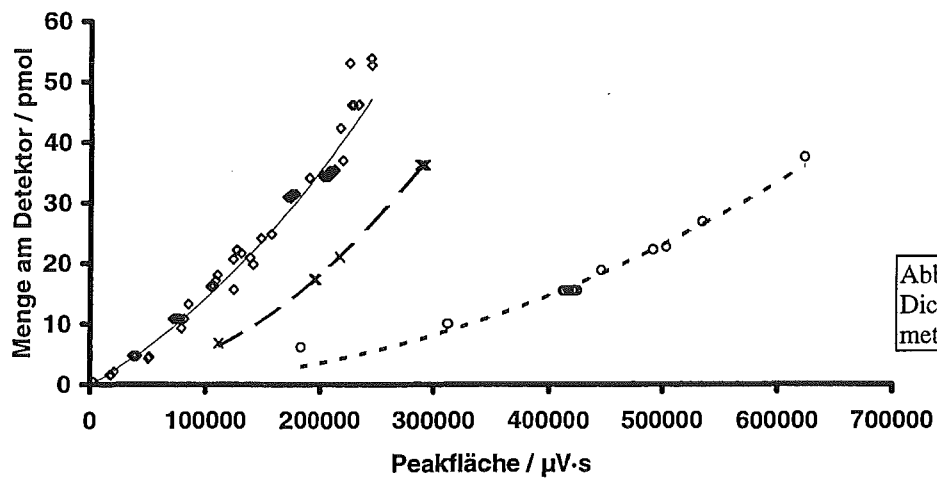
Die mehrfache Analyse des ARCTOC-Arbeitsstandards bei verschiedenen Anreicherungs volumina ergab für alle untersuchten Substanzen eine große Streuung des Verhältnisses von Detektorsignal und injizierter Probenmenge (Tabelle 3.11). Bei einer Auftragung dieser beiden Größen gegeneinander (Abb. 3.9a-l) wurde für Chlormethan, 1,1-

Dichlorethen und Dichlormethan eine Sättigung des Detektorsignals mit steigender injizierter Probenmenge beobachtet. Ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen wurde für Brommethan, Dibrommethan, Tribrommethan, Tetrachlormethan, Iodmethan, 1,1,1-Trichlorethen, Tetrachlorethen und Trichlorethen festgestellt. Allerdings beträgt die Streuung der Werte für Dichlorethen und Tribrommethan mehr als 40%. Für Trichlormethan wurde ebenfalls eine starke Streuung der Werte beobachtet. In diesem Fall nimmt die Peakfläche mit steigender injizierter Substanzmenge überproportional zu. In den Diagrammen 3.9a-l sind Ausgleichskurven durch die Meßpunkte gelegt, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet wurden. Für Substanzen, für die ein linearer Zusammenhang zwischen detektierter Peakfläche und injizierter Menge festgestellt wurde, wurde eine Ursprungsgerade benutzt. Für alle anderen Substanzen wurde als Ausgleichsfunktion ein Polynom 2. Ordnung durch den Koordinatenursprung gewählt. Die mittleren Abweichungen der gemessenen Daten von diesen Ausgleichskurven sind ebenfalls in Tabelle 3.11 zusammengefaßt. Die großen mittleren Abweichungen der gemessenen Peakflächen von den Ausgleichskurven werden für fast alle betrachteten Substanzen durch die prozentual großen Fehler bei kleinen injizierten Substanzmengen hervorgerufen (z.B. Tetrachlormethan: 109.3% Abweichung vom Fit für injizierte Substanzmengen von 0.6-0.74 pmol, 8.3% Abweichung für Substanzmengen > 13 pmol). Ausnahmen sind hier nur Chlormethan, Dichlormethan und Dibrommethan, für die keine Zunahme der Abweichungen bei geringen injizierten Substanzmengen beobachtet wird. Die erheblichen Abweichungen, die für die Substanz Trichlormethan zwischen Ausgleichskurve und gemessenen Daten gefunden werden, sind zum einen auf die große Streuung der Meßdaten zum anderen auf die ungeeignete Ausgleichsfunktion zurückzuführen.

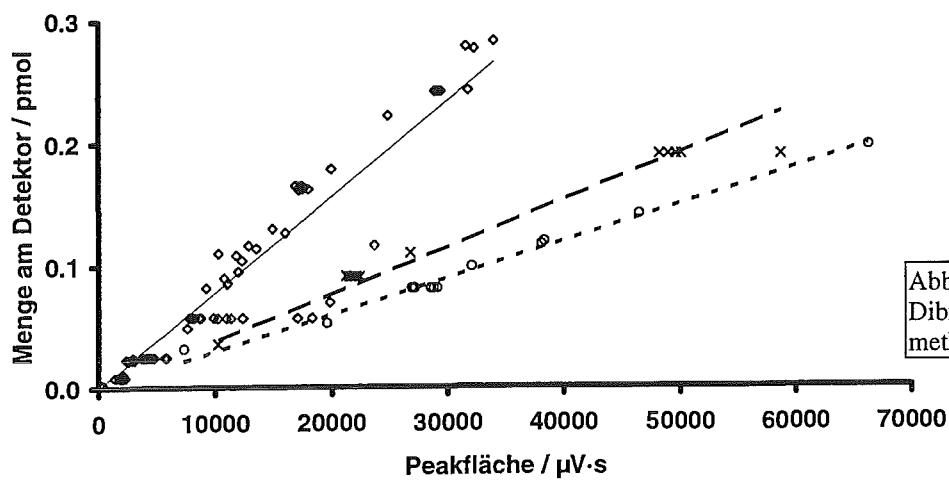
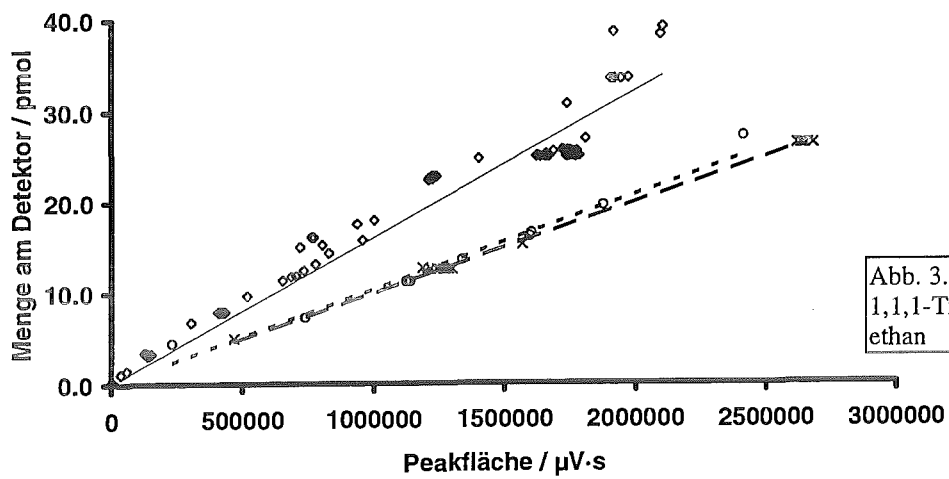
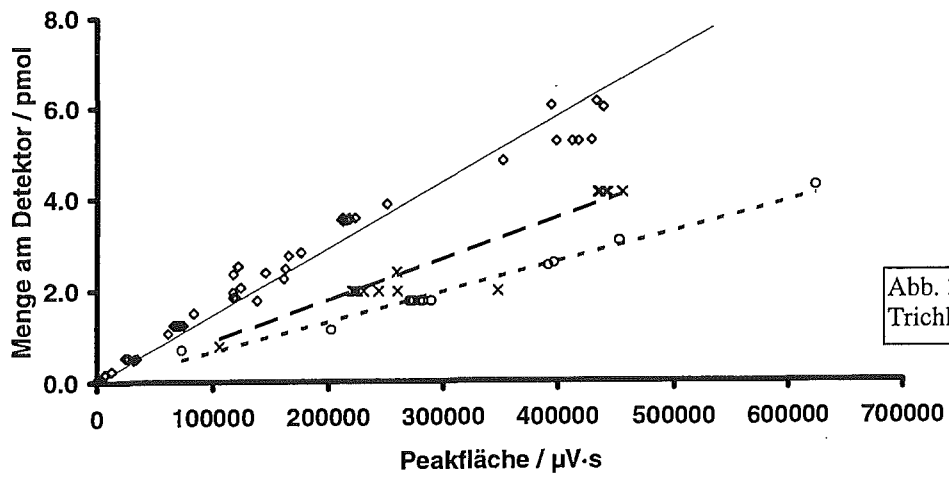




◇, —: Okt. 96 ○, - -: Anfang Nov. 96 x, — —: Ende Nov. 96



◇, —: Okt. 96 ○, - -: Anfang Nov. 96 x, —: Ende Nov. 96



◇, —: Okt. 96 ○, - -: Anfang Nov. 96 x, —: Ende Nov. 96

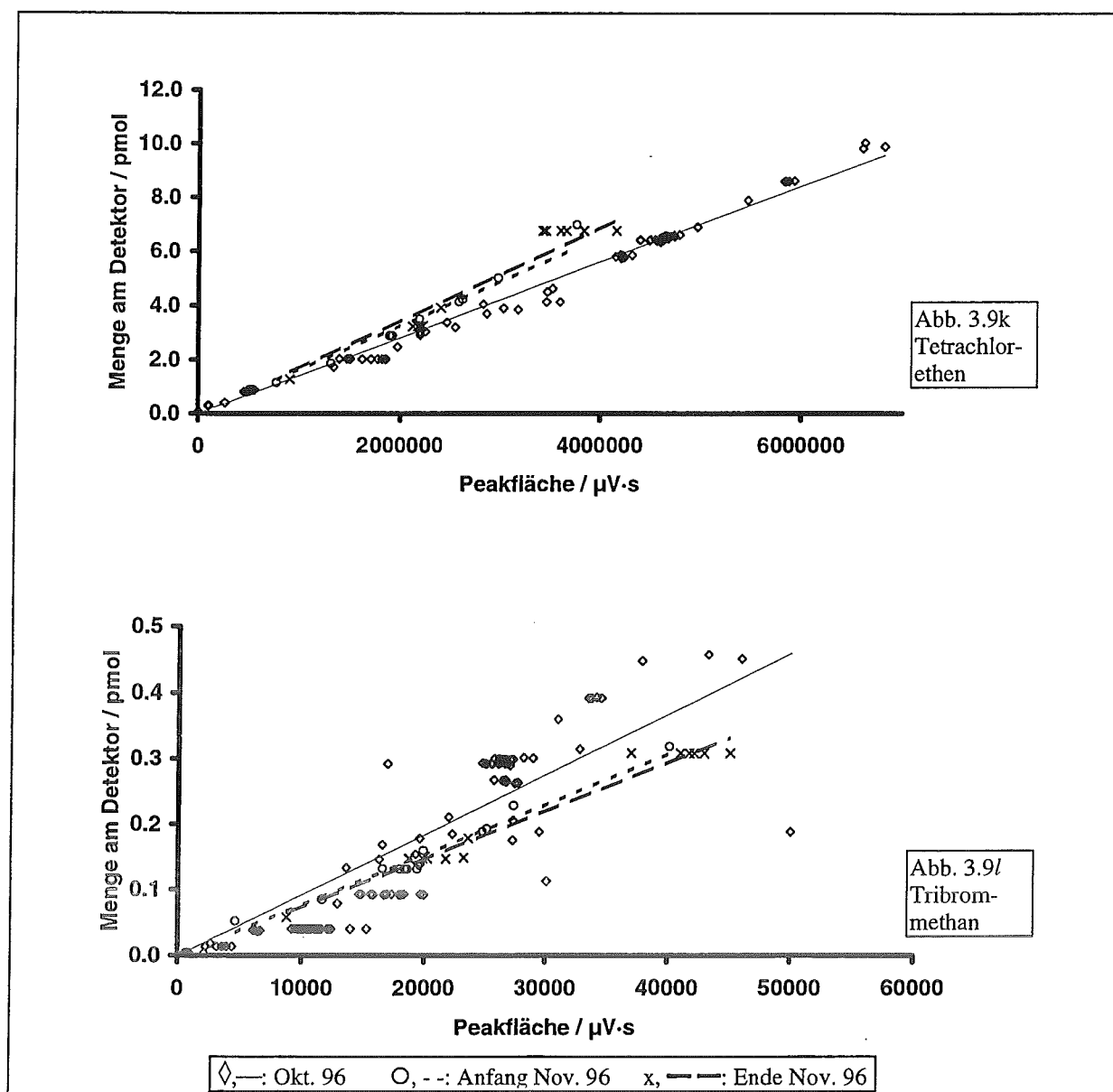


Abb. 3.9a-l: Auftragung von injizierter Probenmenge gegen resultierendes Detektorsignal (Peakfläche) für 3 Versuchsreihen (Okt. 96, Anfang Nov. 96, Ende Nov. 96) zur Kalibration halogenierter Kohlenwasserstoffe im ARCTOC-Arbeitsstandard. Eingezeichnete Ausgleichskurven entsprechen Polynom 2. Ordnung durch den Koordinatenursprung (Abb. a,c,e,f) bzw. Ursprungsgeraden (übrige Abb.).

Zusätzlich sind in den Abbildungen die Ergebnisse zweier weiterer Meßreihen dargestellt, die etwa 2 Wochen später im Abstand einer Woche unter identischen Betriebsparametern aufgenommen wurde. Zwischen der Meßreihe von Oktober und diesen beiden Meßreihen fanden die in den vorigen Abschnitten erwähnten Identifizierungsexperimente mit dem Massenspektrometer statt. Auffällig ist, daß für fast alle betrachteten Verbindungen in allen Meßreihen die Form der Ausgleichskurve erhalten bleibt. Einzige Ausnahme bildete die 2.

Meßreihe für Chlormethan. Zwar wurde auch hier ein unterproportionaler Anstieg der Peakfläche mit steigender Injektionsmenge beobachtet, jedoch können die experimentellen Daten nur ungenügend durch die Ausgleichsfunktion wiedergegeben werden. Ansonsten ist die Änderung der Lage der Ausgleichskurven für die Substanzen am größten, deren Detektorresponse über den betrachteten Bereich nicht linear ist. So ist für nahezu alle Substanzen, für die näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen detektierter Peakfläche und injizierter Substanzmenge beobachtet wurde, kein Unterschied zwischen den beiden im November aufgezeichneten Meßreihen zu sehen.

Tabelle 3.11 Verhältnis von Peakfläche und injizierter Substanzmenge im ARCTOC-Arbeitsstandard (Messungen von Oktober 96)

Substanz	Peakfläche / injizierte Substanzmenge				
	Mittelwert / $\mu\text{Vs}/\text{pmol}$	Streuung / %	bei 100 mL Anreicherung	bei 2500 mL Anreicherung	mittl. Abw. vom Fit / %
Chlormethan	$3.94 \cdot 10^3$	24.8	$5.38 \cdot 10^3$	$2.56 \cdot 10^3$	8.0
Dichlormethan	$7.15 \cdot 10^3$	24.0	$1.05 \cdot 10^4$	$4.97 \cdot 10^3$	7.2
Trichlormethan	$1.24 \cdot 10^5$	50.8	$7.59 \cdot 10^3$	$1.74 \cdot 10^5$	9477.2
Tetrachlormethan	$1.69 \cdot 10^5$	29.6	$5.44 \cdot 10^4$	$1.87 \cdot 10^5$	44.0
Brommethan	$1.03 \cdot 10^4$	13.2	$1.18 \cdot 10^4$	$8.87 \cdot 10^3$	10.0
Dibrommethan	$1.55 \cdot 10^5$	26.8	$2.26 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^5$	18.5
Tribrommethan	$1.72 \cdot 10^5$	47.6	$2.65 \cdot 10^5$	$8.65 \cdot 10^4$	36.4
Iodmethan	$1.08 \cdot 10^5$	17.5	$7.78 \cdot 10^4$	$1.16 \cdot 10^5$	20.0
1,1-Dichlorethen	$5.49 \cdot 10^2$	46.6	$8.84 \cdot 10^2$	$2.35 \cdot 10^2$	11.9
Trichlorethen	$7.00 \cdot 10^4$	39.9	$3.79 \cdot 10^4$	$7.80 \cdot 10^4$	67.1
Tetrachlorethen	$6.69 \cdot 10^5$	16.9	$3.57 \cdot 10^5$	$6.80 \cdot 10^5$	15.4
1,1,1-Trichlorethan	$5.13 \cdot 10^4$	24.0	$2.96 \cdot 10^4$	$5.74 \cdot 10^4$	33.0

Zur Kalibration der Dichlormethan- und Tetrachlorethenmischungsverhältnisse des ARCTOC-Arbeitsstandards mit Hilfe des AS11c-Standards wurden aufgrund der beobachteten Nichtlinearitäten des Elektroneneinfangdetektors und der zeitlichen Variabilität der Detektorempfindlichkeit jeweils Messungen mit sehr ähnlichen Peakflächen herangezogen. Die Messungen lagen jeweils in einem kurzen zeitlichen Abstand, für den keine Änderung der Detektorempfindlichkeit beobachtet werden konnte. Zur Bestimmung des Brommethanmischungsverhältnisses im ARCTOC-Arbeitsstandard wurde mit der von Gautrois (1996) aus Messungen eines kommerziellen Brommethanstandards ermittelten Empfindlichkeit gerechnet. Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards, die direkt nach dieser Meßreihe durchgeführt worden waren, wurden zur Kalibration herangezogen. Die so

erhaltenen Kalibrationsergebnisse sind in Tabelle 3.12 zusammen mit den von Gautrois (1996) mit Hilfe der Diffusionsquelle ermittelten Mischungsverhältnissen dargestellt. Die Kalibration des Chlormethans wurde über die Auswertung der Chromatogramme des Flammenionisationsdetektors erstellt und ist im vorherigen Kapitel beschrieben. Die Berechnung der Fehler der Kalibration wurde analog Gleichung 3.2 (Brommethanstandard) und Gleichung 2.15 (AS11c) durchgeführt. Die Fehler der Kalibration des ARCTOC-Arbeitsstandards sind bei allen Verfahren hauptsächlich auf Fehler der Mischungsverhältnisse in den zur Kalibration genutzten Standards zurückzuführen. So sind die Tetrachlorethen- und Dichlormethanmischungsverhältnisse im AS11c mit einem Fehler von 25%, das Brommethanmischungsverhältnis mit einem Fehler von 15% behaftet. Technische Schwierigkeiten bei der Handhabung der Diffusionsquelle führten zu Fehlern bei der Bestimmung der eingestellten Mischungsverhältnisse. Lediglich im Falle des Dibrommethans war dieser geringer als die Reproduzierbarkeit der Analyse.

Tabelle 3.12: Mischungsverhältnisse halogener Kohlenwasserstoffe im ARCTOC-Arbeitsstandards

Substanz	Diffusionsquelle		AS11c, Brommethanstandard	
	Mischungsverhältnis / ppt	Fehler / %	Mischungsverhältnis / ppt	Fehler / %
Dichlormethan	575	26	400.0	25
Trichlormethan	67	38		
Tetrachlormethan	153	33		
Brommethan			24.3	15
Dibrommethan	2.1	25		
Tribrommethan	3.4	15		
Iodmethan	2.4	50		
1,1-Dichlorethen	123	33		
Trichlorethen	46	24		
Tetrachlorethen	118	18	74.5	26
1,1,1-Trichlorethan	290	36		

3.4 Ergebnisse der Feldmessungen, ARCTOC 95

3.4.1 Kohlenmonoxid-, Methan- und Kohlendioxidmischungsverhältnisse

Bedingt durch den Transport wurden 3 der 72 gesammelten Edelstahlbehälter so stark beschädigt, daß sie undicht wurden und für die weiteren Analysen unbrauchbar waren.

Abbildung 3.10 zeigt die während ARCTOC 95 gemessenen Mischungsverhältnisse des Kohlenmonoxids (30 min Mittelwerte der in-situ Messungen und Behälterproben) zusammen mit den von Lorenzen-Schmidt (1996) bestimmten Ozonmischungsverhältnissen.

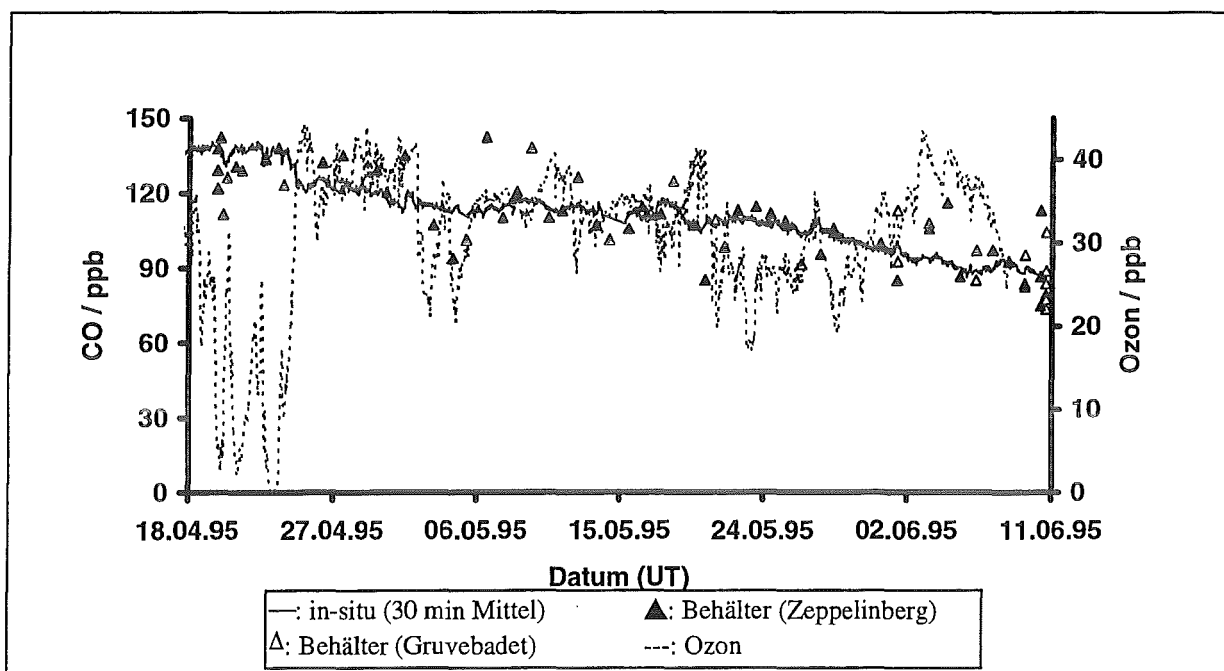


Abb. 3.10 Zeitreihen des Kohlenmonoxidmischungsverhältnisses während ARCTOC 95 am 'Grubebadet (in-situ Bestimmung und Probenbehälter) und auf dem Zeppelinberg (Probenbehälter). Zusätzlich eingezeichnet ist die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses (Lorenzen-Schmidt et al., 1996).

Durch lokale Verschmutzung beeinflusste Datenpunkte sind entfernt. Auswahlkriterium für diese Ausreißer war die Erhöhung des Mischungsverhältnisses um mehr als 4 ppb für Zeiträume von bis zu 15 min (3 Messungen). Im zeitlichen Verlauf nahm das Kohlenmonoxidmischungsverhältnis von etwa 140 ppb zu Kampagnenbeginn (15.4.95) auf etwa 85 ppb zum Kampagnenende (12.6.95) ab. Während der Episode starken Ozonverlusts (18.-24.4.95) zeigte das Kohlenmonoxidmischungsverhältnis keine signifikanten Änderungen.

Dieses Verhalten zeigte sich auch während einer weniger stark ausgeprägten Ozonverlustepisode im Mai 95 (2.-5.5.95). Die Kohlenmonoxidmischungsverhältnisse der Behälterproben streuen ohne erkennbare systematische Abweichung um die in-situ Daten. In Tabelle 3.13 sind einige statistische Daten zur Bestimmung der CO-Mischungsverhältnisse zusammengefaßt. Der Unterschied zwischen den mittleren Mischungsverhältnissen der Behältermessungen am 'Grubebadet' und der in-situ Messungen ist darauf zurückzuführen, daß die Behältermessungen am Grubebadet erst am 20.5.95 begannen. Ein Vergleich der CO-Mischungsverhältnisse in den Behälterproben mit zeitgleichen in-situ Messungen deutet keinen Unterschied in den CO-Mischungsverhältnissen an. Für beide Probennahmestellen der Behälter ergibt sich ein Verhältnis der CO-Gehalte ($MV_{\text{Behälter}} / MV_{\text{in-situ}}$) von 1.00 ± 0.10 für die am Grubebadet bzw. 0.99 ± 0.10 für die auf dem Zeppelinberg gesammelten Probenbehälter.

Tabelle 3.13: Statistische Daten zur Bestimmung des CO-Mischungsverhältnisses (MV)

	in-situ Messung	Behältermessung	
		Grubebadet	Zeppelinberg
Nachweisgrenze / ppb	1.6	2.8	
Reproduzierbarkeit / %	1.2	3.5	
$MV_{\text{mittel}} \pm 1\sigma$ / ppb	112.9 ± 14.4	92.5 ± 12.7	112.4 ± 17.1
MV_{min} / ppb	84.1	73.5	74.8
$MV_{15\% \text{ Perzentil}}$ / ppb	95.6	79.5	93.8
MV_{median} / ppb	112.9	91.3	111.5
$MV_{85\% \text{ Perzentil}}$ / ppb	132.6	107.5	132.1
MV_{max} / ppb	147.0	113.0	142.3
Anzahl der Messungen	13026	15	54
$MV_{\text{Behälter}} / MV_{\text{in-situ}} \pm 1\sigma$		1.00 ± 0.10	0.99 ± 0.10

Die Analyse der Probenbehälter auf Methan und Kohlendioxid ergab die in Abbildung 3.11 dargestellten Ergebnisse. Tabelle 3.14 faßt einige statistische Daten der Bestimmung zusammen. Das Methanmischungsverhältnis zeigte über den Zeitraum der Messung wie das Kohlenmonoxid einen abnehmenden Trend. Im Falle des Methans ist dieser bezogen auf das Mischungsverhältnis aber weniger ausgeprägt. Zu Beginn lag das Methanmischungsverhältnis bei etwa 1.86 ppm gegen Ende der Messungen wurden ca. 1.83 ppm gemessen. Das Kohlendioxidmischungsverhältnis lag während des gesamten Zeitraums der Messungen bei etwa 366 ppm. Für beide Substanzen wurde weder ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Probennahmestellen noch eine Änderung während der Ozonverlustepisoden bemerkt.

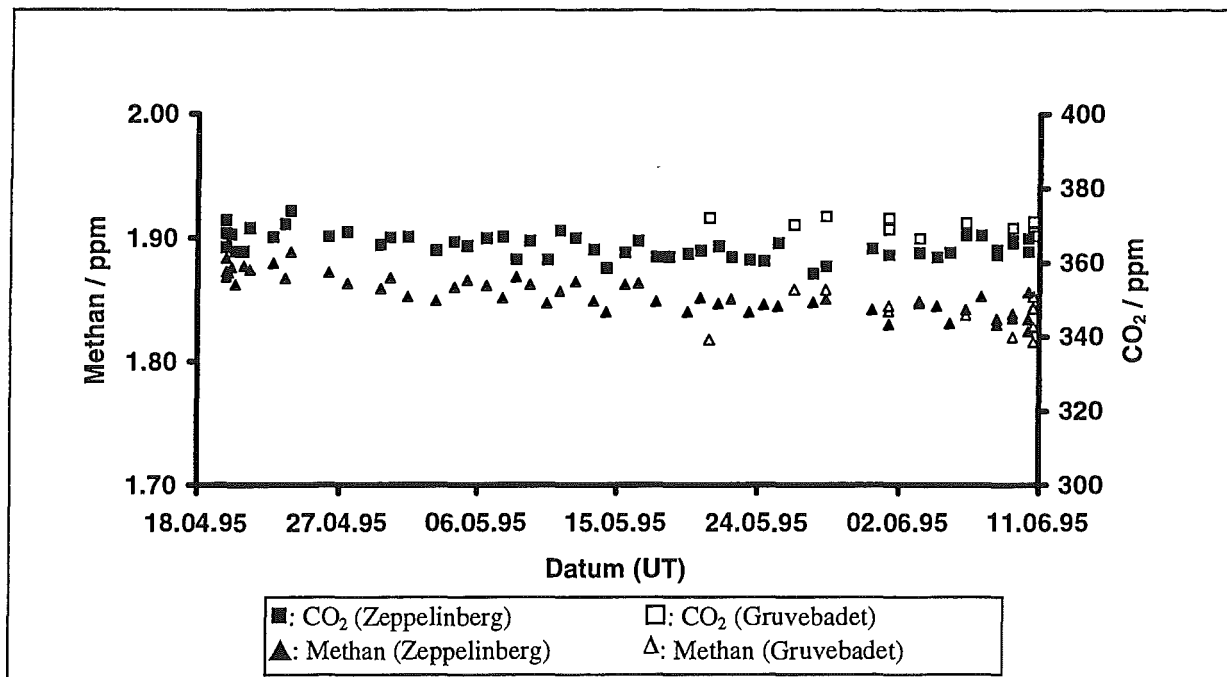


Abb. 3.11 Zeitreihen der Methan und Kohlendioxidmischungsverhältnisse während ARCTOC 95 am 'Grubebadet' und auf dem Zeppelinberg.

Tabelle 3.14: Statistische Daten zur Bestimmung der Kohlendioxid- und Methanmischungsverhältnisse (MV) in den Probenbehältern

	CO ₂		Methan	
	Grubebadet	Zeppelinberg	Grubebadet	Zeppelinberg
Nachweisgrenze / ppm	0.4		0.01	
Reproduzierbarkeit / %	0.80		0.85	
MV _{mittel} ± 1σ / ppm	369.8 ± 2.0	364.7 ± 3.3	1.85 ± 0.01	1.86 ± 0.02
MV _{min} / ppm	366.1	357.2	1.82	1.82
MV _{15% Perzentil} / ppm	367.3	361.5	1.82	1.84
MV _{median} / ppm	370.6	364.5	1.84	1.85
MV _{85% Perzentil} / ppm	371.9	367.7	1.85	1.87
MV _{max} / ppm	372.4	373.9	1.86	1.89
Anzahl der Messungen	15	54	15	54

3.4.2 Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse

Aufgrund der technischen Defekte am GC 2 fanden auch am GC 1 häufigere Umbauten statt, um beide Systeme möglichst lange einsatzbereit zu halten. Deswegen mußten die gesammelten Kohlenwasserstoffdaten in drei Bereiche (23.4.-11.5.95, 12.5.-30.5.95 und 30.5.-10.6.95) aufgeteilt werden, für die die Betriebsparameter des GC 1 jeweils konstant waren.

Ebenso wie zur Auswertung der Messungen mit dem GC 1 wurde für den GC 2 die Unterteilung des gesamten Meßzeitraums in Intervalle mit jeweils einheitlichen Meßbedingungen nötig. Die Auswertung der Daten erfolgte getrennt für 5 Meßserien (19.4.-20.4.95, 20.4.-21.4.95, 23.-24.4.95, 26.-28.4.95, 30.4.-31.5.95).

Zusätzlich zu den drei während des Transports beschädigten Edelstahlbehältern wurden zwei weitere im Labor aufgrund technischer Fehler kontaminiert und somit für eine weitere Analyse unbrauchbar. Die verbleibenden 67 Behälter (13 vom Grubebadet, 54 vom Zeppelinberg) wurden an dem in Abschn. 2.2.3 erläuterten Labor-Gaschromatographen analysiert.

Die Abbildungen 3.12a-p zeigen die Zeitreihen der mit den verschiedenen Analysensystemen erhaltenen Ergebnisse für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse. In Abbildung 3.12a ist zum Vergleich die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses mit aufgetragen. Auf lokale Verschmutzung zurückzuführende Ausreißer sind bereits aus den Datensätzen entfernt. Als Auswahlkriterium hierfür dienten kurzfristige Erhöhungen (mehr als 100%) der Mischungsverhältnisse schwerer flüchtiger Substanzen ($>C_5$), welche gegenüber lokalen Quellen besonders empfindlich sind (s. Abschn. 3.5.2). Diese traten häufig zeitgleich mit direkten Beobachtungen von Verschmutzungsquellen (z.B. Schneemobile oder Autos) in der Umgebung des Meßortes auf.

Die Mischungsverhältnisse von Alkanen $<C_6$, Ethin und Benzol zeigten über den gesamten Zeitbereich eine deutliche zeitliche Abnahme, während für Alkane $>C_5$, Alkene und Chlormethan dieser Trend nicht beobachtet wurde. Während der beiden Ozonverlustepisoden (18.-24.4.95, 2-5.5.95) war für die leichten Alkane und Ethin eine starke Abnahme der Mischungsverhältnisse zu erkennen. Die Korrelation zwischen Ozon- und Pentanmischungsverhältnissen war deutlich schwächer. Keine signifikante Korrelation wurde für Kohlenwasserstoffe $>C_6$ und Chlormethan beobachtet.

Die Abbildungen zeigen deutlich, daß für die meisten Substanzen eine sehr gute Übereinstimmung der mittels der drei unterschiedlichen Analysenmethoden erhaltenen

Ergebnisse erzielt wurde. Auch zwischen den beiden Probennahmeorten Zeppelinberg und 'Gruvebadet' besteht hinsichtlich der gefundenen Mischungsverhältnisse kein signifikanter Unterschied. Deutliche Unterschiede wurden allerdings für Propen und i-Pentan gefunden. Während die in-situ Meßmethoden für beide Substanzen in guter Übereinstimmung waren, wichen die mit der Behältermethode erhaltenen Ergebnisse stark ab. Ferner ist zu bemerken, daß das mit dem GC 2 bestimmte Propanmischungsverhältnis zwar im Mittel gut mit den Ergebnissen der anderen Bestimmungsmethoden übereinstimmt, ab dem 6.5.95 aber sehr viel stärker streute.

Um diese Beobachtungen einzuordnen, sind im folgenden die für die Auswertung der drei Datensätze benutzten Kalibrationen beschrieben.

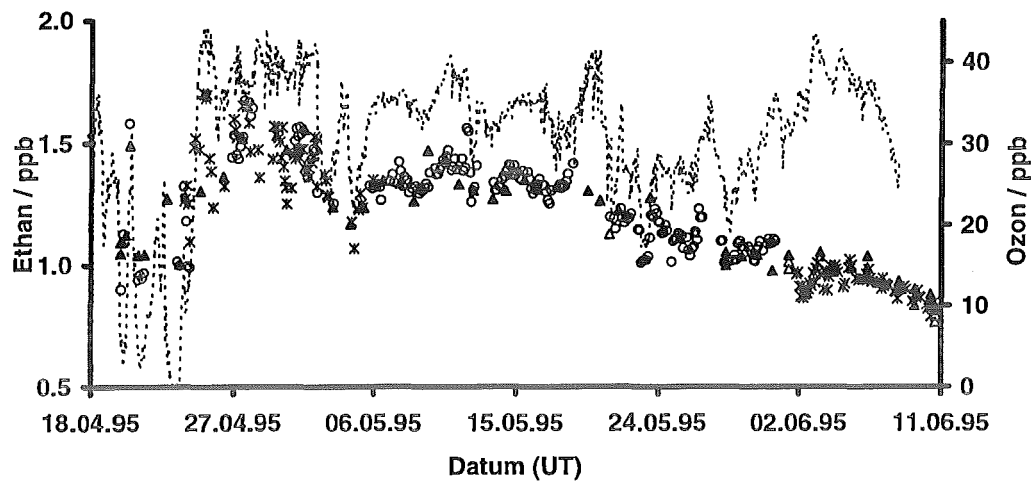
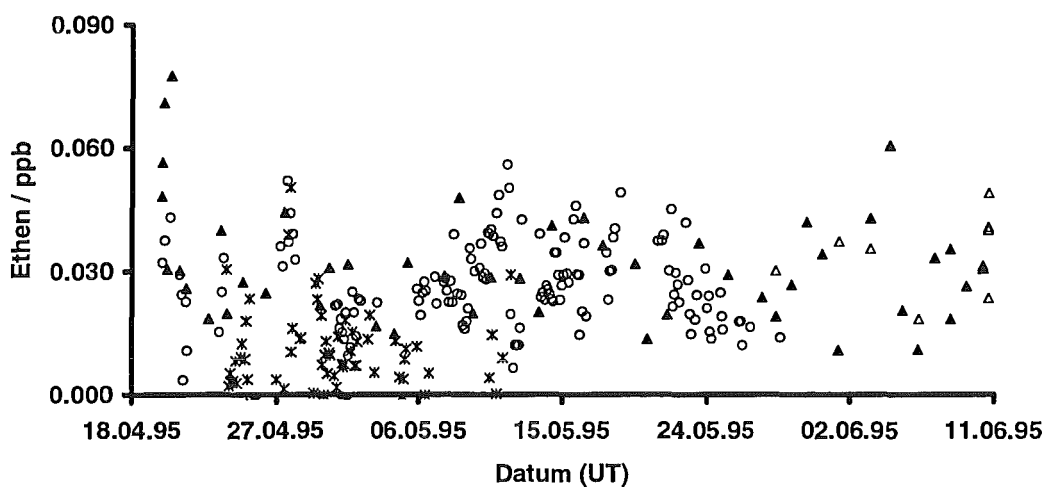


Abb. 3.12a



*: GC 1 O: GC 2 ▲: Behälter (Zeppelinberg)
 Δ: Behälter (Gruvebadet) ---: Ozon

Abb. 3.12b

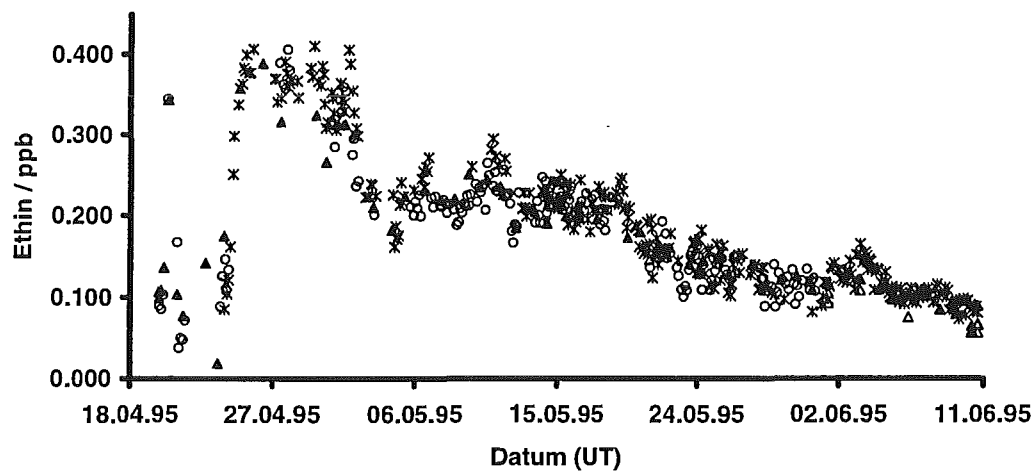


Abb. 3.12c

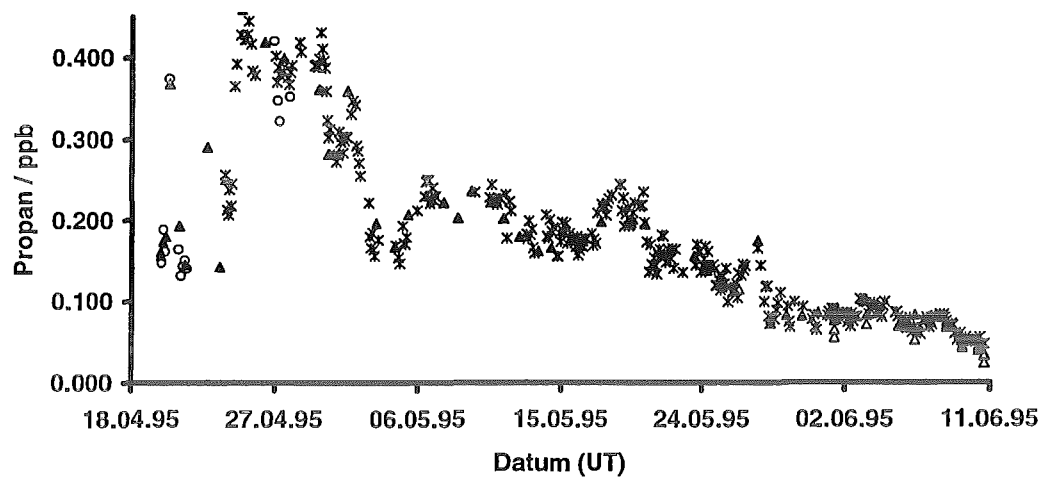
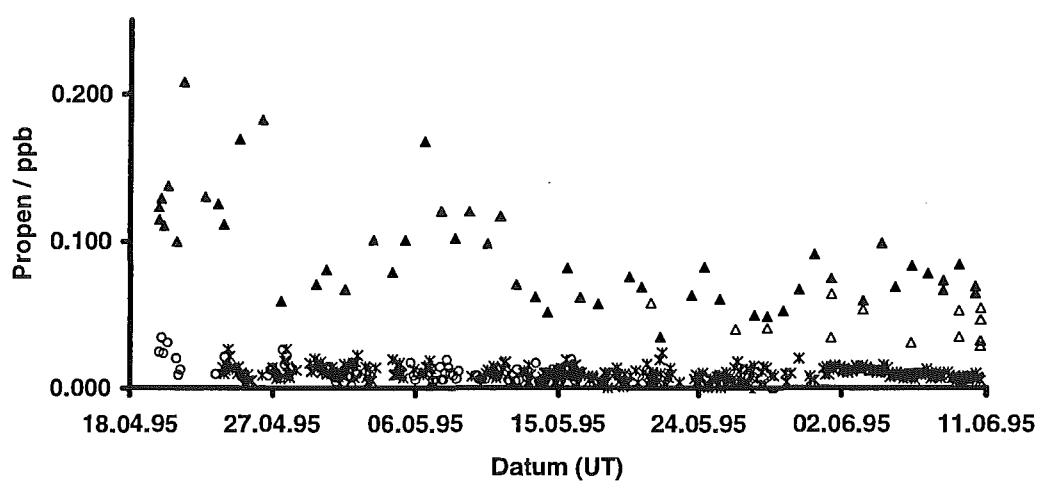


Abb. 3.12d



*: GC 1 O: GC 2 ▲: Behälter (Zeppelinberg)
 Δ: Behälter (Grubebadet) ---: Ozon

Abb. 3.12e

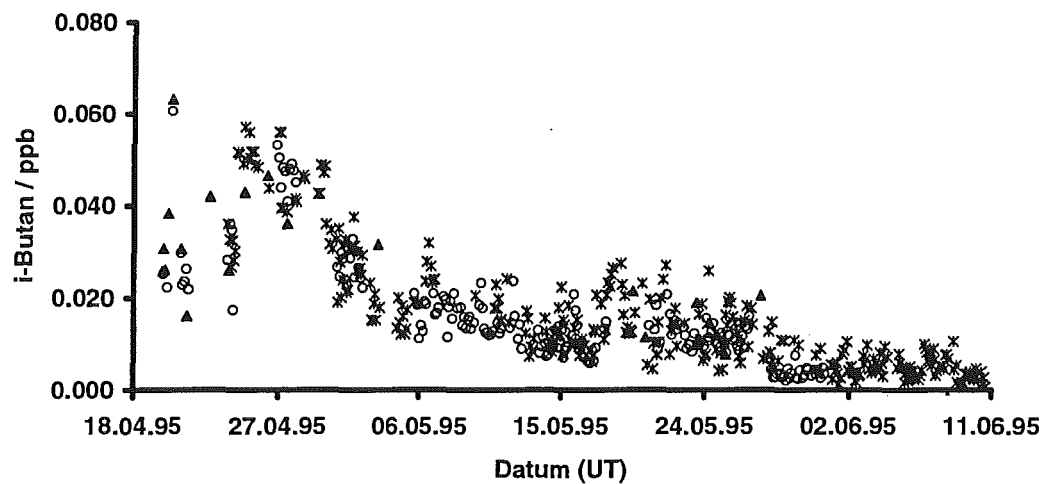


Abb. 3.12f

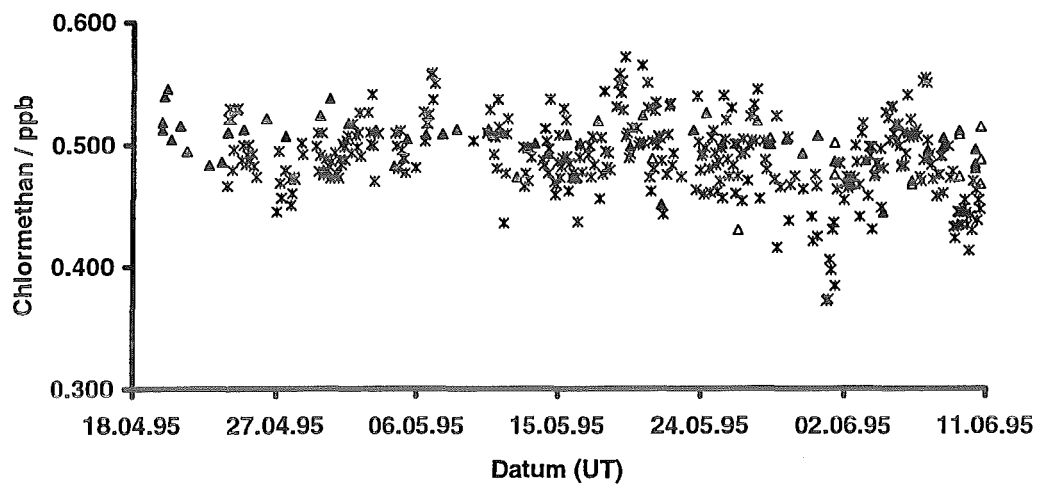
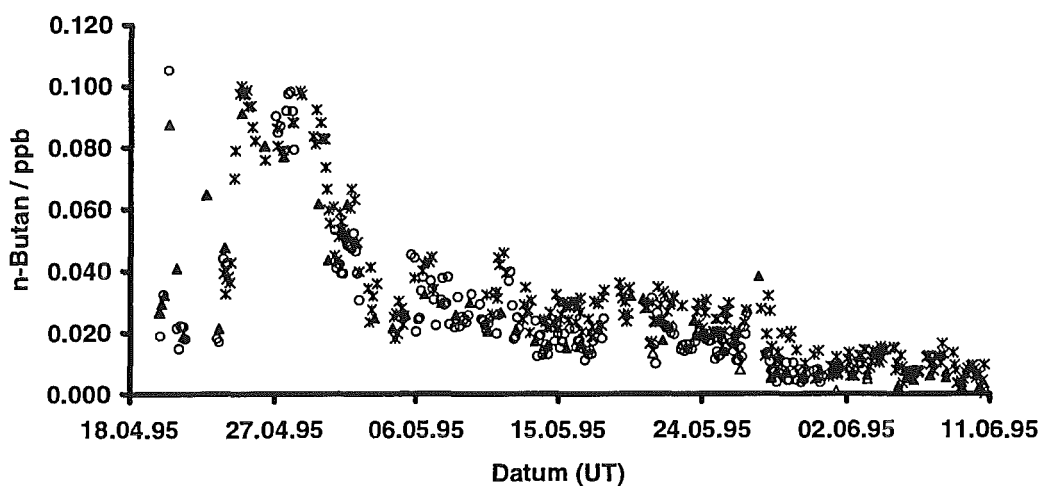


Abb. 3.12g



*: GC 1 O: GC 2 ▲: Behälter (Zeppelinberg)
 Δ: Behälter (Grubebadet) ---: Ozon

Abb. 3.12h

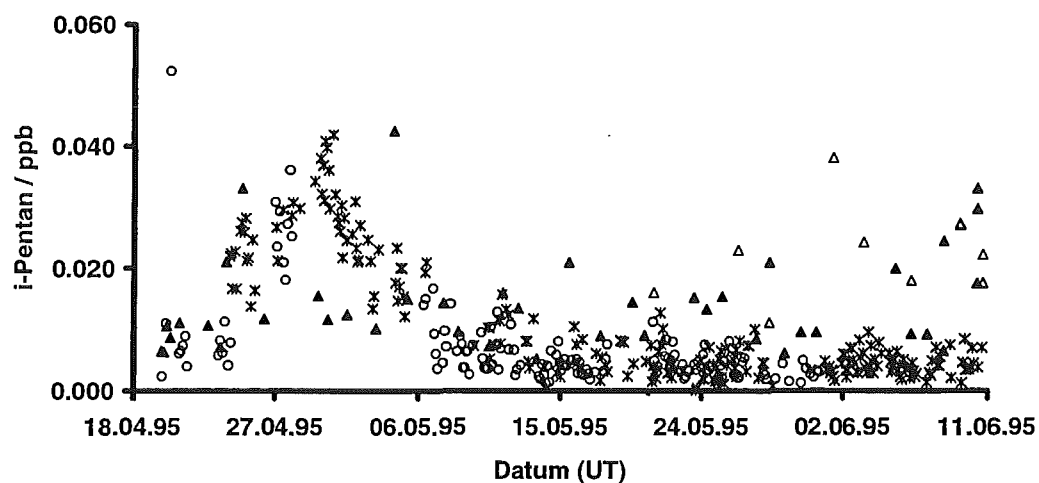


Abb. 3.12i

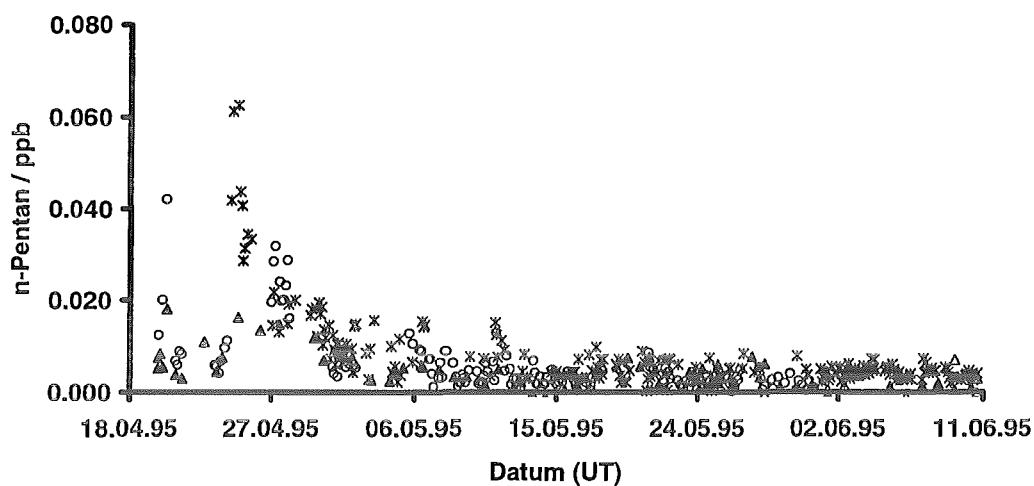
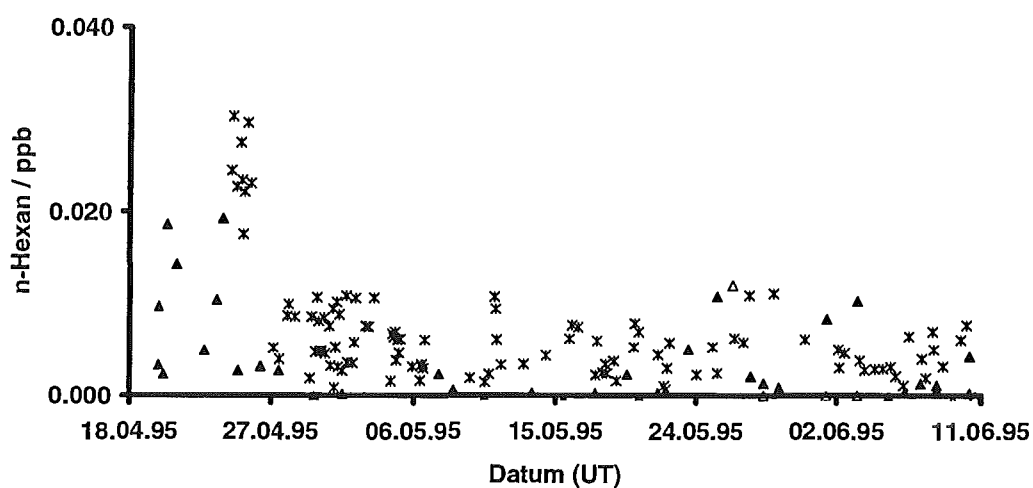


Abb. 3.12j



*: GC 1 O: GC 2 ▲: Behälter (Zeppelinberg)
 △: Behälter (Grubebadet) ---: Ozon

Abb. 3.12k

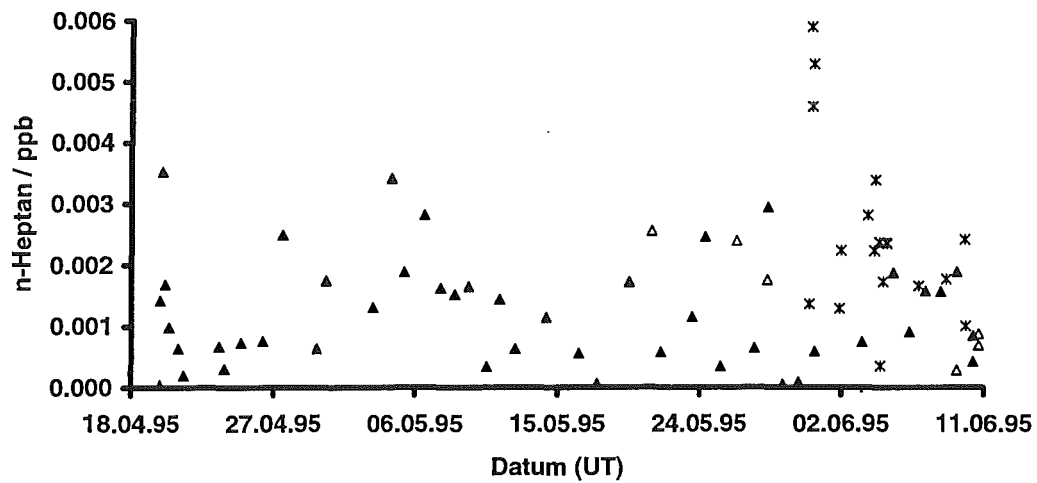


Abb. 3.12l

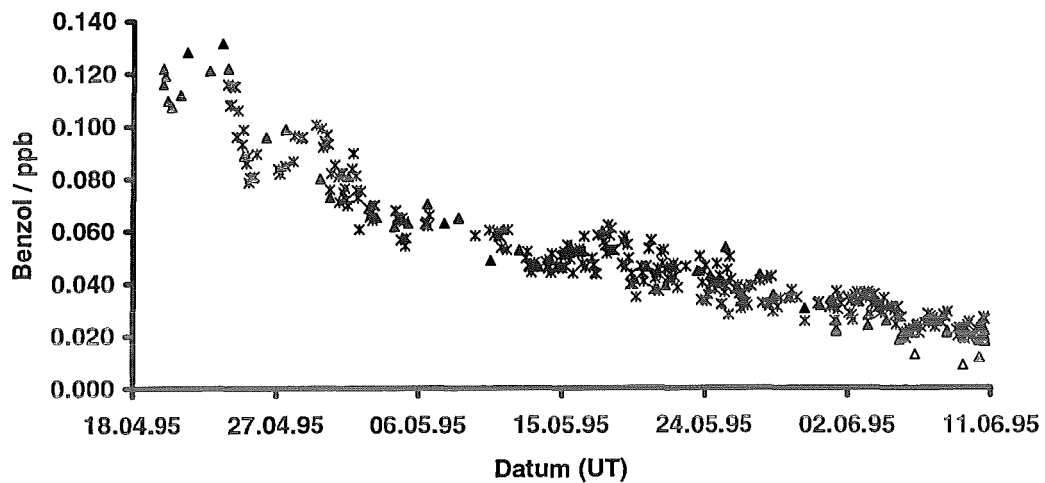
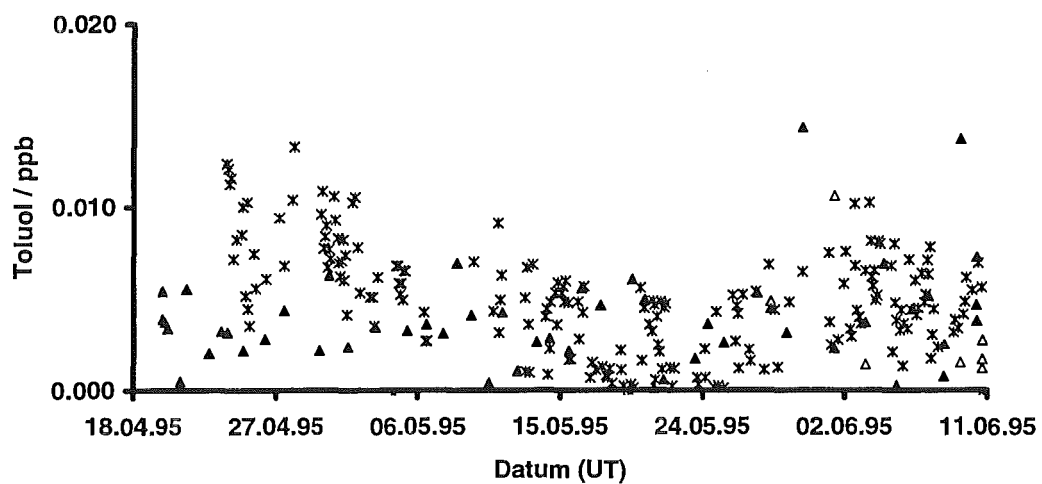


Abb. 3.12m



*: GC 1 O: GC 2 ▲: Behälter (Zeppelinberg)
 Δ: Behälter (Gruevbadet) ---: Ozon

Abb. 3.12n

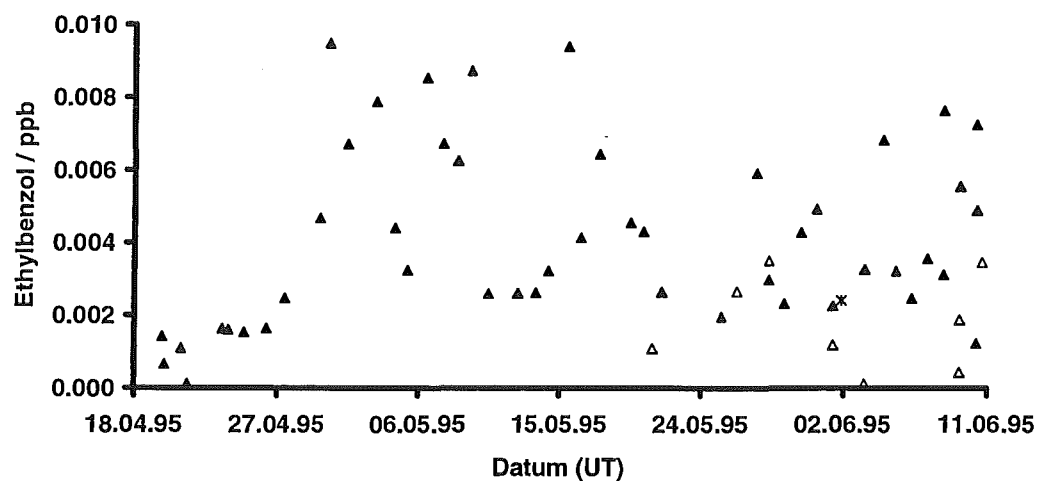
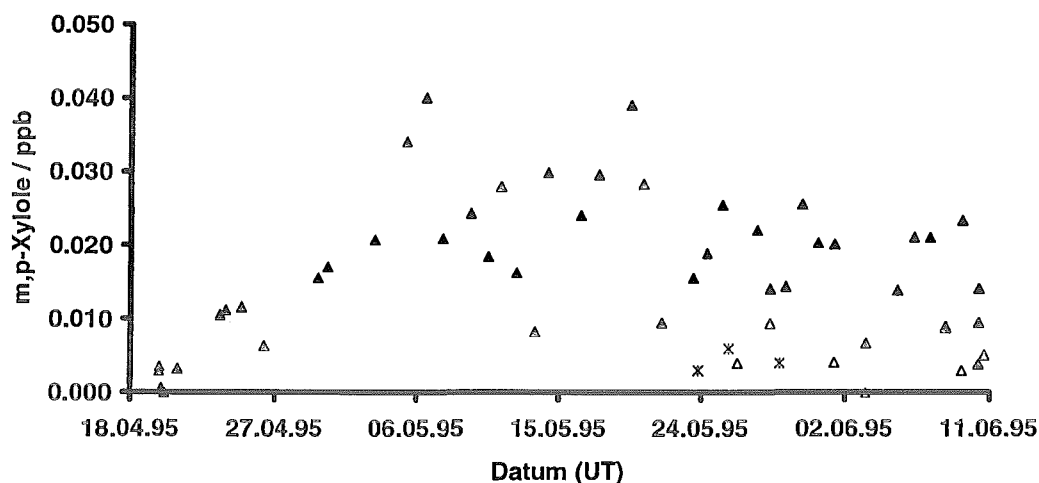


Abb. 3.12o



*: GC 1 O: GC 2 ▲: Behälter (Zeppelinberg)
 Δ: Behälter (Grubebadet) ---: Ozon

Abb. 3.12p

Abb. 3.12a-p: Zeitreihen der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während ARCTOC 95 am 'Grubebadet (in-situ Bestimmung und Probenbehälter) und auf dem Zeppelinberg (Probenbehälter). In Abb. a ist zusätzlich die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses (Lorenzen-Schmidt et al., 1996) eingezeichnet. Ausreißer zu höheren Mischungsverhältnissen, die auf lokale Verschmutzung (Auto- und Schneemobilverkehr, oder Abgase des örtlichen Kraftwerks) zurückzuführen waren, sind in den Abbildungen entfernt.

GC 1:

In Tabelle 3.15 sind die Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten der analysierten Substanzen für die drei oben beschriebenen Auswertungsbereiche zusammengefaßt. Für den ersten Zeitabschnitt (23.4.-11.5.95) wurden aus den Massenresponsefaktoren der Substanzen Ethan, Ethen, Propan, i-Butan, n-Butan, i- Pentan, n-Pentan, n-Heptan und Benzol ein mittlerer Massenresponsefaktor berechnet (27 Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards), der für die Analyse aller ausgewerteten Substanzpeaks mit Ausnahme von Ethin und Chlormethan benutzt wurde. Für letztere Verbindungen wurde mit individuellen Massenresponsefaktoren gerechnet. Der Fehler des mittleren Massenresponsefaktors lag für diese Zeitreihe bei 0.9%. Einzig für das Propen wurde mit 53 % eine unerwartet schlechte Reproduzierbarkeit bei der Messung des ARCTOC-Arbeitsstandards beobachtet. Ansonsten waren die Reproduzierbarkeiten meist besser als 10 %. Die auf das mittlere Anreicherungsvolumen berechneten Nachweisgrenzen lagen zwischen 3-9 ppt für die höheren Kohlenwasserstoffe und 13-40 ppt für die leichten Kohlenwasserstoffe und Chlormethan. In diesem Zeitintervall wurden insgesamt 117 in-situ Messungen durchgeführt.

Die Analysen zwischen dem 12.5. und dem 30.5.95 bilden die zweite Meßreihe. In dieser Zeit war eine Bestimmung von Ethan und Ethen aufgrund der verwendeten Anreicherungseinheit (s. Abschn. 2.4.3) nicht möglich. Auch für diese Meßreihe wurden die Responsefaktoren der obengenannten Kohlenwasserstoffe gemittelt und der mittlere Massenresponsefaktor für die Auswertung aller Substanzpeaks (ausgenommen Ethin, Chlormethan) verwendet. Zusätzlich wurde der Responsefaktor des Propens in diese Mittelung einbezogen. Der Fehler des mittleren Massenresponsefaktors belief sich auf 1.75 % (23 Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards). Die Reproduzierbarkeiten für die einzelnen Substanzen (3-8 %) sind mit Ausnahme der des Toluols (12 %) und des Ethylbenzols (22.4 %) besser als im Zeitraum vom 23.4.-11.5.95, während für die Nachweisgrenzen kein so einheitliches Verhalten erkennbar ist (6-45 ppt für die leichten KW und Chlormethan, 2-11 ppt für die schwereren KW). Die Zahl der während dieses Zeitintervalls analysierten Proben belief sich auf 156.

Für das letzte Meßintervall (30.5.-10.6.95) wurde ein mittlerer Massenresponsefaktor zur Auswertung der 111 Luftproben berechnet (Fehler 0.9%, 13 Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards). Gemittelt wurden die Responsefaktoren derselben Substanzen wie im ersten Meßintervall. Die berechneten Nachweisgrenzen (1-24 ppt für die leichten KW und Chlormethan, 1-4 ppt für die schwereren KW) sind abgesehen von der für Ethen ermittelten (35 ppt) niedriger als während der beiden vorherigen Meßserien, was hauptsächlich durch das größere Anreicherungsvolumen bedingt war. Die aus den Standardmessungen berechneten

Reproduzierbarkeiten waren für viele Substanzen (Ethen, Propen, Chlormethan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol, Ethylbenzol, p,m-Xylole) mit mehr als 15 % schlechter als in den beiden vorangegangenen Meßserien.

Während des gesamten Zeitraumes der Messungen mit dem GC 1 wurde für keine der analysierten Substanzen ein signifikanter Blindwert gefunden.

Tabelle 3.15: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der Kohlenwasserstoffmessungen während ARCTOC 95 mit dem GC 1. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreicherungs-volumen der Proben der jeweiligen Meßreihe berechnet.

Substanz	23.4.-11.5.95		12.5.-30.5.95		30.5.-10.6.95	
	r / %	NWG / ppt (1480 mL)	r / %	NWG / ppt (1250 mL)	r / %	NWG / ppt (2340 mL)
Ethan	4.7	32	-	-	2.8	15
Ethen	3.7	23	-	-	17.5	35
Ethin	12.8	31	6.8	38	7.5	24
Propan	3.7	13	3.3	7	1.6	5
Propen	53.2	13	5.0	8	34.2	2
i-Butan	3.3	6	3.7	18	1.8	1
Chlormethan	9.8	37	7.1	45	18.2	14
n-Butan	3.7	15	3.2	6	1.6	3
i-Pentan	6.5	5	3.8	16	2.5	3
n-Pentan	4.3	3	4.1	4	3.6	2
n-Hexan	16.6	5	6.3	7	22.3	2
n-Heptan	12.5	-	8.0	6	15.1	4
Benzol	3.8	9	3.2	11	3.6	2
Toluol	10.7	5	12.0	2	22.3	1
Ethylbenzol	13.2	-	22.4	5	70.2	2
m,p-Xylole	25.3	-	17.0	6	58.5	2

GC 2:

Während der ersten Messungen (19.4.-20.4.95) veränderte sich die Detektorempfindlichkeit für alle Substanzen so stark, daß zur Auswertung der Proben zwischen den Kalibrationsstandards linear interpoliert werden mußte. Hierzu wurde der für die Substanzen Ethan, Ethen, Propan, Propen, i-Butan, n-Butan, i-Pentan und n-Pentan gemittelte Massenresponsefaktor gegen die Meßzeit der Kalibrationsstandards aufgetragen (Abb. 3.13) und eine lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0.92$). Die Kalibrationsfaktoren für die Substanzen wurden durch Einsetzen des Meßzeitpunkts für jede Luftprobe aus der Regressionsgeraden berechnet. Als

Reproduzierbarkeit der Messungen wurde die maximale Abweichung der gemessenen Responsefaktoren von den durch die Regression erhaltenen Responsefaktoren angesetzt. Diese belief sich auf 22.6 % für alle über den mittleren Massenresponsefaktor ausgewerteten Verbindungen und 22.7 % für Ethin. In die Berechnung der Fehler der Kalibrationsfaktoren gingen die Fehler der Steigung und des Achsenabschnitts der linearen Regression ein (Tab. 3.16). Für die mittleren Nachweisgrenzen sind aufgrund der veränderlichen Detektorempfindlichkeit nur Bereiche angegeben (6-42 ppt). Insgesamt wurden in diesem Zeitabschnitt 4 Proben und 10 Kalibrationsstandards gemessen.

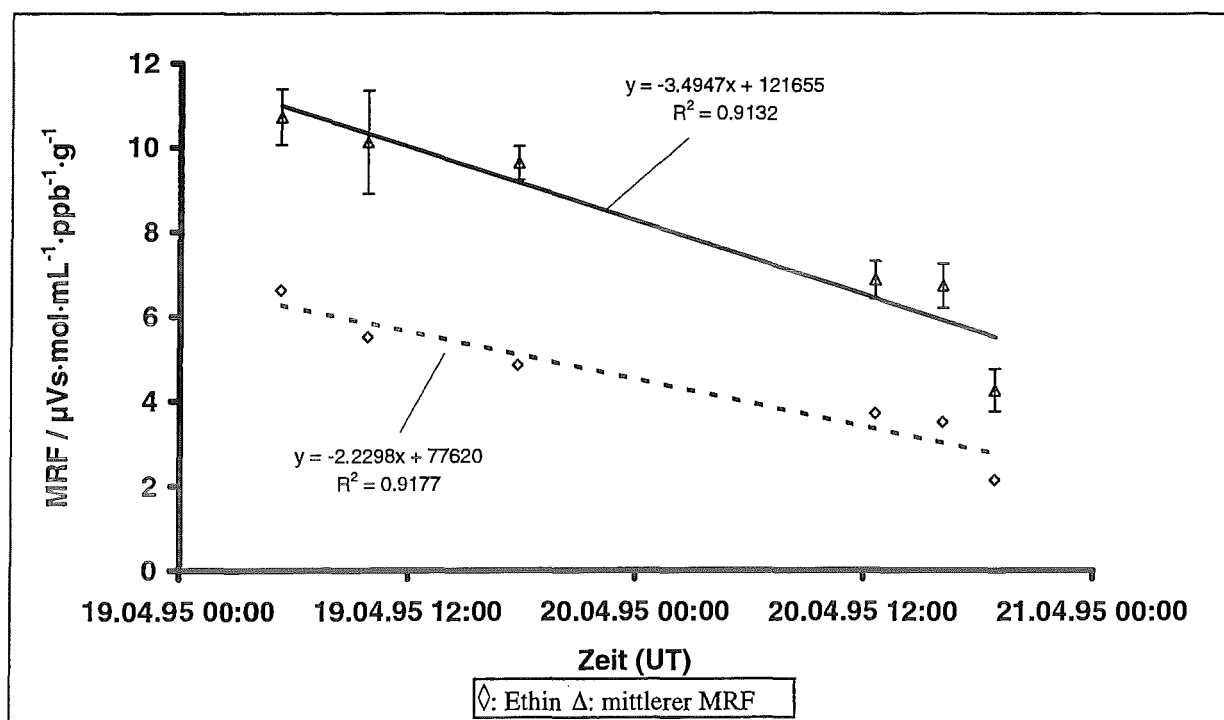


Abb. 3.13: Zeitreihen der Detektorempfindlichkeit des GC 2 für den Zeitraum vom 19.-20.4.95. Die Fehlerbalken der Datenpunkte des mittleren Massenresponsefaktors entsprechen der Standardabweichung der substanzspezifischen Massenresponsefaktoren (MRF), die zu dessen Berechnung verwendet wurden.

Im zweiten Meßintervall (20.4.-21.4.95) wurden 3 Kalibrationsstandards und 5 Proben analysiert. Die Reproduzierbarkeit war mit 20-40% sehr schlecht, trotzdem lag der Fehler des mittleren Massenresponsefaktors (berechnet für alle ausgewerteten Substanzen außer Ethin) bei lediglich 2.7%. Die Nachweisgrenzen lagen aufgrund geringer Detektorempfindlichkeiten höher als in der vorherigen Meßreihe (7- 49 ppt).

Zwischen dem 23. und dem 24.4.95 wurden in einer dritten Meßserie 5 Standards und 7 Proben analysiert. Für die Substanzen Ethan, Ethen, Propan, i-Butan, n-Butan, i-Pentan und

n-Pentan konnten die Proben über einen gemittelten Responsefaktor berechnet werden (Fehler 2.3%). Der Responsefaktor des Propens lag etwa um einen Faktor von 1.5 höher als dieser. Insgesamt waren die Reproduzierbarkeiten (1-20%) und Nachweisgrenzen (3-35 ppt) deutlich besser als in der Zeit vom 19.-21.4.95.

Die vierte Meßserie (26.-28.4.), während der 3 Standards und 11 Proben analysiert wurden, zeichnet sich wiederum durch deutlich verbesserte Nachweisgrenzen (1-15 ppt) und Reproduzierbarkeiten (< 10%) aus. Wie im vorherigen Fall mußte aber für das Propen mit einem eigenen Massenresponsefaktor gerechnet werden, der etwa um einen Faktor 3 über dem mittleren Massenresponsefaktor lag (Fehler des mittleren Massenresponsefaktors 2.5%).

Im letzten Meßintervall, welches den größten Analysenzeitraum umfaßt (30.4.-31.5.95) konnten 43 Standards und 184 Proben gemessen werden. Die Massenresponsefaktoren der einzelnen Substanzen unterschieden sich jedoch so stark, daß die Auswertung der Proben nicht über einen gemittelten Massenresponsefaktor durchgeführt werden konnte. Die Reproduzierbarkeiten für Propan und Propen waren mit 42% bzw. 29% sehr schlecht.

Tabelle 3.16: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der Kohlenwasserstoffmessungen während ARCTOC 95 mit dem GC 2. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreicherungs-volumen der Proben der jeweiligen Meßreihe berechnet.

Substanz	20.4.-21.4.95		20.4.-21.4.95		23.4.-24.4.95		26.4.-28.4.95		30.4.-31.5.95	
	r / %	NWG / ppt (1630 mL)	r / %	NWG / ppt (2290 mL)	r / %	NWG / ppt (3910 mL)	r / %	NWG / ppt (3910 mL)	r / %	NWG / ppt (4480 mL)
Ethan	22.6	14-19	23.7	49	7.6	35	1.4	15	3.3	27
Ethen	22.6	15-21	21.9	18	7.3	8	0.3	3	5.2	15
Ethin	22.7	30-42	44.3	37	13.5	18	1.1	7	8.5	33
Propan	22.6	10-13	23.9	11	6.6	5	0.4	2	42.9	18
Propen	22.6	10-14	32.3	12	21.3	4	10.5	2	29.1	18
i-Butan	22.6	7-10	23.8	9	10.1	4	0.7	2	5.3	9
n-Butan	22.6	7-10	23.3	9	6.3	4	0.5	2	4.6	6
i-Pentan	22.6	6-8	24.9	7	4.7	3	4.9	1	7.0	6
n-Pentan	22.6	6-8	26.2	7	1.4	3	8.2	1	7.7	6

Behältermessungen am Labor-Gaschromatograph:

Tabelle 3.17 bietet einen Überblick über die für das mittlere Anreicherungsvolumen berechneten Nachweisgrenzen sowie die Reproduzierbarkeiten für die Messungen des Kalibrationsstandards (Arbeitsstandard 13c).

Tabelle 3.17: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der Kohlenwasserstoffmessungen während ARCTOC 95 mit dem Labor-Gaschromatographen. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreicherungsvolumen der Proben berechnet. Für die Berechnung der mittleren Abweichung der Mischungsverhältnisse wurden nur Werte oberhalb der Nachweisgrenze zugrunde gelegt. Die mittleren Mischungsverhältnisse (MV) sind in Klammern angegeben.

Substanz	Kalibrationsstandard		mittlere Abweichung der MV / % (mittleres MV / ppb)		
	r / %	NWG / ppt (2000 mL)	Mehrfachanalysen	Analysen gleichzeitig am gleichen Meßort beprobter Behälter	Analysen gleichzeitig an verschiedenen Meßorten beprobter Behälter
Ethan	7.3	75	3.1 (1.216)	2.7 (0.924)	2.7 (0.990)
Ethen	4.6	16	15.7 (0.048)	34.9 (0.051)	40.2 (0.049)
Ethin	7.4	13	8.0 (0.173)	6.2 (0.083)	7.1 (0.103)
Propan	2.2	35	4.6 (0.215)	3.9 (0.091)	10.2 (0.066)
Propen	5.5	17	10.3 (0.090)	17.7 (0.064)	27.9 (0.054)
i-Butan	5.2	19	23.2 (0.052)	20.3 (0.004)	- (< NWG)
Chlormethan	4.1	16	6.2 (0.501)	4.1 (0.495)	4.9 (0.493)
n-Butan	2.1	13	7.6 (0.049)	9.5 (0.027)	- (< NWG)
i-Pentan	38.1	24	43.8 (0.154)	23.8 (0.036)	- (< NWG)
n-Pentan	2.8	10	5.7 (0.033)	- (< NWG)	- (< NWG)
n-Hexan	9.8	8	11.5 (0.030)	38.5 (0.010)	- (< NWG)
n-Heptan	11.2	3	- (< NWG)	- (< NWG)	- (< NWG)
Benzol	2.5	10	9.0 (0.071)	10.5 (0.035)	7.1 (0.026)
Toluol	13.7	10	14.4 (0.075)	- (< NWG)	- (< NWG)
Ethylbenzol	12.9	2	20.1 (0.011)	43.5 (0.006)	11.4 (0.003)
m,p-Xylol	19.1	5	62.8 (0.047)	14.7 (0.010)	28.2 (0.012)

Insgesamt wurden 22 Standards während der 110 Analysen von Probenbehältern (33 Mehrfachanalysen) gemessen. Aus den Massenresponsefaktoren des Ethen, Ethan, Propan, Propen, i-Butan, n-Butan, n-Pentan, Benzol und n-Heptan wurde ein mittlerer

Massenresponsefaktor zur Analyse aller ausgewerteten Substanzen (Ausnahme: Ethin) berechnet (Fehler 1.9%). Für die Verbindungen Ethan, Propan und Benzol wurden immer kleine Blindwerte gefunden. Der jeweilige Mittelwert dieser Blindwerte wurde für alle Proben und Standards gemäß Gleichung 2.12 berücksichtigt. Die Streuung der Blindwerte lag bei 2 %, 4 % und 5 % bezogen auf die mittleren Peakflächen von Ethan, Propan und Benzol in den Proben. Die gefundenen Reproduzierbarkeiten lagen für alle ausgewerteten Kohlenwasserstoffe $< C_6$ unter 10 %. Die C_7 - C_8 Kohlenwasserstoffe konnten mit einer Reproduzierbarkeit von 10-20% bestimmt werden. Einzig für das i-Pentan wurde mit mehr als 35% eine schlechte Reproduzierbarkeit beobachtet.

Eine mehrfache Analyse von insgesamt 33 Probenbehältern erlaubte, die aus den Kalibrationsmessungen abgeleiteten Reproduzierbarkeiten zu prüfen. In Tabelle 3.17 sind die mittleren prozentualen Abweichungen der Mehrfachbestimmungen aufgelistet. Berücksichtigt wurden nur Analysen mit Analysenwerten oberhalb der Nachweisgrenze.

Auf diese Weise wurden für die Quantifizierung von Ethan, Ethin, Propan, Chlormethan, i-Pentan, n-Pentan, n-Hexan und Toluol Reproduzierbarkeiten erhalten, die den aus den Kalibrationsmessungen berechneten sehr ähnlich sind. Für n-Heptan konnte keine Abweichung angegeben werden, da es keine Mehrfachanalysen oberhalb der Nachweisgrenze gab. Signifikant schlechtere Reproduzierbarkeiten wurden für die Alkene, i-Butan, n-Butan, Benzol, Ethylbenzol und Toluol bestimmt. Ähnliche Ergebnisse werden gefunden, wenn die in gleichzeitig befüllten Probenbehältern gefundenen Mischungsverhältnisse verglichen werden. Einzige Ausnahme bildet der Vergleich der Propanmischungsverhältnisse, die für gleichzeitig am Grubebadet und auf dem Zeppelinberg gesammelte Behälter ermittelt wurden. In diesem Fall verschlechterte sich die Reproduzierbarkeit von 2-4% auf 10.2%. Für die höheren Kohlenwasserstoffe gibt es aufgrund der niedrigen Mischungsverhältnisse und der geringen Anzahl gleichzeitiger Probennahmen (6 am gleichen Ort, 4 an den beiden verschiedenen Meßpunkten) nur noch wenige Daten.

Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden:

Die Übereinstimmung der mit Hilfe der verschiedenen Methoden erzielten Analysenergebnisse wurde durch den Vergleich zeitgleicher Bestimmungen untersucht. Da kaum Bestimmungen für wirklich identische Probennahmeintervalle vorhanden waren, wurden zeitlich nahe Bestimmungen herangezogen. Aufgrund der für alle Methoden unterschiedlichen Probennahmeintervalle (GC1: 30 min, GC2: 50-60 min, Behälter: 2 min) wurden Messungen miteinander verglichen, deren Probennahmezeiten (zeitliches Mittel des

Probennahmeintervalls) sich um maximal die Hälfte des Probennahmeintervalls der Methode mit längerer Probennahme unterschieden. Die Luftproben sind also nicht absolut identisch, sondern können um bis zu 30 min in ihrer Probennahmezeit differieren.

Tabelle 3.18 Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, berücksichtigt wurden nur Messungen über der Nachweisgrenze (NWG), σ : Standardabweichung, N: Anzahl zeitlich überlappender Messungen > NWG, N_{ges} : gesamte Anzahl zeitgleicher Bestimmungen

Substanz	GC 1 / GC 2			in-situ Methoden / Probenbehälter		
	mittleres Verhältnis $\pm$ 1σ	MV _{mittel} / ppb	N (N_{ges})	mittleres Verhältnis $\pm$ 1σ	MV _{mittel} / ppb	N (N_{ges})
Ethan	1.01 ± 0.05	1.401	7 (7)	0.99 ± 0.06	1.078	15 (15)
Ethen	1.05	0.018	1 (8)	0.87 ± 0.47	0.032	2 (5)
Ethin	1.05 ± 0.16	0.195	37 (37)	1.07 ± 0.21	0.143	18 (20)
Propan	1.05 ± 0.28	0.201	9 (9)	1.10 ± 0.17	0.152	17 (17)
Propen	1.30 ± 0.46	0.011	3 (21)	0.29 ± 0.22	0.036	5 (14)
i-Butan	1.13 ± 0.26	0.014	14(36)	0.97	0.011	1 (4)
n-Butan	1.51 ± 0.36	0.026	32 (33)	1.13 ± 0.42	0.016	10 (20)
i-Pentan	1.11	0.005	1 (20)		< NWG	0 (12)
n-Pentan	0.95 ± 0.23	0.004	4 (27)		< NWG	0 (15)
Benzol				1.09 ± 0.22	0.040	13 (14)
Chlormethan				0.98 ± 0.06	0.492	14 (14)

Die mit Hilfe der verschiedenen Methoden erzielten Analysenergebnisse stimmen für die meisten betrachteten Substanzen gut überein (Tab. 3.18, Abb. 3.12a-p). In Tabelle 3.18 sind die Verhältnisse der Mischungsverhältnisse für zeitlich überlappende Probennahmen zusammengefaßt.. Für Alkane $>C_5$ und Aromaten $>C_7$ waren keine gleichzeitigen Bestimmungen oberhalb der Nachweisgrenze verfügbar. Signifikante Unterschiede zwischen den in-situ Analysenmethoden wurden für n-Butan beobachtet. Für 31 von 33 Datenpaaren war das Analysenergebnis des GC 1 größer als das des GC 2, der mittlere Unterschied betrug 9 ppt. Für alle anderen Substanzen konnte ein solcher Unterschied zwischen den in-situ Methoden nicht gefunden werden oder war aufgrund der geringen Anzahl verwertbarer Datenpaare statistisch nicht signifikant. Beim Vergleich der in-situ Methoden mit den Behältermessungen fiel auf, daß bei der Bestimmung der Alkenmischungsverhältnisse deutliche Unterschiede bestehen. Die in den Probenbehältern gemessenen Alkenmischungsverhältnisse waren immer größer als die mit den in-situ Methoden erhaltenen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der mit den verschiedenen Analysenmethoden bestimmten Mischungsverhältnisse wurden die Datensätze zusammengefaßt. Auch für die n-Butan Datensätze wurde trotz der unterschiedlichen Ergebnisse der in-situ Methoden so verfahren. Ausgeschlossen wurden die Alken- und i-Pentandaten der Behältermethode sowie die ab dem 30.4.95 gesammelten Propandaten des GC 2.

Überblick über die Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während ARCTOC 95:

In Tabelle 3.19 sind zur besseren Übersicht die mittleren Mischungsverhältnisse und deren Standardabweichung sowie weitere statistische Daten zusammengefaßt. Nur für Ethan und Chlormethan lagen die mittleren Mischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe über 200 ppt. Für alle anderen Verbindungen außer Ethin und Propan war dieser Wert unter 50 ppt. Auffällig erscheint das im Vergleich zum Toluol und Ethylbenzol relativ hohe Mischungsverhältnis der m,p-Xylole.

Tab. 3.19: Statistik der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während ARCTOC 95. (NWG = Nachweisgrenze)

Substanz	Mischungsverhältnisse / ppb						
	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	15 % Perzentil	Median	85% Perzentil	Maximum
Ethan	1.209	0.222	0.767	0.944	1.238	1.441	1.705
Ethen	0.021	0.013	NWG	0.005	0.022	0.037	0.056
Ethin	0.183	0.081	0.019	0.105	0.165	0.251	0.411
Propan	0.171	0.100	0.024	0.075	0.160	0.272	0.459
Propen	0.010	0.005	NWG	0.005	0.010	0.014	0.034
i-Butan	0.016	0.013	NWG	0.005	0.013	0.027	0.063
Chlormethan	0.491	0.030	0.372	0.465	0.492	0.519	0.572
n-Butan	0.027	0.022	NWG	0.008	0.021	0.042	0.105
i-Pentan	0.010	0.009	NWG	0.003	0.006	0.021	0.052
n-Pentan	0.006	0.007	NWG	0.002	0.004	0.009	0.063
n-Hexan	0.005	0.006	NWG	NWG	0.004	0.010	0.030
n-Heptan	0.002	0.001	NWG	NWG	0.001	0.002	0.006
Benzol	0.049	0.025	0.009	0.025	0.044	0.076	0.131
Toluol	0.004	0.003	NWG	0.001	0.004	0.007	0.014
Ethylbenzol	0.004	0.002	NWG	0.001	0.003	0.007	0.009
m,p-Xylole	0.015	0.010	NWG	0.004	0.014	0.026	0.040

3.4.3 Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe

Für die Auswertung der ECD-Chromatogramme des GC 1 hinsichtlich ausgewählter halogener Kohlenwasserstoffe wurde der gesamte Datensatz in zwei Zeitbereiche geteilt (23.4.-15.5.95, 15.5.-10.6.95), da die elektronische Verstärkung des Meßsignals verändert worden war. Ab dem 1.6.95 änderten sich zusätzlich die Detektorempfindlichkeiten für die Substanzen Tri- und Tetrachlorethen, so daß ab diesem Zeitpunkt mit neuen Responsefaktoren gerechnet wurde. Für alle weiteren Substanzen verschlechterte sich im selben Zeitintervall die Reproduzierbarkeit erheblich, ohne daß die Responsefaktoren signifikante Änderungen aufwiesen.

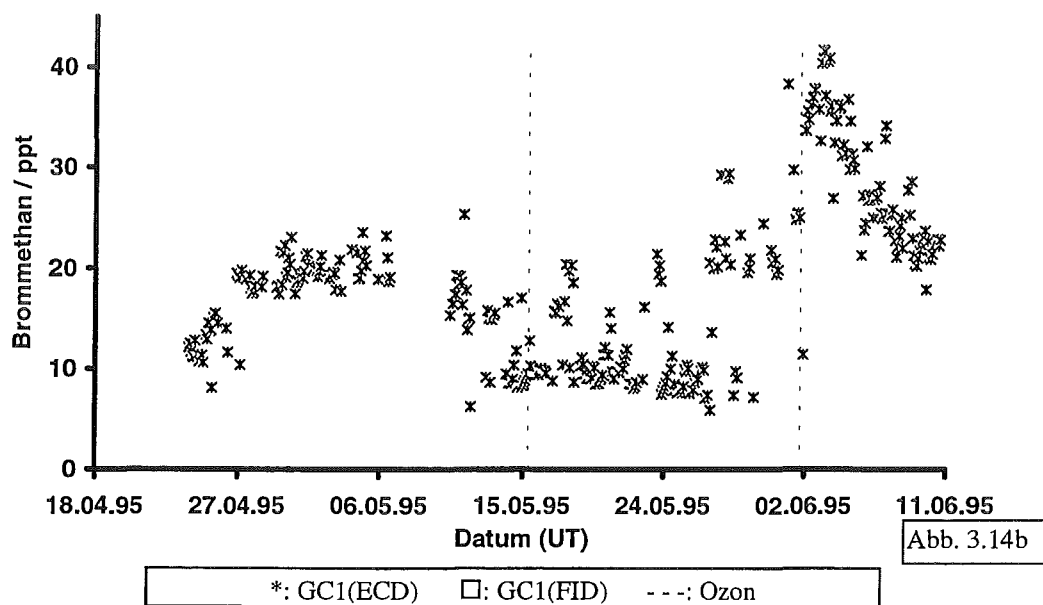
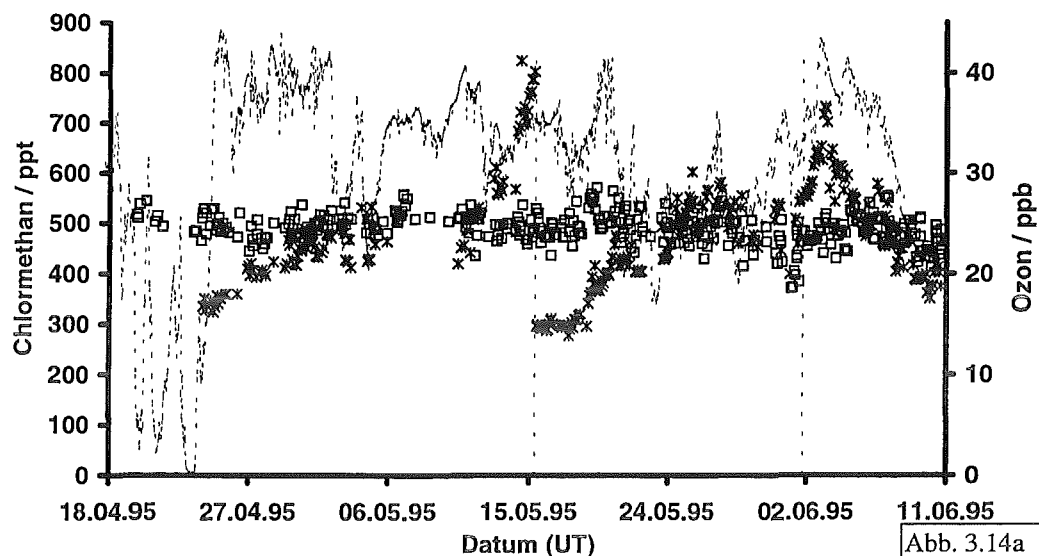
Insgesamt sind die erzielten Reproduzierbarkeiten sehr schlecht. Lediglich für Tetrachlorethen wurden während aller Meßserien Reproduzierbarkeiten von etwa 10 % erzielt.

Im ersten Meßabschnitt (23.4.-15.5.95) wurden 31 Standards und 142 Proben, im zweiten (15.5.-10.6.95) 22 Standards und 148 Proben und nach dem 1.6.95 7 Standards und 95 Proben gemessen. Für die Substanzen 1,1,1-Trichlorethan, Dibrommethan und Tetrachlormethan konnte die Auswertung aufgrund elektronisch verursachter Datenverluste erst ab dem 12.5.95 begonnen werden.

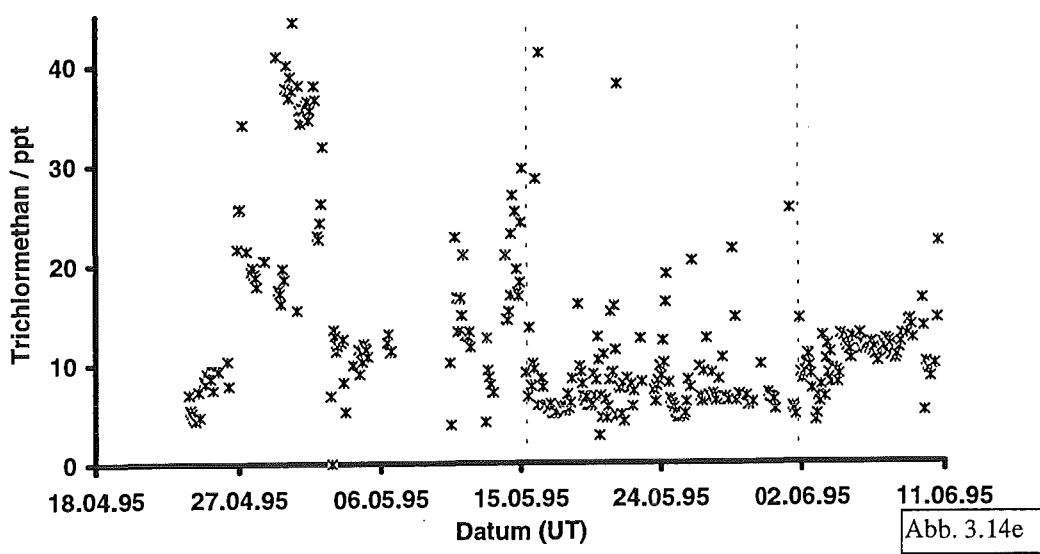
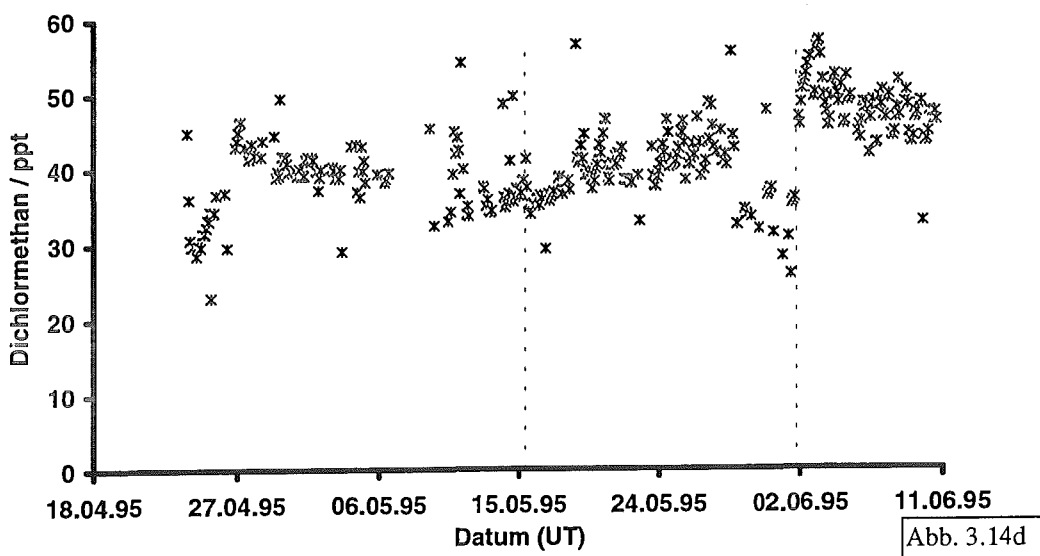
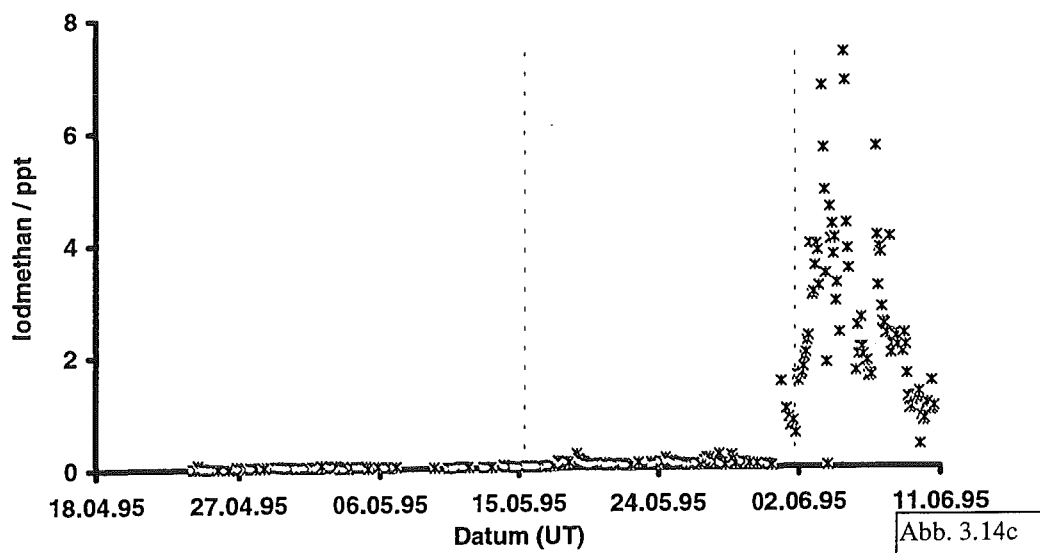
Tabelle 3.20: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der halogenierten Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 95 mit dem GC 1. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreichervolumen der Proben der jeweiligen Meßreihe berechnet.

Substanz	23.4.-15.5.95		15.5.-1.6.95		1.6.-10.6.95	
	r / %	NWG / ppt (1510 mL)	r / %	NWG / ppt (1720 mL)	r / %	NWG / ppt (1720 mL)
Chlormethan	19.3	57.0	27.0	81.8		
Dichlormethan	30.1	3.3	28.1	13.3		
Trichlormethan	62.9	0.14	63.9	1.0		
Tetrachlormethan	42.3	5.8	31.7	1.9		
1,1,1-Trichlorethan	37.3	6.1	10.1	1.7		
Trichlorethen	19.5	0.32	9.0	1.1	14.5	0.46
Tetrachlorethen	10.4	0.14	7.0	0.06	10.6	0.04
Brommethan	60.0	1.0	68.85	4.0		
Dibrommethan	73.9	0.04	101.09	0.26		
Iodmethan	62.3	0.02	85.46	0.23		

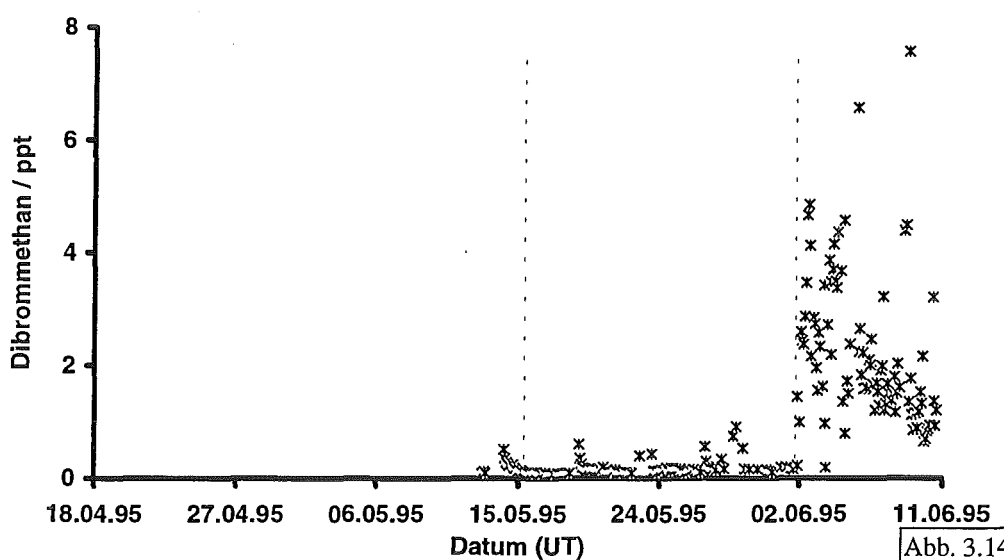
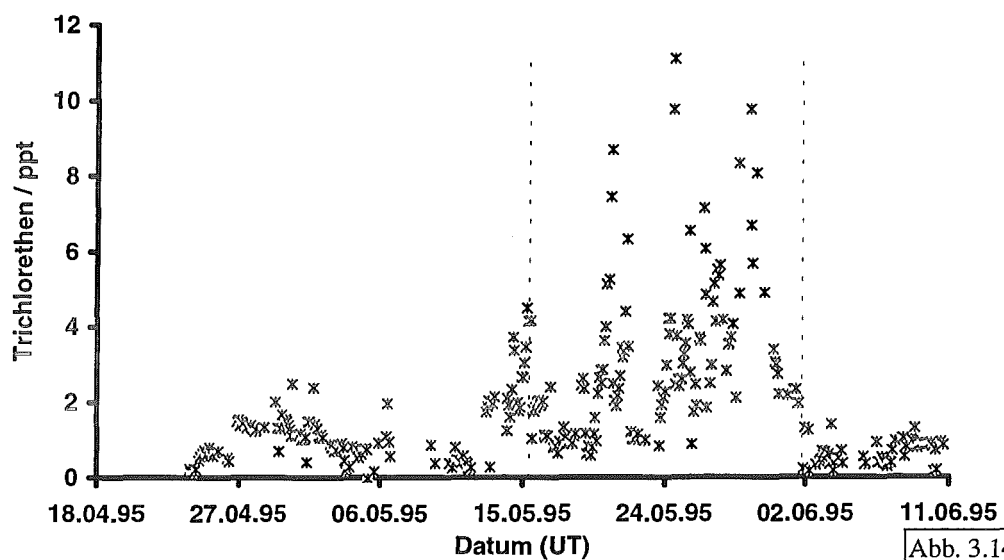
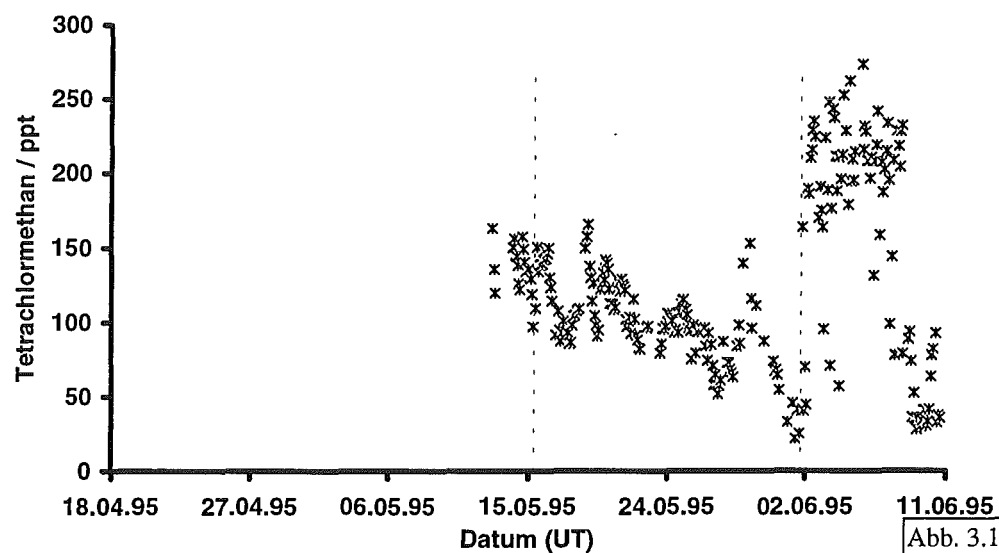
Die Abbildungen 3.14a-j zeigen die für die ausgewählten Verbindungen ermittelten Mischungsverhältnisse. Abbildung 3.14a enthält zum besseren Vergleich zusätzlich die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses. Für viele der Substanzen (Chlormethan, Dichlormethan, Brommethan, Dibrommethan, 1,1,1-Trichlorethan, Iodmethan) sind die durch die senkrechten gestrichelten Linien gekennzeichneten Auswertungsabschnitte sofort anhand merklicher Änderungen der berechneten Mischungsverhältnisse zu erkennen.



*: GC1(ECD) □: GC1(FID) ---: Ozon



*: GC1(ECD)



*: GC1(ECD)

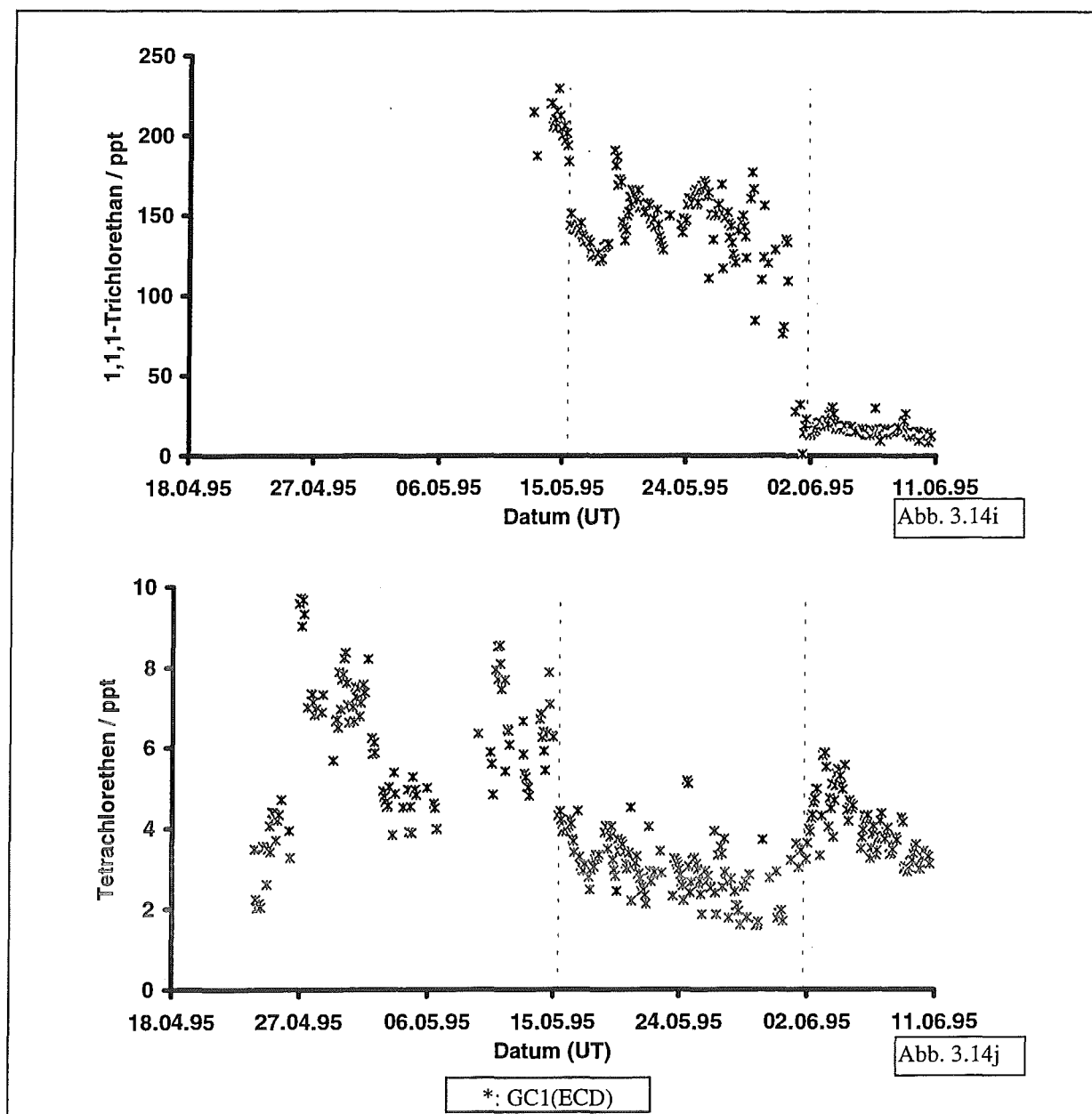


Abb. 3.14a-j: Zeitreihen der Mischungsverhältnisse ausgewählter halogenierter Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 95 gemessen am 'Grubebadet'. Die gestrichelten senkrechten Linien markieren die Grenzen zwischen den 2 bzw. 3 Auswertungsabschnitten. Im Falle des Chlormethans sind zusätzlich die aus der FID-Auswertung resultierenden Ergebnisse und die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses Lorenzen-Schmidt et al., 1996) gezeigt.

Für Chlormethan ist ein direkter Vergleich der Daten mit denen der FID-Auswertungen möglich. Im Mittel über die gesamte Meßkampagne stimmen die Ergebnisse relativ gut überein. Für das Verhältnis der Mischungsverhältnisse ermittelt über die FID- und ECD-Auswertung (MV_{FID} / MV_{ECD}) ergab sich ein Wert von 1.08 ± 0.25 für die gesamte Meßreihe

(313 Messungen) und 1.129 ± 0.265 für die Zeit vor dem 1.6.95 (223 Messungen). Die FID-Auswertung lieferte Mischungsverhältnisse, die im Mittel um 14 ppt (gesamte Meßreihe) bzw. 33 ppt (bis 1.6.95) höher waren als die der ECD-Auswertung. Bezogen auf ein mittleres Mischungsverhältnis von ca. 480 ppt betrug diese Abweichung 3 % bzw. 7%. Allerdings zeigte die ECD-Auswertung in Einzelfällen erhebliche Abweichungen von bis zu 300 ppt gegenüber den FID-Auswertungen. Zudem waren diese Abweichungen keine statistischen Schwankungen, sondern augenscheinlich Drifterscheinungen.

Für Dibrom- und Iodmethan wurden bis zum 1.6.95 konstant niedrige Mischungsverhältnisse kleiner 1 ppt gefunden. Danach stiegen die Mischungsverhältnisse mit starker Streuung bis auf das achtfache. Für Dibrommethan scheint zusätzlich das Problem eines Memory-Effekts zu bestehen. So wurde nach Messungen eines Dibrommethan enthaltenden Gasstandards (100-200 ppt) in den darauffolgenden Messungen ein exponentieller Abfall der Peakfläche für die darauffolgenden Luftproben beobachtet (s. Abb. 3.14i am 13., 14. und 18.5.95). Die 1,1,1-Trichlorethankonzentration verhielt sich genau gegensätzlich zu den Dibrom- und Iodmethanmischungsverhältnissen. Für diese Substanz wurde vor dem 1.6.95 eine große Streuung der Daten auf einem Niveau von etwa 150 ppt beobachtet. Ab dem 1.6.95 sank das Mischungsverhältnis sprunghaft auf etwa 20 -30 ppt. Die Zeitreihen der Tetrachlor- und Brommethanmischungsverhältnisse wiesen wie die Dibrommethanmischungsverhältnisse einen Anstieg nach dem 1.6.95 auf. Allerdings wiesen die vor dem 1.6.95 gemessenen Mischungsverhältnisse schon eine größere Streuung auf als die von Dibrommethan. Im Falle von Dichlormethan wiesen die Messungen ebenfalls eine größere Streuung der Mischungsverhältnisse über den gesamten Zeitraum auf, wobei die ab dem 1.6.95 aufgenommenen Daten leicht erhöht erscheinen. Für Trichlorethen wurden vom 23.4.-13.5.95 und ab dem 1.6.95 niedrige Mischungsverhältnisse von bis zu 2 ppt berechnet. Zwischen diesen beiden Zeitabschnitten ergaben die Analysen Mischungsverhältnisse mit größerer Streuung bis zu 12 ppt. Es sei hier nochmals erwähnt, daß im Kalibrationsstandard eine zweite unbekannte Substanz mit Trichlorethen eluiert und deshalb nicht davon ausgegangen werden darf, daß die beobachteten Änderungen Variationen des Trichlorethenmischungsverhältnisses widerspiegeln müssen.

Die Tetrachlorethen-Messungen wiesen lediglich für den dritten Auswerteabschnitt eine signifikante Änderung des Mischungsverhältnisses auf. Diese trat gleichzeitig mit den sprunghaften Änderungen der Mischungsverhältnisse von Brom-, Dibrom-, Iod-, Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan auf. Aufgrund der beobachteten sprunghaften Änderungen der Mischungsverhältnisse ab dem 1.6.95, die sich weder in den

Kohlenwasserstoff- oder den CO-Datensätzen wiederfinden, werden diese Messungen von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen.

Tetrachlorethen ist die einzige Substanz, für die während der Ozonverlustepisoden eine Korrelation zum Ozonmischungsverhältnis beobachtet wurde. So lag das Mischungsverhältnis während der Ozonverlustepisoden vom 18.-24.4.95 bzw. vom 2.-5.5.95 bei 2-4 ppt bzw. 4-5 ppt, während es außerhalb dieser Zeiträume bei etwa 7 ppt lag. Ebenso wie für viele der Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Methan ist eine zeitliche Abnahme des Mischungsverhältnisses über den betrachteten Zeitraum deutlich erkennbar.

Tabelle 3.21 gibt eine Zusammenstellung statistischer Daten der ermittelten Mischungsverhältnisse. Für alle Substanzen wurde eine große relative Schwankungsbreite der Mischungsverhältnisse beobachtet. Lediglich die mittleren Mischungsverhältnisse von Chlormethan (460 ppt), Tetrachlormethan (107 ppt) und 1,1,1-Trichlorethan (152 ppt) lagen über 100 ppt. Für alle weiteren Substanzen mit Ausnahme von Dichlormethan (40 ppt) waren die mittleren Mischungsverhältnisse kleiner als 20 ppt, das Iodmethanmischungsverhältnis lag nur in wenigen Fällen oberhalb 1 ppt.

Tab. 3.21: Statistik der Mischungsverhältnisse halogener Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 95. (NWG = Nachweisgrenze)

Substanz	Mischungsverhältnisse / ppt						
	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	15 % Perzentil	Median	85% Perzentil	Maximum
Chlormethan	458	106	277	349	453	541	825
Dichlormethan	39	5	23	35	40	43	57
Trichlormethan	13	10		6	9	21	44
Tetrachlormethan	107	26	33	83	105	138	166
1,1,1-Trichlorethan	152	28	27	129	150	173	230
Trichlorethen	2.1	1.8	< NWG	0.6	1.5	3.6	11
Tetrachlorethen	4.4	1.9	1.6	2.6	3.8	6.9	9.7
Brommethan	14	5.5	5.9	8.6	14	20	38
Dibrommethan	0.16	0.12	0.06	0.09	0.13	0.19	0.91
Iodmethan	0.05	0.10	< NWG	< NWG	0.04	0.08	1.53

3.5 Ergebnisse der Feldmessungen, ARCTOC 96

3.5.1 Kohlenmonoxid-, Methan- und Kohlendioxidmischungsverhältnisse

Abbildung 3.15 zeigt die Ergebnisse der Kohlenmonoxidmessungen (30 min Mittelwerte der in-situ Messungen und Behälterproben) im Zeitraum vom 28.3.-15.5.96 zusammen mit den von Arnold (1997) am selben Ort gemessenen Ozonmischungsverhältnissen. Auf lokale Verschmutzung zurückzuführende erhöhte Mischungsverhältnisse sind wie in Abbildung 3.10 entfernt.

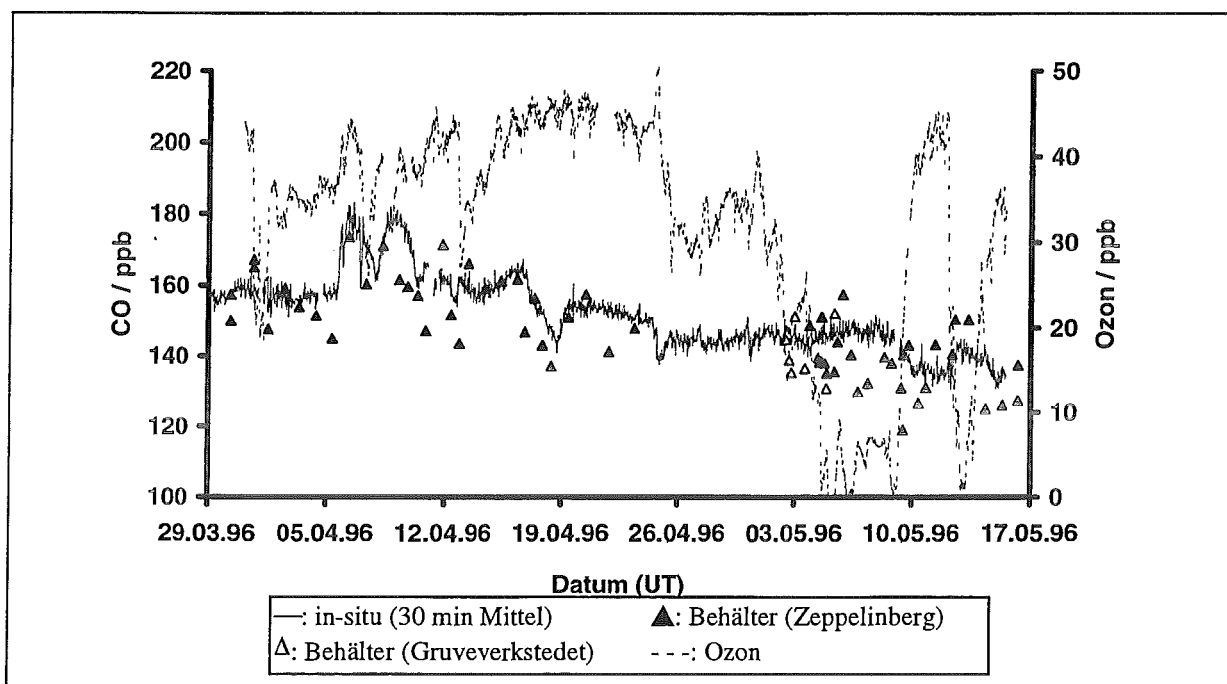


Abb. 3.15 Zeitreihen des Kohlenmonoxidmischungsverhältnisses während ARCTOC 96 an 'Grubeverkstedet' (in-situ Bestimmung und Probenbehälter) und auf dem Zeppelinberg (Probenbehälter). Zusätzlich eingezeichnet ist die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses (Arnold, 1997)

Über den Zeitraum der Messungen wurde eine Abnahme der CO-Mischungsverhältnisse von etwa 160 ppb zu Beginn auf etwa 130 ppb beobachtet. Zwischen dem 5. und 9.4.96 erreichte das CO-Mischungsverhältnis Maxima von bis zu 188 ppb. Die durch die Behälterproben erhaltenen Daten streuten in Übereinstimmung mit den während ARCTOC 95 gemachten Beobachtungen um die in-situ gemessenen Daten. Das Verhältnis der mit den verschiedenen Methoden ermittelten CO-Gehalte ($MV_{\text{Behälter}} / MV_{\text{in-situ}}$) beträgt für die Messungen an der

'Gruveverkstedet' 0.98 ± 0.07 . Für den Vergleich von Behältermessungen auf dem Zeppelinberg und den in-situ Messungen wird ein Verhältnis von 0.97 ± 0.05 gefunden, was sehr gut mit dem für die 'Gruveverkstedet' gefundenen Wert übereinstimmt. Bei der Anzahl von 59 Messungen ist der geringe Unterschied allerdings statistisch signifikant. Der Unterschied der berechneten mittleren Mischungsverhältnisse der Behältermessungen an der 'Gruveverkstedet' und der in-situ Messungen ist wie für ARCTOC 95 auf den zeitlichen Unterschied der Probennahmen zurückzuführen. Einige statistische Daten zur Bestimmung der CO-Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 3.22 zusammengefaßt.

Tabelle 3.22: Statistische Daten zur Bestimmung des CO-Mischungsverhältnisses (MV), (Zahl in Klammern: Aus Vergleich der mehrfachen Messung von Probenbehältern berechnete Reproduzierbarkeit)

	in-situ Messung	Behältermessung	
		Gruveverkstedet	Zeppelinberg
Nachweisgrenze / ppb	6.8	3.21	
Reproduzierbarkeit / %	1.1	4.63 (3.63)	
MV _{mittel} $\pm 1\sigma$ / ppb	152.0 $\pm$ 10.7	142.1 $\pm$ 7.9	147.2 $\pm$ 12.8
MV _{min} / ppb	126.3	130.8	119.0
MV _{15% Perzentil} / ppb	141.4	135.5	134.3
MV _{median} / ppb	151.0	138.9	147.2
MV _{85% Perzentil} / ppb	162.3	151.2	160.7
MV _{max} / ppb	188.4	152.1	173.6
Anzahl der Messungen	12148	11	59
MV _{Behälter} / MV _{in-situ} $\pm 1\sigma$		0.98 $\pm$ 0.07	0.97 $\pm$ 0.05

Während der zahlreichen Ozonverlustepisoden war kein einheitliches Verhalten des CO-Mischungsverhältnisses zu beobachten. Während der weniger ausgeprägten Ozonverluste am 1.4. und 12.4.96 änderte sich das CO-Mischungsverhältnis nicht signifikant. Die kleineren Ozonverlustepisoden am 7.4. und 8.4.96 waren durch den Antransport verschmutzter Luftmassen überlagert und lassen somit keine Folgerungen bezüglich Änderungen des Kohlenmonoxidmischungsverhältnisses in ozonarmen Luftmassen zu. Während des massiven Ozonverlusts vom 4.-9.5.96 zeigte sich keine Änderung des CO-Gehalts. Am Ende dieser Ozonverlustepisode deutete sich jedoch eine schwache Antikorrelation der Ozon- und CO-Mischungsverhältnisse an.

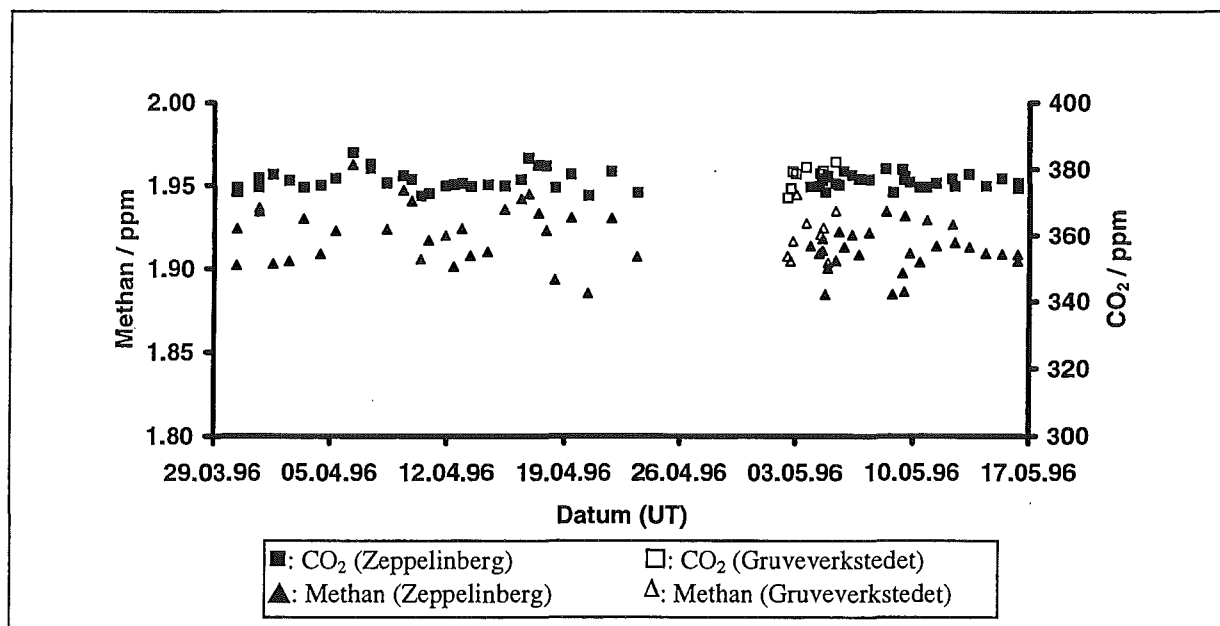


Abb. 3.16 Zeitreihen der Methan und Kohlendioxidmischungsverhältnisse während ARCTOC 96 an der 'Gruveverkstedet' und auf dem Zeppelinberg

Tabelle 3.23: Statistische Daten zur Bestimmung des CO_2 - und Methanmischungsverhältnisses (MV) in den Probenbehältern, (Zahlen in Klammern: Aus Vergleich der mehrfachen Messung von Probenbehältern berechnete Reproduzierbarkeit)

	CO_2		Methan	
	Gruveverkstedet	Zeppelinberg	Gruveverkstedet	Zeppelinberg
Nachweisgrenze / ppm	0.5		0.01	
Reproduzierbarkeit / %	3.3 (0.6)		0.8 (0.7)	
$\text{MV}_{\text{mittel}} \pm 1\sigma$ / ppm	378.1 ± 3.3	376.6 ± 2.7	1.92 ± 0.01	1.91 ± 0.02
MV_{min} / ppm	371.5	372.0	1.95	1.89
$\text{MV}_{15\% \text{ Perzentil}}$ / ppm	375.1	374.5	1.91	1.90
$\text{MV}_{\text{median}}$ / ppm	378.7	375.9	1.92	1.91
$\text{MV}_{85\% \text{ Perzentil}}$ / ppm	380.5	378.8	1.93	1.94
MV_{max} / ppm	382.3	385.1	1.90	1.96
Anzahl der Messungen	11	59	11	59

Die Zeitreihen der Methan- und Kohlendioxidmischungsverhältnisse sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Für beide Substanzen konnte wie im Vorjahr keine signifikante Änderung der Mischungsverhältnisse während der Ozonverluste beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Vorjahresmessungen zeigte das Methanmischungsverhältnis keinen signifikanten zeitlichen Trend.

3.5.2 Kohlenwasserstoffbestimmungen

Die Auswertung der Meßdaten des GC 1 war mit einer einheitlichen Kalibration möglich, da die Betriebsparameter über den gesamten Meßzeitraum konstant gehalten werden konnten. Zur Auswertung der Messungen mit dem GC 2 wurde eine Unterteilung des gesamten Meßzeitraums in Intervalle mit jeweils einheitlichen Meßbedingungen nötig. Die Auswertung der Daten erfolgte getrennt für 4 Meßserien (2.-5.4.96, 5.-13.4.96, 13.-4.5.96, 4.-15.5.96).

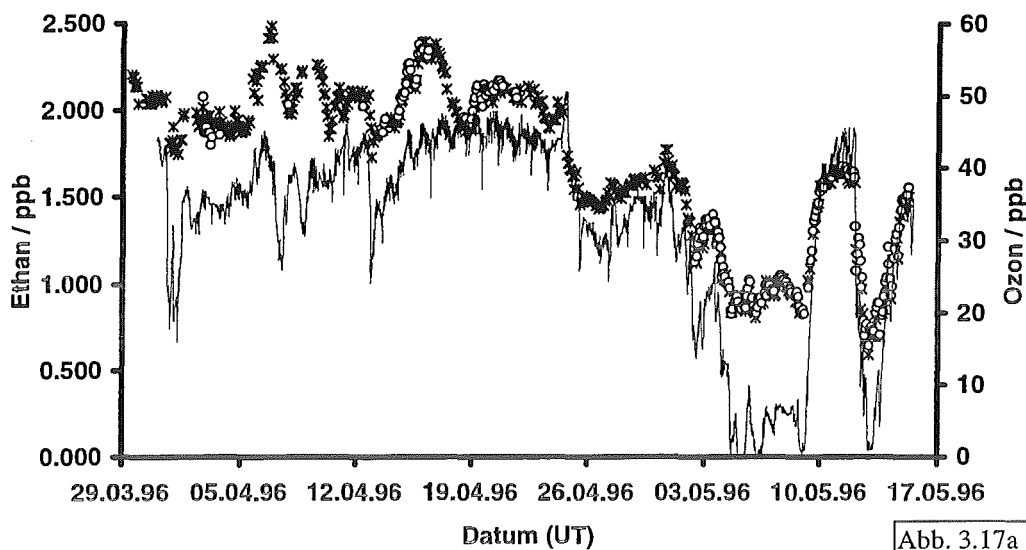


Abb. 3.17a

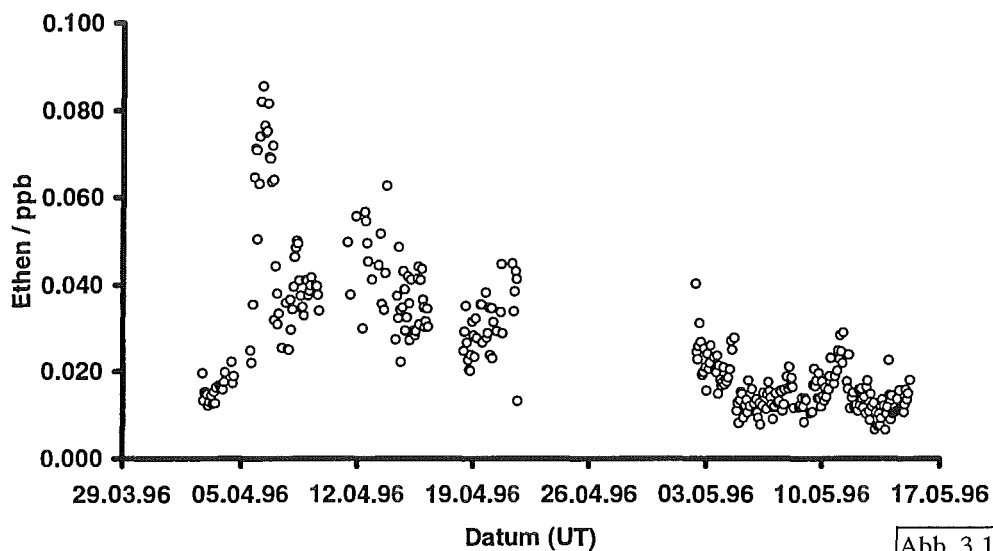


Abb. 3.17b

*: GC 1 O: GC 2 —: Ozon

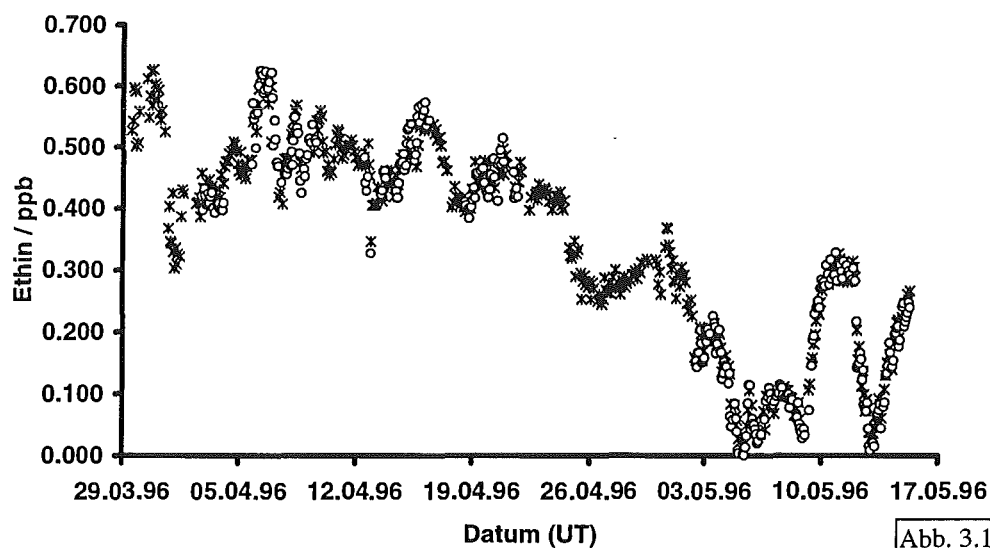


Abb. 3.17c

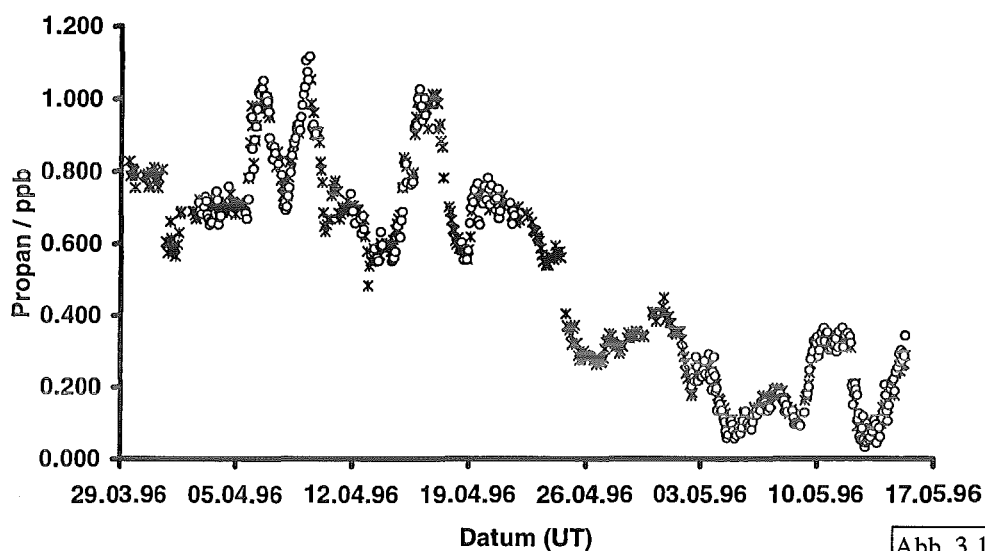
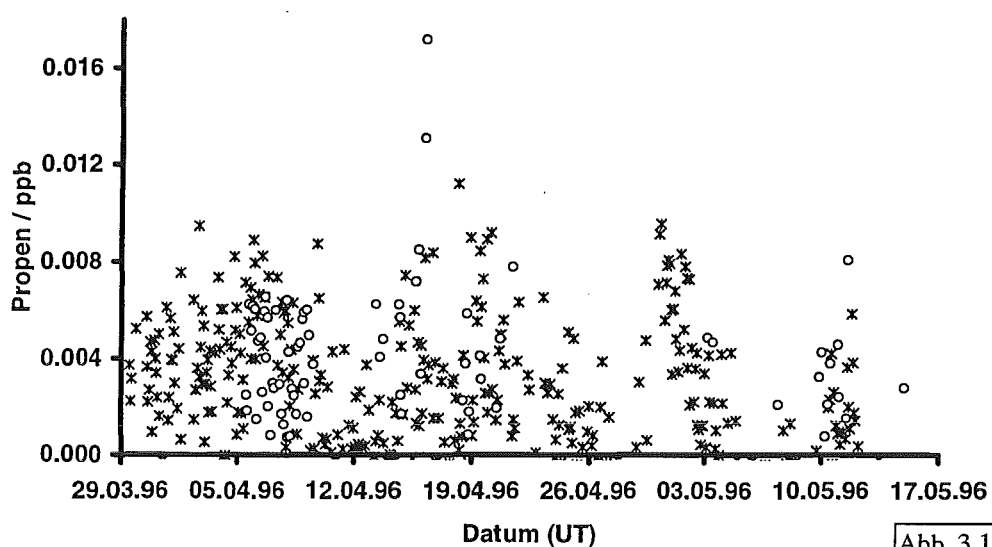


Abb. 3.17d



*: GC 1 O: GC 2

Abb. 3.17e

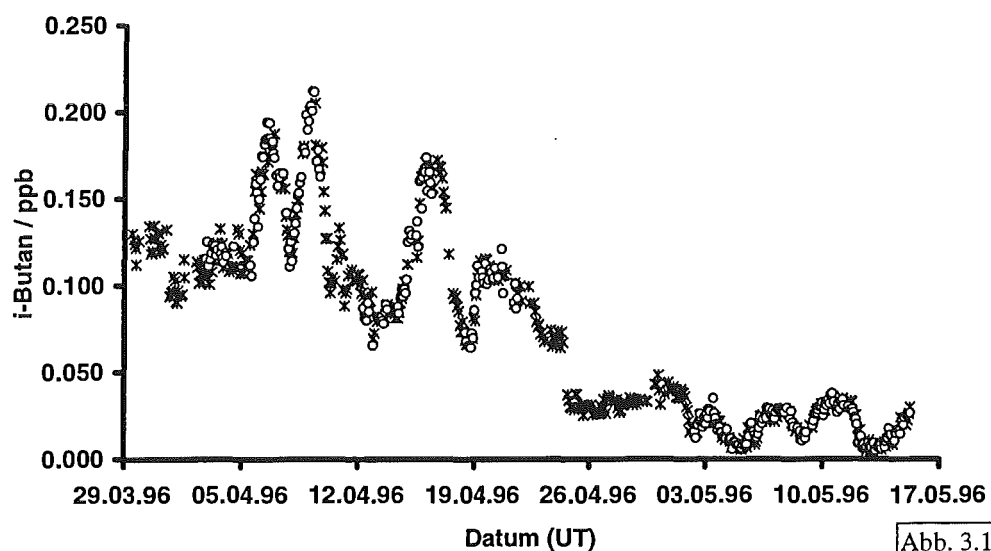


Abb. 3.17f

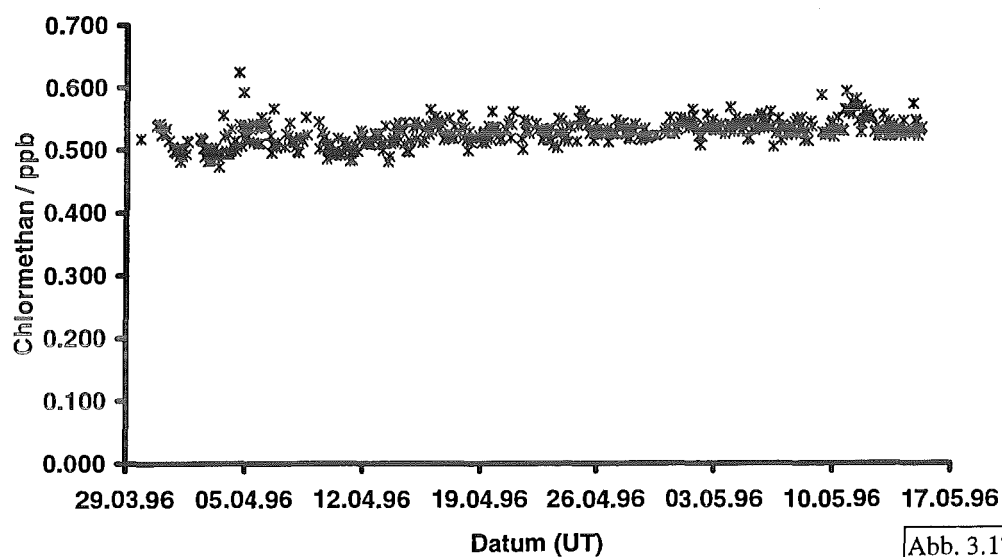
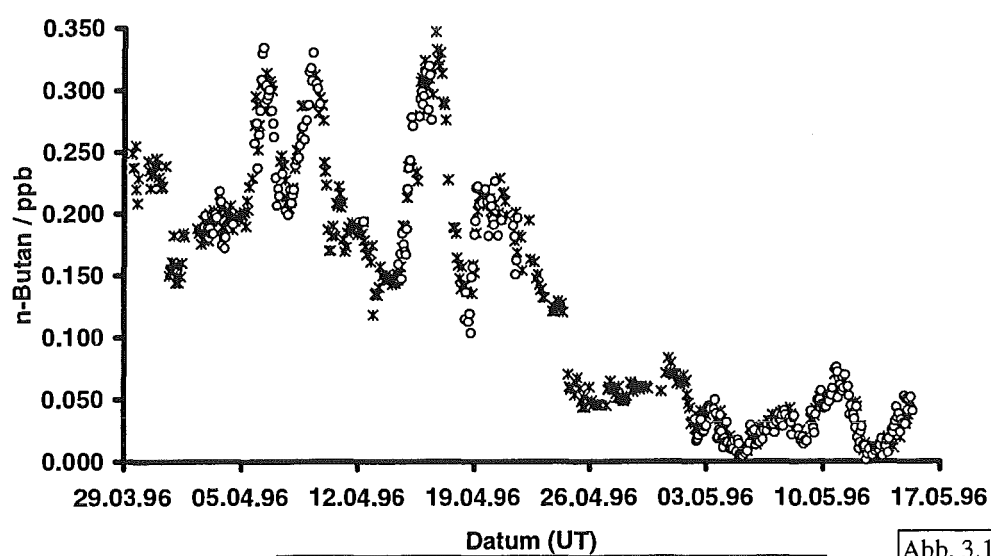


Abb. 3.17g



*: GC 1 O: GC 2

Abb. 3.17h

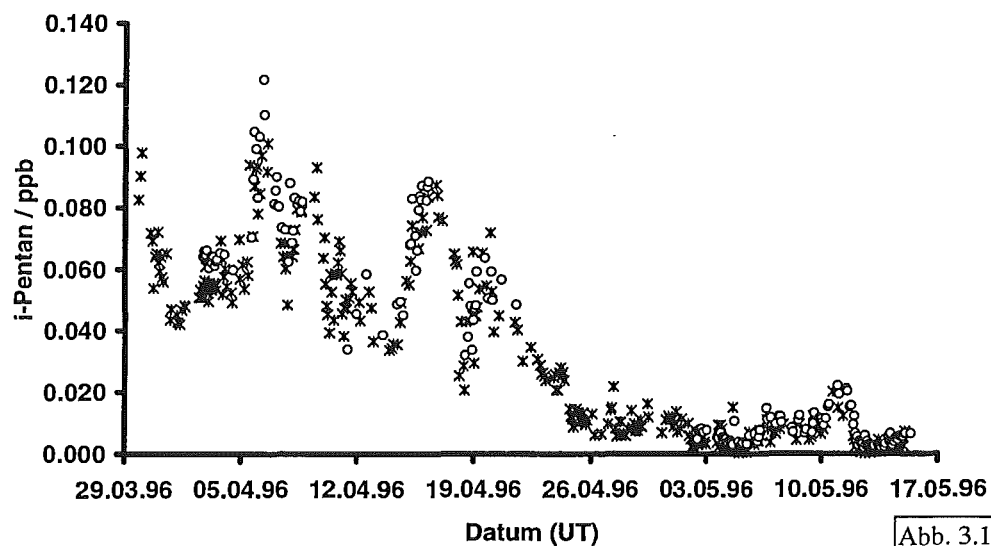


Abb. 3.17i

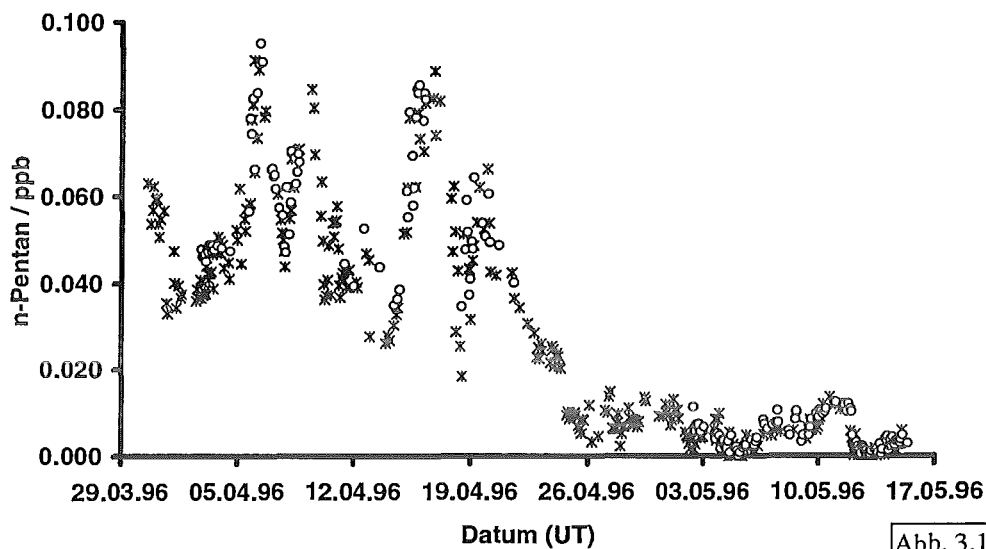


Abb. 3.17j

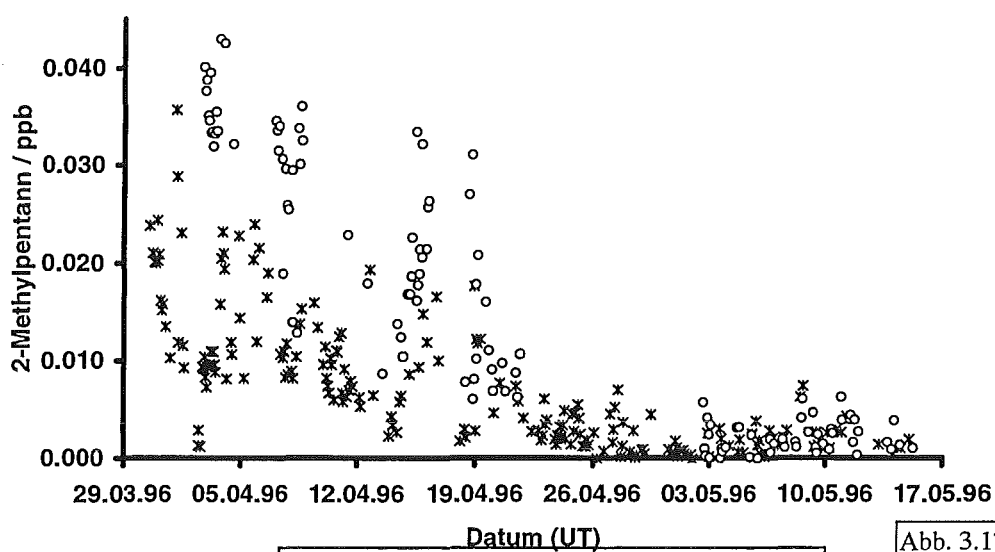
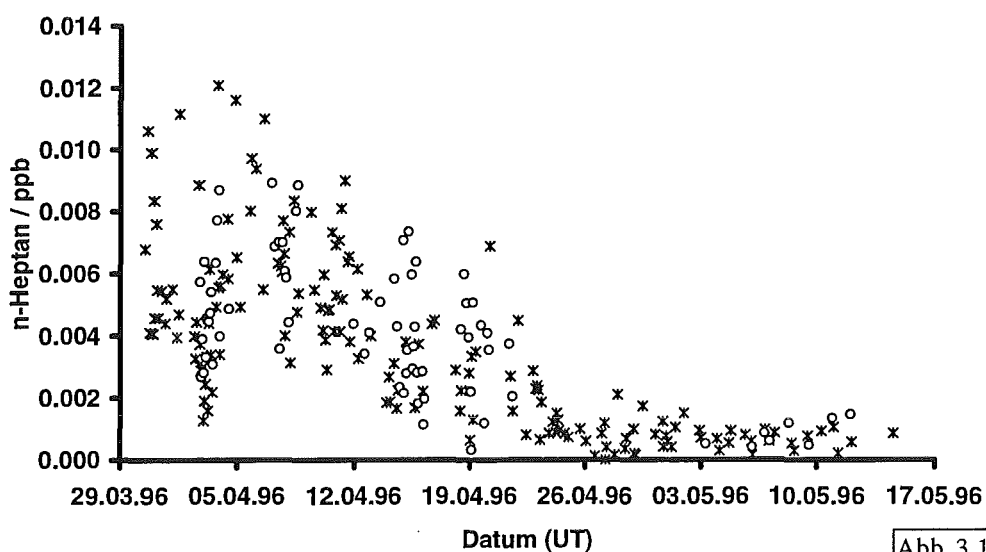
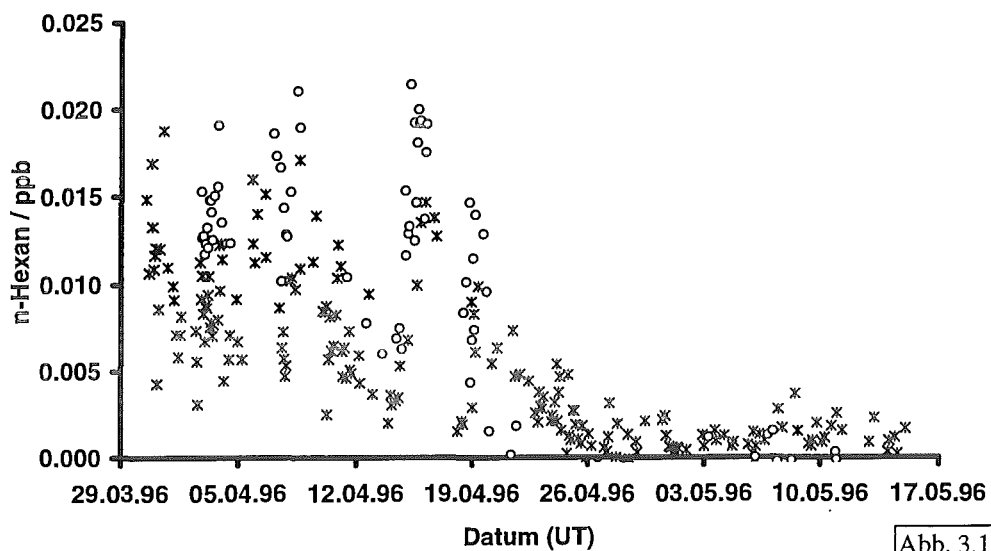
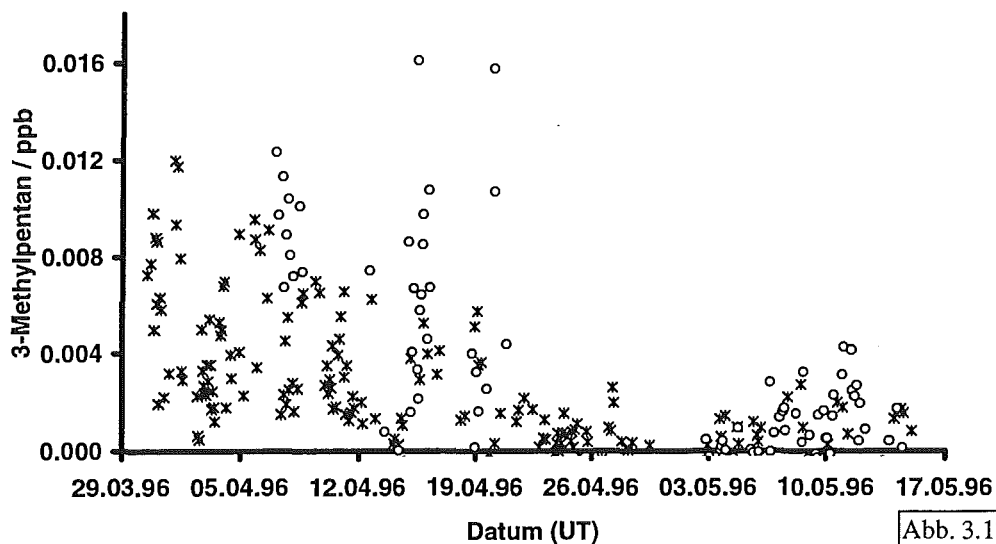
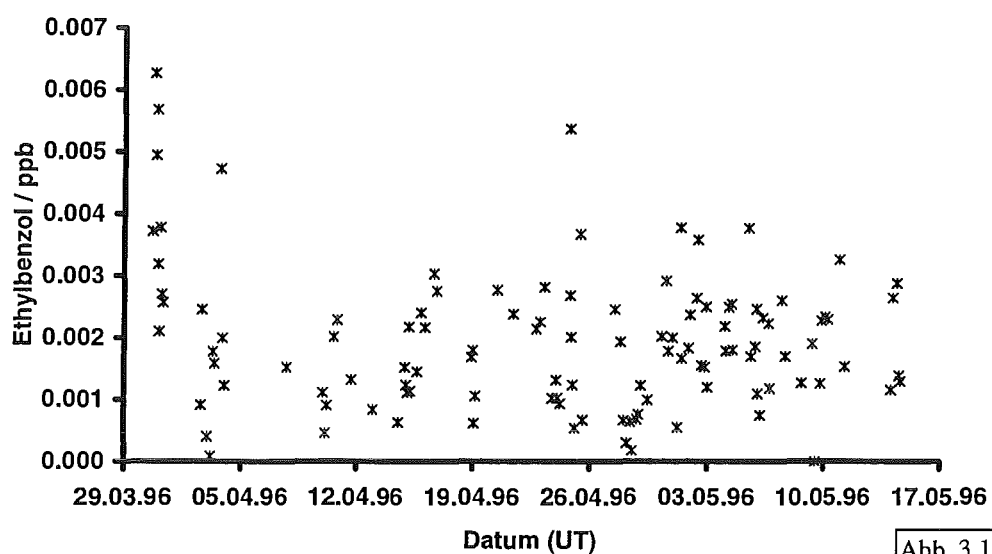
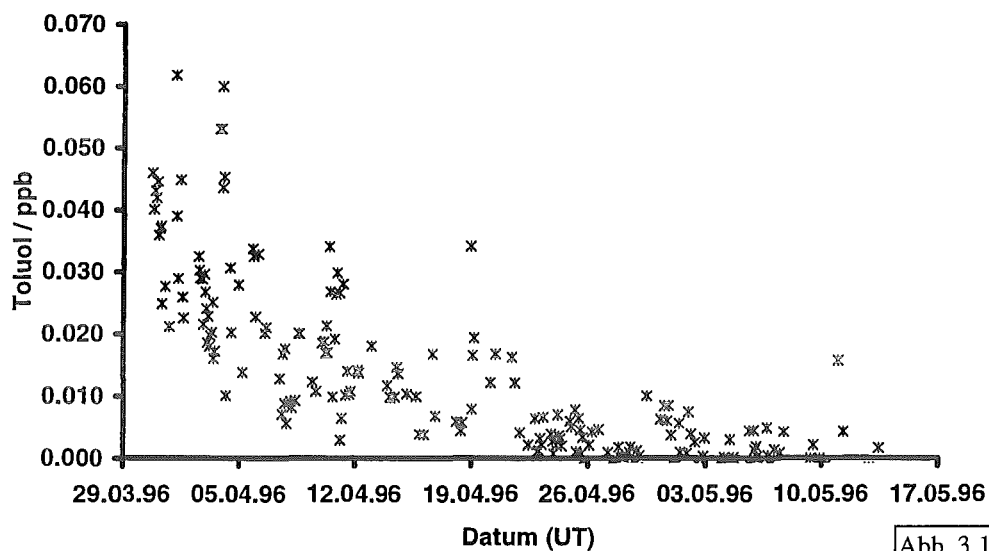
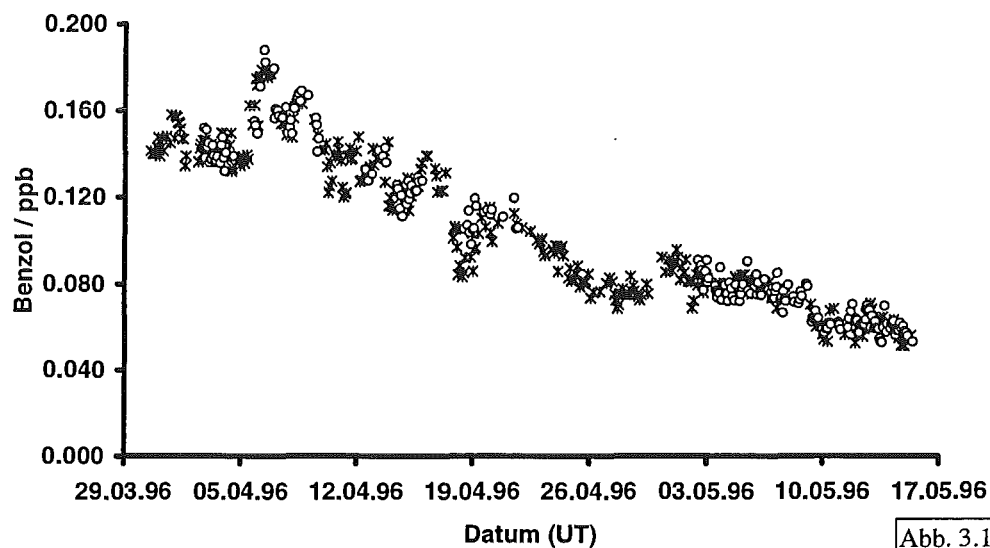


Abb. 3.17k

*: GC 1 O: GC 2



*: GC 1 O: GC 2



*: GC 1 O: GC 2

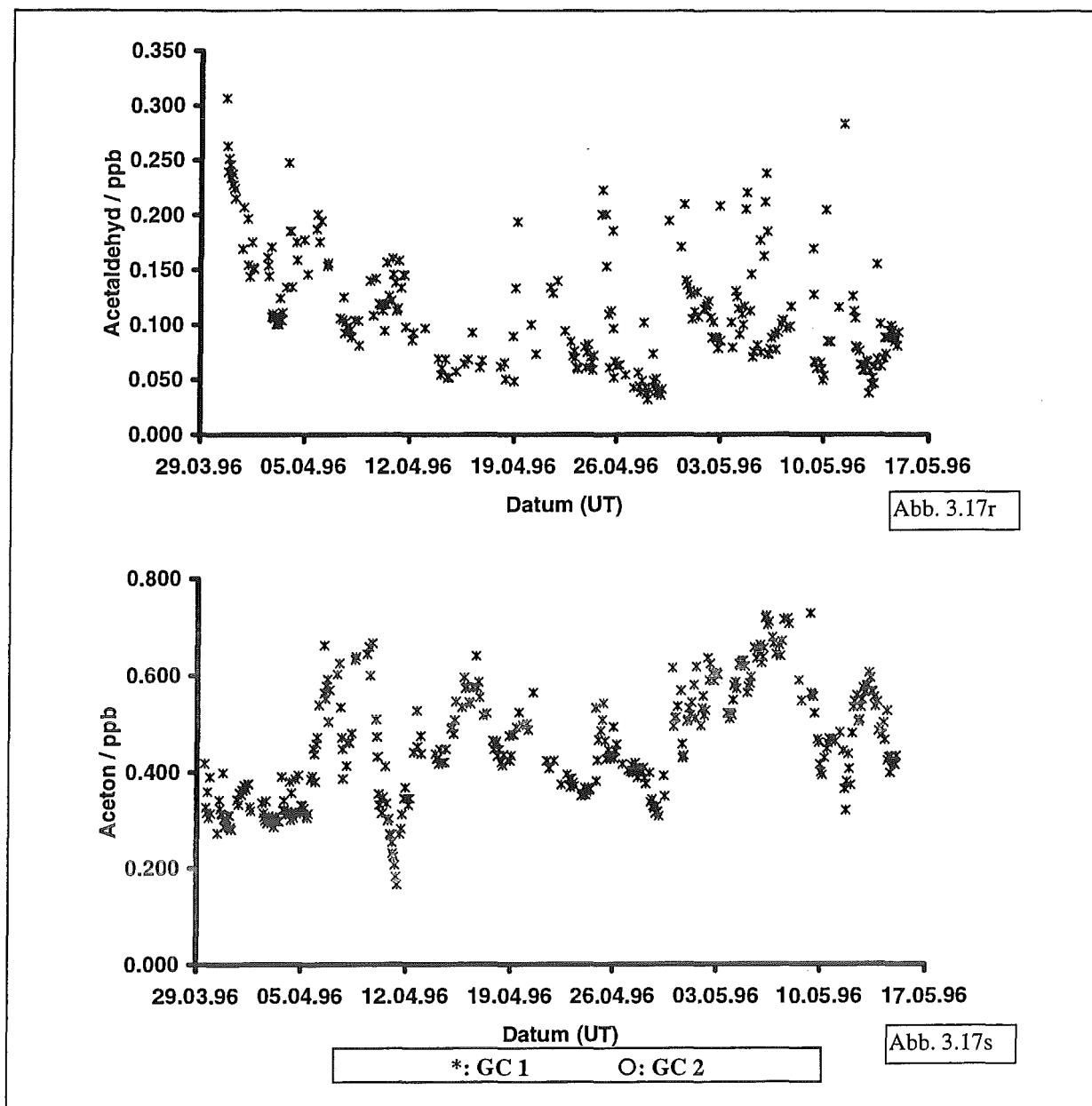


Abb. 3.17a-s: Zeitreihen der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während ARCTOC 96 an der 'Grubeverkstedet' (in-situ Bestimmung). In Abb. a ist zusätzlich die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses (gestrichelte Linie, Arnold, 1997) eingezeichnet. Ausreißer zu höheren Mischungsverhältnissen, die auf lokale Verschmutzung (Auto- und Schneemobilverkehr, oder Abgase des örtlichen Kraftwerks) zurückzuführen waren, sind in den Abbildungen entfernt.

Die Abbildungen 3.17a-s zeigen Zeitreihen der mit beiden in-situ Methoden bestimmten Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse für den gesamten Zeitraum der Meßkampagne ARCTOC 96. Die erste Darstellung enthält zur besseren Übersicht zusätzlich das von Arnold (1997) gemessene Ozonmischungsverhältnis. Ebenso wie während ARCTOC 95 wiesen die

Mischungsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe eine deutliche zeitliche Abnahme auf. Zu diesen Substanzen gehörten die leichten Alkane, Ethen, Ethin sowie Benzol und Toluol. Die Propen- und Ethylbenzolmischungsverhältnisse lagen über den gesamten Zeitraum im Bereich der Nachweisgrenze, so daß über einen zeitlichen Trend keine Aussage getroffen werden kann. Für das Chlormethanmischungsverhältnis wurde ebenso wie während ARCTOC 95 keine zeitliche Abnahme beobachtet. Während die Acetaldehyddaten eher auf einen zeitlichen Rückgang des Mischungsverhältnisses deuteten, unterlag das Acetonmischungsverhältnis einer zeitlichen Zunahme.

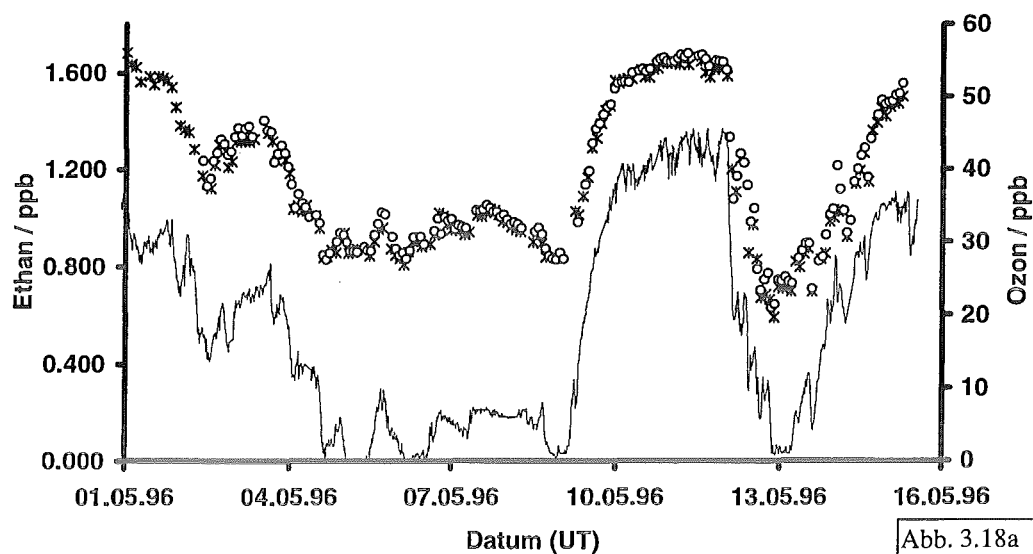


Abb. 3.18a

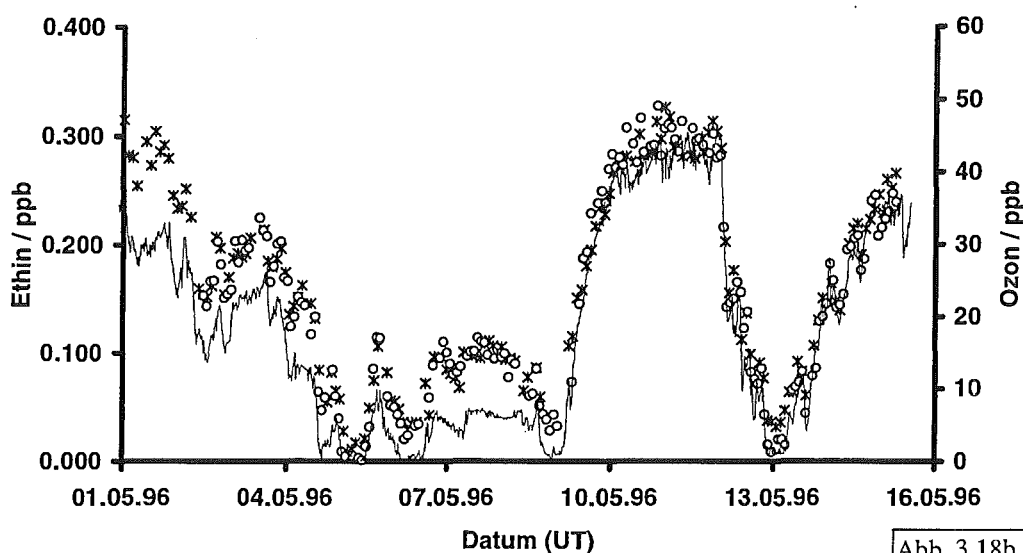


Abb. 3.18b

*: GC 1 O: GC 2 —: Ozon

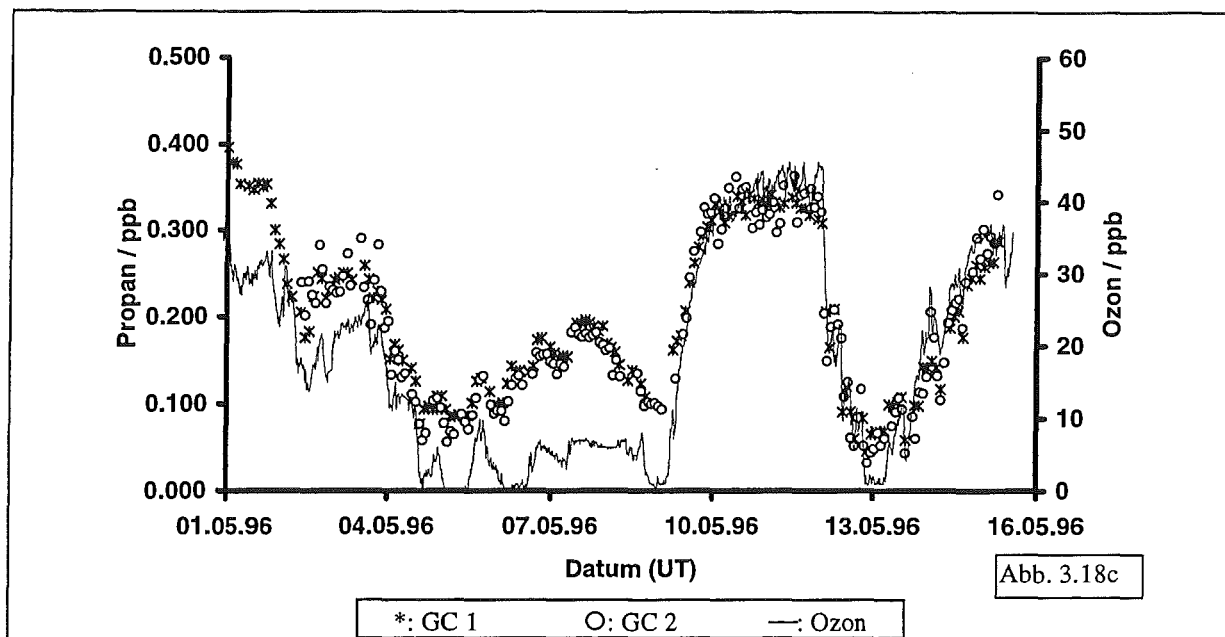


Abb. 3.18a-c: Zeitreihen der Ethan- (a), Ethin- (b) und Propanmischungsverhältnisse (c) während ausgeprägter Ozonverlustepisoden. Zusätzlich ist die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses (Arnold, 1997) eingezeichnet.

Während der Ozonverlustepisoden am 1.4., 12.4., 4.5.-9.5. und 12.5.96 fällt wie während der Vorjahresmessungen die starke Korrelation zwischen den Mischungsverhältnissen von Ozon und leichten Alkanen sowie Ethin auf. Sogar kleinere Änderungen im Ozonmischungsverhältnis (5.5.96) spiegeln sich in den Ethan-, Propan und Ethinmischungsverhältnissen wieder (Abb. 3.18a-c). Mit zunehmender Größe der Alkane wird die Korrelation zum Ozonmischungsverhältnis geringer und ist für Kohlenwasserstoffe $>C_5$ nicht mehr zu erkennen. Keine signifikante Korrelation zum Ozonmischungsverhältnis wurde für Aromaten, Chlormethan und Acetaldehyd beobachtet, während im Falle des Acetons eine Antikorrelation vorlag. Im selben Zeitraum für den maximale Kohlenmonoximischungsverhältnisse gemessen wurden (5.-9.4.96), wurden erhöhte Mischungsverhältnisse für viele Kohlenwasserstoffe (Alkane bis C_6 , Ethen, Ethin, Benzol, Aceton) beobachtet.

Kalibration und Fehler der Messungen:

GC 1:

Tabelle 3.24: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der Kohlenwasserstoffmessungen während ARCTOC 96 mit dem GC 1. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreicherungsvolumen der Proben der jeweiligen Meßreihe berechnet.

Substanz	29.3.-15.5.96	
	r / %	NWG / ppt (2040 mL)
Ethan	3.1	26
Ethen	3.2	56
Ethin	5.6	24
Propan	2.6	25
Propen	4.5	21
i-Butan	2.6	9
Chlormethan	8.4	17
n-Butan	2.4	7
i-Pentan	2.6	6
n-Pentan	2.5	8
2-Methylpentan	6.8	4
3-Methylpentan	7.9	6
n-Hexan	11.4	4
n-Heptan	12.3	3
Benzol	3.8	11
Toluol	13.3	11
Ethylbenzol	7.8	3
m,p-Xylol	64.8	2
Acetaldehyd	19.6	45
Aceton	15.1	22

Aus 55 Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards wurden die Massenresponsefaktoren berechnet und für die Substanzen Ethan, Ethen, Propan, Propen, i-Butan, n-Butan, i-Pentan, n-Pentan, n-Heptan, Benzol und Toluol gemittelt. Dieser mittlere Massenresponsefaktor (Fehler: 1.8%) wurde für alle ausgewerteten Substanzen mit Ausnahme von Chlormethan und Ethin benutzt. Für die Kalibration der letzteren wurden substanzspezifische Responsefaktoren verwendet. Zusätzlich zu den für ARCTOC 95 ausgewerteten Substanzen wurden die Mischungsverhältnisse von 2- und 3-Methylpentan sowie Acetaldehyd und Aceton bestimmt.

Die Verwendung des mittleren Massenresponsefaktors für die oxidierten Kohlenwasserstoffe Aceton und Acetaldehyd ist eigentlich nicht zulässig, aber aufgrund des Fehlens anderer Kalibrationsmöglichkeiten unvermeidbar. Da die Kalibrationsfehler nicht in den statistischen Fehler des Mischungsverhältnisses (Gl. 2.18) eingehen, stellen die so erhaltenen Mischungsverhältnisse den zeitlichen Verlauf richtig dar (wenn keine unreproduzierbare Zerstörung im System erfolgt), sind aber mit einem größeren Gesamtfehler behaftet. Dessen Ausmaß ist nur durch Vergleiche mit etablierten Meßmethoden anderer Gruppen zu bewerten. Insgesamt wurden im Zeitraum vom 29.3.-15.5.96 500 Proben analysiert. Außer für das Propan wurden keine signifikanten Blindwerte in den Chromatogrammen gefunden. Die Reproduzierbarkeit der Messungen, berechnet aus den Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards, lag für Kohlenwasserstoffe $<C_6$ sowie für Benzol und Ethylbenzol deutlich unter 10 % (Tab. 3.24). Für höhere Kohlenwasserstoffe und die oxidierten Verbindungen wurden Reproduzierbarkeiten zwischen 10 und 20 % erzielt. Lediglich für die Xylole wurde eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit (64.8 %) gefunden.

GC 2:

Tabelle 3.25: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der Kohlenwasserstoffmessungen während ARCTOC 96 mit dem GC 2. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreichervolumen der Proben berechnet.

Substanz	2.4.-5.4.96		5.4.-13.4.96		13.4.-4.5.96		4.5.-15.5.96	
	r / %	NWG / ppt (3050 mL)	r / %	NWG / ppt (3050 mL)	r / %	NWG / ppt (3050 mL)	r / %	NWG / ppt (3050 mL)
Ethan	3.3	5	14.1	6	2.9	6	1.7	5
Ethen	7.1	10	4.2	9	1.7	11	2.5	10
Ethin	12.3	17	5.0	17	7.4	20	3.9	20
Propan	6.3	35	4.3	30	1.9	37	2.3	35
Propen	15.2	19	6.6	17	11.6	21	27.6	28
i-Butan	7.0	6	2.6	5	2.9	6	3.8	6
n-Butan	10.7	10	5.5	10	10.0	14	9.2	14
i-Pentan	6.4	9	4.3	7	1.5	9	1.8	8
n-Pentan	5.6	3	2.4	3	4.3	3	2.3	3
2-Methylpentan	19.3	2	6.2	2	10.3	3	8.3	3
3-Methylpentan	17.8	3	2.0	3	13.0	4	6.6	4
n-Hexan	8.2	4	2.6	4	9.1	6	3.9	6
n-Heptan	27.1	5	7.8	4	18.1	9	31.6	14
Benzol	4.2	16	5.0	14	5.9	20	5.8	21

Die Auswertung der Daten mit Hilfe eines mittleren Massenresponsefaktors erschien aufgrund einer größeren Streuung der Massenresponsefaktoren für keinen der vier Auswerteabschnitte (2.-5.4.96, 5.-13.4.96, 13.-4.5.96, 4.-15.5.96) möglich, so daß die Kalibration jeweils über substanzspezifische Massenresponsefaktoren erfolgen mußte. Während des ersten Meßabschnitts (2.-5.4.96) wurden 8 Standards und 22 Proben analysiert. Die für die einzelnen Substanzen aus den Standardmessungen berechneten Reproduzierbarkeiten waren mit 3-27 % die schlechtesten aller Meßreihen, während die erzielten Nachweisgrenzen (2-17 ppt) sich nicht stark von denen der anderen Auswertezeiträume unterschieden. Die zweite Meßreihe (5.-13.4.96 umfaßte 5 Standard- und 56 Probenmessungen. Auffällig war die schlechte Reproduzierbarkeit der Ethanbestimmung. In der Zeit vom 13.4.-4.5.96 wurden 109 Luftproben und 13 Standards gemessen, zwischen dem 4. und 15.5.96 waren es 143 Proben und 17 Standards. Für diesen letzten Meßabschnitt waren die Reproduzierbarkeiten der Propen- und n-Heptananalysen mit ca. 30% sehr schlecht, während für alle anderen Substanzen Reproduzierbarkeiten unter 10 % erreicht wurden (Tab. 3.25).

Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden:

Die Übereinstimmung der mit den beiden in-situ Meßmethoden bestimmten Mischungsverhältnissen ist für alle Substanzen mit Ausnahme von i-Pentan, 2-Methylpentan und n-Hexan hervorragend (Tab. 3.26). Im Falle des i-Pentans sind die mit dem GC 1 ermittelten Mischungsverhältnisse immer kleiner als die Analysendaten des GC 2. Dieser Unterschied beträgt im Mittel 8 ppt. Die Datensätze der Hexanisomere zeigen ein ähnliches Verhalten. Aufgrund der geringen Anzahl von Messungen über der Nachweisgrenze ist der Unterschied statistisch nicht so deutlich wie für das i-Pentan. Für beide Substanzen betrug er im Mittel 7 ppt.

Für die Alkene, n-Heptan und 3-Methylpentan ist kein Vergleich der beiden Meßmethoden möglich, da alle zeitgleichen Messungen unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

Tabelle 3.26 Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, berücksichtigt wurden nur Messungen über der Nachweisgrenze (NWG), σ : Standardabweichung, N: Anzahl zeitlich überlappender Messungen > NWG, N_{ges} : gesamte Anzahl zeitgleicher Bestimmungen

Substanz	mittleres Verhältnis $\pm 1\sigma$	GC 1 / GC 2	
		MV _{mittel} / ppb	N (N_{ges})
Ethan	0.98 ± 0.19	1.532	67 (67)
Ethen	-	< NWG	0 (0)
Ethin	1.03 ± 0.12	0.307	79 (80)
Propan	1.04 ± 0.13	0.456	85 (85)
Propen	-	< NWG	0 (19)
i-Butan	1.02 ± 0.10	0.068	70 (78)
n-Butan	1.09 ± 0.24	0.122	59 (66)
i-Pentan	0.81 ± 0.11	0.029	19 (39)
n-Pentan	0.97 ± 0.24	0.025	15 (38)
2-Methylpentan	0.67 ± 0.32	0.008	6 (14)
3-Methylpentan	-	< NWG	0 (9)
n-Hexan	0.55 ± 0.12	0.007	3 (7)
n-Heptan	-	< NWG	0 (5)
Benzol	0.98 ± 0.07	0.098	46 (46)

Überblick über die Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während ARCTOC 96:

Eine Übersicht über die mittleren Mischungsverhältnisse der bestimmten Substanzen über den betrachteten Zeitraum ist in Tabelle 3.27 gegeben. Ethan und Propan waren die einzigen Substanzen für die Mischungsverhältnisse von mehr als einem 1 ppb beobachtet wurden. Für alle anderen Substanzen mit Ausnahme von Ethin und Aceton wurden niemals Mischungsverhältnisse von mehr als 500 ppt gemessen. Die Propen- und Xylolmischungsverhältnisse waren in allen Luftproben kleiner als die Nachweisgrenze von etwa 20 bzw. 2 ppt.

Tab. 3.27: Statistik der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse während ARCTOC 96. (NWG = Nachweisgrenze)

Substanz	Mischungsverhältnisse / ppb						
	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	15 % Perzentil	Median	85% Perzentil	Maximum
Ethan	1.616	0.483	0.591	0.970	1.655	2.107	2.485
Ethen	0.026	0.016	0.007	0.012	0.020	0.041	0.085
Ethin	0.329	0.169	< NWG	0.101	0.368	0.504	0.627
Propan	0.490	0.291	0.032	0.145	0.556	0.793	1.116
Propen	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	0.017
i-Butan	0.074	0.055	0.005	0.016	0.073	0.133	0.212
Chlormethan	0.528	0.021	0.473	0.507	0.529	0.546	0.627
n-Butan	0.128	0.099	< NWG	0.021	0.136	0.238	0.347
i-Pentan	0.032	0.030	< NWG	0.004	0.016	0.067	0.122
n-Pentan	0.027	0.026	< NWG	0.002	0.012	0.058	0.095
2-Methylpentan	0.010	0.010	< NWG	< NWG	0.006	0.021	0.043
3-Methylpentan	0.004	0.004	< NWG	< NWG	0.002	0.008	0.021
n-Hexan	0.007	0.006	< NWG	< NWG	0.006	0.013	0.021
n-Heptan	0.004	0.003	< NWG	< NWG	0.004	0.007	0.012
Benzol	0.102	0.036	0.051	0.063	0.088	0.144	0.188
Toluol	0.010	0.014	< NWG	< NWG	0.005	0.026	0.062
Ethylbenzol	0.002	0.001	< NWG	< NWG	0.002	0.003	0.006
m,p-Xylole	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Acetaldehyd	0.111	0.053	0.032	0.061	0.101	0.170	0.307
Aceton	0.451	0.116	0.165	0.316	0.435	0.580	0.729

Spurengasemission von Schneemobilen:

Eine grobe Abschätzung der Spurengasemission von Schneemobilen war aus der Analyse dreier Probenbehälter und einer während dieser Probennahmen am GC 1 analysierten Luftprobe zu gewinnen (Für die detaillierte Beschreibung der Probennahme s. Abschn. 2.4.4). Die Ergebnisse sind Abbildung 3.19 dargestellt. Die in-situ Messung und der Behälter, der vor Starten des Motors befüllt wurde, charakterisieren die Mischungsverhältnisse der Hintergrundatmosphäre. Diese beiden Datensätze unterschieden sich zum Teil erheblich in den Mischungsverhältnissen (bis Faktor 5.7 (Toluol)), wobei der vor Starten des Motors befüllte Probenbehälter für alle Substanzen höhere Mischungsverhältnisse aufwies. Die Mischungsverhältnisse der Substanzen Ethen, Propen, 3-Methylpentan, n-Hexan, n-Heptan, Ethylbenzol und m,p-Xylole lagen bei beiden Bestimmungen unterhalb der Nachweisgrenze. Ebenso waren Toluol bei der in-situ Messung und n-Pentan in der Behälterprobe unterhalb der

Nachweisgrenze. In allen Fällen wurden die Mischungsverhältnisse der Nachweisgrenze im Diagramm eingetragen.

Die bei laufendem Motor gesammelten Proben erwiesen sich als so stark verschmutzt, daß für alle Kohlenwasserstoffe mit mehr als drei Kohlenstoffatomen Signale außerhalb des Verstärkerbereichs der Detektorelektronik erhalten wurden. Dies traf auch für das Propen in der 2. Behälterprobe zu. Die für diese Substanzen angegebenen Mischungsverhältnisse sind also als Untergrenzen anzusehen.

Aus den in Abbildung 3.19 zusammengefaßten Daten wird deutlich, daß die in geringerer Entfernung windabwärts bei laufendem Motor gesammelte 2. Probe deutlich stärker belastet war als die in größerer Entfernung windaufwärts gesammelte 1. Probe. Der Unterschied ist substanzspezifisch und bewegt sich zwischen 50 ppb (Propen) und 230 ppb (Toluol). Die Ethan- und Propankonzentrationen in der 2. Probe waren lediglich 15 ppb bzw. 4 ppb höher als in der 1. Probe, während das CO-Mischungsverhältnis um etwa 7700 ppb höher war. In jedem Fall wird deutlich, daß der Unterschied der Mischungsverhältnisse zwischen Hintergrundatmosphäre und Schneemobilemission mit der Kohlenstoffanzahl der Substanz zunimmt.

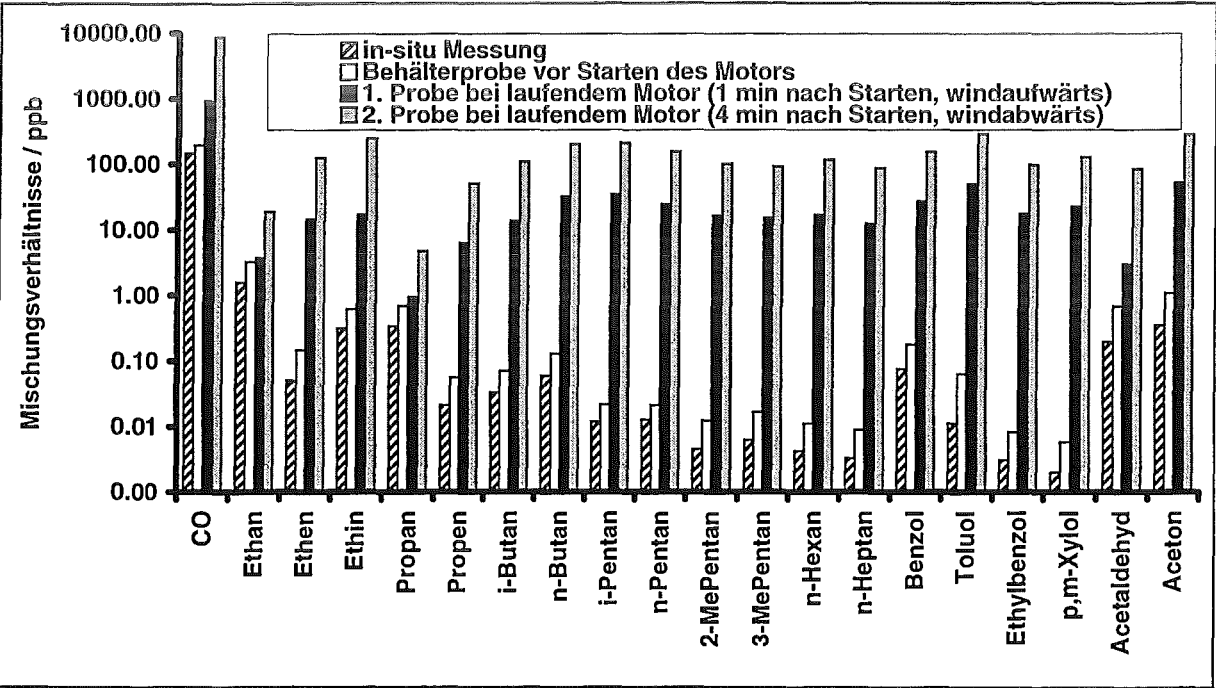


Abb. 3.19: Spurengasmischungsverhältnisse in Hintergrundatmosphäre und im Abgas von Schneemobilen

Vergleicht man die 1. Behälterprobe mit der in-situ Messung, so wurden für Ethan und Propan die geringsten Erhöhungen der Mischungsverhältnisse gegenüber der Hintergrundatmosphäre beobachtet (2 ppb bzw. 0.6 ppb). Für alle weiteren Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Propan (6 ppb Erhöhung) war die gefundene Änderung der Mischungsverhältnisse gegenüber der in-situ Messung zwischen 12 ppb für n-Heptan und 49 ppb für Toluol. Die Mischungsverhältnisse von oxidierten Verbindungen wie Acetaldehyd und Aceton waren etwa 2 bzw. 50 ppb höher als in der Hintergrundatmosphäre. Die deutlichste Änderung wurde für Kohlenmonoxid mit einer Erhöhung von 770 ppb beobachtet. Die beobachteten Änderungen der Mischungsverhältnisse stimmen qualitativ mit den von Mayrsohn et al. (1976) und Nelson et al. (1983) publizierten Quellverteilungen für Kohlenwasserstoffe in Städten überein. Diese Arbeiten belegen, daß Verbrennungsabgase und verdampfender Kraftstoff die Hauptquelle aller hier untersuchten Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Propan und Ethan sind. Bezogen auf die Mischungsverhältnisse der Hintergrundatmosphäre ist die beobachtete Erhöhung der Mischungsverhältnisse höherer Kohlenwasserstoffe viel stärker durch lokale Emission aus Verbrennungsprozessen beeinflusst als die leichter Kohlenwasserstoffe.

3.5.3 Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe

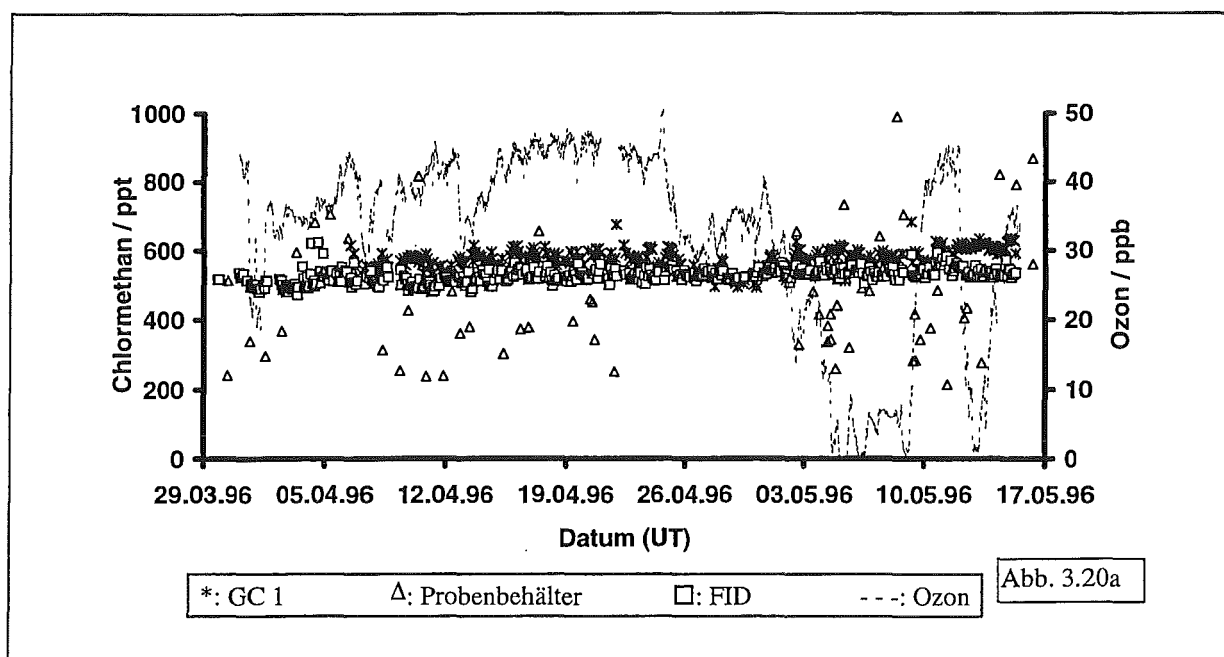
Bei der Bestimmung ausgewählter halogener Kohlenwasserstoffe aus den ECD-Chromatogrammen des GC1 zeigte sich, daß der Detektor nach dem Transport und Aufbau erst nach etwa zwei Tagen konstante Meßbedingungen erreichte. Dies traf jedoch nicht für alle untersuchten Verbindungen zu. Die Änderung des Trägergasstromes zwischen dem 29.3 und 5.4.96 bewirkte eine kontinuierliche Änderung der Responsefaktoren für Chlormethan, Brommethan, Dibrommethan, 1,1-Dichlorethen und Dichlormethan. Die Auswertung für diese Substanzen begann daher erst am 6.4.96. Für die Bestimmung der Mischungsverhältnisse halogener Verbindungen in den Behälterproben mit dem Laborgaschromatographen wurden keine zeitlichen Änderungen der Detektorempfindlichkeit beobachtet.

In den Abbildungen 3.20a-l sind die Zeitreihen der Mischungsverhältnisse ausgewählter halogener Kohlenwasserstoffe dargestellt. Die Abbildungen zeigen jeweils die mit der Behältermethode und die mit dem GC 1 erhaltenen Datensätze. Für Chlormethan sind zusätzlich die Auswertung der FID-Chromatogramme und das von Arnold (1997) bestimmte Ozonmischungsverhältnis gezeigt.

Für Chlormethan stimmten die Ergebnisse der Auswertung der FID- und ECD-Chromatogramme sowohl in Bezug auf das mittlere Mischungsverhältnis (etwa 520 ppt) als auch auf die beobachteten Schwankungen sehr gut überein. Die in den Behälterproben gefundenen Mischungsverhältnisse schwanken stark (Abweichung zu in-situ Daten bis zu 450 ppt) und liegen im Mittel etwa 120 ppt niedriger als die der in-situ Bestimmungen. Über den gesamten Zeitraum der Messungen wurde ein nahezu konstantes Mischungsverhältnis beobachtet.

Ähnliche Beobachtungen wurden für Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan gemacht. Aus den in-situ Messungen ergaben sich nahezu konstante Mischungsverhältnisse von etwa 140 ppt bzw. 175 ppt. Die Behältermessungen ergaben stark schwankende Mischungsverhältnisse im Bereich von 40-170 ppt für Tetrachlormethan (Mittelwert ca. 125 ppt) und 100-270 ppt für Trichlorethan (Mittelwert ca. 185 ppt).

Für Iod- und Brommethan ergab die Behältermethode ebenfalls stark streuende Mischungsverhältnisse (Abweichung zu in-situ Methode bis zu 1 ppt bzw. bis zu 50 ppt), wobei das mittlere Mischungsverhältnis höher war als das der in-situ Bestimmung (etwa 0.5 ppt für Iodmethan bzw. ca. 10 ppt für Brommethan). Für Brommethan wurde ein konstanter zeitlicher Anstieg des Mischungsverhältnisses von 11 ppt auf 16 ppt gefunden. Das Iodmethanmischungsverhältnis zeigte eine zeitliche Abnahme des Mischungsverhältnisses von 0.6 ppt auf 0.2 ppt. Für drei Episoden, 5.-9.4.96, 24.-27.4.96 und 10.-12.5.96 wurde eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf etwa das Doppelte beobachtet, wobei diese nicht in Zusammenhang mit den Ozonverlustepisoden standen.



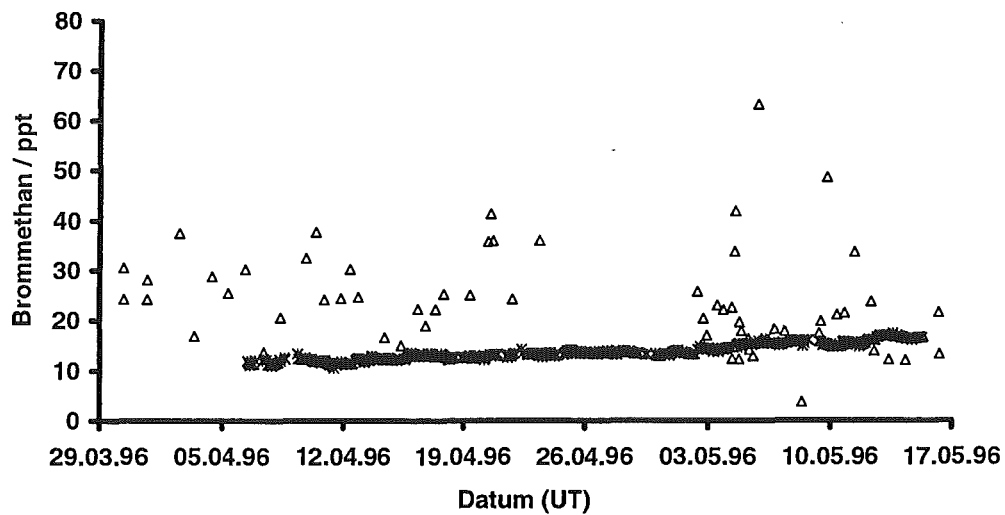


Abb. 3.20b

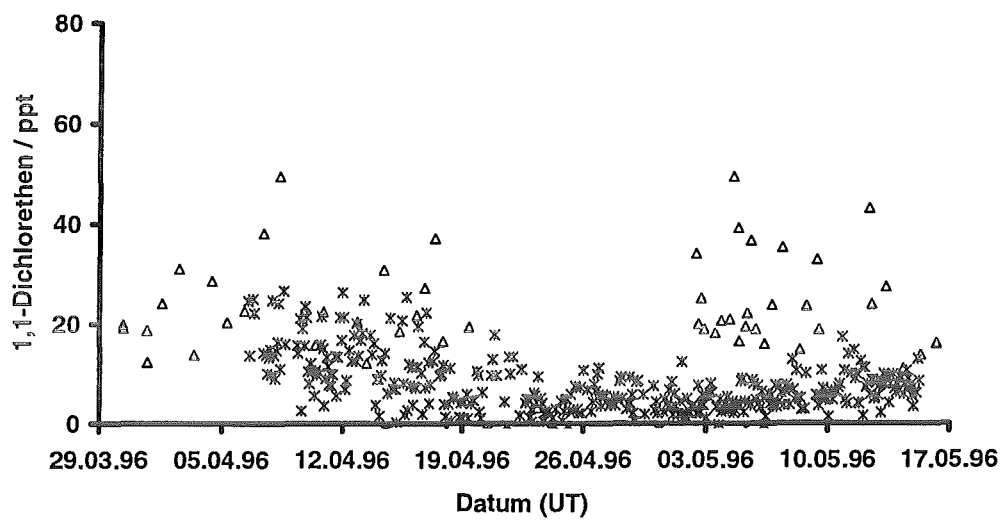
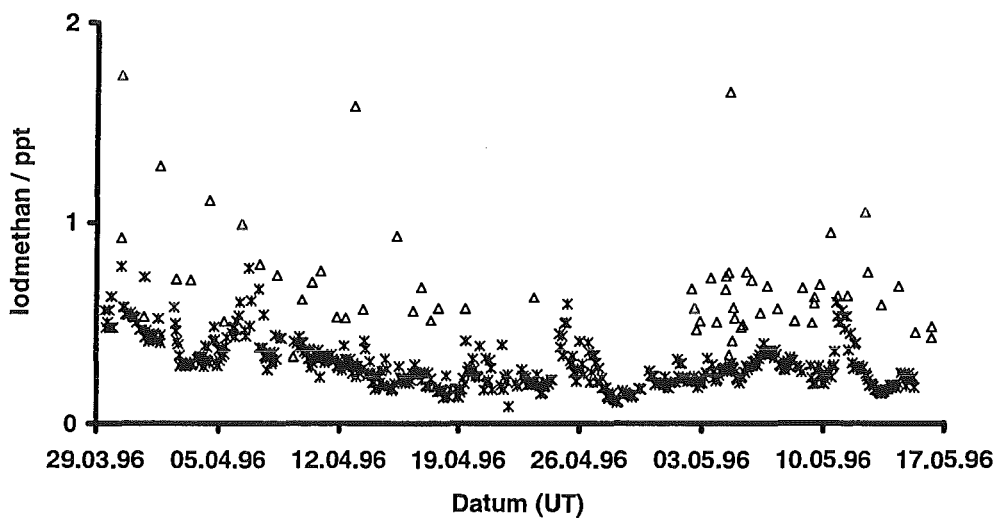


Abb. 3.20c



*: GC 1 Δ: Probenbehälter

Abb. 3.20d

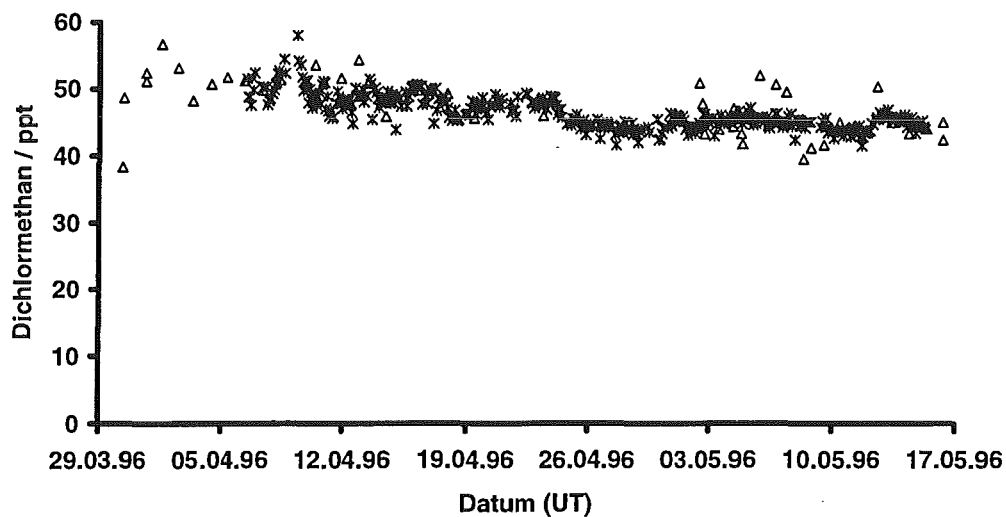


Abb. 3.20e

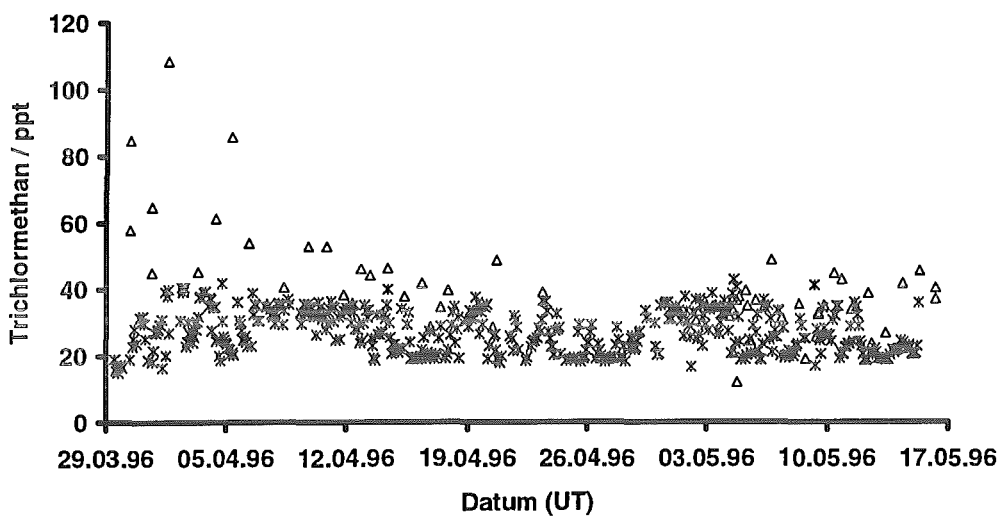
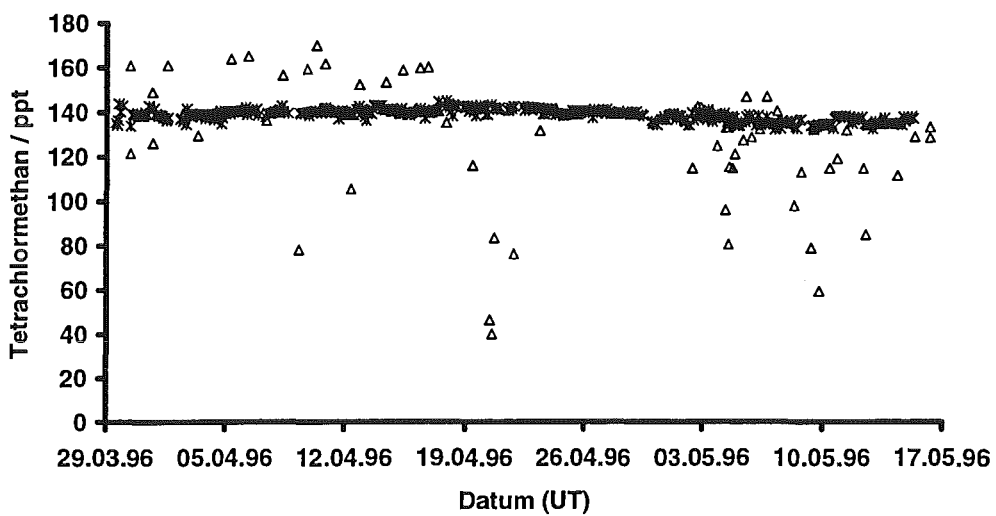


Abb. 3.20f



*: GC 1

Δ: Probenbehälter

Abb. 3.20g

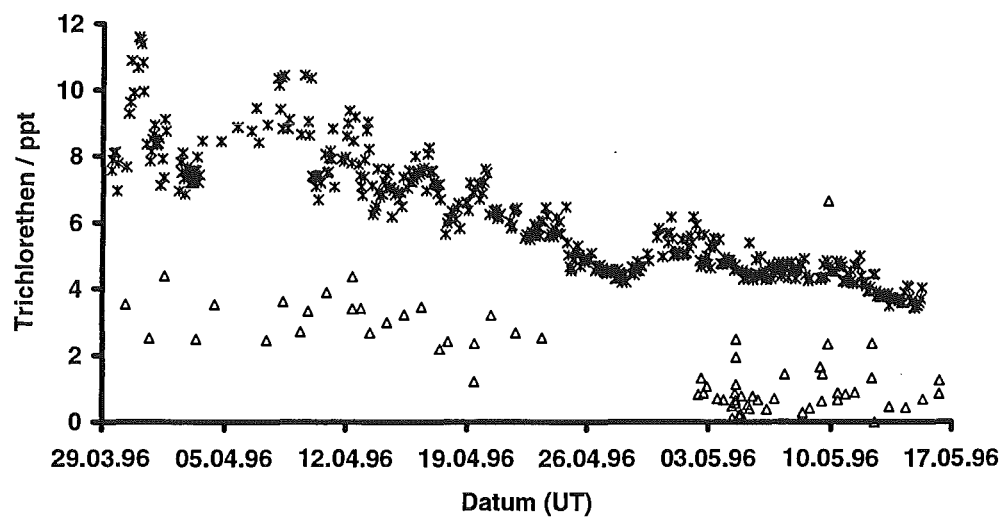


Abb. 3.20h

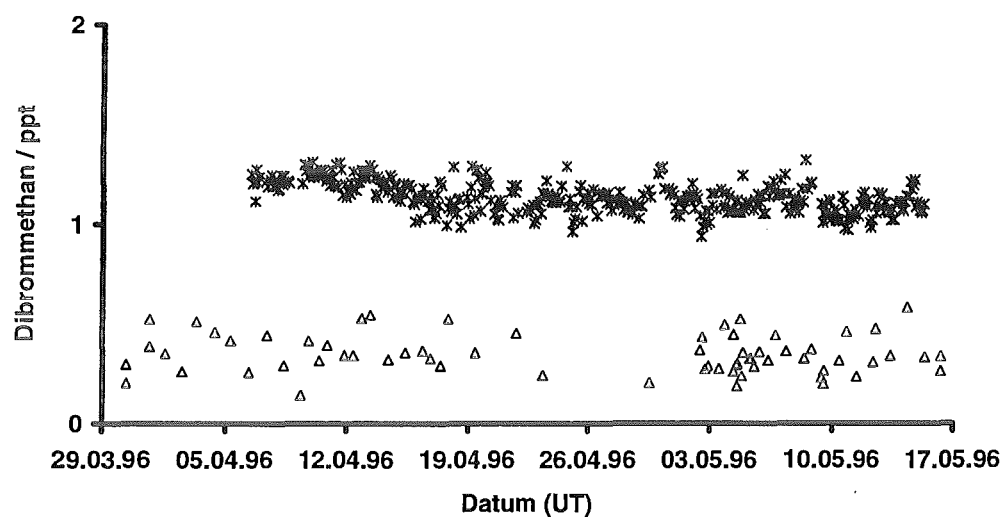
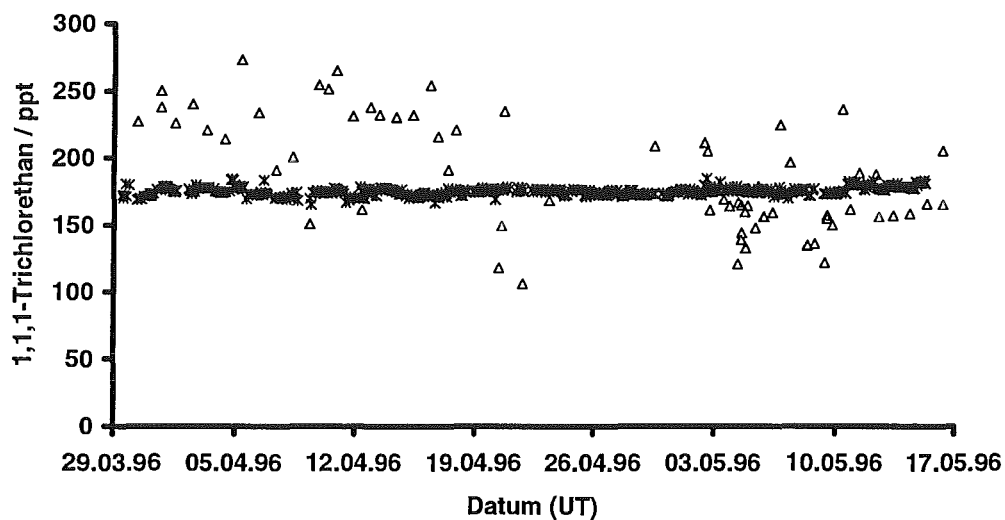


Abb. 3.20i



*: GC 1 Δ: Probenbehälter

Abb. 3.20j

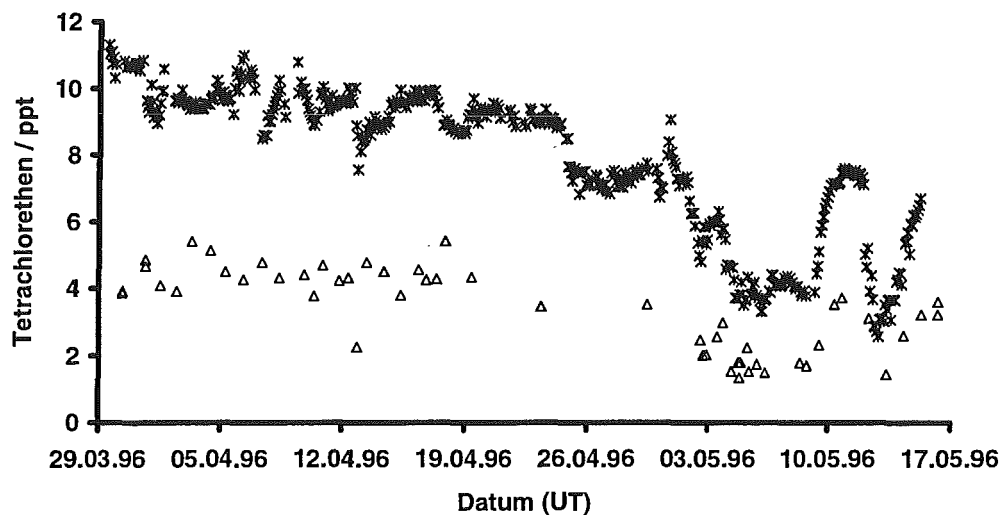
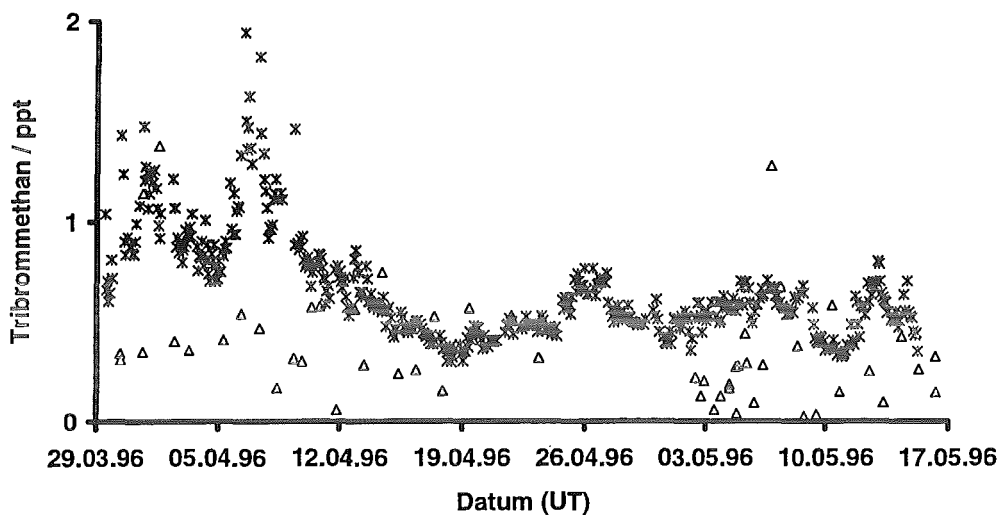


Abb. 3.20k



*: GC 1 Δ: Probenbehälter

Abb. 3.20l

Abb. 3.20a-l: Zeitreihen der Mischungsverhältnisse ausgewählter halogener Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 96 gemessen an der 'Grubeverkstedet' (in-situ Bestimmung) und auf dem Zeppelinberg (Probenbehälter). Für Chlormethan sind zusätzlich die aus der FID-Auswertung resultierenden Ergebnisse und die Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses (Arnold, 1997) eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Behältermethode für Dichlormethan stimmen gut mit denen der in-situ Bestimmung überein. Mit beiden Methoden wird derselbe zeitliche Verlauf (zeitliche Abnahme von ca. 50 ppt auf 45 ppt) beobachtet.

Im Falle von Trichlormethan und 1,1-Dichlorethen ist die Übereinstimmung der Ergebnisse in Einzelfällen schlechter (bis zu 70 ppt bzw. 90 ppt Unterschied zwischen beiden Methoden).

Im Mittel ergab die Bestimmung mittels der Behältermethode Mischungsverhältnisse von etwa 40 ppt für Trichlormethan und 30 ppt für 1,1-Dichlorethen, was um ca. 10 ppt bzw. 20 ppt über den mittleren Mischungsverhältnissen der in-situ Messungen lag. Für beide Auswertungen war die relative Streuung der Daten größer als für die meisten anderen Verbindungen.

Für Dibrommethan, Tri- und Tetrachlorethen wurde ein ähnlicher zeitlicher Verlauf der mit beiden Methoden bestimmten Mischungsverhältnissen gefunden. In allen Fällen lagen die Ergebnisse der Behältermethode für das mittlere Mischungsverhältnis um einen Faktor 2-3 unterhalb der in-situ Messungen. Diese ergaben mittlere Mischungsverhältnisse von 1.1 ppt, 6 ppt und 8 ppt für Dibrommethan, Tri- und Tetrachlorethen. Der zeitliche Verlauf dieser Mischungsverhältnisse entsprach einer zeitlichen Abnahme, deren relative Ausprägung für Trichlorethen (ca. Faktor 2) am stärksten und Dibrommethan (ca. Faktor 1.2) am schwächsten war.

Für Tribrommethan wurde ein episodenhaft schwankendes Mischungsverhältnis (0.3-1.9 ppt) in den in-situ Bestimmungen beobachtet. Zu Beginn der Messungen lag das Mischungsverhältnis bei etwa 0.9 ppt am Ende bei ca. 0.5 ppt. Die Ergebnisse der Behältermessungen waren zumeist niedriger (Faktor 2-4) und gaben den zeitlichen Verlauf nicht wieder.

Tetrachlorethen und Tribrommethan wiesen als einzige Verbindungen Änderungen im Mischungsverhältnis während der Ozonverlustepisoden auf. Das Tetrachlorethenmischungsverhältnis war für diese Zeiträume stark mit dem Ozonmischungsverhältnis korreliert, während für Tribrommethan eine Antikorrleation des Mischungsverhältnisses beobachtet wurde.

Kalibration und Fehler der Messungen:

GC 1:

Wie bereits im Abschnitt 3.3.3 beschrieben, besteht nicht für alle Verbindungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Detektorsignal und der in den Detektor injizierten Substanzmenge. Es zeigte sich jedoch, daß für alle untersuchten Substanzen mit Ausnahme von 1,1-Dichlorethen die Form der Kalibrationskurve aus Kapitel 3.3.3 übernommen werden konnte. Die Kalibrationskurven unterschieden sich gegenüber den zur Kalibration des Arbeitsstandards verwendeten lediglich in ihrer Steigung. Für 1,1-Dichlorethen war die Streuung des Responsefaktors so groß, daß die Verwendung der in Kapitel 3.3.3 benutzten

Kalibrationsfunktion keine Vorteile gegenüber der Verwendung eines mittleren Responsefaktors versprach. Für die Substanzen Chlormethan, Dichlormethan und Trichlormethan wurde die Kalibrationskurve wie in Kap. 3.3.3 mit einem Polynom 2. Ordnung der Form $f(x) = ax^2 + bx$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert. Für alle anderen Substanzen wurde ein substanzspezifischer mittlerer Responsefaktor verwendet, was einer Ursprungsgeraden $f(x) = ax$ als Ausgleichskurve entspricht. Zur Abschätzung der Analysenfehler bei der Verwendung quadratischer Funktionen wurden die Fehler der Koeffizienten a und b berechnet. Diese Fehler geben die Unsicherheit der Kalibrationskurve wieder und tragen zum Fehler des Kalibrationsfaktors bei. Die Abweichung der aus der Messung der Kalibrationsstandards resultierenden Responsefaktoren von der Ausgleichskurve wurde als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen genommen und ging somit in den statistischen Fehler des Mischungsverhältnisses ein (s. Kap. 2.1.4). Bei der Auswertung mit quadratischen Kalibrationskurven wurden also die folgenden Gleichungen benutzt:

$$\text{Kalibrationsfunktion: } n_D = a \cdot A^2 + b \cdot A \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$\frac{\Delta c^p}{c^p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_{stat}^p}{c_{stat}^p}\right)^2} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

$$\frac{\Delta K}{K} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c^{st}}{c^{st}}\right)^2 + \left(\Delta a \cdot \frac{A^2}{n_D}\right)^2 + \left(\Delta b \cdot \frac{A}{n_D}\right)^2} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

$$\frac{\Delta c_{stat}^p}{c_{stat}^p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V^p}{V^p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A^0}{(A^p - A^0)}\right)^2} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

- n_D : Substanzmenge am Detektor [mol]
 a, b : Koeffizienten der Ausgleichsfunktion
 A : Peakfläche
 c^p : Konzentration der Substanz in der Probe
 c^{st} : Konzentration der Substanz im Arbeitsstandard
 Δx : absoluter Fehler der Größe x

$\frac{\Delta K}{K}$: relativer Fehler des Kalibrationsfaktors

$\frac{\Delta c_{stat}^p}{c_{stat}^p}$: relativer statistischer Fehler der Konzentration in der Probe

V^p : Anreicherungsvolumen der Probe

A^0 : Peakfläche des Blindwerts

A^p : Peakfläche der Probe

r : mittlere Abweichung der gemessenen Responsefaktoren von der Ausgleichskurve

Es ist zu erwähnen, daß die für die Analyse der Luftproben erhaltenen Peakflächen für die Substanzen 1,1-Dichlorethen, Iodmethan, Dichlormethan, Tetrachlormethan sowie Tri- und Tetrachlorethen größtenteils außerhalb des durch die Kalibrationsstandards während der Feldmessungen abgedeckten Bereichs lagen. Für die Auswertung über quadratische Kalibrationskurven bedeutete dies, daß eine Extrapolation der Ausgleichskurven nötig wurde. Dies erschien gerechtfertigt, da die Experimente zur Kalibration des Arbeitsstandards gezeigt haben, daß quadratische Ausgleichskurven die Verhältnisse über einen sehr großen Bereich angemessen beschreiben.

Tabelle 3.28: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der halogenierten Kohlenwasserstoffe mit dem GC 1 während ARCTOC 96. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreicherungsvolumen der Proben der jeweiligen Meßreihe berechnet.

Substanz	GC 1	
	r / %	NWG / ppt (2040 mL)
Chlormethan	6.6	6
Dichlormethan	4.9	1
Trichlormethan	13.3	0.8
Tetrachlormethan	6.6	0.2
1,1,1-Trichlorethan	4.8	1
1,1-Dichlorethen	22.4	12
Trichlorethen	3.9	0.07
Tetrachlorethen	6.4	0.10
Brommethan	38.6	0.14
Dibrommethan	39.5	0.10
Tribrommethan	62.8	0.07
Iodmethan	21.2	0.10

In Tabelle 3.28 sind die Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten für die Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe mit dem GC 1 während ARCTOC 96 zusammengefaßt. Die Reproduzierbarkeiten aller chlorierten Verbindungen mit Ausnahme von 1,1-Dichlorethen waren besser als 15 %. Schlechtere Reproduzierbarkeiten (20-60%) wurden für die bromierten und iodierten Methane gefunden. Außer für 1,1-Dichlorethen (11.8 ppt) und Chlormethan (6 ppt) lagen die Nachweisgrenzen aller Verbindungen bei 1 ppt oder darunter.

Behälterproben (Laborgaschromatograph):

Bei der Auswertung der ECD-Chromatogramme der Behälterproben am Laborgaschromatographen zeigte sich, daß für einige Substanzen (Chlormethan, Tetrachlormethan, Brommethan, Dibrommethan, Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan) ebenfalls keine linearen Kalibrationsfunktionen verwendet werden konnten. Wie im vorigen Abschnitt wurde in diesen Fällen ein Polynom der Form $f(x) = ax^2 + bx$ als Ausgleichsfunktion an die Ergebnisse der Kalibrationsmessungen angepaßt. Die Berechnung der Mischungsverhältnisse und deren Fehler erfolgte wie oben beschrieben. Tabelle 3.29 zeigt die aus den Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards berechneten Reproduzierbarkeiten und Nachweisgrenzen. Die Reproduzierbarkeiten waren nur für wenige Substanzen als ausreichend zu bewerten; Chlormethan 10.9 %, Dichlormethan 10.6%, Iodmethan 14.5 % und Trichlorethen 6.7%. Für alle anderen Verbindungen wurden schlechte Reproduzierbarkeiten im Bereich von 28% (Brommethan, Tetrachlorethen) bis 104% (Tribrommethan) bestimmt.

Die mehrfache Analyse von 37 Probenbehältern erlaubte, diese aus den Messungen des ARCTOC-Arbeitsstandards abgeleiteten Reproduzierbarkeiten zu prüfen. In Tabelle 3.29 sind die mittleren prozentualen Abweichungen der Mehrfachbestimmungen aufgelistet. Berücksichtigt wurden wieder nur Analysen oberhalb der Nachweisgrenze.

Die so erhaltenen Reproduzierbarkeiten lagen für alle Substanzen außer Dichlormethan (5.8 %) oberhalb 20 %. Für viele der Verbindungen bestehen große Unterschiede zwischen den mit beiden Methoden bestimmten Reproduzierbarkeiten. So ist die Reproduzierbarkeit für Chlormethan berechnet aus den Mehrfachanalysen um einen Faktor 3 schlechter (32.2 % gegenüber 10.9 %). Für Tetrachlormethan, Trichlorethen und Iodmethan wurden ebenfalls signifikant schlechtere Reproduzierbarkeiten mit der Methode der Mehrfachanalyse von Probenbehältern erhalten. Im Gegensatz dazu wurden im Falle von Trichlormethan, 1,1-Dichlorethen und Tribrommethan mit dieser Methode deutlich bessere Reproduzierbarkeiten berechnet. Vergleichbare Reproduzierbarkeiten ergaben sich für Dichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorethen, Brom- und Dibrommethan.

Tabelle 3.29: Nachweisgrenzen (NWG) und Reproduzierbarkeiten (r) der Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe mit der Behältermethode während ARCTOC 96. Die Nachweisgrenzen sind für das mittlere Anreicherungsvolumen der Proben berechnet. Für die Berechnung der mittleren Abweichung der Mischungsverhältnisse wurden nur Werte oberhalb der Nachweisgrenze zugrunde gelegt. Die mittleren Mischungsverhältnisse (MV) sind in Klammern angegeben. (nur ein Behälterpaar)*

Substanz	Kalibrationsstandard		mittlere Abweichung der MV / % (mittleres MV / ppb)	
	r / %	NWG / ppt (1440 mL)	Mehrfach- analysen	Analysen gleichzeitig am gleichen Meßort beprobter Behälter
Chlormethan	10.9	6.4	32.2 (404)	36.3 (418)
Dichlormethan	10.6	0.7	5.8 (48.5)	2.7 (45)
Trichlormethan	55.5	0.8	29.8 (39.4)	17.6 (47)
Tetrachlormethan	29.1	0.09	40.0 (117)	24.5 (127)
1,1,1-Trichlorethan	32.3	2.0	37.1 (189)	36.6 (191)
1,1-Dichlorethen	67.2	3.9	34.3 (37.2)	0.8 (18.0)*
Trichlorethen	6.7	0.4	41.7 (2.0)	46.8 (1.6)
Tetrachlorethen	28.1	0.10	23.3 (3.8)	8.3 (4.0)
Brommethan	28.3	1.8	19.9 (25)	25.8 (22)
Dibrommethan	39.6	0.02	29.9 (0.4)	32.3 (0.3)
Tribrommethan	103.9	0.16	30.2 (0.4)	40.7 (0.4)
Iodmethan	14.8	0.19	30.8 (0.8)	22.2 (0.7)

In fünf Fällen wurden gleichzeitig zwei Probenbehälter am selben Meßort befüllt, um aus dem Vergleich der Ergebnisse Fehler der Probensammlung erkennen zu können. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.29 dargestellt. Die meisten der auf diese Weise berechneten mittleren Abweichungen der Mischungsverhältnisse in den Behältern stimmen gut mit den aus der Mehrfachanalyse erhaltenen Werte überein. Lediglich für Tetrachlorethen wurde eine bedeutend bessere Reproduzierbarkeit gefunden (8.3 % gegenüber 23.3 %). Aufgrund der geringen Anzahl von nur fünf verglichenen Behälterpaaren erschien dieser Unterschied aber nicht hinreichend signifikant.

Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden:

In Tabelle 3.30 sind die Quotienten der Mischungsverhältnisse zeitlich überlappender Probennahmen der Behälterproben und in-situ Messungen zusammengefaßt. Wie schon in Abschn. 3.4.2 erwähnt, können die verglichenen Luftproben um bis zu 15 min in ihrer

Tabelle 3.30: Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, berücksichtigt wurden nur Messungen über der Nachweisgrenze (NWG), σ : Standardabweichung, N: Anzahl zeitlich überlappender Messungen > NWG, N_{ges} : gesamte Anzahl zeitgleicher Bestimmungen

Substanz	GC 1 / Behälter		
	mittleres Verhältnis $\pm 1\sigma$	MV _{mittel} / ppb	N (N_{ges})
Chlormethan	1.61 $\pm$ 0.51	377	8 (8)
Dichlormethan	1.01 $\pm$ 0.05	47	8 (8)
Trichlormethan	0.81 $\pm$ 0.28	38	12 (12)
Tetrachlormethan	1.04 $\pm$ 0.13	136	12 (12)
1,1,1-Trichlorethan	0.93 $\pm$ 0.15	182	13 (13)
1,1-Dichlorethen	0.39	16.7	1 (5)
Trichlorethen	4.09 $\pm$ 3.39	4.4	12 (12)
Tetrachlorethen	2.31 $\pm$ 0.30	5.6	12 (12)
Brommethan	0.76 $\pm$ 0.33	17.4	8 (8)
Dibrommethan	3.84 $\pm$ 0.84	0.73	10 (10)
Tribrommethan	2.80 $\pm$ 2.11	0.57	7 (10)
Iodmethan	0.51 $\pm$ 0.16	0.49	12 (12)

Probennahmezeit differieren (die Probennahmeintervalle betrugen hier bis zu 30 min!). Eine weitaus bedeutendere Einschränkung für einen Vergleich der Ergebnisse ist, daß nur zwei der Probenbehälter an der Gruveverkstedet befüllt wurden. Die an Gruveverkstedet und auf dem Zeppelin gesammelten Behälterproben unterschieden sich jedoch nicht erkennbar und ein getrennter Vergleich für nur zwei Behälter erschien nicht sinnvoll.

Die mit den beiden Analysenmethoden bestimmten Mischungsverhältnisse stimmen nur für wenige Verbindungen (Dichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan) gut überein. Für alle weiteren Substanzen weichen die Ergebnisse der Methoden im Mittel erheblich voneinander ab. Ferner war die starke Streuung der mit der Behältermethode ermittelten Mischungsverhältnisse auffällig. Für Chlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Dibrommethan und Tribrommethan ergaben die in-situ Analysen deutlich höhere Mischungsverhältnisse (Faktor 1.6-4.1), während für Trichlormethan, Iodmethan, Brommethan und 1,1-Dichlorethen Faktoren von 0.4 bis 0.8 berechnet wurden.

Aufgrund der schlechten Übereinstimmung der beiden Analysenmethoden für die Mischungsverhältnisse vieler halogenierter Kohlenwasserstoffe und der großen Streuung vieler mit der Behältermethode erhaltenen Datensätze, werden im weiteren nur die in-situ Messungen betrachtet. Aufgrund der guten zeitlichen Auflösung der in-situ Messungen wird

auch auf die Dichlormethan-, Tetrachlormethan- und 1,1,1-Trichlorethanmischungsverhältnisse der Behälter verzichtet, da diese keine zusätzlich Information liefern.

Überblick über die Mischungsverhältnisse ausgewählter halogener Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 96:

Die mittleren Mischungsverhältnisse und deren Standardabweichung sowie weitere statistische Daten der in-situ Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 96 sind in Tabelle 3.31 zusammengefaßt. Chlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,1 Trichlorethan lagen als einzige Verbindungen immer über 100 ppt. Die Mischungsverhältnisse aller weiteren Substanzen waren nie größer als 60 ppt. Für die chlorierten Ethene, Di- und Tribrommethan wurden im Mittel Mischungsverhältnisse von weniger als 10 ppt bestimmt.

Tabelle 3.31: Statistik der Mischungsverhältnisse halogener Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 96. (nur in-situ Bestimmungen, NWG = Nachweisgrenze)

Substanz	Mischungsverhältnisse / ppt						
	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	15 % Perzentil	Median	85% Perzentil	Maximum
Chlormethan	569	31	493	519	571	608	636
Dichlormethan	46	2.4	42	44	46	50	58
Trichlormethan	27	6.3	15	20	26	34	43
Tetrachlormethan	138	2.6	132	135	139	141	145
1,1,1-Trichlorethan	175	3.0	165	172	175	178	185
1,1-Dichlorethen	7.5	5.6	< NWG	< NWG	6.1	12.9	27
Trichlorethen	6.1	1.8	< NWG	4.3	5.7	7.5	11.6
Tetrachlorethen	7.9	2.2	2.6	4.3	8.9	9.6	11.3
Brommethan	13.7	1.5	10.6	12.2	13.4	15.5	17
Dibrommethan	1.1	0.08	0.94	1.1	1.1	1.22	1.32
Tribrommethan	0.65	0.25	< NWG	0.42	0.58	0.72	1.94
Iodmethan	0.29	0.10	< NWG	0.18	0.25	0.35	0.77

4 Diskussion

4.1 GC-Optimierung

Für das untersuchte Analysensystem mit gepackten Säulen zur Trennung der leichten Kohlenwasserstoffe ist besonders die große Peakbreite auffällig. Diese ist dann von Nachteil, wenn die Mischungsverhältnisse dieser Substanzen klein werden, wie es in Proben arktischer Reinluft durchaus zu erwarten ist. Des weiteren ist die lange Analysendauer von mehr als drei Stunden von Nachteil bei der Beobachtung schneller zeitlicher Änderungen der NMKW-Mischungsverhältnisse, wie sie insbesondere zu Beginn und Ende der Ozonverlust-Episoden vorkommen. Der Vorteil dieses Analysensystems ist, daß die große Kapazität der zur Trennung der C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe genutzten gepackten Säulen es erlaubt, auch Proben mit hohem Wassergehalt ohne eine Verschiebung der Retentionszeiten zu analysieren. Mit dem Trennsystem 1 (7 m Rtx-1 + 30 m GS-Q) lassen sich zwar die kleinsten Peakbreiten für die leichten Kohlenwasserstoffe erzielen, allerdings ist die Auflösung besonders im Bereich der C₂-Kohlenwasserstoffe zu gering. Hinzu kommt, daß die GS-Q Trennsäule immer einen breiten i-Butanpeak mit starkem Tailing erzeugt. Die Ursache hierfür liegt laut Säulenhersteller in einer ungünstigen Wechselwirkung aufgrund der Molekülstruktur von i-Butan und der Porengröße der stationären Phase. Diese ist herstellungsbedingt nicht konstant. Offensichtlich kann das i-Butan in die größeren Poren des Polymers diffundieren, während dies bei kleineren Poren nicht möglich ist. Die Moleküle in den Poren unterliegen einer stärkeren Adsorption, so daß diese Moleküle später eluieren und somit zum Peaktiling beitragen. Da gegenüber dem Trennsystem mit gepackten Säulen keine deutlich verkürzte Analysenzeit erreicht werden kann, bietet dieses Trennsystem keinen Vorteil.

Die Änderung der Trenneigenschaften der Aluminiumoxidsäule in Abhängigkeit des Wassergehalts der Probe sind nicht akzeptabel für die Routineanalyse atmosphärischer Luftproben und damit ein gewichtiger Nachteil des aus Rtx-1, GS-Q und Al₂O₃-Phase bestehenden Trennsystems 2. Während der Feldmeßkampagne POPCORN (Koppmann et al., 1996) wurde dieses Problem aufgrund der hohen Lufttemperaturen und der daraus resultierenden großen absoluten Luftfeuchte besonders deutlich. Zudem bedingt die gegensätzliche Elutionsreihenfolge der GS-Q und Aluminiumoxidphase eine kaum ausreichende Auflösung von Ethan und Ethen. Deswegen wurde eine neue Kombination von Trennsäulen entwickelt, die in der Lage ist, Feuchtigkeit von der Aluminiumoxidphase fernzuhalten (Trennsystem 3). Diese Säulenkombination bestehend aus Rtx-1, Carbowax und

Aluminiumoxidphase läßt ohne eine deutliche Verschiebung der Retentionszeiten auch die Injektion von Proben mit höherem Wassergehalt zu. Die Peakbreite ist zwar etwas größer als beim Trennsystem 2, aber durch den Verzicht auf die GS-Q Kapillarsäule verbessert sich die Auflösung drastisch. Mit dieser Säulenkombination können sogar die isomeren C₄-Alkene ansatzweise getrennt werden. Allerdings zeigte sich während und nach der ARCTOC 95 Meßkampagne, daß die als Vorsäule dienende Polydimethylsiloxanphase nicht in der Lage ist, eine scharfe Trennung von Substanzgruppen wie etwa den C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffen zu erbringen. Diese Unzulänglichkeit ist auf das große Injektionsvolumen von etwa 0.5 mL (STP) und die die Trennung behindernde Luftfeuchte bei einer relativ kleinen Säulenlänge (7 m) zurückzuführen. Der Grund für die Wahl der kurzen Vorsäule war die zur Aluminiumoxidphase unterschiedliche Elutionsreihenfolge. Daher mußte mit diesem Aufbau auf die Bestimmung höher siedender Kohlenwasserstoffe mittels der in Ofen 1 eingebauten Hauptsäule verzichtet werden.

Mit dem experimentellen Aufbau des GC 2 während der ARCTOC 96 Feldmessungen konnte aber gezeigt werden, daß die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen bis in den Bereich der C₇-Kohlenwasserstoffe möglich ist. Die Analyse ist dann in 90 min durchführbar, was eine extreme Zeitersparnis gegenüber dem Trennsystem mit gepackten Säulen bedeutet. Von Nachteil ist, daß die Analyse teilhalogener Kohlenwasserstoffe auf Aluminiumoxid als stationärer Phase nicht möglich ist (s. Kap. 3.1, Sturrock et al., 1993)

Die Polydimethylsiloxan-Kapillarsäule (Trennsystem 4) erweist sich oberhalb 0°C als völlig unbrauchbar für die Trennung leichter Kohlenwasserstoffe. Daher beginnt das Temperaturprogramm von Schmitz (1997), der diese Säule benutzt, bei -50°C. Diese Ofentemperaturen sind jedoch im Feldeinsatz nur durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreichbar, was bei der mangelnden Infrastruktur Spitzbergens unmöglich ist.

Mit der GasPro GSC Kapillarsäule wurden für relativ trockene Proben ähnlich gute Ergebnisse erzielt wie mit dem GC 2. Bei der Analyse feuchter Proben wirkt sich jedoch der geringe Säulendurchmesser auf die Belastbarkeit aus, und es werden Peaküberlagerungen im Bereich der C₂-Kohlenwasserstoffe beobachtet. Da arktische Luftmassen aufgrund ihrer geringen Temperatur nur eine begrenzte absolute Feuchte tragen, ist dieses Problem nicht von Bedeutung. Mit den gewählten Betriebsparametern ist eine Analyse der C₂-C₈ Kohlenwasserstoffe und vieler halogener C₁-C₂ Kohlenwasserstoffe möglich. Probleme mangelnder Auflösung gibt es für die Hexanisomere, Trichlormethan und Trichlorethen (gleichzeitige Elution einer unbekannten Substanz). Die Trennung von Chlormethan und n-Butan ist im Falle der Feldmessung deutlich besser als in Abbildung 3.5. Nachteilig ist

allerdings die große Peakverbreiterung des Ethens durch Co-Elution von Kohlendioxid. Die Messungen in der Arktis haben gezeigt, daß bei sehr geringen Mischungsverhältnissen eine Bestimmung von Ethen nicht möglich ist.

Ein großer Vorteil dieses Analysensystems ist sein einfacher Aufbau. So entfällt zum Beispiel das Festlegen eines Rückspülzeitpunkts. Durch das Arbeiten ohne Rückspülen verringert sich zudem die Analysendauer auf weniger als zwei Stunden. Aufgrund dieser Vorteile wurde dieses Analysensystem zusammen mit dem GC 2 für alle in-situ Messungen im Rahmen der ARCTOC-Meßkampagnen eingesetzt. Die Nutzung zweier Gaschromatographen hat neben dem Nachteil des doppelten Aufwands in Bezug auf Überwachung und Auswertung der Messungen den Vorteil, daß die große Überschneidung der auf beiden Analysegeräten bestimmbaren Substanzen eine Verifizierung der gesammelten Daten ermöglicht.

4.2 Datenqualität der Feldmessungen

In diesem Kapitel werden Auffälligkeiten der im Ergebnisteil vorgestellten Feldexperimente diskutiert. Zuerst werden die während Kalibration und Messung beobachteten Unregelmäßigkeiten getrennt für die Bestimmung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen diskutiert. Im Anschluß daran werden die erhaltenen Zeitreihen analysiert.

4.2.1 Kohlenmonoxidbestimmungen

Beim Vergleich der in den Probenbehältern analysierten Kohlenmonoxids-mischungsverhältnissen mit zeitgleichen in-situ Messungen fiel auf, daß die Behälterdaten eine deutlich stärkere Streuung aufwiesen. Versuche von Gautrois (pers. Mitteilung) haben gezeigt, daß das gemessene CO-Mischungsverhältnis von der Behältertemperatur bei der Messung abhängt. Für höhere Behältertemperaturen (untersuchter Bereich 20-60°C) ergaben sich immer auch höhere Mischungsverhältnisse. Dieses Verhalten deutet stark auf eine Adsorption von Kohlenmonoxid an der Behälterwand.

Während ARCTOC 96 zeigte sich ein statistisch signifikanter Unterschied der CO-Mischungsverhältnisse zwischen den beiden Meßorten Gruveverkstedet (in-situ Messungen) und Zeppelinberg (Probenbehälter). Die Mischungsverhältnisse auf dem Zeppelinberg waren im Mittel 3% niedriger als die an der Gruveverkstedet gemessenen (59 zeitgleiche

Messungen). Der Vergleich von Probenbehältern und in-situ Messungen am selben Meßort (Grubeverkedet) ergab ein Verhältnis $MV_{\text{Behälter}}/MV_{\text{in-situ}}$ von 0.98, stützt sich aber nur auf 11 Datenpaare. Während ARCTOC 95 wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Analysenmethoden beobachtet. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben änderte sich aber das Mischungsverhältnis des Kalibrationsgases zwischen den beiden Meßkampagnen von 319 ± 3.0 ppb (Feb. 95) auf 361 ± 2.8 ppb (Jul. 96), wobei beide Kalibrationen mit demselben Kohlenmonoxidstandard und mehreren Verdünnungen davon durchgeführt worden waren. Nimmt man an, daß zum Zeitpunkt der in-situ Messungen für ARCTOC 96, das Mischungsverhältnis kleiner als 361 ppb war, so steigt das Verhältnis $MV_{\text{Behälter}}/MV_{\text{in-situ}}$ für ein Mischungsverhältnis von 358.2 ppb (1σ) auf 0.98 und für ein Mischungsverhältnis von 352.6 ppb (3σ) auf 1.00. Es ist daher anzunehmen, daß die beiden Analysenmethoden während ARCTOC 96 aufgrund unterschiedlicher Kalibrationen zu verschiedenen Ergebnissen kamen und kein Unterschied zwischen den an beiden Meßpunkten beobachteten Luftmassen bestand.

4.2.2 Kohlenwasserstoffbestimmungen

ARCTOC 95:

Im Vergleich zu anderen leichten Kohlenwasserstoffen waren die Nachweisgrenzen für Ethin immer relativ hoch. Dies ist auf die teilweise Zerstörung der Verbindung im Elektroneneinfangdetektor zurückzuführen.

Die schlechten Reproduzierbarkeiten, die am GC 1 während des 3. Auswerteabschnitts (30.5.-10.6.95) für einige Substanzen (Ethen, Propen, Chlormethan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol, Ethylbenzol, m,p-Xylole) beobachtet wurden, sind wahrscheinlich auf das Anreicherungssystem zurückzuführen. Das benutzte System besaß ein größeres Volumen als die vorher verwendeten. Das größere Injektionsvolumen erzeugt breitere Peaks, was zu Trenn- und Auswerteproblemen führen kann.

Die gegenüber den anderen Meßabschnitten schlechte Nachweisgrenze von i-Pentan während der 2. Meßreihe (12.-30.5.95, 16 ppt gegenüber 5 ppt) am GC 1 wurde durch stärker schwankende Blindwerte bei gleicher Detektorempfindlichkeit hervorgerufen.

Bei der Auswertung der FID-Chromatogramme des GC 2 konnten für die 5. Meßserie (30.4.-31.5.95) nur substanzspezifische Massenresponsefaktoren statt eines mittleren Massenresponsefaktors benutzt werden. Für Propen wurde bereits in der 3. und 4. Meßserie

(23.-24.4.95, 26.-28.4.95) mit einem eigenen Responsefaktor gerechnet. Gleichzeitig wurde die Bestimmung von Propan von einer ständig stärker werdenden Überlagerung durch das Kohlendioxid signal deutlich erschwert. Dieses läßt auf Änderungen des Ansprechverhaltens des Detektors in diesem Zeitraum schließen. Im Labor in Jülich wurde beim Öffnen des Detektors eine rostbraune Verfärbung der Elektrode am Flammenfuß bemerkt. Nach Austausch der Elektrode wurden wieder gut übereinstimmende Massenresponsefaktoren für die leichten Kohlenwasserstoffe gefunden. Ferner wurde kein CO₂-Signal mehr beobachtet. Offenbar führten die Verschmutzungen im Detektor zusammen mit der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas zu den beobachteten Störungen.

Bei der Analyse der Probenbehälter fiel auf, daß die Reproduzierbarkeit für i-Pentan mit 38 % sehr viel schlechter ist als die anderer leichter Kohlenwasserstoffe. Hervorgerufen wird dies durch die schlechte Trennung von i-Pentan und Aceton auf der Polydimethylsiloxan-Trennsäule. Verstärkt wird dieses Problem durch die nicht ideale Peakform des Acetons (Tailing) und das Größenverhältnis der Signale in Kalibrationsstandard und Luftproben ($A_{\text{Aceton}} \gg A_{\text{i-Pentan}}$). Eine detaillierte Analyse der Auswertefehler schlecht aufgelöster Peaks findet sich bei Goodman et al. (1994).

Die Mehrfachanalyse der Probenbehälter ergab für einige Substanzen Reproduzierbarkeiten, die sehr viel schlechter waren als die mittels der Kalibrationsmessungen bestimmten. So wurde für i-Butan eine Reproduzierbarkeit von nur 23% bestimmt gegenüber 5.2% aus den Kalibrationsmessungen. Zurückzuführen ist dies auf die unvollständige Trennung des i-Butan von Acetaldehyd, welches in den Proben relativ zum Kalibrationsstandard sehr viel konzentrierter ist, so daß die Verhältnisse denen für i-Pentan (s.o.) entsprechen. Die aus den Mehrfachanalysen berechneten schlechteren Reproduzierbarkeiten für n-Butan, Benzol, Ethylbenzol und die p,m-Xylole sind wahrscheinlich ebenfalls auf die Konzentrationsunterschiede zwischen Standard und Luftprobe zurückzuführen. Im Falle der Xylole kommt wie für i-Butan und i-Pentan die Überlagerung mit einer nicht identifizierten Substanz hinzu. Diese Überlagerung führte wohl auch zu dem gegenüber anderen höheren Kohlenwasserstoffen erhöhten mittleren Mischungsverhältnis (Ethylbenzol 4 ppt, Toluol 4 ppt, p,m-Xylole 15 ppt, s. Tab. 3.19). Die Berechnung der mittleren Xylol-Mischungsverhältnisse beruht fast ausschließlich auf den Behältermessungen, da die Analysen mit dem GC 1 fast immer unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Aus den obigen Gründen werden auch die Xylol-Bestimmungen der Behältermethode im weiteren nicht mehr verwendet.

Beim Vergleich der verschiedenen Analysenmethoden fiel auf, daß die Behältermessungen immer höhere Alkenmischungsverhältnisse lieferten als die in-situ Messungen. Offensichtlich findet in den Behältern die Bildung von Alkenen statt (Singh et al., 1988). Vergleichbare Beobachtungen wurden von Kuster et al. (1996) gemacht. In einer persönlichen Mitteilung vertraten die Autoren die Ansicht, daß die Alkene Ozonolyseprodukte anderer Kohlenwasserstoffe seien. Diese Erklärung erscheint aber unwahrscheinlich, da sich die erhöhten Alkenmischungsverhältnisse auch während der Ozonverlustepisoden in den Behältern einstellten. Auch die Meinung, daß die in den Behältern einsetzende Alkenproduktion ein langsamer Prozeß ist, der nur dann bemerkt wird, wenn die Analyse der Behälterproben nach Lagerung über Zeiträume von Wochen bis Monaten erfolgt, ist nicht akzeptabel. Die Experimente zur Abschätzung der Emission von Schneemobilen haben gezeigt, daß die Alkenproduktion in den Behältern sofort einsetzt. So wurde die bei ruhendem Motor zeitgleich zu einer in-situ Messung gesammelte Behälterprobe bereits eine Stunde später analysiert und wies erhöhte Ethen- und Propenmischungsverhältnisse (96 bzw. 34 ppt) gegenüber der in-situ Bestimmung auf.

ARCTOC 96:

Bei der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mit dem GC 1 während ARCTOC 96 wurde für Propen immer ein signifikanter Blindwert erhalten. Da das Vorhandensein von Lecks im System aufgrund fehlender Blindwerte für allgegenwärtige Substanzen mit hoher Detektorempfindlichkeit (z.B. FCKW wie CFCl_3 oder CF_2Cl_2) ebenso wie eine Co-Elution einer unbekannten Substanz (keine Überlagerung des Propenmassenspektrums bei Identifizierungsexperimenten) auszuschließen ist, kann lediglich eine Verschmutzung im Trägergas die Beobachtung erklären. Die Freisetzung von Propen durch thermischen Zerfall der stationären Phase würde ebenso wie der Zerfall nicht eluierender, hochsiedender Verbindungen nicht zu einem Peak sondern einem erhöhten Rauschen der Basislinie führen. Ein Peak kann nur erhalten werden, wenn das Propen bei kaltem Ofen an den Säulenanfang gelangt und dort adsorbiert wird.

Erklärung für die am gleichen GC beobachtete schlechte Reproduzierbarkeit der Xylole ist wiederum eine Peaküberlagerung. Unmittelbar vor dem kleinen Xylol-Peak eluiert Aceton (10-50 mal höheres Signal als Xylole).

Die gegenüber den meisten Kohlenwasserstoffen schlechtere Reproduzierbarkeit der oxidierten Verbindungen Acetaldehyd und Aceton ist auf deren Polarität zurückzuführen. So ist bekannt, daß oxidierte Kohlenwasserstoffe an Metalloberflächen adsorbiert werden

(Leibrock, 1996). Unter diesem Gesichtspunkt sind Reproduzierbarkeiten von 15-20 %, wie sie für dieses Experiments berechnet wurden, besser als erwartet. Allerdings sind die ermittelten absoluten Mischungsverhältnisse aufgrund der Auswertung über den Massenresponsefaktor für Kohlenwasserstoffe unter Umständen mit einem größeren Fehler behaftet. Zwar wurden im gleichen Zeitraum mit 2,4-Dinitrophenol imprägnierte Sammelkartuschen zur Analyse von Aldehyden und Ketonen von anderen Gruppen eingesetzt, aber die Ergebnisse dieser Messungen stehen derzeit für einen Vergleich noch nicht zur Verfügung.

Auffällig bei den in-situ Analysen mit dem GC 2 war, daß die Streuung der Massenresponsefaktoren für keinen der Zeitabschnitte eine Auswertung über den mittleren Massenresponsefaktor erlaubte. Ein verschmutzter Detektor, der während ARCTOC 95 ein ähnliches Verhalten bewirkte (s.o.), kann in diesem Fall nicht die Ursache gewesen sein, da keine Verschmutzungen festgestellt werden konnten. Bei Betrachten der substanzspezifischen Massenresponsefaktoren fiel auf, daß diese für Kohlenwasserstoffe mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen, ausgenommen Propen und n-Butan, im Mittel bei $6.28 \pm 0.31 \mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}/\text{ppb}^{-1}/\text{g}^{-1}$ lagen. Für die höheren Kohlenwasserstoffe wurden Werte von $2.67\text{-}5.17 \mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}/\text{ppb}^{-1}/\text{g}^{-1}$ gefunden, wobei die Massenresponsefaktoren mit zunehmender Masse der Substanzen abnahmen. Die höheren Kohlenwasserstoffe gelangten also nicht quantitativ zum Detektor, was auf eine schlechte Einstellung des Rückspülzeitpunkts oder der Schaltzeit von Ventil 10 (Wasserabtrennung vor Aluminiumoxidsäule) schließen läßt. Für die niedrigen Responsefaktoren von Propen und n-Butan (werden diese Verbindungen in die Mittelung der Massenresponsefaktoren einbezogen, so steigt der Fehler auf mehr als 9 %) kann keine plausible Erklärung gegeben werden.

Die im Vergleich zu den anderen Kohlenwasserstoffen hohe Nachweisgrenze von 30-37 ppt für Propan ist auf die Co-Elution von Kohlendioxid und die daraus resultierende Peakverbreiterung zurückzuführen.

Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Ethanbestimmung während der zweiten Meßserie am GC 2 (5.-13.4.96) waren Probleme mit der Kühlung der Anreicherungsschleife beim Sammeln der Luftprobe. Die Schleifentemperatur konnte wegen technischer Mängel nicht auf 77 K gehalten werden, weshalb Ethan nicht quantitativ angereichert wurde.

4.2.3 Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe

Die Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe während ARCTOC 95 war stark durch die meist schlechte Reproduzierbarkeit beeinflusst. Lediglich für Tetrachlorethen wurden Reproduzierbarkeiten von etwa 10 % erzielt. Zusätzlich driftete die Detektorempfindlichkeit für einige Substanzen erheblich. Besonders deutlich ist dies für Chlormethan zu beobachten (Abb. 3.14a). Während die Auswertungen der FID-Chromatogramme des GC 1 und der Behälterproben ein nahezu konstantes Mischungsverhältnis von Chlormethan ergaben, zeigte die Auswertung der ECD-Chromatogramm einen episodenhaften, stark schwankenden Verlauf des Chlormethanmischungsverhältnisses.

Die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas wäre eine mögliche Erklärung für die schlechten Reproduzierbarkeiten. So beobachtete Gautrois (pers. Mitteilung) beim Betrieb desselben Analysensystems mit einer Diffusionsquelle ebenfalls schlechte Reproduzierbarkeiten halogener Kohlenwasserstoffe. Zusätzlich war die Detektion von Tribrommethan selbst bei hohen Konzentrationen (bis zu 100 ppt) unmöglich. Die Verwendung von Helium als Trägergas beseitigte diese Störungen. Es erscheint daher möglich, daß Wasserstoff entweder auf der Trennsäule oder erst im Detektor selber mit den halogenierten Verbindungen reagiert.

Ein weiteres Indiz für die mangelnde Qualität der Messungen sind die sprunghaften Änderungen der Mischungsverhältnisse aller untersuchten Verbindungen Anfang Juni 95. Diese Änderungen sind zum einen in sich nicht konsistent, da für Substanzen mit ähnlichen Quellen wie Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan entgegengesetzte Änderungen bestimmt wurden (das Tetrachlormethanmischungsverhältnis nimmt zu, 1,1,1-Trichlorethan nimmt ab). Zum anderen widerspricht der gleichmäßige Verlauf der Zeitreihen aller anderen untersuchten Spurengase den sprunghaften Änderungen der Mischungsverhältnisse der halogenierten Kohlenwasserstoffe. Aus diesem Grund werden alle zwischen dem 1.-10.6.95 durchgeführten Analysen zur Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe verworfen. Ferner werden für alle weiteren Betrachtungen die aus der FID-Auswertung bestimmten Chlormethanmischungsverhältnisse verwendet.

Sowohl im Rahmen der Kalibration halogener organischer Spurengase als auch bei deren in-situ Bestimmung während ARCTOC 96 zeigte sich, daß für einige Substanzen keine linearen Kalibrationskurven vorlagen. Obwohl in Lehrbüchern (Schwedt, 1986; Schomburg, 1987) häufig ein linearer Arbeitsbereich von bis zu 4 Größenordnungen für den Elektroneneinfangdetektor beschrieben ist, scheint dieser in der Praxis oft geringer zu sein.

So beobachten auch Lobert et al. (1996, pers. Mitteilung) nichtlineare Kalibrationskurven für einige Verbindungen. Da der ECD sehr empfindlich auf die Gaszusammensetzung reagiert, ist die Ausdehnung des linearen Arbeitsbereichs wahrscheinlich nicht nur eine Funktion der untersuchten Substanz, sondern auch des Trägergases, des Make-up Gases und eventueller Verschmutzungen oder zugesetzter Doping-Gase (Grimsrud et al., 1978, 1992; Sturrock et al., 1995).

Für die in-situ Bestimmung von Kohlenwasserstoffen während ARCTOC 96 wurden für alle während ARCTOC 95 untersuchten halogenierten Kohlenwasserstoffe bessere Reproduzierbarkeiten gefunden. Trotzdem war die Reproduzierbarkeit aller bromierten und iodierten Substanzen sowie die des 1,1-Dichlorethens schlechter als 20 %. Für 1,1-Dichlorethen ist die schlechte Reproduzierbarkeit ebenso wie für Trichlormethan in der geringen Signalgröße und der Nähe großer Peaks, Trichlorfluormethan bzw. Wasser, mit starkem Tailing begründet. Typischerweise betrugen die Peakhöhen für Trichlorfluormethan und Wasser ca. 750000 bzw. 60000 μV und die Quotienten der Peakhöhen von 1,1-Dichlorethen und Trichlorfluormethan bzw. Trichlormethan und Wasser 1:5000 bzw. 1:4. Für die bromierten und iodierten Methane scheint die Vermutung, daß die mäßigen Reproduzierbarkeiten auf die sehr geringen Mischungsverhältnisse dieser Substanzen im Standard zurückzuführen ist, nicht gerechtfertigt. Bei Betrachtung der Zeitreihen der bromierten und iodierten Substanzen (Abb. 3.20) fällt auf, daß die Streuung der Mischungsverhältnisse sehr viel kleiner ist als es die berechneten Reproduzierbarkeiten erwarten lassen würden, obwohl die Mischungsverhältnisse in den Luftproben etwa um die Hälfte kleiner sind als im Standard. Dies deutet stark darauf, daß die bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffe nicht in konstanten Mischungsverhältnissen aus dem Behälter des ARCTOC-Arbeitsstandard entnommen werden konnten. Eine Adsorption der betreffenden Verbindungen an der Gasflaschenoberfläche wäre eine mögliche Erklärung, zumal die Raumtemperatur des Meßraums während der Meßkampagne etwa zwischen 10°C und 30°C schwankte, was Änderungen der Mischungsverhältnisse adsorbierter Substanzen bewirken würde. Berg et al. (1984) berichten, daß Gasstandards bromierter Methane in Gasflaschen vor jeder Analyse durch Anwärmen oder Rollen der Gasflaschen neu gemischt werden müssen, um reproduzierbare Analysenwerte zu erhalten.

Bei der Analyse der Probenbehälter fiel ebenfalls die schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen vieler halogenierter Kohlenwasserstoffe auf. Lediglich für Dichlormethan wurde bei der Messung des Arbeitsstandards und der Mehrfachanalyse von Probenbehältern eine gute Reproduzierbarkeit beobachtet. Für alle anderen Substanzen wurden schlechtere

Reproduzierbarkeiten bestimmt und für viele Verbindungen unterschieden sich die nach beiden Methoden ermittelten Werte um bis zu einem Faktor 7. Ein Grund für dieses Verhalten könnte wie im Fall der in-situ Analysen in Wechselwirkungen mit der Behälterwand liegen. So berichten Müller et al. (1990) und Yokohata et al. (1985) von Änderungen der Mischungsverhältnisse halogenierter Verbindungen in Probenbehältern mit geringer relativer Feuchte. Demnach ist das Tetrachlormethanmischungsverhältnis in Edelstahlbehältern mit einem Wasserdampfpartialdruck kleiner als 8 hPa nicht mehr stabil. Die Lufttemperatur während der Meßkampagnen war immer kleiner 5°C, so daß ein Wasserdampfpartialdruck von mehr als 8 hPa nie erreicht werden konnte (Der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 5°C beträgt 8.7 hPa). Ein ähnliches Verhalten vieler anderer halogenierter Kohlenwasserstoffe ist als wahrscheinlich anzusehen und würde die beobachtete Streuung der Mischungsverhältnisse in den Behälterproben erklären.

Die sehr schlechte Reproduzierbarkeit für Tribrommethan von 104 % (berechnet aus den Messungen des Kalibrationsstandards) war auf eine Störung durch ein Xylolsignal im ECD zurückzuführen. Die relativ zu arktischer Luft hohen Konzentrationen von Xylenen im Standard erzeugten ein negatives Signal im ECD, welches kurz vor dem Tribrommethansignal erscheint. Ähnliche Phänomene sind bei Bottenheim et al. (1990) erwähnt. Aufgrund leichter Verschiebungen der Elutionszeiten beider Substanzen ist die Überlagerung der Signale unterschiedlich stark, was in der schlechten Reproduzierbarkeit resultiert. Bei der Mehrfachanalyse der Behälterproben sank die Reproduzierbarkeit für Tribrommethan aufgrund der meist nicht vorhandenen Xylole auf etwa 30 %.

4.2.4 Zeitreihen der Mischungsverhältnisse

Während ARCTOC 95 wiesen die Zeitreihen der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase mit Ausnahme der Ozonverlustepisoden und der oben angesprochenen sprunghaften Änderungen der Konzentrationen halogenierter Substanzen keine episodenhaften Variabilitäten auf.

Im Jahr 96 wurden während der wenig ausgeprägten Ozonverluste am 7. und 8.4. erhöhte Mischungsverhältnisse für viele organische Spurengase (Alkane bis C₆, Ethen, Ethin, Benzol, Aceton, Iodmethan, Dichlormethan, Tetrachlorethen und Tribrommethan), Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gemessen. Zu dieser Zeit wurden Luftmassen europäischer und asiatischer Herkunft zum Meßort transportiert. Abb. 4.1 zeigt eine vom Dänischen Meteorologischen Institut (DMI), Kopenhagen, berechnete Trajektorie, die typisch ist für diesen Zeitraum. Aus

diesen Gebieten stammende Luftmassen sind im allgemeinen stärker belastet als polare Luft, was die erhöhten Mischungsverhältnisse erklärt.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch für den Zeitraum vom 14.-17.4.96 gemacht, in dem Luftmassen aus nordöstlicher und östlicher Richtung von Asien zum Meßort gelangten (s. Abb. 4.6a und Analyse in Kapitel 4.7).

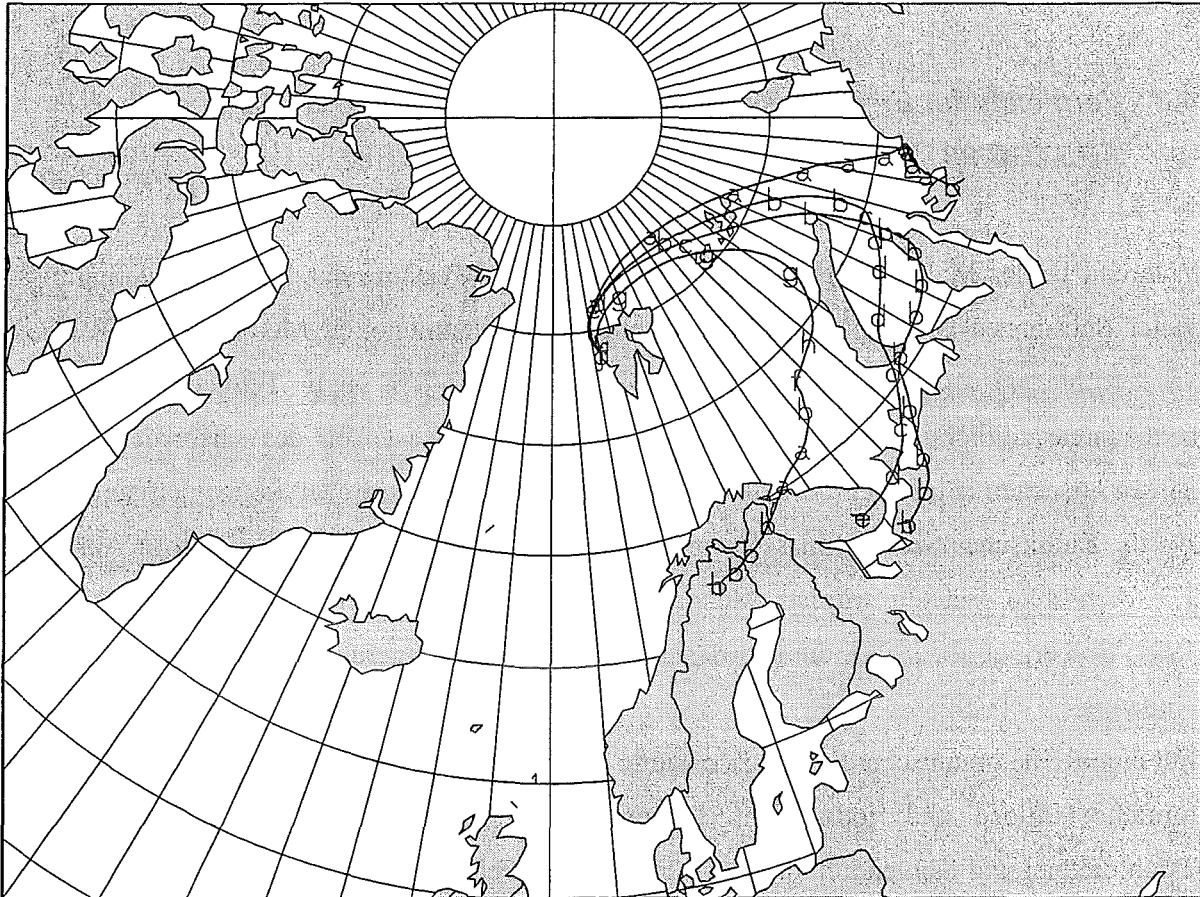


Abb. 4.1: 3-Tages-Rückwärtstrajektorien (Linien) berechnet vom Dänischen Meteorologischen Institut, Kopenhagen. Ankunftszeit in Ny Ålesund: 7.4.96 06:00 (UT). Buchstaben markieren Abstände von 6 h und bezeichnen die Höhe über Meeresniveau in Schritten von 250 m (d.h. a: 0-250 m, b: 250-500 m usw.)

Die Abbildung weist deutlich auf eine nordeuropäisch / asiatische Herkunft der Luftmasse hin. Über diesen Gebieten ist die Luft im allgemeinen deutlich stärker belastet als arktische Luftmassen, so daß eine Erhöhung der Mischungsverhältnisse von Spurengasen mit anthropogenen Quellen erwartet werden kann.

Die am Kampagnenende (10.-15.5.96) beobachtete Antikorrelation von CO- bzw. Benzol- und Ozonmischungsverhältnis, ist durch den mit dem Auftreten von Ozonverlustepisoden

verbundenen Luftmassenwechsel am Meßort zu erklären. Für alle anderen Ozonverlustepisoden wurden zwar keine signifikanten Änderungen der CO- und Benzolgehalte beobachtet, aber es ist durchaus möglich, daß sich jene Luftmasse vor Beginn des Ozonabbaus mit einer Benzol- und CO-reicheren Luftmassen gemischt hat oder als Benzol- und CO-reiche Luftmasse in die Arktis transportiert wurde und danach schnell ein Ozonabbau eintrat.

4.3 Vergleich der Ergebnisse der Feldexperimente ARCTOC 95 und ARCTOC 96

Während beider Meßkampagnen wurde eine zeitliche Abnahme der Mischungsverhältnisse vieler Substanzen beobachtet. Zu diesen gehörten Kohlenmonoxid, Methan (nur ARCTOC 95), Kohlenwasserstoffe, Acetaldehyd, Dichlormethan, Tri- und Tetrachlorethen. Die beobachtete zeitliche Abnahme der Mischungsverhältnisse ist Teil des saisonalen Trends, dessen Ursachen (Einsetzen der photochemischen Abbauprozesse nach Sonnenaufgang in der Arktis, Einmischen von Luftmassen mit überwiegend mariner Herkunft) schon in Abschnitt 1.3 (Abb. 1.1) erläutert wurden. Messungen in der arktischen Troposphäre (Jobson et al., 1994; Solberg et al., 1996), die über längere Zeiträume durchgeführt wurden, bestätigen dies eindeutig.

Für eine Reihe organischer Spurengase wurde kein saisonaler Trend beobachtet. Diese Gruppe umfaßte Chlor- und Iodmethan, Brommethane, Tri- und Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Kohlendioxid. Die Gründe für das Fehlen einer zeitlichen Abnahme sind in den Quellen oder in der hohen atmosphärischen Lebensdauer dieser Verbindungen zu suchen. So werden die Ozeane als Hauptquellen für Chlor- und Iodmethan sowie für die Brommethane angesehen (Warneck, 1988; Itoh et al. 1994; Sturges et al., 1992; Schall et al., 1993; Fogelqvist et al., 1991). Diese Substanzen werden im Ozean zum Beispiel bei Stoffwechselprozessen in Algen gebildet. Sonneneinstrahlung fördert die Emission dieser Verbindungen im allgemeinen, was zusammen mit der unmittelbaren Nähe des Ozeans zum Meßort keine zeitliche Abnahme der Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen erwarten läßt.

Bei Tri- und Tetrachlormethan sowie 1,1,1-Trichlorethan handelt es sich um fast ausschließlich anthropogen emittierte Substanzen (Lösungsmittel) mit sehr langen atmosphärischen Verweilzeiten von etwa 1.7 (CHCl_3), 8.3 (CH_3CCl_3) und 50-100 Jahren (CCl_4). Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer langen Lebensdauer in der Nordhemisphäre

nahezu gleich verteilt, was dazu führt, daß keine Verdünnung durch Zumischen ozeanischer Luftmassen eintreten kann.

Für Aceton wurde eine schwache zeitliche Zunahme des Mischungsverhältnisses bei großer Schwankungsbreite der Meßwerte beobachtet, wofür es mehrere mögliche Erklärungen gibt. Zum einen ist nicht völlig auszuschließen, daß dies auf Meßfehler zurückzuführen ist (s. Kap 4.2.2). Nimmt man an, daß die Messungen den zeitlichen Verlauf korrekt wiedergeben, so ist zu berücksichtigen, daß das Acetonmischungsverhältnis zum Ozonmischungsverhältnis antikorreliert war. Da die ausgeprägtesten Ozonverlustepisoden zum Kampagnenende beobachtet wurden, bewirkt dies schon eine zeitliche Zunahme. Schließt man die Ozonverlustepisoden aus, ergibt sich ein mittlerer Anstieg der Acetonkonzentration von 2 ppt pro Tag, unter Berücksichtigung aller Daten beträgt der mittlere Anstieg 4 ppt/d. Andererseits ist Aceton auch ein längerlebiges Zwischenprodukt des photochemischen Abbaus von Kohlenwasserstoffen. Dieser setzt erst mit dem Sonnenaufgang ein und beschleunigt mit sinkendem Zenithwinkel, was ebenfalls in einer zeitliche Zunahme des Acetonmischungsverhältnisses resultieren könnte. Messungen von Yokouchi (1994) zeigten ebenfalls eine Antikorrelation zwischen Ozon- und Acetonmischungsverhältnis während Ozonverlustepisoden. Eine zeitliche Zunahme des Acetonmischungsverhältnisses (Meßzeitraum 1-14.4.92) wurde aber nicht beobachtet. Allerdings beschränkte sich der Meßzeitraum auf lediglich zwei Wochen und die Streuung der Acetonmischungsverhältnisse war relativ zu der anderer Verbindungen groß, was eine schwache Zunahme der Mischungsverhältnisse in der Größenordnung von 2 ppt/d durchaus überdeckt haben kann. Die Ursache für die während ARCTOC 96 beobachtete zeitliche Zunahme des Acetonmischungsverhältnisses läßt sich somit nicht eindeutig festlegen.

Kohlendioxid ist gegenüber Gasphasenreaktionen in der Atmosphäre nahezu inert, trotzdem zeigt das Mischungsverhältnis einen deutlichen Jahresgang mit einem Maximum zum Beginn des Frühlars und einem Minimum im Spätsommer. Ursache hierfür ist die Aufnahme von Kohlendioxid durch Pflanzen (Photosynthesereaktionen) während ihrer Wachstumsphase. Während der Feldexperimente zeigte das Kohlendioxidmischungsverhältnis aber keine signifikante zeitliche Änderung.

Ein Vergleich der während der beiden Meßkampagnen bestimmten Mischungsverhältnisse organischer Spurengase ist aufgrund der für viele Substanzen beobachteten zeitlichen Abnahme der Mischungsverhältnisse nur für den Zeitraum sinnvoll, in dem für beide Meßkampagnen Daten vorliegen. Hierzu wurde für beide Kampagnen als Zeitraster die seit dem jeweiligen Jahresbeginn verstrichene Zeit in Tagen gewählt, so daß der zeitliche

Überlapp der Meßkampagnen die Tage 109-135 umfaßt. Da die Mischungsverhältnisse vieler Spurengase mit dem des Ozons korreliert sind, ist dieser Zeitbereich jedoch weiter einzuschränken, da während beider Meßkampagnen Ozonverlustepisoden zu unterschiedlichen Zeitpunkten in diesem Zeitraum beobachtet wurden. Legt man 30 ppb als Untergrenze des Ozonmischungsverhältnisses für beide Meßkampagnen fest, so verbleiben die Tage 113.5-122, 130-132 und 134.5-135.5 für den Vergleich beider Meßkampagnen. Da die Kohlenwasserstoffanalysen für diese Zeitabschnitte nicht mit konstanter zeitlicher Auflösung vorliegen, wurde der Tagesmittelwert des Mischungsverhältnisses für jede Substanz berechnet, um keinen Zeitabschnitt allein aufgrund der zeitlichen Dichte der Datenerfassung stärker zu wichten. In Tabelle 4.1 sind die auf diese Weise gemittelten Mischungsverhältnisse der während beider Feldexperimente untersuchten Spurengase sowie deren Standardabweichung und die typischen Fehler der Bestimmung für das angegebene Mischungsverhältnis zusammengefaßt (Die Fehler sind gemäß Gl. 2.18 abhängig von der Peakfläche und dem Anreicherungsvolumen der Probe, so daß hier nur typische Fehler angegeben werden können). Berücksichtigt wurden für diese Berechnung nur Mischungsverhältnisse oberhalb der Nachweisgrenze.

Diese Analyse zeigt, daß für einen Großteil der Verbindungen während beider Feldexperimente ähnliche Mischungsverhältnisse gefunden wurden. So sind die berechneten mittleren Mischungsverhältnisse (ARCTOC 95/ARCTOC 96) für Ethin (296 ppt/288 ppt), Propen (14 ppt/<20 ppt), i-Butan (30 ppt/35 ppt), n-Butan (55 ppt/61 ppt), n-Heptan (<3 ppt/<3 ppt), Benzol (75 ppt/75 ppt), Ethylbenzol (7 ppt/4 ppt), p,m-Xylol (<4 ppt/<2 ppt), Chlormethan (493 ppt/535 ppt), Dichlormethan (38 ppt/45 ppt), Trichlormethan (18 ppt/26 ppt), Tetrachlormethan (132 ppt/138 ppt), 1,1,1-Trichlorethan (167 ppt/176 ppt) und Brommethan (15.8 ppt/14.2 ppt) innerhalb der typischen Fehlergrenzen nicht signifikant verschieden. Auch die Zeitreihen der Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen sind über diesen Zeitraum sehr ähnlich. Die in Abbildung 4.2a,b für beide Feldexperimente dargestellten Zeitreihen der Tagesmittelwerte der Ethin- und Benzolmischungsverhältnisse (Abb. 4.2 a,b) zeigen dies eindrucksvoll. Allerdings ist anzumerken, daß sich die Berechnung der mittleren Mischungsverhältnisse von Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan für 1995 nur auf 3 Tage (11 Messungen) stützt. Bei der großen Streuung der Mischungsverhältnisse dieser Substanzen während ARCTOC 95 (s. Abb. 3.14) ist die gute Übereinstimmung der mittleren Mischungsverhältnisse für den hier betrachteten Zeitraum zufällig.

Tabelle 4.1: Vergleich der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase während der Meßkampagnen ARCTOC 95 und ARCTOC 96. Angegeben sind die mittleren Mischungsverhältnisse (berechnet aus Tagesmittelwerten!), deren Standardabweichung sowie die typischen Fehler der Bestimmung des angegebenen Mischungsverhältnisses für die Tage 113-121, 129-132 und 134-135 (Ozonmischungsverhältnis > 30 ppb für beide Kampagnen).

Substanz	ARCTOC 95			ARCTOC 96		
	Mittel ppt	Standardabw. ppt	typ. Fehler ppt	Mittel ppt	Standardabw. ppt	typ. Fehler ppt
Kohlenmonoxid	$123 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$4.4 \cdot 10^3$	$147 \cdot 10^3$	$7.0 \cdot 10^3$	$4.7 \cdot 10^3$
Kohlendioxid	$366 \cdot 10^6$	$3.3 \cdot 10^6$	$2.9 \cdot 10^6$	$376 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^6$
Methan	$1.86 \cdot 10^6$	$0.01 \cdot 10^6$	$0.02 \cdot 10^6$	$1.91 \cdot 10^6$	$0.01 \cdot 10^6$	$0.01 \cdot 10^6$
Ethan	1431	89	59	1570	136	43
Ethen	30	8	6	16	3	4
Ethin	296	74	33	288	62	17
Propan	298	94	15	343	95	13
Propen	14	3	5	< 20	-	8
i-Butan	30	15	3	35	13	3
n-Butan	55	28	5	61	26	5
i-Pentan	20	10	3	12	5	3
n-Pentan	15	10	2	11	5	2
n-Hexan	11	7	3	< 4	-	2
n-Heptan	< 3	-	2	< 3	-	2
Benzol	75	19	4	75	13	6
Toluol	7	3	2	< 3	-	6
Ethylbenzol	6	3	3	4	1	2
p,m-Xylole	< 4	-	2	< 2	-	2
Chlormethan	493	12	45	535	10	46
Dichlormethan	38	4	10	45	1	2
Trichlormethan	18	9	14	26	4	3
Tetrachlormethan	132	8	49	138	2	9
1,1,1-Trichlorethan	167	32	26	175	3	8
Trichlorethen	1.3	0.6	0.3	4.8	0.8	0.2
Tetrachlorethen	6.0	1.6	0.6	7.2	1.0	0.5
Brommethan	15.8	3.7	10.1	14.2	1.2	5.5
Dibrommethan	0.12	0.02	0.15	1.1	0.04	0.4
Iodmethan	0.04	0.01	0.03	0.25	0.08	0.07

Für Ethan (1431 ppt/1570 ppt), Propan (298 ppt/343 ppt), n-Pentan (15 ppt/11 ppt) und Tetrachlorethen (6.0 ppt/7.2 ppt) ist die Differenz der für beide Experimente berechneten mittleren Mischungsverhältnisse nur wenig größer als die Summe der Fehler.

Größere Abweichungen zwischen beiden Zeitreihen bestehen für Ethan und Tetrachlorethen nur bis Tag 114.5. Das n-Pentanmischungsverhältnis war 1995 zwischen Tag 115-119 deutlich höher als 1996, während das Propanmischungsverhältnis der Tage 131-132 im Jahr 1996 um etwa 120 ppt höher war als 1995. An allen weiteren Tagen sind keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Der Vergleich der mittleren Mischungsverhältnisse für Ethen (33 ppt/16 ppt) ist stark eingeschränkt, da er sich lediglich auf drei Tage stützt. An allen anderen konnte der GC 2 während ARCTOC 96 aus Mangel an Flüssigstickstoff nicht eingesetzt werden, und alle Ethenbestimmungen am GC 1 waren unterhalb der Nachweisgrenze. In diesem Zeitraum (Tage 130-132, 134.5-135.5) war das Mischungsverhältnis während ARCTOC 95 höher als im darauffolgenden Jahr.

Im Falle von i-Pentan (20 ppt/12 ppt), und n-Hexan (11 ppt/<4 ppt) wurden 1995 über einen längeren Zeitraum höhere Mischungsverhältnisse bestimmt als während ARCTOC 96. Abbildung 4.2c zeigt die Zeitreihe der i-Pentan-Tagesmittelwerte. Die Nachweisgrenzen beider Verbindungen während der Meßkampagnen war ähnlich. Lokale Verschmutzung, die 1995 auch eine Erhöhung der n-Pentanmischungsverhältnisse zwischen Tag 115 und 119 bewirkt haben könnte, ist die wahrscheinlichste Ursache für die Beobachtung. (s. Kap. 4.4).

Zu den Substanzen, deren Mischungsverhältnis weit über der Nachweisgrenze lag, aber für die ein signifikanter Unterschied der Zeitreihen gefunden wurde, gehören neben Kohlenmonoxid auch Kohlendioxid, Methan, Trichlorethen, Dibrommethan und Iodmethan. Für Kohlendioxid und Methan beträgt diese Abweichung nur 3 %, kann aber nur zum Teil auf das jährlich steigende Mischungsverhältnis (CO_2 : ca. 0.4 %/a, CH_4 : ca. 0.8 %/a) dieser Verbindungen zurückgeführt werden (Houghton et al. 1995). Das Kohlenmonoxidmischungsverhältnis während ARCTOC 96 war dagegen im Mittel schon um 16 % größer als das während ARCTOC 95 gemessene (Abb. 4.2d). Aufgrund der guten Übereinstimmung der Behältermessungen mit den in-situ Bestimmungen und der unabhängigen Kalibration der Methoden, kann dieser Unterschied nicht auf die Änderung des CO-Mischungsverhältnisses im Standard (Kap. 3.3.1) zurückzuführen sein. Die Unterschiede der mittleren Mischungsverhältnisse zwischen den Meßkampagnen deuten auf eine etwas höhere Belastung der Atmosphäre mit Methan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Eine Korrelation der Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen ist nicht ungewöhnlich und wurde schon von Conway et al. (1993) und Derwent et al. (1994) beobachtet. Ursache für die höheren Mischungsverhältnisse während ARCTOC 96 ist wahrscheinlich das Einmischen stärker anthropogen beeinflusster Luft in die arktische Atmosphäre.

Für Trichlorethen, Dibrommethan und Iodmethan sind aufgrund der zwischen beiden Meßkampagnen vorgenommenen Veränderungen am GC 1 (Umstellung des Trägergases von Wasserstoff auf Helium) allerdings experimentelle Ursachen nicht auszuschließen. Die schon zitierten Versuche von Gautrois (Abschn. 4.2.3) haben gezeigt, daß bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas unreproduzierbare Verluste vieler halogener Kohlenwasserstoffe beobachtet werden.

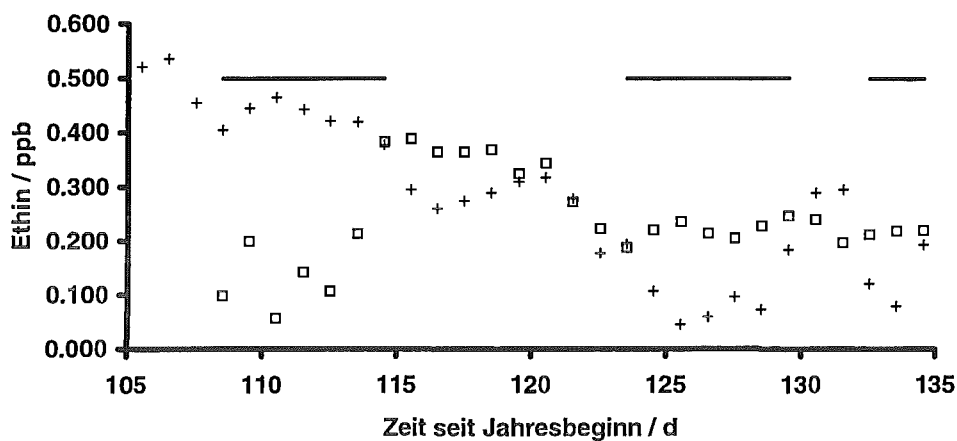
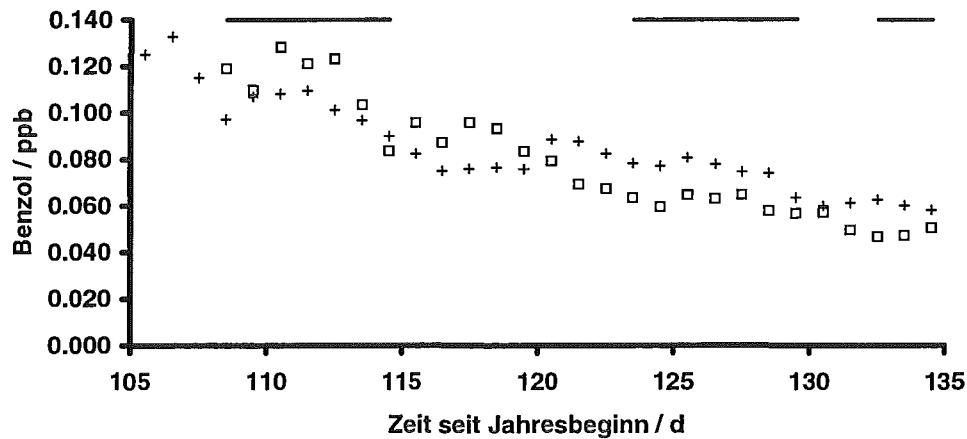


Abb. 4.2a



□: ARCTOC 95 +: ARCTOC 96 —: Ozonverlustepisoden

Abb. 4.2b

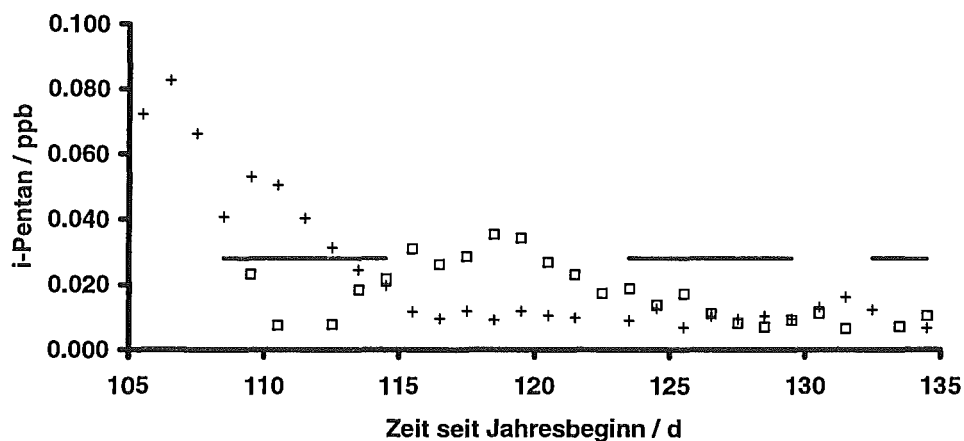
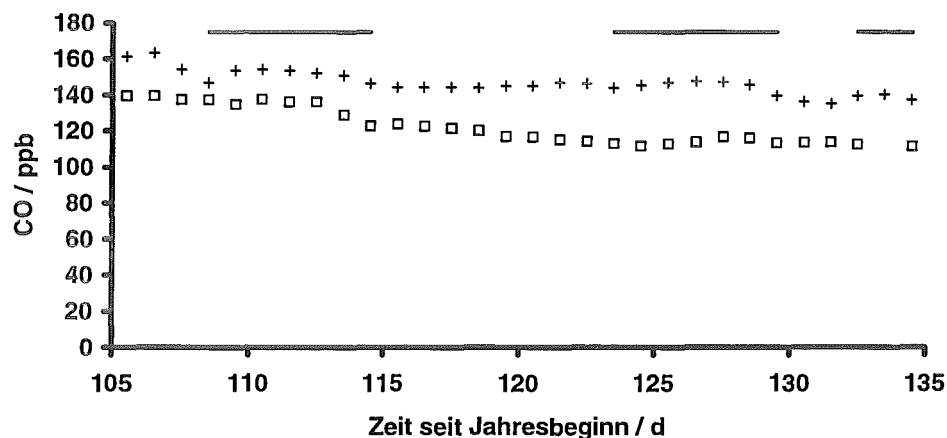


Abb. 4.2c



□: ARCTOC 95 +: ARCTOC 96 —: Ozonverlustepisoden

Abb. 4.2d

Abb. 4.2a-d: Zeitreihen der Tagesmittelwerte der Mischungsverhältnisse von Ethin (a), Benzol (b), i-Pentan (c) und Kohlenmonoxid (d) für beide Feldexperimente.

4.4 Vergleich der Ergebnisse mit zeitgleichen Kohlenwasserstoffbestimmungen des Norwegischen Instituts für Luftuntersuchung (NILU)

Während beider ARCTOC-Feldexperimente wurden Kohlenwasserstoffbestimmungen auch vom Norwegischen Instituts für Luftuntersuchung (NILU) durchgeführt. Die tägliche Probennahme geschah morgens zwischen 7:00 und 12:00 (UT) über einen Zeitraum von 10-15 min auf dem Zeppelinberg. Die Luft wurde in Edelstahlbehältern gesammelt und im Labor in

Kjeller (Norwegen) analysiert. Da zur Zeit keine genaueren Zeitangaben bezüglich der Probennahme zu erhalten sind, wurde angenommen, daß die Behälter regelmäßig um 9:00 (UT) befüllt wurden. Leider sind auch keine genauen Fehlerangaben vorhanden. Die Fehler bewegen sich lt. Solberg (pers. Mitteilung) im Bereich von 5 % (MV > 50 ppt) und höher (MV < 50 ppt), die Nachweisgrenze liegt zwischen 2 und 10 ppt. In Abbildung 4.3 sind für ausgewählte Kohlenwasserstoffe die Zeitreihen der Mischungsverhältnisse der NILU-Behälterproben mit den Ergebnissen dieser Arbeit (FZJ) verglichen. In Tabelle 4.2 sind die mittleren Verhältnisse der Ergebnisse von FZJ und NILU, deren Standardabweichung, sowie die mittlere Abweichung beider Analysenmethoden zusammengefaßt.

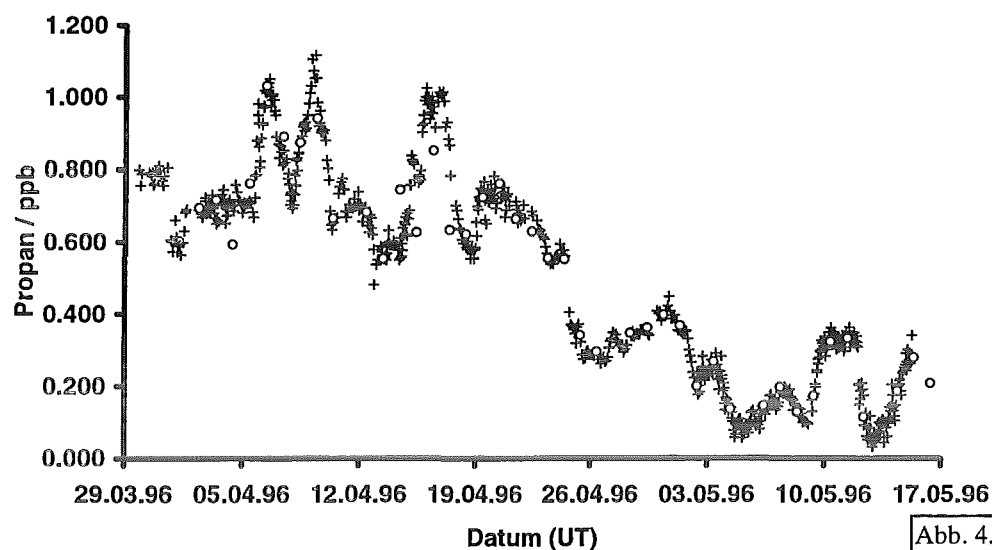


Abb. 4.3a

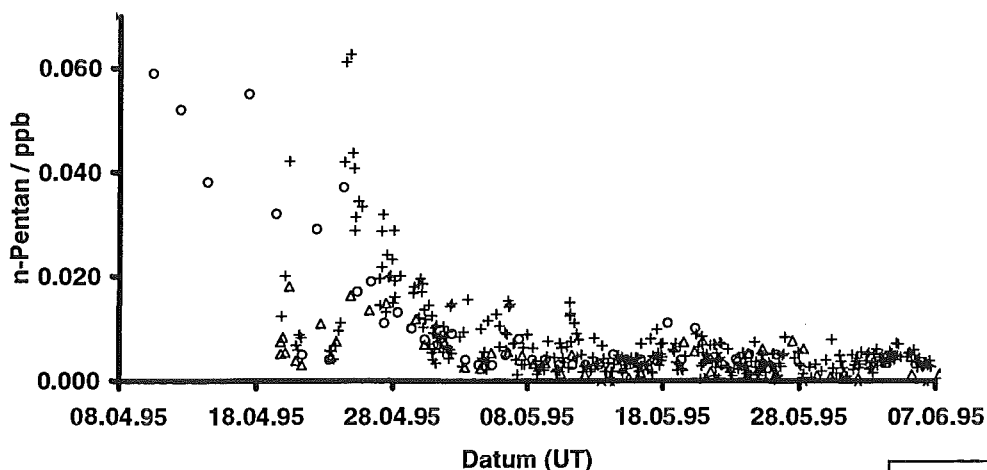


Abb. 4.3b

+: in-situ (FZJ) Δ: Probenbehälter (FZJ) O: Probenbehälter (NILU)

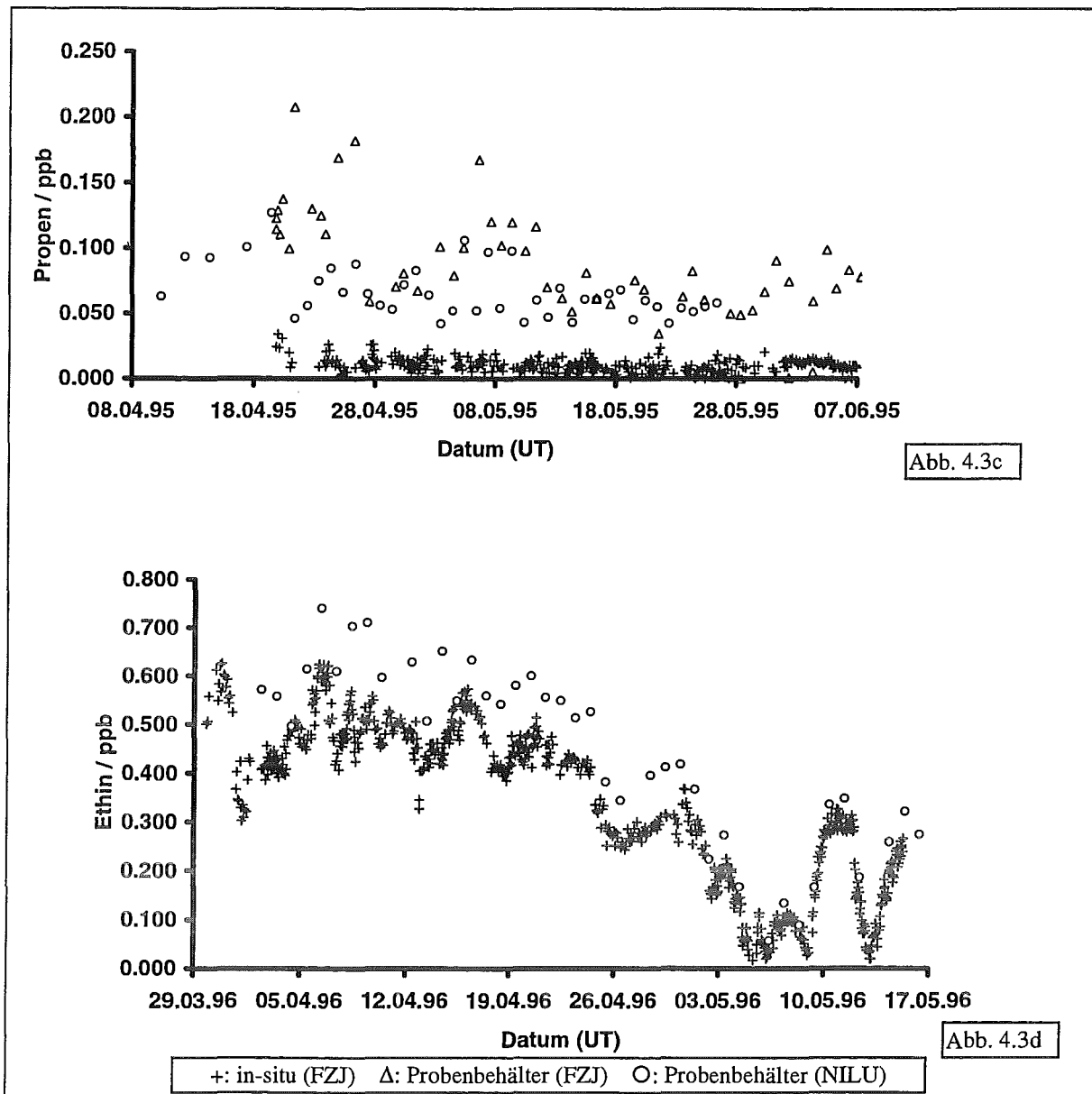


Abb. 4.3a-d: Vergleich der Ergebnisse der Kohlenwasserstoffanalysen zwischen NILU und dieser Arbeit (FZJ). a) Propan (ARCTOC 96), b) n-Pentan (ARCTOC 95), c) Propen (ARCTOC 95), d) Ethin (ARCTOC 96)

Für das Jahr 1995 wurden die Analysen während der starken Ozonverlustepisode (18.-24.4.95) nicht in den Vergleich einbezogen, da die Änderungen der Ozonkonzentration und damit auch die Änderung vieler Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse sehr schnellen Schwankungen unterlag und die genaue Probennahmezeit der NILU-Messungen nicht bekannt ist.

Tabelle 4.2: Verhältnisse der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse zeitlich naher Bestimmungen dieser Arbeit (FZJ) und des NILU sowie deren Standardabweichung und die mittlere Abweichung der Ergebnisse ($MV_{FZJ} - MV_{NILU}$).

Substanz	ARCTOC 95		ARCTOC 96	
	MV_{FZJ} / MV_{NILU} Mittel $\pm 1\sigma$	$MV_{FZJ} - MV_{NILU}$ ppt	MV_{FZJ} / MV_{NILU} Mittel $\pm 1\sigma$	$MV_{FZJ} - MV_{NILU}$ ppt
Ethan	0.90 ± 0.08	-151	0.94 ± 0.06	-124
Ethen	0.32 ± 0.12	-62	0.32 ± 0.15	-68
Ethin	0.82 ± 0.09	-49	0.77 ± 0.08	-102
Propan	1.12 ± 0.08	+17	1.02 ± 0.12	+7
Propen	0.23 ± 0.10	-45	$< 0.37 \pm 0.13$	< -42
i-Butan	0.83 ± 0.21	-4	1.02 ± 0.18	+2
n-Butan	0.97 ± 0.26	-1	1.04 ± 0.16	+6
i-Pentan	2.86 ± 0.74	+15	1.11 ± 0.37	+6
n-Pentan	1.61 ± 0.48	+4	1.05 ± 0.34	+4
Benzol	0.72 ± 0.08	-23	0.68 ± 0.07	-52
Toluol	0.68 ± 0.24	-4	0.54 ± 0.62	-36
Ethylbenzol	-	-	$< 0.40 \pm 0.16$	< -6
p,m-Xylole	-	-	$< 0.26 \pm 0.11$	< -8

Die beiden unterschiedlichen Datensätze stimmen für die Alkanmischungsverhältnisse sehr gut überein. Einzig für Ethan besteht ein systematischer Unterschied der Ergebnisse von im Mittel mehr als 120 ppt, der an der Grenze der geschätzten Kalibrationsfehler liegt. Die Verhältnisse der Mischungsverhältnisse zeitlich naher Alkanbestimmungen von FZJ und NILU (MV_{FZJ}/MV_{NILU}) sind im Rahmen ihrer Streuung und der Fehler der Messungen nicht signifikant von eins verschieden. Als Beispiel sind in Abbildung 4.3a die Zeitreihen der Propanmischungsverhältnisse während ARCTOC 96 gezeigt, für die bis auf wenige Ausreißer (4., 14.-16.4.96) keine signifikanten Abweichungen beobachtet wurden. Lediglich für die Pentane gab es 1995 einen deutlichen Unterschied der Ergebnisse. Vom 25.4.-11.5.95 streuten die in dieser Arbeit bestimmten n-Pentanmischungsverhältnisse stark und waren zumeist signifikant größer als die NILU-Daten ($MV_{FZJ}/MV_{NILU} = 1.61 \pm 0.48$). Für i-Pentan ist der Unterschied der Datensätze in diesem Zeitraum noch deutlicher ($MV_{FZJ} / MV_{NILU} = 2.86 \pm 0.74$). Die Kalibrationsmessungen wiesen in diesem Zeitraum keine Besonderheiten auf, so daß ein Gerätefehler ausgeschlossen sein sollte. Trennt man den FZJ-Datensatz jedoch nach Bestimmungsmethoden, so fällt auf, daß die in den auf dem Zeppelinberg gesammelten Behältern bestimmten Pentanmischungsverhältnisse gut mit den NILU-Daten übereinstimmen (Abb.4.3b). Für i-Pentan kann dies aufgrund der in Abschnitt 4.2.2 erläuterten Störung bei der

Bestimmung nicht gezeigt werden. Dies legt jedoch nahe, daß die Unterschiede zwischen den FZJ und NILU Pentandaten auf lokale Kontamination am 'Grubebadet' zurückzuführen ist. Indizien hierfür sind die über den gesamten Zeitraum niedrigen Windgeschwindigkeiten von meist weniger als 2 m/s und die ständig wechselnde Windrichtung.

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung der Alkanmischungsverhältnisse bestehen für die Alkene, Ethin und die Aromaten deutliche Unterschiede. Bei den Alkenen ist dies wohl eindeutig auf die Alkenkontamination bei der Probennahme mit Behältern zurückzuführen. Die Mischungsverhältnisse in FZJ- und NILU-Behältern variierten stark und waren immer deutlich höher als die der in-situ Bestimmungen (Abb. 4.3c).

Im Falle von Ethin und Benzol sind die Unterschiede zwischen den Analysenergebnissen dieser Arbeit und den NILU-Messungen mit großer Wahrscheinlichkeit in Abweichungen der Kalibration begründet. Für beide Substanzen nimmt die absolute Abweichung der Analysenergebnisse voneinander mit der Zeit (d.h. mit kleiner werdendem Mischungsverhältnis, s. Abb. 4.3d) ab. Der relative Unterschied zeigt dabei keine signifikanten Änderungen und bewegt sich um 25-30 %. Für dieses Argument spricht auch, daß das Verhältnis MV_{FZJ} / MV_{NILU} für beide Feldexperimente sowohl für Ethin (1995: 0.82 ± 0.09 , 1996: 0.77 ± 0.08) wie auch für Benzol (1995: 0.72 ± 0.08 , 1996: 0.68 ± 0.07) im Rahmen der beobachteten Streuung konstant ist. Einer persönlichen Mitteilung von Schmidbauer (verantwortlich für die Kohlenwasserstoffmessungen des NILU) zufolge, wurden die Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse über einen einheitlichen Massenresponsefaktor berechnet. In früheren Kalibrationsvergleichen lagen die vom NILU bestimmten Ethinmischungsverhältnisse deshalb immer höher als die anderer Experimentatoren. Diese Tatsache stimmt mit den hier gemachten Beobachtungen qualitativ überein. Nähere Angaben bezüglich der Richtigkeit der NILU-Daten für Benzol sind zur Zeit nicht erhältlich.

Die erhöhten Mischungsverhältnisse von Toluol, Ethylbenzol und Xylolen in den NILU-Proben sind vielleicht auf Kontamination zurückzuführen. Gegen Ende der Messungen sind die Mischungsverhältnisse der Pentane niedriger als die der Aromaten. Dies ist in Reinluftgebieten sehr ungewöhnlich und somit ein Indiz für Kontamination. Ob die Kontamination lokal verursacht wurde oder ein Artefakt der Probenbehälter darstellt, ist schwierig zu entscheiden. Für ARCTOC 95, wo NILU- und FZJ-Behälteranalysen vom Zeppelinberg vorliegen, gab es keine zeitgleichen Bestimmungen der C₈-Aromaten. Vergleicht man jedoch für gleiche Tage bestimmte Mischungsverhältnisse, so beträgt der Unterschied für Ethylbenzol weniger als 3 ppt. Für Xylol waren die FZJ-Daten um bis zu 8

ppt größer, was aber auf den in Kap. 4.2.2 beschriebenen Störungen der Xylolanalyse beruhen kann. In jedem Fall wurde 1995 keine deutlich erhöhten Mischungsverhältnisse der C₇- und C₈-Aromaten in den NILU-Proben gefunden. Somit besteht wohl keine generelle Kontamination dieser Substanzen in Behälterproben. Ob während ARCTOC 96 aber eine lokale Kontamination vorgelegen hat oder die eingesetzten Behälter vielleicht nicht sorgfältig konditioniert wurden, läßt sich hier nicht klären.

4.5 Vergleich mit publizierten Spurengasmessungen in der Arktis und anderen Reinluftgebieten

Ein Vergleich der während der Feldexperimente erhaltenen Daten mit anderen Spurengasmessungen in Reinluftgebieten ist in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Aufgrund der für einige Substanzen hohen jahreszeitlichen und räumlichen Variabilität wurden, wenn immer möglich, Messungen in der Arktis, die während des Frühjahrs durchgeführt wurden, für diesen Vergleich ausgewählt. Die zusammengestellten Daten zeigen, daß für die meisten Verbindungen die Ergebnisse dieser Arbeit im Bereich früherer Beobachtungen liegen.

Tabelle 4.3: Mischungsverhältnisse von Spurengasen in der Arktis und anderen Reinluftgebieten, angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung (in Klammern) oder der Bereich der gemessenen Mischungsverhältnisse, fettgedruckte Werte: Ergebnisse dieser Arbeit

Substanz	Mischungs- verhältnis / ppt	Publikation	Meßort, -zeit
Ethan	3303 (472) 1400-3250 853 700-3000 2000-4300 1474 (455)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Kieser et al. (1993) Solberg et al. (1996) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund, Norwegen (Feb.-Apr. 1985) Alert, Kanada (82°N, Jan-Apr. 1992) Alert (Apr. 1989) Ny Ålesund (März-Jun. 1993) Barrow, Alaska (71°N, März 1989)
Ethen	40-210 617 (432) 20-400 40 20-200 330-1000 24 (15)	Bottenheim et al. (1990) Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Kieser et al. (1993) Solberg et al. (1996) Doskey et al. (1992)	Alert (1988) Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert, (Jan-Apr. 1992) Alert (Apr. 1989) Ny Ålesund (März-Jun. 1993) Barrow (März 1989)

Substanz	Mischungs- verhältnis / ppt	Publikation	Meßort, -zeit
Ethin	300-900 932 (328) 50-1200 53 50-1000 900-1800 269 (157)	Bottenheim et al. (1990) Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Kieser et al. (1993) Solberg et al. (1996) Doskey et al. (1992)	Alert (1988) Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert, (Jan-Apr. 1992) Alert (Apr. 1989) Ny Ålesund (März-Jun. 1993) Barrow (März 1989)
Propan	2551 (502) 300-2000 505 100-1500 800-1700 384 (287)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Kieser et al. (1993) Solberg et al. (1996) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992) Alert (Apr. 1989) Ny Ålesund (März-Jun. 1993) Barrow (März 1989)
Propen	283 (261) 94 160-330 5 (6)	Hov et al. (1989) Kieser et al. (1993) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Apr. 1989) Barrow (März 1989)
i-Butan	429 (310) 50-400 167 140-350 51 (52)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Kieser et al. (1993) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992) Alert (Apr. 1989) Barrow (März 1989)
n-Butan	1119 (808) 50-800 20-126 10-550 460-910 85 (92)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Yokouchi et al. (1994) Solberg et al. (1996) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992) Alert (Jan-Apr. 1992) Ny Ålesund (März-Jun. 1993) Barrow (März 1989)
i-Pentan	549 (479) 20-350 7-50 76-220 23 (26)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Yokouchi et al. (1994) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992) Alert (Jan-Apr. 1992) Barrow (März 1989)
n-Pentan	361 (214) 20-300 140-330 17 (22)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992) Barrow (März 1989)
2-Methyl- pentan	179 (152) 6-100 10 (10)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992)

Substanz	Mischungs- verhältnis / ppt	Publikation	Meßort, -zeit
3-Methyl- pentan	115 (110) 42-98 4 (4)	Hov et al. (1989) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Barrow (März 1989)
n-Hexan	248 (224) 6-100 35-139 6 (6)	Hov et al. (1989) Jobson et al. (1994) Doskey et al. (1992)	Ny Ålesund (Feb.-Apr. 1985) Alert (Jan-Apr. 1992) Barrow (März 1989)
Benzol	180-200 90-280 230-470 81 (41)	Jobson et al. (1994) Solberg et al. (1996) Doskey et al. (1992)	Alert (Jan-Apr. 1992) Ny Ålesund (März-Jun. 1993) Barrow (März 1989)
Acet- aldehyd	65 111 (54)	Bottenheim et al. (1990)	Alert (1988)
Aceton	393 900-1585 451 (117)	Bottenheim et al. (1990) Yokouchi et al. (1994)	Alert (1988) Alert (Jan-Apr. 1992)
Chlor- methan	532 (8) 520-900 550-600 511 (31)	Koppmann et al. (1993) Singh et al. (1983) Khalil et al. (1981)	Atlantik, (Aug.-Sept. 1989) Pazifik (0-40°N, 1981) Barrow (1980)
Dichlor- methan	36 (6) 97.6 (36.7) 53-70 46 (2)	Koppmann et al. (1993) Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994)	Atlantik, (Aug.-Sept. 1989) Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992)
Trichlor- methan	16.8 (2.6) 9.7-15.8 25-50 27 (6)	Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994) Class et al. (1986)	Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992) marine Reinluft, Atlantik (1982-1985)
Tetra- chlor- methan	138 (39) 130-160 138 (3)	Beuermann (1996) Class et al. (1986)	Ny Ålesund (ARCTOC 96) marine Reinluft, Atlantik (1982-1985)
1,1,1- Trichlor- ethan	170-200 175 (3)	Class et al. (1986)	marine Reinluft, Atlantik (1982-1985)
Trichlor- ethen	3 (1) 1.4 (1.0) 0.5-4.3 < 5-30 8 (5.6)	Koppmann et al. (1993) Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994) Class et al. (1986)	Atlantik, (Aug.-Sept. 1989) Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992) marine Reinluft, Atlantik (1982-1985)

Substanz	Mischungs- verhältnis / ppt	Publikation	Meßort, -zeit
Tetra- chlor- ethen	13 (6) 5.9 (1.6) 4.3-9.5 10-30 8 (2.2)	Koppmann et al. (1993) Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994) Class et al. (1986)	Atlantik, (Aug.-Sept. 1989) Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992) marine Reinluft, Atlantik (1982-1985)
Brom- methan	6-16 15-70 9.1-14.7 10.1-15.1 14 (1.5)	Berg et al. (1984) Singh et al. (1983) Rasmussen et al. (1984) Cicerone et al. (1988)	Arktis (März-Apr. 1983) Pazifik (0-40°N, 1981) Barrow (1983) Barrow (1985-1987)
Dibrom- methan	0.3-1.5 0.01-1.8 2.1 (0.5) 0.6-1 1-2.4 1.1 (0.1)	Bottenheim et al. (1990) Schall et al. (1993) Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994) Class et al. (1986)	Alert (1988) Ny Ålesund (Sept. 1992) Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992) marine Reinluft, Atlantik (1982-1985)
Tribrom- methan	0.9-4.4 0.02-1.2 4.3 (2.3) 0.9-3.2 0.8-2.6 4-9 0.7 (0.3)	Bottenheim et al. (1990) Schall et al. (1993) Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994) Class et al. (1986) Cicerone et al. (1988)	Alert (1988) Ny Ålesund (Sept. 1992) Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992) marine Reinluft, Atlantik (1982-1985) Barrow (1985-1987)
Iod- methan	0.004-2.12 3.4 (4.0) 0.2-0.6 0.3 (0.1)	Schall et al. (1993) Beuermann (1996) Yokouchi et al. (1994)	Ny Ålesund (Sept. 1992) Ny Ålesund (ARCTOC 96) Alert (Jan-Apr. 1992)
Kohlen- monoxid	181-243·10 ³ 78-179·10 ³ 80-180·10 ³ 144-227·10 ³ 132·10³ (23·10³)	Conway et al. (1993) Rasmussen et al. (1982) Badr et al. (1994) Derwent et al. (1994)	Europäische Arktis (März 1989) Barrow (1980-1982) Arktis (1971) Mace Head, Irland (53°N, 1990-1992)
Methan	1.75-1.86·10 ⁶ 1.75-1.82·10 ⁶ 1.80-2.10·10 ⁶ 1.9·10⁶ (4·10⁴)	Conway et al. (1993) Trivett et al. (1989) Derwent et al. (1994)	Europäische Arktis (März 1989) Alert (Apr. 1986) Mace Head, Irland (53°N, 1990-1992)
Kohlen- dioxid	357-362·10 ⁶ 351-354·10 ⁶ 371·10⁶ (6·10⁶)	Conway et al. (1993) Trivett et al. (1989)	Europäische Arktis (März 1989) Alert (Apr. 1986)

Für fast alle der während der ARCTOC-Feldexperimente bestimmten Kohlenwasserstoffe liegen vergleichbare Messungen von Hov et al. (1989), Jobson et al. (1994), Kieser et al. (1993), Solberg et al. (1996) und Doskey et al. (1992) vor. Hov und Doskey fanden bei ihren Messungen durchweg höhere Mischungsverhältnisse als die in dieser Arbeit beobachteten. Die Daten von Doskey et al. (1992) stammen aus Barrow (Alaska) und umfassen lediglich 7 Behälterproben, die innerhalb einer Woche gesammelt wurden. Bei der Probennahme lag der Meßort mehrmals in der Abluftfahne der Ortschaft Barrow sowie des Gewerbegebiets Prudhoe Bay (Erdölförderung und -verarbeitung), während arktische Hintergrundluft kaum gesammelt wurde. Dies erklärt die beobachteten hohen Mischungsverhältnisse. Die Messungen von Hov et al. (1989) wurden von Februar-April 1985 in Ny Ålesund durchgeführt und fanden somit etwa eineinhalb Monate früher im Jahr statt als die ARCTOC Meßkampagnen. Der starke jahreszeitliche Trend, dem alle Kohlenwasserstoffe unterliegen, ist in diesem Fall wohl die Erklärung für die von Hov publizierten höheren Mischungsverhältnisse. Aus demselben Grund sind wahrscheinlich auch die Daten von Jobson et al. (1994, Messungen bis Mitte April) etwas höher, wobei die Ergebnisse dieser Arbeit schon im Bereich der vorliegenden Messungen liegen. Besser ist die Übereinstimmung mit den Daten von Solberg et al. (1996). Der Vergleich mit Kieser et al. (1993) ergibt allerdings Unstimmigkeiten. Die Mischungsverhältnisse der C_2 -Kohlenwasserstoffe sind im Mittel deutlich geringer als die der ARCTOC-Feldexperimente, während die der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe deutlich größer sind. Unterschiede in der Kalibration der Messungen wären eine mögliche Erklärung. Allerdings sollten sich diese in unterschiedlichen Massenresponsefaktoren für die C_2 und die C_3 - C_4 -Kohlenwasserstoffe bemerkbar machen. Zumindest für die in dieser Arbeit genutzte Kalibration ist dies auszuschließen. Kieser et al. (1993) machen keine Angaben zur Kalibration, so daß eine Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse nicht möglich ist.

Allen zum Vergleich herangezogenen Kohlenwasserstoffmessungen ist gemeinsam, daß die Alkenmischungsverhältnisse relativ groß sind. Da alle Vergleichsdaten aus Behältermessungen stammen, ist dies aufgrund der in Kap. 4.2.2 diskutierten Alkenbildung in Probenbehältern nicht weiter überraschend.

Für die halogenierten Kohlenwasserstoffe liegen Messungen von Bottenheim et al. (1990), Yokouchi et al. (1994), Cicerone et al. (1988), Class et al. (1986), Koppmann et al. (1993), Berg et al. (1984), Rasmussen et al. (1984), Khalil et al. (1980), Singh et al. (1983) Beuermann (1996) sowie Schall et al. (1993) vor. Der Bereich der Ergebnisse dieser Arbeiten umfaßt die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Mischungsverhältnisse. Die Daten von

Koppmann (1993) weichen mit Ausnahme des Chlormethanmischungsverhältnisses von den ARCTOC-Daten ab, was aber leicht zu verstehen ist, wenn man Sammelort und Jahreszeit betrachtet (Atlantik, Aug.-Sep. 89). Für Chlormethan spielt dies aufgrund der langen atmosphärischen Lebensdauer und der nahezu konstanten Verteilung keine Rolle. Die Angaben von Class et al. (1986) für marine Reinluft stimmen im Gegensatz dazu überraschend gut mit den Ergebnissen der ARCTOC-Meßkampagnen überein. Ein höheres Gewicht für den Vergleich haben jedoch die übrigen Datensätze, die alle in der Arktis aufgenommen wurden. Hier zeigt sich, daß die Mischungsverhältnisse von Di- und Trichlormethan während ARCTOC sich deutlich von den Ergebnissen von Beuermann und Yokouchi unterscheiden. Die Bestimmungen von Beuermann (1996) wurden während ARCTOC 96 in der 'Grubeverkstedet' durchgeführt und sind somit direkt vergleichbar. Die Probennahme geschah mit Hilfe von Adsorbentien, welche für Di- und Trichlormethan eine temperaturabhängige Sammeleffizienz besitzen. Die Kalibration der Messungen geschah im Labor in Jülich bei Temperaturen um den Gefrierpunkt, für die bereits Sammeleffizienzen kleiner 100% bestimmt wurden. Deshalb wurden alle Luftproben (Sammlung bei -15°C bis 0°C) um die Sammeleffizienz korrigiert, was aber aufgrund der Temperaturabhängigkeit dieser Größe zu einem höheren Fehler der Messung führt (etwa 20 %). Die in-situ Messungen von Yokouchi et al. (1994) sollten einen solchen Fehler nicht aufweisen, da dort die Temperatur des Adsorbens während der Probennahme konstant auf 0°C gehalten wurde und das Anreicherungsvolumen so klein gewählt war, daß die Sammeleffizienz nicht meßbar kleiner als 100 % war (Ausnahme: n-Butan). Berücksichtigt man die Kalibrationsfehler für Di- und Trichlormethan (25 % bzw. 38 %), so unterscheiden sich die Ergebnisse dieser Arbeit nicht mehr signifikant von denen von Yokouchi (1994).

Für Tetrachlorethen (8 ppt), Brommethan (14 ppt), Dibrommethan (1.1 ppt) und Iodmethan (0.3 ppt) ist die Übereinstimmung mit den Literaturdaten (C_2Cl_4 : 4-10 ppt, CH_3Br : 6-15 ppt, CH_2Br_2 : 0.3-1.8 ppt, CH_3I : 0.2-0.6 ppt) außer zu den Messungen von Beuermann (1996) recht gut. Die Bestimmungen von Beuermann ergaben für die Dibrom- und Iodmethan (2.1 bzw. 3.4 ppt) immer höhere Mischungsverhältnisse, wobei die Analysenfehler der Messungen von Beuermann über 40 % lagen und die Sammeleffizienz für Iodmethan deutlich unter 20 % lag. Für Trichlorethen besteht wieder ein deutlicher Unterschied zu den Daten von Beuermann (1996) und Yokouchi (1994), die etwa 5-6 ppt unterhalb den Ergebnissen dieser Arbeit liegen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Co-Elution einer unbekannten Substanz auf dem GC 1, was auch dazu geführt haben kann, daß die von Yokouchi beobachtete Korrelation von Ozon-

und Trichlorethenmischungsverhältnis während der Ozonverlustepisoden hier nicht beobachtet wurde.

Die hohen Tribrommethanmischungsverhältnisse, die von Cicerone et al. (1988) für Messungen in Barrow veröffentlicht wurden, haben sich nach Kalibrationsvergleichen mit anderen Gruppen als um etwa einen Faktor 3 zu hoch erwiesen (vgl. hierzu Bottenheim et al. 1990, Yokouchi et al. 1996). Im Vergleich zu den anderen im arktischen Frühling durchgeführten Arbeiten liegen die hier vorgestellten Tribrommethanmischungsverhältnisse jeweils im unteren Bereich der bestimmten Mischungsverhältnisse. Als Ursache kommen sowohl natürliche Variationen als auch Fehler in der Kalibration in Frage. Die von Beuermann parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind bezeichnend für die schwierige Kalibration dieser Verbindung.

Ein Vergleich der Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd und Aceton mit denen anderer Gruppen erweist sich als schwierig, da diese nur sehr selten bestimmt wurden und mit größeren Fehlern behaftet sind. So sind die Bestimmungen von Bottenheim et al. (1990) zwar mit einer etablierten Analysenmethode (Derivatisierung der Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Analyse mit Hochdruckflüssigchromatographie) aber einer nach Angabe der Autoren sehr unsicheren Kalibration durchgeführt worden. Die Kalibration von Yokouchis in-situ Messungen mit einem GC/MS System ist aufgrund einer fehlenden Absolutkalibration ebenfalls mit einem größeren nicht angegebenen Fehler behaftet. Ergebnisse der Messungen oxidierter Kohlenwasserstoffe des Norwegischen Instituts für Luftuntersuchungen (NILU), die routinemäßig auf dem Zeppelinberg durchgeführt werden, stehen derzeit noch nicht zur Verfügung. Angaben von Solberg zufolge (pers. Mitteilung) lagen die Mischungsverhältnisse von Aceton und Acetaldehyd während ARCTOC 96 im Mittel bei 0.6 ppb bzw. 0.14 ppb, wobei das Acetaldehydmischungsverhältnis über diesen Zeitraum von etwa 0.2 ppb auf 0.1 ppb abnimmt und das Acetonmischungsverhältnis von 0.3 ppb auf 0.6 ppb steigt. Eine Antikorrelation der Aceton und Ozonmischungsverhältnisse während der Ozonverlustepisoden ist nicht zu erkennen, was aber an der geringen Zeitauflösung (1 Analyse pro Tag) und der teilweise recht großen Streuung der Daten (bis zu 0.5 ppb) liegen mag.

Von Conway et al. (1993), Trivett et al. (1989), Rasmussen et al. (1982), Badr et al. (1994) und Derwent et al. (1994) liegen Daten für Kohlenmonoxidmischungsverhältnisse vor. Die Angaben von Badr und Rasmussen stimmen recht genau mit dem Konzentrationsbereich der ARCTOC-Feldexperimente überein. Die Flugzeugmessungen von Conway et al. (1993, hier nur Daten unterhalb 500 m Höhe!) sowie die Messungen von Derwent et al. (1994) liegen

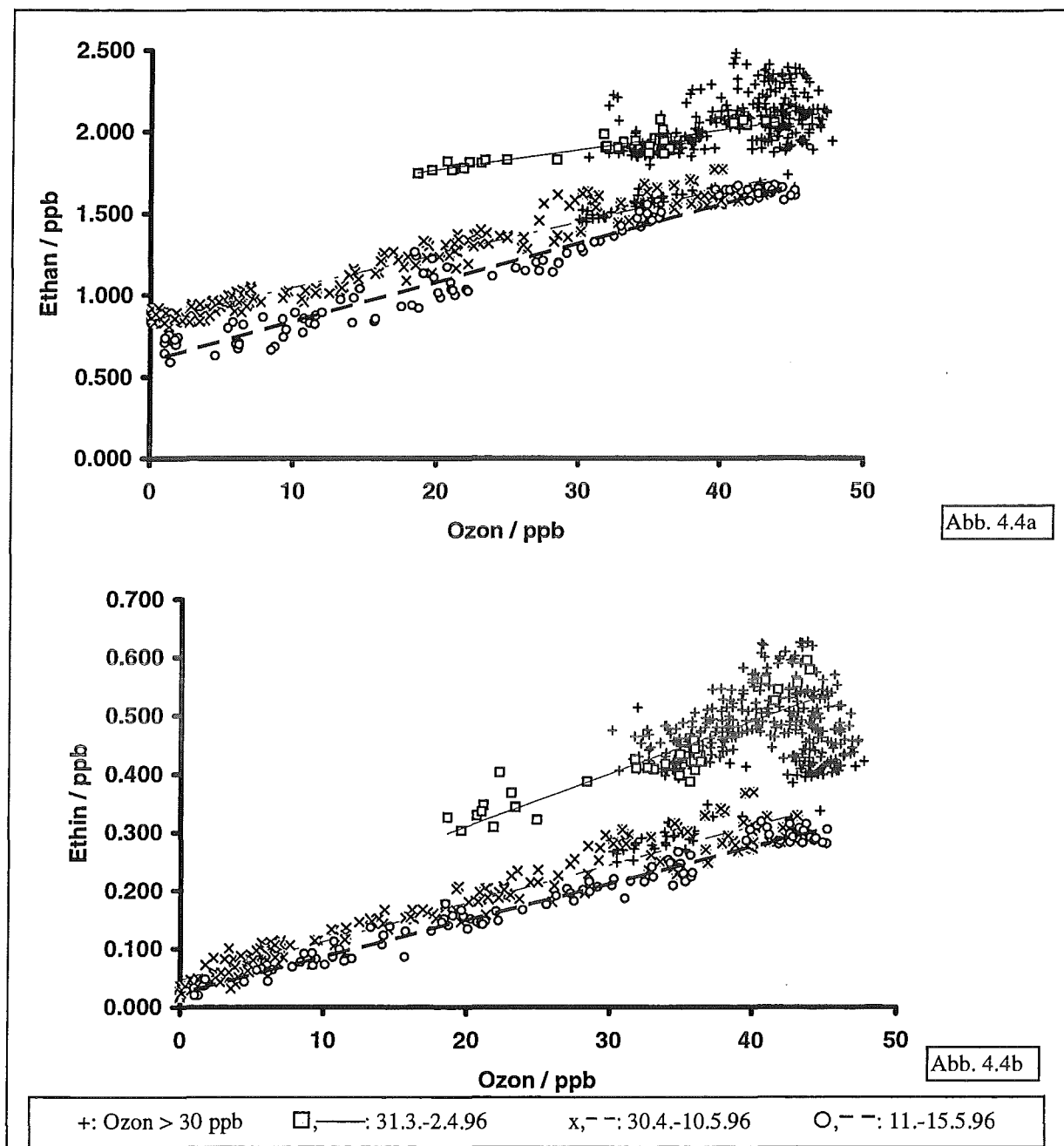
etwa 70 ppb höher und verdeutlichen die Variabilität des CO-Mischungsverhältnisses in Reinluftgebieten. Conway (1993), Trivett (1989) und Derwent (1994) veröffentlichten auch Meßdaten für Methan. Abgesehen von den Daten Derwents liegen diese deutlich niedriger als die in dieser Arbeit ermittelten Mischungsverhältnisse. Gleiches gilt für die Kohlendioxidaten von Conway (Messungen von 1989) und Trivett (Messungen von 1986). Die Mischungsverhältnisse beider Verbindungen unterliegen einem deutlichen jährlichen Anstieg (Houghton et al. 1995), weshalb der direkte Vergleich mit Meßdaten die mehrere Jahre alt sind nicht sinnvoll ist. Neuere Meßdaten für die Arktis sind aber zur Zeit nicht erhältlich. Extrapoliert man die Daten von Conway et al. (1993) und Trivett et al. (1989) mit einem jährlichen Anstieg von 0.4% für CO₂ und 0.8% für Methan, so erhält man Mischungsverhältnisse von 364-371 ppm CO₂ bzw. 1.84-1.96 ppm CH₄ für 1995 und 365-372 ppm CO₂ bzw. 1.85-1.97 ppm CH₄ für 1996. Die hier vorgestellten Ergebnisse von 357-374 ppm CO₂ und 1.82-1.89 ppm CH₄ für 1995 sowie 1.89-1.96 ppm CH₄ für 1996 liegen im Bereich der extrapolierten Werte von Conway et al. und Trivett et al. Lediglich die während ARCTOC 96 gefundenen CO₂-Mischungsverhältnisse von 372-385 ppm übersteigen die aus den Literaturdaten extrapolierten Werte deutlich (s. Kap. 4.3).

Der Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse mit den Messungen anderer Gruppen in der Arktis bzw. anderen Reinluftgebieten hat gezeigt, daß für nahezu alle Substanzen keine signifikanten Unterschiede bestehen. Dies läßt darauf schließen, daß mit Hilfe der hier verwendeten Kalibrationen die atmosphärischen Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen korrekt bestimmt wurden. Zweifel bestehen an der Richtigkeit der angegebenen Trichlorethenmischungsverhältnisse sowie an den Absolutwerten der Mischungsverhältnisse oxidierter Verbindungen. Für n-Heptan, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole konnten keine geeigneten Vergleichsdaten gefunden werden.

4.6 Korrelation der Mischungsverhältnisse von organischen Spurengasen und Ozon

Die Ergebnisse der Feldmessungen haben gezeigt, daß die Mischungsverhältnisse einiger organischer Spurengase (Alkane < C₆, Ethin und Tetrachlorethen) während der Ozonverlustepisoden mit dem Ozonmischungsverhältnis korreliert sind, während andere (Tribrommethan und Aceton) antikorreliert sind oder keine signifikante Korrelation zeigen (Alkane > C₅, Aromaten, halogenierte Verbindungen (außer Tetrachlorethen), Methan, Kohlenstoffoxide, Alkene, Acetaldehyd). In Abbildung 4.4a-c sind die Mischungsverhältnisse ausgewählter

Kohlenwasserstoffe gegen das Ozonmischungsverhältnis aufgetragen. Lineare Regressionen für die Ozonverlustepisoden (31.3.-2.4.96, 30.4.-10.5.96, 11.-16.5.96) sind zusätzlich eingezeichnet.



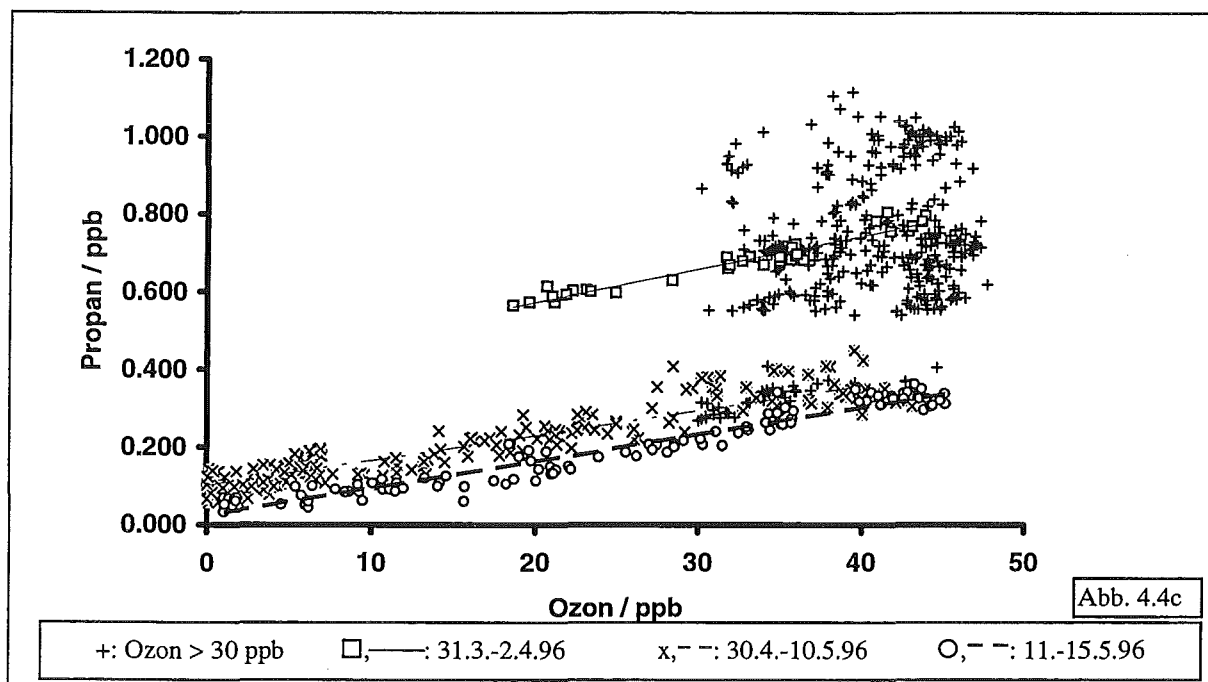


Abb. 4.4a-c: Auftragung ausgewählter Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse gegen das Ozonmischungsverhältnis (ARCTOC 96). a) Ethan, b) Ethin, c) Propan

Die quadratischen Korrelationskoeffizienten (r^2) für lineare Regressionen der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase gegen das Ozonmischungsverhältnis während der Ozonverlustepisoden sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

Die Korrelationskoeffizienten sind für die starken Ozonverlustepisoden (18.-24.4.95, 30.4.-11.5.96, 11.-15.5.96) im allgemeinen groß für leichte Alkane, Ethin und Tetrachlorethen, Aceton und Tribrommethan (11.-15.5.96: $r^2 = 0.55 - 0.97$ (Tribrommethan, Ethin)).

Schwächere Korrelationen zum Ozonmischungsverhältnis werden für die Pentane gefunden (11.-15.5.96: $r^2 = 0.25 - 0.62$). Für alle übrigen Substanzen werden keine signifikanten Korrelationen zum Ozonmischungsverhältnis beobachtet. Die Korrelationskoeffizienten für die weniger ausgeprägten Ozonverlustepisoden (2.-5.5.95, 31.3.-2.4.96) sind im allgemeinen kleiner. Ausnahmen stellen die großen Korrelationskoeffizienten für i-Butan, n-Butan, i-Pentan während der Episode e (31.3.-2.4.96) dar. Ursache für diese Beobachtung ist wahrscheinlich die Größe der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse über diesen Zeitraum. Die Mischungsverhältnisse sind zum einen ausreichend hoch, um Messungen mit guter Reproduzierbarkeit zu erlauben, zum anderen ist die Änderung der Mischungsverhältnisse über diesen im Vergleich zu den Ozonverlustepisoden f und g (30.4.-11.5.96, 11.-15.5.96) kurzen Zeitabschnitt größer.

Tabelle 4.4: Quadratische Korrelationskoeffizienten (r^2) für lineare Regressionen der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase gegen das Ozonmischungsverhältnis während der Ozonverlustepisoden, negative Korrelationen sind mit (-) markiert, zur Berechnung benutzte Mischungsverhältnisse sind nicht für den jahreszeitlichen Trend korrigiert. Zeiträume: a: gesamte Kampagne ARCTOC 95, b: 18.-27.4.95, c: 30.4.-7.5.95, d: gesamte Kampagne ARCTOC 96, e: 31.3.-2.4.96, f: 30.4.-11.5.96, g: 11.-15.5.96

Substanz	r^2						
	ARCTOC 95			ARCTOC 96			
	a	b	c	d	e	f	g
Ethan	0.176	0.694	0.582	0.825	0.834	0.953	0.954
Ethen	0.038	0.005 (-)	0.003 (-)	0.301	0.023	0.129	0.200
Ethin	0.286	0.901	0.491	0.768	0.800	0.946	0.972
Propan	0.080	0.926	0.785	0.599	0.929	0.861	0.940
Propen	0.092 (-)	0.101 (-)	0.000 (-)				
i-Butan	0.003	0.664	0.370	0.408	0.767	0.442	0.844
n-Butan	0.077	0.882	0.548	0.478	0.867	0.638	0.773
i-Pentan	0.039	0.415	0.242	0.191	0.602	0.061	0.249
n-Pentan	0.018	0.370	0.022	0.287	0.417	0.428	0.617
2-Methylpentan				0.003	0.019	0.068	0.255
3-Methylpentan				0.015	0.330 (-)		
n-Hexan	0.000	0.527	0.268	0.003	0.164		
n-Heptan	0.615 (-)			0.006	0.088		
Benzol	0.055	0.846 (-)	0.330	0.258	0.412 (-)	0.114 (-)	0.149 (-)
Toluol	0.000 (-)	0.454 (-)	0.431	0.085 (-)	0.054 (-)		
Ethylbenzol	0.012		0.031	0.062		0.000 (-)	
p,m-Xylole	0.126	0.082 (-)					
Acetaldehyd				0.010	0.060	0.006 (-)	0.368
Aceton				0.340 (-)	0.672 (-)	0.719 (-)	0.792 (-)
Chlormethan	0.002 (-)	0.164 (-)	0.027	0.019 (-)	0.338	0.026	0.255
Dichlormethan	0.026	0.000 (-)	0.003	0.109	0.027	0.252 (-)	0.671 (-)
Trichlormethan	0.124	0.230	0.464	0.019	0.035	0.046	0.352
Tetrachlormethan				0.466	0.000	0.039	0.450
1,1,1-Trichlorethan				0.028 (-)	0.312 (-)	0.007	0.097
Trichlorethen	0.049 (-)	0.585	0.156	0.276	0.227	0.065	0.172
Tetrachlorethen	0.306	0.310	0.397	0.856	0.726	0.937	0.956
Brommethan	0.073	0.105	0.105	0.459 (-)	0.006 (-)	0.356 (-)	0.619 (-)
Dibrommethan				0.025	0.078 (-)	0.037 (-)	0.005
Tribrommethan				0.011 (-)	0.671 (-)	0.718 (-)	0.536 (-)
Iodmethan				0.001	0.000 (-)	0.021 (-)	0.497
Kohlenmonoxid	0.170 (-)	0.566 (-)	0.030	0.113	0.000	0.354 (-)	0.633 (-)
Methan	0.312 (-)	0.155 (-)	0.028	0.061	0.918 (-)	0.016	0.212

Während der Ozonverlustepisoden f und g liegen i- und n-Pentan schon in Mischungsverhältnissen nahe der Nachweisgrenze vor, so daß meßbedingte Fehler stärkeren Einfluß auf die Korrelationskoeffizienten haben. Zudem können auch kleinere reale Schwankungen der Mischungsverhältnisse eine durchaus vorhandene Korrelation maskieren. Ähnliches gilt sicher auch für die Alkene. Die Beobachtungen von Kieser et al. (1993), Solberg et al. (1996) und Hopper et al. (1994), die ebenfalls keine Korrelation zwischen Alken- und Ozonmischungsverhältnis fanden, beruhen auf Behältermessungen und sind in diesem Punkt aufgrund der fehlerhaften Alkenbestimmung nicht als Bestätigung der hier beschriebenen Beobachtung zu sehen.

Die scheinbaren Antikorrelationen zwischen Ozon und Benzol (b), Toluol (b) oder, Kohlenmonoxid (b) sind auf die jahreszeitliche Änderung der Mischungsverhältnisse zurückzuführen, für die die Mischungsverhältnisse nicht korrigiert wurden. So begannen die Messungen organischer Spurengase erst bei bereits niedrigen Ozonmischungsverhältnissen während der Ozonverlustepisode b (18.-24.4.95). Der Ozonanstieg am Ende der Episode fällt mit der zeitlichen Abnahme der Mischungsverhältnisse von Toluol, Benzol und CO zusammen (jahreszeitlicher Trend), so daß sich die berechnete Antikorrelation ergibt. Zudem sind die Steigungen der Regressionsgeraden ($d[\text{VOC}]/d[\text{O}_3]$) mit -0.9 ppt/ppb für Benzol, -0.1 ppt/ppb für Toluol und -0.3 ppt/ppb für Kohlenmonoxid nicht signifikant von null verschieden. Gleiches gilt für die Antikorrelationen zwischen CO (0.18 ppt/ppb), Brommethan (0.03 ppt/ppb) oder Dichlormethan (0.06 ppt/ppb) und Ozon im Zeitraum vom 11.-15.5.96.

Die starke Antikorrelation zwischen Ozon- und Methanmischungsverhältnis, die für die Episode e (31.3.-2.4.96) gefunden wurde, ergibt sich aus einer zufälligen Schwankung des Methanmischungsverhältnisses über diesen Zeitraum, in dem nur vier Datenpunkte lagen.

Deutliche Antikorrelationen zwischen Ozon- und Aceton- bzw. Tribrommethanmischungsverhältnissen wurden schon von Yokouchi et al. (1994) während des Polar Sunrise Experiments 92 in Alert (Kanada) beobachtet. Die quadratischen Korrelationskoeffizienten lagen bei 0.81 bzw. 0.76 und liegen somit im selben Bereich wie die während ARCTOC gefundenen Korrelationskoeffizienten von 0.67-0.79 (Aceton) bzw. 0.54 - 0.72 (CHBr_3). Die gleichen Autoren beobachteten auch eine Korrelation zwischen den chlorierten Alkenen und Ozon ($r^2(\text{C}_2\text{Cl}_4) = 0.68$, $r^2(\text{C}_2\text{HCl}_3) = 0.81$), während dies bei den ARCTOC-Messungen nur für Tetrachlorethen ($r^2 = 0.73-0.96$) gefunden wurde. Ursache für diese unterschiedlichen Beobachtungen war wahrscheinlich die schon beschriebene fehlerhafte Bestimmung von Trichlorethen (Co-Elution einer unbekannten Substanz, s.Kap 4.5).

Tabelle 4.5: Reaktionskonstanten für die Reaktion $\text{VOC} + \text{X} \rightarrow \text{Produkte}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$). Wenn immer möglich wurden Daten für eine Temperatur von 250 K angegeben, da dies ungefähr den Lufttemperaturen während der Ozonverlustepisoden entsprach. Einträge für 298 K sind lediglich vorhanden, wenn die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten unbekannt ist. Die Daten entsprechen den Empfehlungen von NIST oder DeMore et al. (1994), a: 298 K, b: 250 K

Verbindung	$\frac{k(\text{OH})}{10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{k(\text{Cl})}{10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{k(\text{Br})}{10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{k(\text{Cl})}{k(\text{OH})}$	$\frac{k(\text{Br})}{k(\text{OH})}$
Kohlenmonoxid	14.4 (a ⁴)	3.15 (a ⁶)		0.2	
Chlormethan	2.16 (b ¹)	3.60 (a ⁵)		1.7	
Dichlormethan	5.70 (b ⁶)	33.2 (a ⁶)		5.8	
Trichlormethan	5.46 (b ⁶)	3.44 (b ⁶)		0.8	
Trichlorethan	0.37 (b ⁶)	<4.0 (a ⁶)		< 10.0	
Brommethan	1.12 (b ⁶)	25.5 (b ¹³)		19.2	
Dibrommethan	6.60 (b ⁶)	19.3 (b ¹³)		4.6	
Aceton	15.4 (b ¹)	350 (a ¹)		15.4	
Acetaldehyd	1630 (b ⁶)	7200 (a ¹)	308 (b ¹)	5.2	0.2
Methan	0.21 (b ¹)	4.33 (b ¹)		20.9	
Benzol	91.1 (b ²)	1500 (a ⁷)	< 1 (a ¹⁴)	16.5	< 0.01
Ethan	15.7 (b ¹)	5370 (b ⁶)	0.00001 (a ¹⁴)	342.6	<< 0.01
Ethen	1110 (b ²)	9290 (a ⁸)	16.0 (a ¹¹)	8.4	0.01
Ethin	66.6 (b ²)	6940 (b ⁶)	15.4 (b ¹¹)	104.2	0.23
Propan	75.6 (b ¹)	14100 (b ⁶)	0.0043 (a ¹⁴)	186.5	<< 0.01
Propen	3000 (b ³)	32200 (a ⁸)	270 (a ⁶)	70.7	0.09
i-Butan	203 (b ²)	15100 (a ⁸)	0.14 (a ¹⁴)	74.4	<< 0.01
n-Butan	218 (b ²)	19700 (a ⁷)	0.007 (a ¹⁴)	90.4	<< 0.01
i-Pentan	390 (a ²)	20200 (a ⁷)		51.9	
n-Pentan	405 (b ²)	20200 (a ⁷)		50.0	
n-Hexan	557 (a ²)	30200 (a ⁷)		54.2	
n-Heptan	720 (a ²)	34000 (a ⁷)		47.2	
Toluol	758 (b ²)	5890 (a ⁷)	< 1 (a ¹⁴)	7.7	<< 0.01
Trichlorethen	296 (b ³)	8080 (a ¹²)	9.04 (a ¹⁴)	27.2	0.09
Tetrachlorethen	7.72 (b ²)	4610 (b ¹⁰)	< 1 (a ¹⁴)	596.0	< 0.12
Ozon	3.10 (b ²)	966 (b ³)	67.7 (b ⁹)	308.1	21.7

1: Atkinson et al. 1992

2: Atkinson 1986

3: Atkinson et al., 1989

4: Greenblatt et al, 1982

5: Taylor et al. 1993

6: DeMore 1994

7: Atkinson et al., 1985

8: Wallington et al., 1988

9: Nicovich et al., 1990

10: Nicovich et al., 1996

11: Barnes et al., 1993

12: Atkinson et al., 1987

13: Tschuikow-Roux et al., 1988

14: Bierbach et al., 1996

Abgesehen von den für Tribrommethan und Aceton beobachteten Antikorrelationen zum Ozonmischungsverhältnis, lassen sich die hier dargestellten Ergebnisse mit Hilfe der in Tabelle 4.5 zusammengefaßten kinetischen Daten erklären. Die Verhältnisse der Reaktionskonstanten für die Reaktionen organischer Spurengase mit Chlor- und Hydroxylradikalen ($k(\text{Cl})/k(\text{OH})$) unterscheiden sich deutlich für verschiedene Gruppen von Verbindungen. Für die Alkane, Ethin und Tetrachlorethen (zeigen Korrelation zum Ozonmischungsverhältnis) liegt das Verhältnis zwischen 50 und 600, während für alle anderen Verbindungen dieser Wert unter 20 liegt. Um die Änderungen der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase bei Vorhandensein von Chlorradi- kalen abzuschätzen, wurden die Messungen im Zeitraum vom 14.-16.5.95 als Referenz benutzt. Während dieser Zeit waren das Ozonmischungsverhältnis etwa konstant und merkliche Einflüsse lokaler Verschmutzung nicht zu beobachten. Die zu erwartenden Änderungen der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase, die sich aus der Anwesenheit von Chlorradi- kalen ergeben (ohne Berücksichtigung der Hydroxylradikalchemie und atmosphärischer Mischungsprozesse), können vereinfacht nach Gleichung 4.1 berechnet werden.

$$[\text{VOC}]_x = [\text{VOC}]_0 \cdot \exp(-k_{\text{VOC,Cl}} \cdot \int [\text{Cl}] dt) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

mit: $[\text{VOC}]_x / [\text{VOC}]_0$: Konzentration organischer Spurengase bei / vor Anwesenheit von Chlorradi- kalen

$k_{\text{VOC,Cl}}$: Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen org. Spurengas und Chlorradikal

$\int [\text{Cl}] dt$: Zeitintegral der Chloratomkonzentration

Für $[\text{VOC}]_0$ wurden die mittleren Mischungsverhältnisse ausgewählter Spurengase im Referenzzeitraum (Tabelle 4.6, Spalte 1) angesetzt, dt entsprach 3 Tagen und die Chlorradi- kalkonzentration wurde beispielhaft auf 10^3 , 10^4 und 10^5 cm^{-3} gesetzt. Die Festlegung von dt wurde gemäß der zur Zeit herrschenden Ansicht, daß die Zeitspanne für einen vollständigen Ozonabbau etwa 1-3 Tage beträgt (Jobson et al., 1994; Platt et al. 1994), getroffen. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse dieser Berechnung am Beispiel von Chlormethan, Kohlenmonoxid und verschiedenen Kohlenwasserstoffen zusammengefaßt. Anhand der Ergebnisse wird nachvollziehbar, daß der Einfluß freier Chlorradi- kale auf die Mischungsverhältnisse von Methan, Kohlenmonoxid, Chlormethan und Benzol, die hier stellvertretend für alle Substanzen, die keine Korrelation zum Ozonmischungsverhältnis zeigten, ausgewählt wurden, erst bei Chlorkonzentrationen oberhalb 10^5 cm^{-3} signifikant ist.

Bei geringeren Chlorkonzentrationen sind die zu erwartenden Änderungen kleiner als die experimentellen Fehler und die natürliche Variabilität der Mischungsverhältnisse. Für Alkan- und Ethinmischungsverhältnisse zeigt sich hingegen bereits bei Chlorkonzentrationen im Bereich von 10^4 cm^{-3} ein merklicher Einfluß, so daß diese Änderungen sich deutlich von experimentellen Fehlern und den natürlichen Schwankungen abheben. Für höhere Alkane macht sich die größere relative Variabilität der Mischungsverhältnisse als Nachteil bemerkbar.

Tabelle 4.6: Mittelwert und relative Standardabweichung (rsd) der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase im Referenzzeitraum (14.-16.5.95) sowie berechnete Abweichungen von diesen Mittelwerten, hervorgerufen durch drei verschiedene Chloratomkonzentrationen für einen Zeitraum von 3 Tagen. ($[OH] = 0 \text{ cm}^{-3}$)

Verbindung	Messungen (14.-16.5.95)		berechnete Abweichung vom Mittelwert / %		
	Mittel / ppb	rsd / %	$[Cl] = 10^3 \text{ cm}^{-3}$	$[Cl] = 10^4 \text{ cm}^{-3}$	$[Cl] = 10^5 \text{ cm}^{-3}$
Kohlenmonoxid	110.95	1.4	0.0	0.0	0.1
Chlormethan	0.488	4.3	0.0	0.0	0.1
Methan	1.855	0.7	0.0	0.0	0.1
Benzol	0.049	7.0	0.4	3.8	32.2
Ethan	1.350	2.8	1.4	13.0	75.1
Ethen	0.030	27.9	2.4	21.4	91.0
Ethin	0.215	8.0	1.8	16.5	83.5
Propan	0.177	6.3	3.6	30.6	97.4
Propen	0.012	29.1	8.0	56.6	100.0
i-Butan	0.012	33.2	3.8	32.4	98.0
n-Butan	0.021	27.0	5.6	43.8	99.7
i-Pentan	0.008	24.3	5.1	40.8	99.5
n-Pentan	0.004	27.1	5.1	40.8	99.5
Ozon	34.80	3.51	0.3	2.4	21.9

Die Beobachtung, daß die Mischungsverhältnisse von Verbindungen wie Benzol und Kohlenmonoxid während der Ozonverlustepisoden keine signifikanten Änderungen zeigen, unterstützt die Annahme, daß das Phänomen des troposphärischen Ozonverlusts nicht allein durch meteorologische Veränderungen erklärt werden kann. Eine chemische Erklärung basierend auf der Anwesenheit freier Halogenradikale erscheint sehr viel wahrscheinlicher und kann die beobachteten Änderungen der Mischungsverhältnisse organischer Spurengase qualitativ erklären.

Die für Tribrommethan und Aceton beobachtete Antikorrelation zum Ozonmischungsverhältnis läßt sich anhand dieser Argumentation nicht erklären. Im Gegensatz zu allen anderen organischen Spurengasen (außer Acetaldehyd) handelt es sich bei Aceton um

eine Verbindung, die nicht nur durch Emission in die Atmosphäre gelangt, sondern auch bei Abbauprozessen in der Atmosphäre gebildet wird. So ist anzunehmen, daß ein Teil der während der Ozonverlustepisoden von den Chloratomen angegriffenen Kohlenwasserstoffen zu Aceton weiterreagiert. Eine solche zusätzliche Bildung von Aceton könnte die höheren Mischungsverhältnisse in ozonarmen Luftmassen erklären. Eine Abschätzung der Acetonbildung in ozonarmen Luftmassen ist aus der Änderung des Propanmischungsverhältnisses möglich. Der Abbau anderer Kohlenwasserstoffe beeinflusst die Acetonkonzentration hier nicht signifikant, da entweder andere Abbauprodukte gegenüber der Bildung von Aceton dominieren (z.B. C₄-Aldehyde und -Ketone für Butane) oder aber die Konzentrationen der 'acetonbildenden' Kohlenwasserstoffe (Fragmentierung höherer Kohlenwasserstoffe) zu gering sind. Bei der Oxidation von Propan durch Chloratome können, wie in Reaktion 4.1a,b gezeigt, zwei verschiedene organische Radikale entstehen, wobei nur Reaktion 4.1b in Folgereaktionen zur Acetonbildung führt. Die Reaktionskonstanten bei 298 K betragen $5.5 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ für Reaktion a und $6.09 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ für Reaktion b (Tschuikow-Roux et al., 1985). Somit kann sich bei einer Änderung des Propanmischungsverhältnisses von 340 ppt auf 50 ppt, wie sie während der Ozonverlustepisode g beobachtet wurde, das Acetonmischungsverhältnis maximal um etwa 150 ppt erhöhen (Vernachlässigung des Acetonabbaus durch Chlorradikale, etwa Faktor 20 langsamer als Bildung durch Reaktion 4.1b). Beobachtet wurde aber eine Erhöhung des Acetonmischungsverhältnisses von etwa 250 ppt. Diese Abschätzung kann die erhöhte Acetonkonzentration in ozonarmer Luft also nicht vollständig erklären. Allerdings ist zu beachten, daß die Kalibration für Aceton fehlerhaft sein kann, was eine mögliche Erklärung der Abweichung zwischen Beobachtung und Abschätzung wäre.



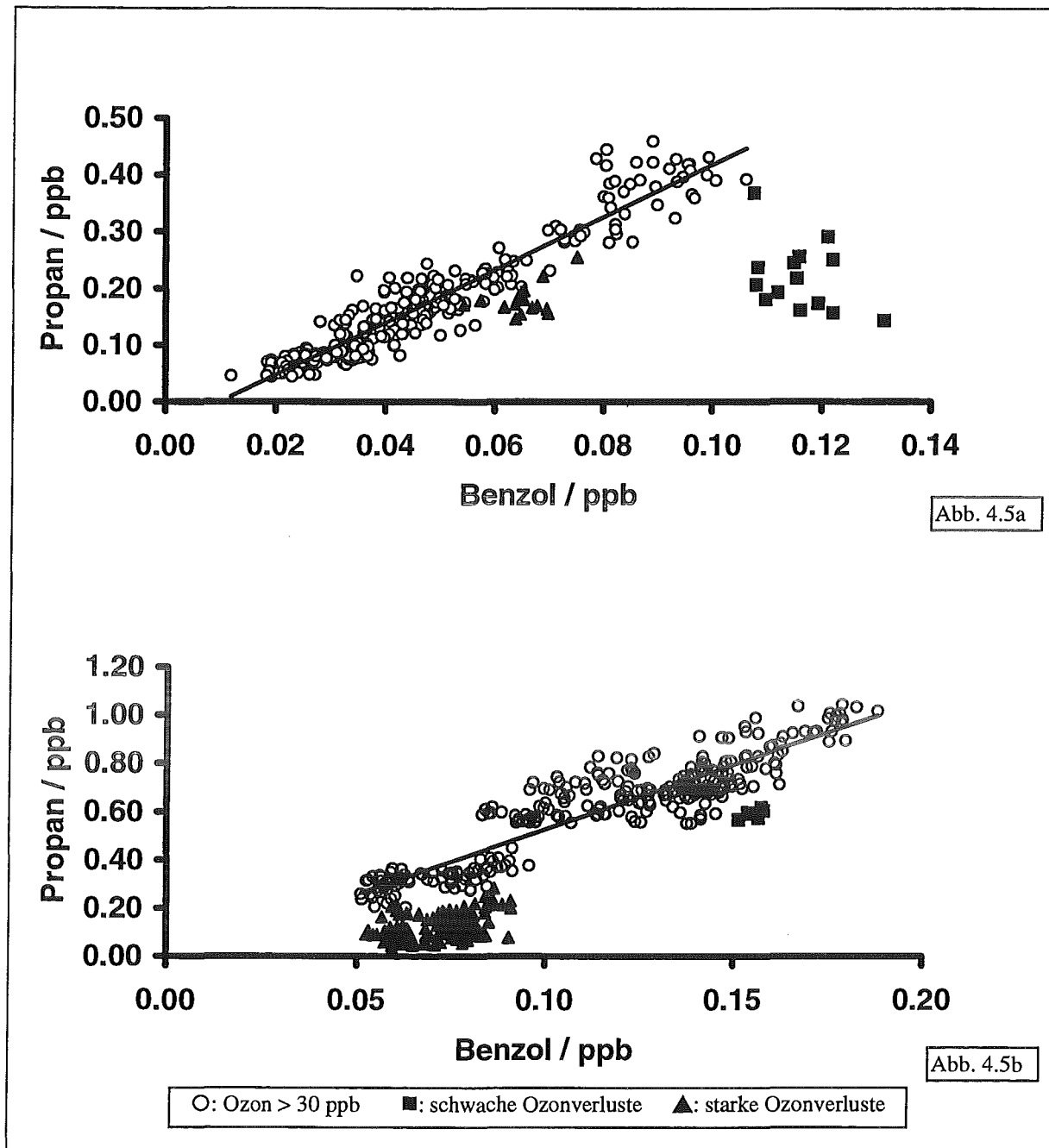
Für Tribrommethan ist, wie schon erwähnt, der Ozean als Hauptquelle anzusehen. Da die Beobachtung von Ozonverlustepisoden immer mit einem Luftmassenwechsel verbunden ist, kann dies bedeuten, daß ozonarme Luftmassen in Kontakt mit offenen Wasserflächen gestanden haben. Diese These wird auch von Bottenheim (1993) und Hopper et al. (1994) vertreten.

4.7 Änderungen des Kohlenwasserstoffmusters während der Ozonverlustepisoden

Die Auftragung zweier Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse gegeneinander bietet eine weitere Möglichkeit zur Betrachtung der Veränderung des Kohlenwasserstoffmusters während einer Ozonverlustepisode. Wählt man die richtigen Verbindungen aus, so ist es möglich den vorgeschlagenen halogeninduzierten Kohlenwasserstoff- und Ozonabbau in ozonarmen Luftmassen nachzuweisen (Jobson et al., 1994; Solberg et al., 1996). Mit Hilfe der kinetischen Daten in Tabelle 4.5 sind solche Paare leicht zu finden. Die Verbindungen sollten eine möglichst ähnliche Reaktionskonstante für die Reaktion mit dem Hydroxylradikal besitzen, während der Unterschied der Reaktionskonstanten für den Abbau durch Chloratome groß sein sollte. Propan und Benzol, Trichlorethen und n-Butan, i-Butan und n-Butan, n-Hexan und Toluol sowie n-Heptan und Toluol stellen solche Paare dar. Sind keine signifikanten Konzentrationen von Halogenatomen vorhanden, so ist mit der Wahl solcher Verbindungen das Verhältnis ihrer Mischungsverhältnisse in einer Luftmasse unabhängig von deren Alter konstant, wenn keine Mischprozesse mit Luftmassen deutlich anderer Zusammensetzung eintreten. Letztere Annahme scheint aus mehreren Gründen gerechtfertigt. Zum einen ändern sich die Mischungsverhältnisse einer Vielzahl von Spurengase wie Methan, Kohlenmonoxid, Peroxyacetylnitrat (Buskühl, 1996) und Benzol beim Wechsel zu ozonarmen Luftmassen nicht. Zum anderen zeigt der Vergleich der ARCTOC-Messungen mit den Ergebnissen anderer Feldexperimente (Kap. 4.5), daß die Mischungsverhältnisse organischer Spurengase über den Bereich der gesamten Arktis vergleichbar sind. Ähnliche Beobachtungen wurden von Jobson et al. (1994) veröffentlicht. Detaillierte Ausführungen zum Problem der Veränderung des Kohlenwasserstoffmusters bei Transport- und Mischprozessen finden sich bei McKeen et al. (1996, 1993).

Allerdings ist die Benutzung der obengenannten Paare nicht ohne Probleme, da die Mischungsverhältnisse der höheren Kohlenwasserstoffe immer in der Nähe der Nachweisgrenzen lagen, was die Fehler des Quotienten der Mischungsverhältnisse groß werden läßt. Zusätzlich haben die Experimente zur Abschätzung der Emission von Schneemobilen gezeigt, daß die relative Veränderung der Mischungsverhältnisse höherer Kohlenwasserstoffe durch lokale anthropogene Quellen größer ist als für die leichtflüchtigen Verbindungen. Auch die Verwendung von Trichlorethenmischungsverhältnissen ist aufgrund der stark fehlerbehafteten Daten nicht sinnvoll. Somit bleiben lediglich die Paare i-Butan / n-Butan und Propan/Benzol für diese Analyse. Die Abbildungen 4.5a-d zeigen die

Auftragung der Mischungsverhältnisse von Propan gegen Benzol sowie des Quotienten von i-Butan und n-Butan gegen n-Butan für beide Feldexperimente.



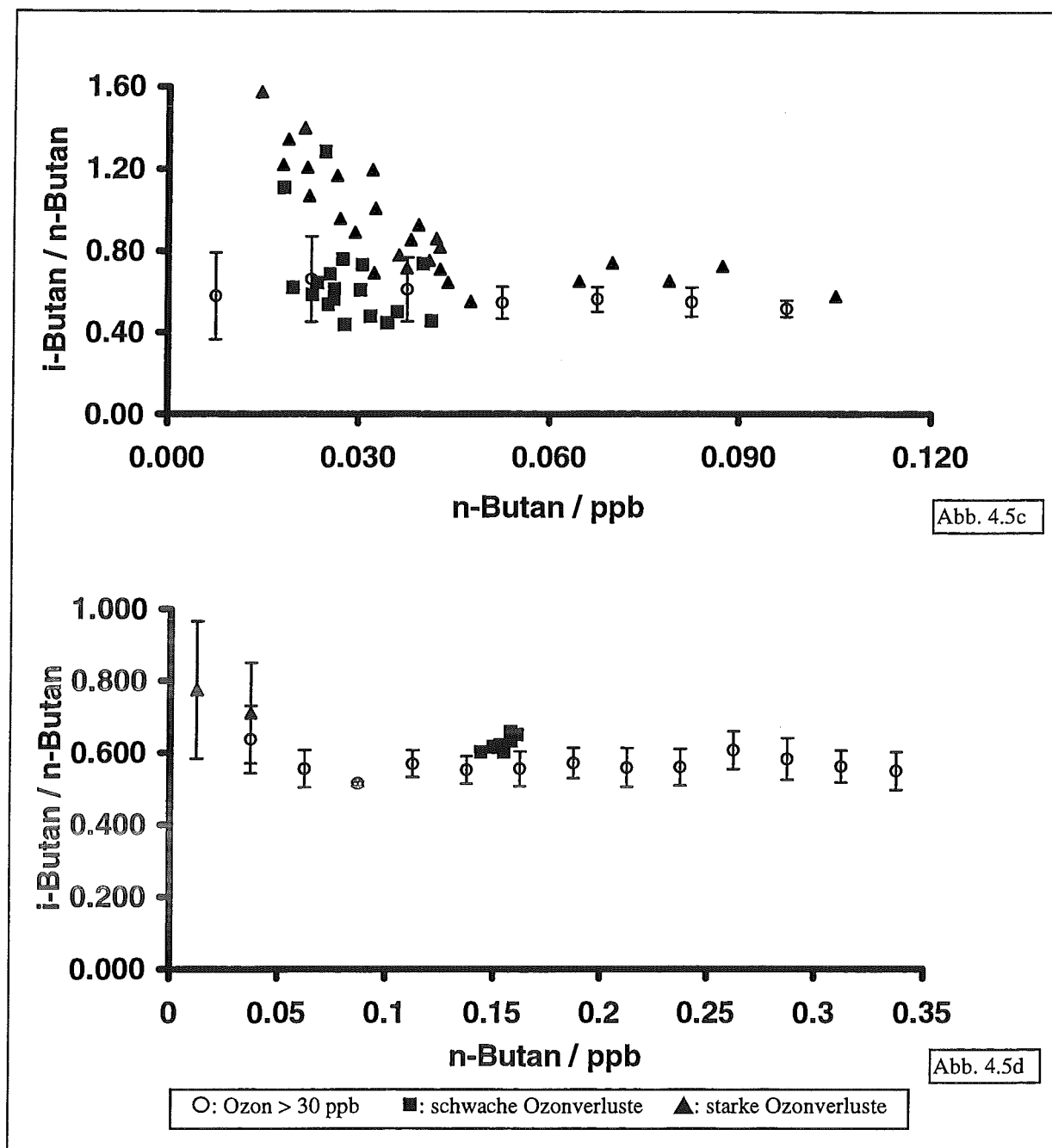
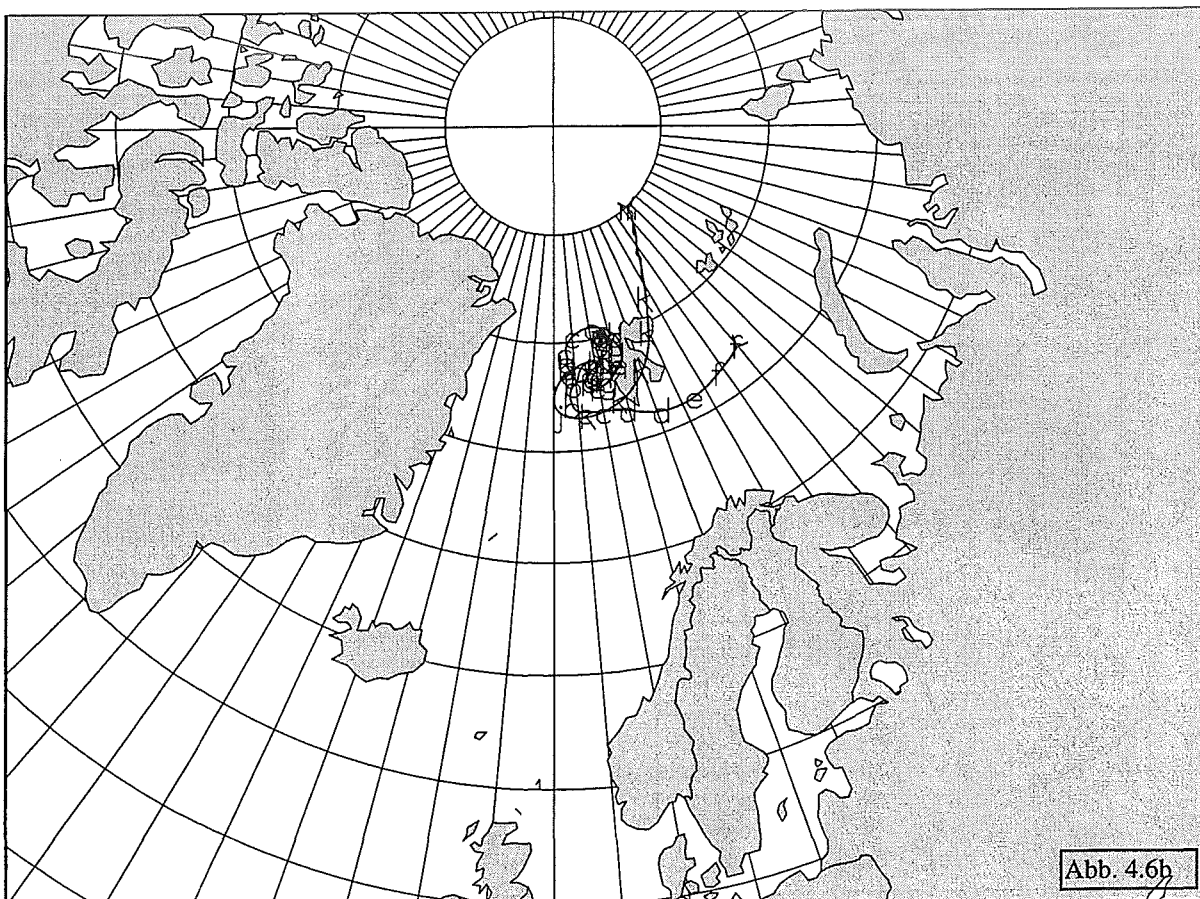
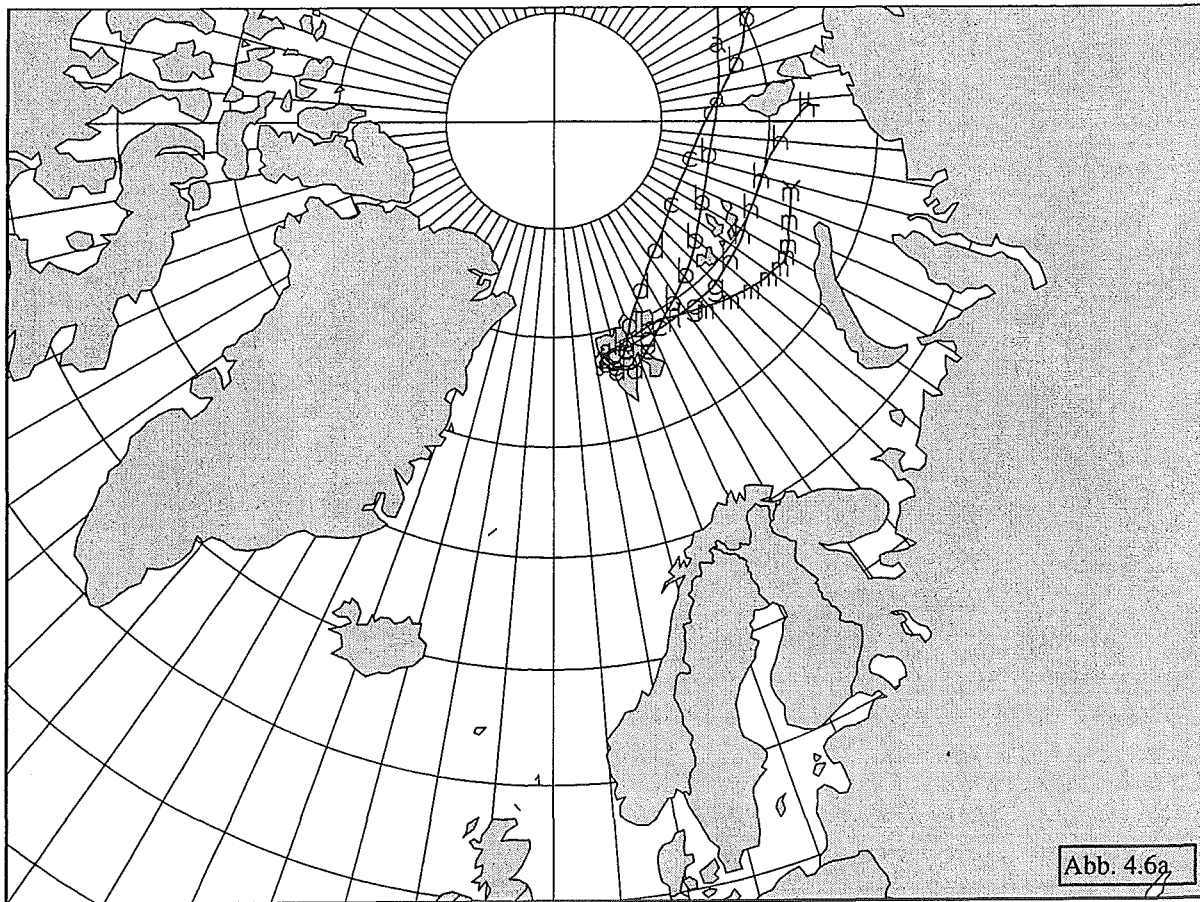


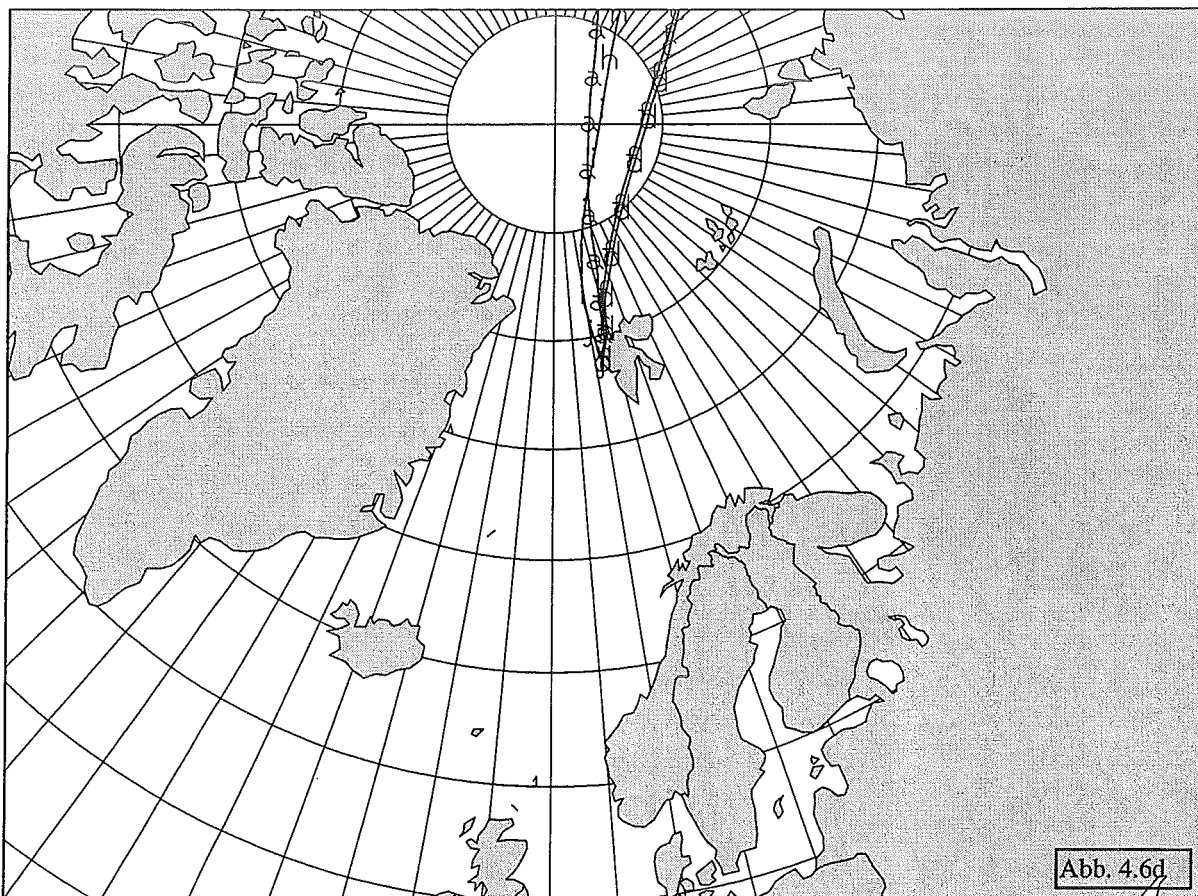
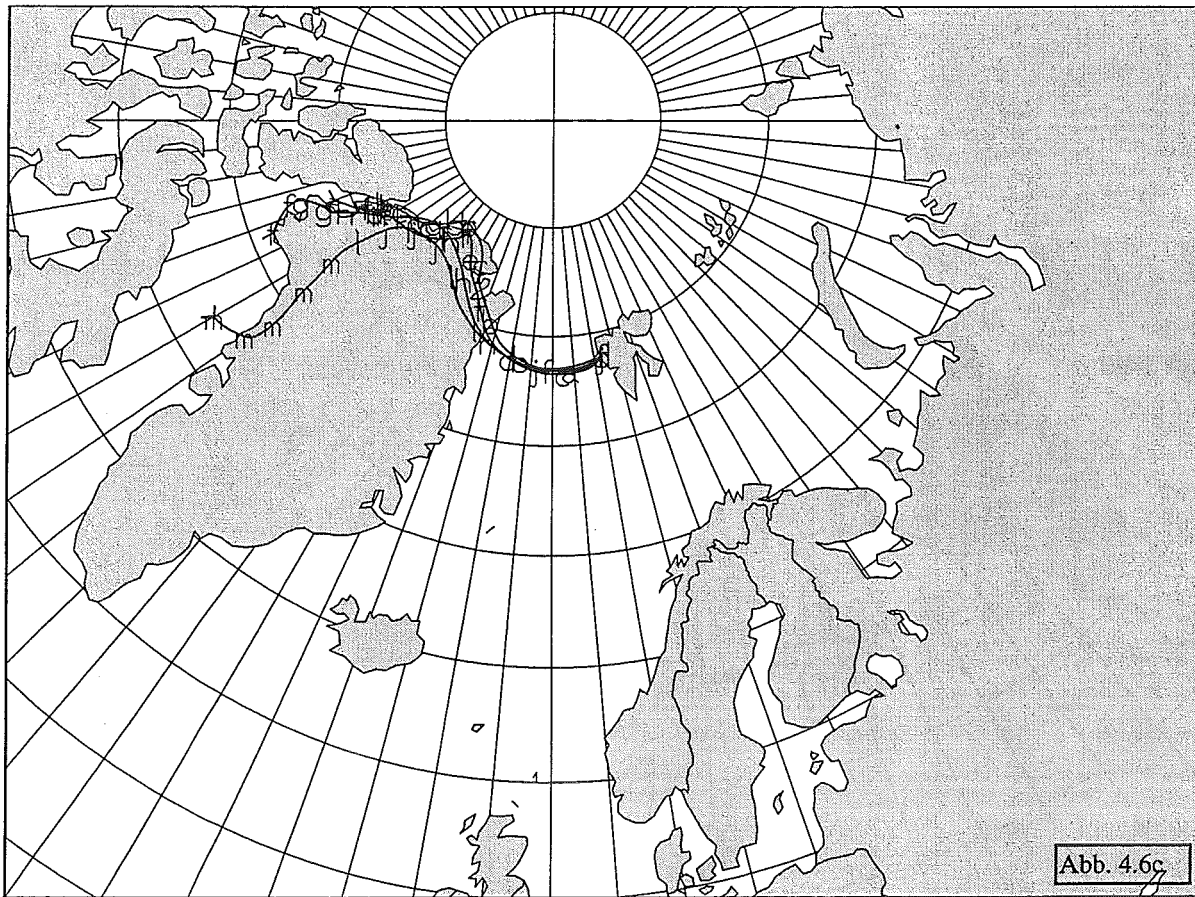
Abb. 4.5a-d: Auftragungen der Mischungsverhältnisse von Propan gegen Benzol sowie des Quotienten von *i*-Butan und *n*-Butan gegen *n*-Butan. In Abb. c,d wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit die Mittelwerte des *i*-Butan/*n*-Butan-Verhältnisses und ihre Standardabweichungen (Fehlerbalken) für Intervalle des *n*-Butanmischungsverhältnisses von 15 ppt bzw. 25 ppt dargestellt. a) Propan-Benzol (ARCTOC 95), b) Propan-Benzol (ARCTOC 96), c) *i*-Butan/*n*-Butan-*n*-Butan (ARCTOC 95), d) *i*-Butan/*n*-Butan-*n*-Butan (ARCTOC 96)

Die während starker Ozonverlustepisoden aufgenommenen Daten unterscheiden sich im Propan/Benzol-Verhältnis für beide Meßkampagnen deutlich von denen bei normalen Ozonmischungsverhältnissen (> 30 ppb). Für die weniger ausgeprägte Ozonverlustepisode c (2.-5.5.95) war dieser Unterschied geringer. Bei der Auftragung des Quotienten der Mischungsverhältnisse von i-Butan und n-Butan gegen n-Butan für ARCTOC 96 streuen die Werte für die starken Ozonverlustepisoden f und g (30.4.-11.5.96, 11.-15.5.96) stark, sind aber im Mittel signifikant verschieden von den 'Normalwerten' (Ozon > 30 ppb). Für den schwächeren Ozonverlust in Episode e der Unterschied zwischen den Datenreihen deutlicher. Während ARCTOC 95 wurde ein abweichendes Verhalten beobachtet. Das i-Butan/n-Butan-Verhältnis war in Episode b signifikant höher als bei normalen Ozonkonzentrationen, hingegen liegen die Werte für den geringeren Ozonverlust Anfang Mai 95 innerhalb der Streuung des i-Butan/n-Butan-Verhältnisses für Ozon > 30 ppb.

Die deutlicheren Unterschiede zwischen den Daten für ozonarme Luftmassen und Luftmassen mit mehr als 30 ppb Ozon für das Paar Propan/Benzol sind auf die größere Empfindlichkeit des Propan/Benzol-Verhältnisses für einen chlorinduzierten Kohlenwasserstoffabbau zurückzuführen. So beträgt das Verhältnis der Reaktionskonstanten $k_{\text{Propan,Cl}}/k_{\text{Benzol,Cl}}$ ungefähr 9.5, das Verhältnis $k_{\text{n-Butan,Cl}}/k_{\text{i-Butan,Cl}}$ nur 1.3. Dies ist als weiterer Anhaltspunkt für das Vorhandensein signifikanter Chloratomkonzentrationen in ozonarmen Luftmassen anzusehen. Die geringeren Unterschiede zwischen den Daten für Ozonverlustepisode c und den Werten für normale Ozonkonzentrationen sind zusätzlich durch die zunehmenden experimentellen Fehler bei kleinen Mischungsverhältnissen bedingt. Gleiches gilt für die i-Butan/n-Butan-Verhältnisse der Episoden f und g (Abb. 4.5d)

Bei einer genaueren Betrachtung der in Abbildung 4.5b dargestellten Daten für Ozonmischungsverhältnisse größer 30 ppb zeigt sich, daß auch diese Datenreihe in mehrere Untergruppen geteilt werden kann, die sich in ihrem mittleren Propan/Benzol-Verhältnis unterscheiden. So ist deutlich zu erkennen, daß für Benzolmischungsverhältnisse zwischen 60 und 120 ppt nur sehr wenig Datenpunkte in unmittelbarer Nähe der Ausgleichsgeraden liegen. Vielmehr gibt es eine Untergruppe für Benzolmischungsverhältnisse von 60-100 ppt (alle Messungen zwischen 24.4.-2.5.), die immer unterhalb der Ausgleichsgeraden liegt, während eine zweite Untergruppe (14.4.-24.4.) für Benzolmischungsverhältnisse von 80 -120 ppt immer oberhalb der Ausgleichsgeraden liegt. Eine Analyse der Trajektorien ergab, daß in der Zeit vom 14.-19.4.96 Luftmassen aus nordöstlicher und östlicher Richtung vom asiatischen Kontinent innerhalb von drei Tagen nach Spitzbergen geführt wurden (Abb. 4.6.a).





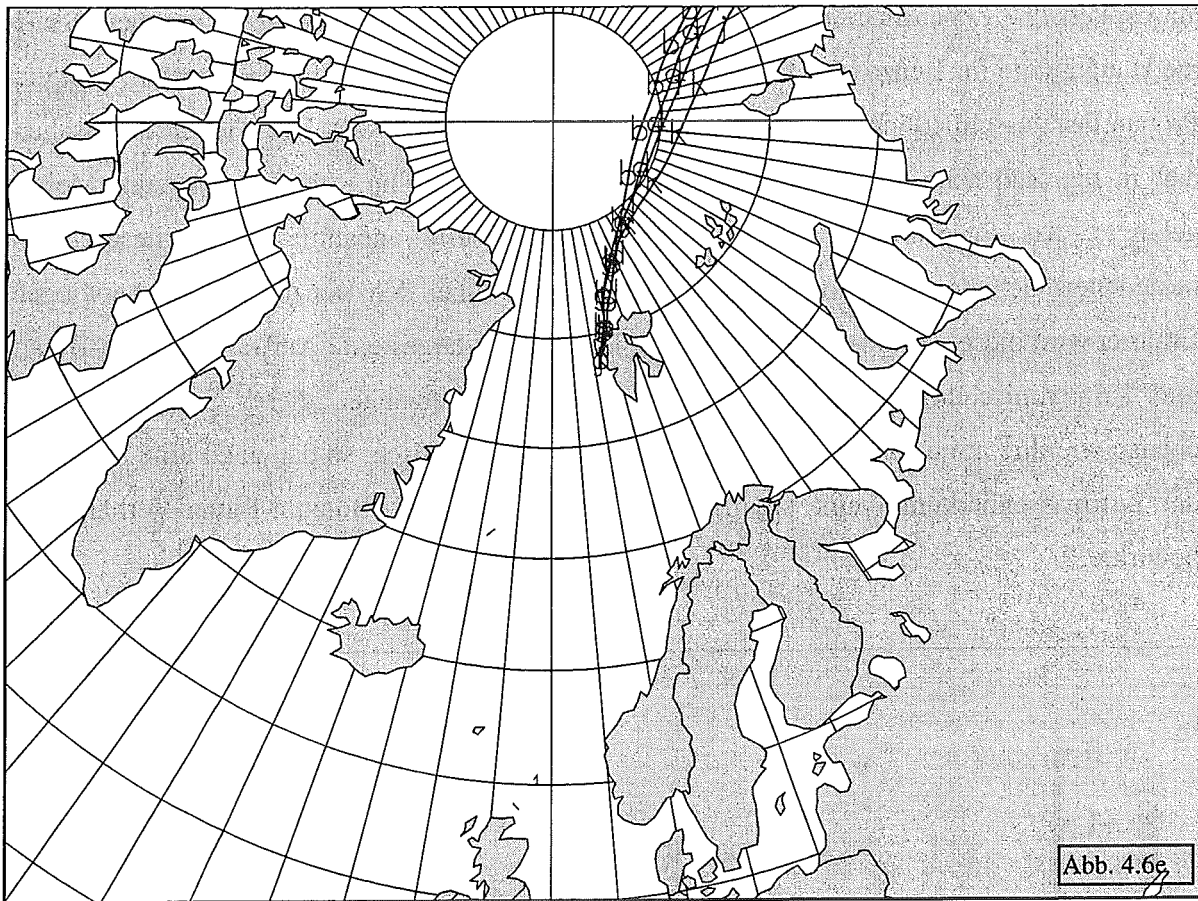


Abb. 4.6a-e: 3-Tages-Rückwärtstrajektorien für Ny Ålesund berechnet vom Dänischen Meteorologischen Institut für den 15.4.96 18:00 (a), 21.4.96 18:00 (b), 25.4.96 6:00 (c), 2.5.96 6:00 (d), 3.5.96 6:00 (e). Symbole entsprechen Abb. 4.1.

Vom 20.-22.4. sank die Windgeschwindigkeit auf weniger als 1 m/s und die 3-Tages-Rückwärtstrajektorien verkürzten sich so stark, daß die Anfangspunkte kaum mehr als 500 km von Spitzbergen entfernt waren (Abb. 4.6b). Ab dem 23.4. frischte der Wind merklich auf (bis 16 m/s) und die aus den Trajektorien ermittelte Luftmassenherkunft wechselt bis zum 25.4.96 über den Nordatlantik (23.4.) und Island (24.4) auf den Norden Grönlands (Abb. 4.6c). Im Anschluß daran gelangte bis zum 28.4. Luft aus dem Nordosten Grönlands südlich um Spitzbergen herum von Osten an den Meßort. Zwischen dem 29.4. und 2.5. verlagerten sich die Anfangspunkte der Trajektorien zuerst nach Novaja Zemlja und von dort in die Nähe des Nordpols, wobei die Luft immer noch von Südost nach Ny Ålesund geführt wurde (Abb. 4.6d). Ab dem 3.5. ändert sich dann zeitgleich mit dem Einsetzen der ausgeprägten Ozonverlustepisode die Windrichtung auf Nordwest (Abb. 4.6e). Die Änderungen des Propan/Benzol-Verhältnisses sind auf den wechselnden Ursprung der Luftmassen zurückzuführen. Dies ist darin begründet, daß beide Substanzen zwar sehr ähnliche

atmosphärische Lebensdauern besitzen, aber aus unterschiedlichen Quellen stammen. So ist die Hauptquelle für Benzol die Verdunstung und Verbrennung von Autokraftstoffen, während Propan fast ausschließlich aus dem Erdgas stammt (Warneck, 1988). Es ist leicht einzusehen, daß in der Zeit vom 14.-24.4.96, in der Luft aus Rußland und Nordeuropa zum Meßort gelangte, das Propan/Benzol-Verhältnis maximale Werte annahm, da in diesen dünn besiedelten Gebieten die Propanquellen deutlich gegenüber den Benzolquellen überwiegen. Erhärtet wird diese Argumentation durch die in Abb. 4.7 dargestellte Auftragung der n-Butan- und i-Butanmischungsverhältnisse. Die Quellzusammensetzungen dieser Substanzen sind ebenso wie ihre atmosphärischen Lebensdauern nahezu identisch, so daß auch eine Änderung der Luftmassenherkunft keine signifikanten Änderungen des i-Butan/n-Butan-Verhältnisses bewirkte.

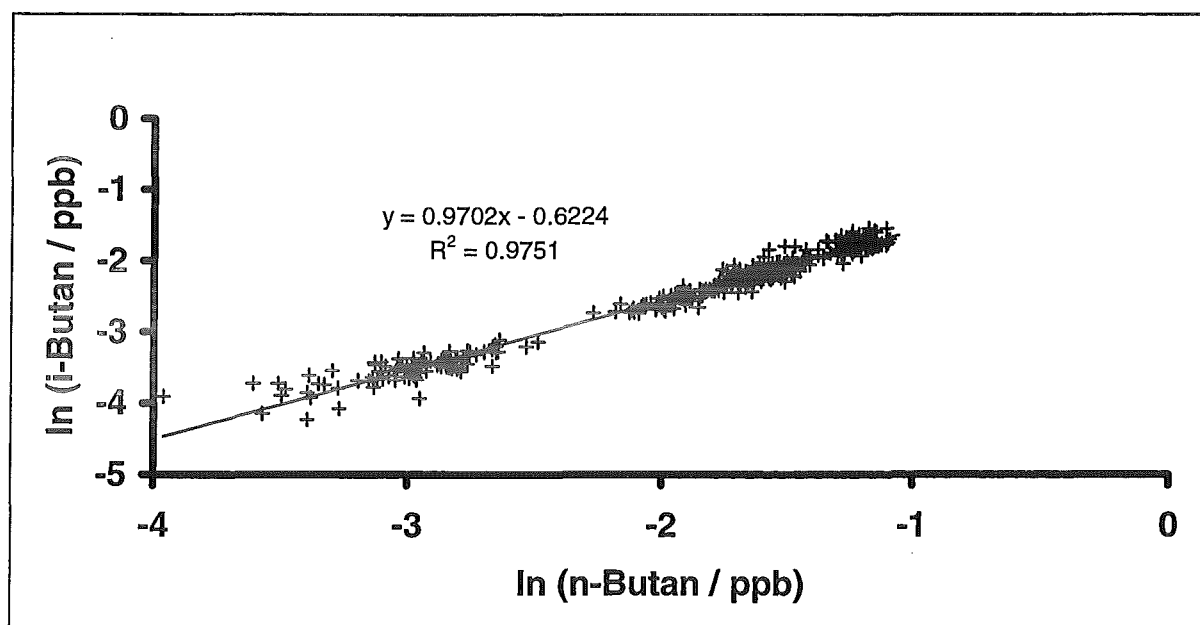


Abb. 4.7: Logarithmische Auftragung des n-Butanmischungsverhältnisses gegen das i-Butanmischungsverhältnis. Es wurden nur Messungen bei mehr als 30 ppb Ozon berücksichtigt.

Die niedrigeren Propan/Benzol-Verhältnisse, die zwischen dem 25.4. und 2.5.96 beobachtet wurden, korrelieren mit der Abnahme des Ozonmischungsverhältnisses, daß in diesem Zeitraum um etwa 15 ppb niedriger war als zwischen dem 14.-24.4.96. Da die Luftmassen, wie die Trajektorien andeuten, aus polnahen Gebieten nach Ny Ålesund geführt wurden, wäre es möglich, daß diese Luftmassen einem Ozonverlust unterlagen und auf dem Weg zum Meßort mit ozonreichen Luftmassen gemischt wurden. Diese Vermutung ist vage, aber in

einem solchen Fall würde das während des Ozonabbaus abgesunkene Propan/Benzol-Verhältnis nicht wieder vollständig dem der Hintergrundatmosphäre angeglichen.

Es sei hier nochmals erwähnt, daß die während der Ozonverlustepisoden beobachteten Änderungen des Propan/Benzol-Verhältnisses deutlich größer sind als die durch Luftmassenwechsel verursachten Schwankungen und somit einen eindeutigen Hinweis auf die Existenz signifikanter Chloratomkonzentrationen in ozonarmen Luftmassen geben

Interessant ist ferner, daß auch bei fast identischem Verlauf der Trajektorien (Abb. 4.6d,e) erst ein signifikanter Ozonverlust beobachtet wurde, nachdem die Windrichtung am Meßort von Südost auf Nordwest wechselte. Ursache hierfür ist wohl die lokale Topographie. Luftmassen von Nordwest erreichen Ny Ålesund über den Ozean, während in östlicher Richtung Berge von mehr als 1200m Höhe eine Durchmischung mit ozonreicher Luft der freien Troposphäre fördern.

Der Mittelwert des i-Butan/n-Butan-Verhältnisses lag 1995 bei 0.55 ± 0.01 und 1996 bei 0.57 ± 0.01 für Messungen bei Ozonmischungsverhältnissen größer 30 ppb. In guter Übereinstimmung fanden Penkett et al. (1993) einen Wert von 0.52 für die freie Troposphäre der Nordhemisphäre. Solberg et al. (1996) und Jobson et al. (1994) veröffentlichten Werte von 0.52 bzw. 0.53 für ihre Messungen in der arktischen Grenzschicht.

4.8 Berechnung integraler Halogenatomkonzentrationen

Aus den Änderungen des Kohlenwasserstoffmusters während der Ozonverlustepisoden lassen sich die integralen Halogenatomkonzentrationen berechnen. Grundlegende Annahme hierfür ist, daß die Unterschiede zwischen den Kohlenwasserstoffmischungsverhältnissen in ozonarmen und unbeeinflussten Luftmassen allein durch halogenatominduzierte Abbaureaktionen ausgelöst werden. Umformen der Gleichung 4.1 liefert

$$-\int [Cl] dt = \frac{1}{k_{VOC,Cl}} \cdot \ln \left(\frac{[VOC]_X}{[VOC]_0} \right) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Einzigste unbekannte Größe neben der zu berechnenden integralen Chloratomkonzentration ist die Ausgangskonzentration an Kohlenwasserstoffen $[VOC]_0$. $[VOC]_X$ ergibt sich aus den Messungen während der Ozonverlustepisoden und Werte für $k_{VOC,Cl}$ können der Literatur entnommen werden. Die zentrale Frage ist also: Wie groß waren die Mischungsverhältnisse organischer Spurengase in der ozonarmen Luftmasse bevor die Chlorradikalchemie einsetzte?

Da Ozonverlustepisoden immer mit einem Luftmassenwechsel am Meßort verbunden sind, erscheint eine Festlegung dieser Größe willkürlich. Allerdings darf aufgrund der guten Durchmischung der planetaren Grenzschicht der Arktis angenommen werden, daß das gesuchte Mischungsverhältnis $[\text{VOC}]_0$ in guter Näherung durch Interpolation der Mischungsverhältnisse vor und nach der Ozonverlustepisode bestimmt werden kann. Diese Annahme wird wiederum durch die Benzol-, Peroxyacetylnitrat- (PAN), Methan-, Kohlenmonoxid- und Chlormethanmischungsverhältnisse gerechtfertigt, die im allgemeinen keine signifikanten Änderungen während der Ozonverlustepisoden aufweisen. Neben der integralen Chloratomkonzentration kann auch die integrale Bromatomkonzentration aus den Kohlenwasserstoffmessungen berechnet werden. Im allgemeinen reagieren die untersuchten Kohlenwasserstoffe nur sehr langsam mit Bromradikalen, so daß deren Gegenwart die meisten Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse nicht signifikant beeinflusst, solange die Bromkonzentration kleiner 10^{15} cm^{-3} ist. Ausnahmen stellen lediglich die Alkene, Alkine und Aldehyde dar, die sowohl mit Chlor- als auch mit Bromradikalen ausreichend große Reaktionsgeschwindigkeiten haben. Die Alkene kamen mit Ausnahme von Tetrachlorethen, für welches nur eine Obergrenze der Reaktionskonstanten mit Bromatomen bekannt ist, nur in sehr kleinen Mischungsverhältnissen vor. Die Acetaldehydbestimmung kann mit einem größeren Fehler behaftet sein. Zudem ist Acetaldehyd gleichzeitig auch ein Produkt des Kohlenwasserstoffabbaus durch Halogenradikale, was eine Abschätzung der Bromkonzentration aus der Änderung der Acetaldehydmischungsverhältnisse extrem schwierig und unsicher macht. Deshalb werden zur Berechnung der integralen Bromkonzentration lediglich die Ethinmischungsverhältnisse benutzt. Die Berechnung erfolgt analog Gleichung 4.2, indem Chlor durch Brom substituiert wird. Zusätzlich muß die Ethinanzfangskonzentration $[\text{C}_2\text{H}_2]_0$ um den durch die integrale Chlorkonzentration (berechnet aus dem Abbau von Alkanen) verursachten Abbau $[\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{Cl}}$ korrigiert werden.

$$[\text{C}_2\text{H}_2]_X = [\text{C}_2\text{H}_2]_0 \cdot \exp(-k_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{Cl}} \int [\text{Cl}] dt - k_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{Br}} \int [\text{Br}] dt) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$$-\int [\text{Br}] dt = \frac{1}{k_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{Br}}} \cdot \left(\ln \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2]_X}{[\text{C}_2\text{H}_2]_0} \right) + k_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{Cl}} \int [\text{Cl}] dt \right) \quad (\text{Gl. 4.4})$$

mit: $\int [\text{Br}] dt$: Zeitintegral der Bromatomkonzentration

$k_{\text{VOC}, \text{Br}}$: Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen org. Spurengas und Bromradikalen

Unglücklicherweise begannen die Messungen im Jahr 1995 erst während der einzigen starken Ozonverlustepisode. Um auch für diese Ozonverlustepisode die Halogenatomkonzentrationen abzuschätzen und nicht auf eine unsichere Extrapolation des jahreszeitlichen Trends der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse in die Ozonverlustepisode angewiesen zu sein, wurden die in Kap. 4.4 vorgestellten NILU-Daten für eine Interpolation benutzt. Die NILU-Daten wurden hierzu um die in Tabelle 4.2 aufgeführten Verhältnisse MV_{FZJ} / MV_{NILU} korrigiert. Die Abbildungen 4.8 a-d zeigen diese sowie die für ARCTOC 96 durchgeführten Interpolationen beispielhaft für Ethan und n-Butan. Die Interpolationsfunktionen wurden jeweils nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für Kohlenwasserstoffmessungen bei Ozonmischungsverhältnissen größer 30 ppb berechnet.

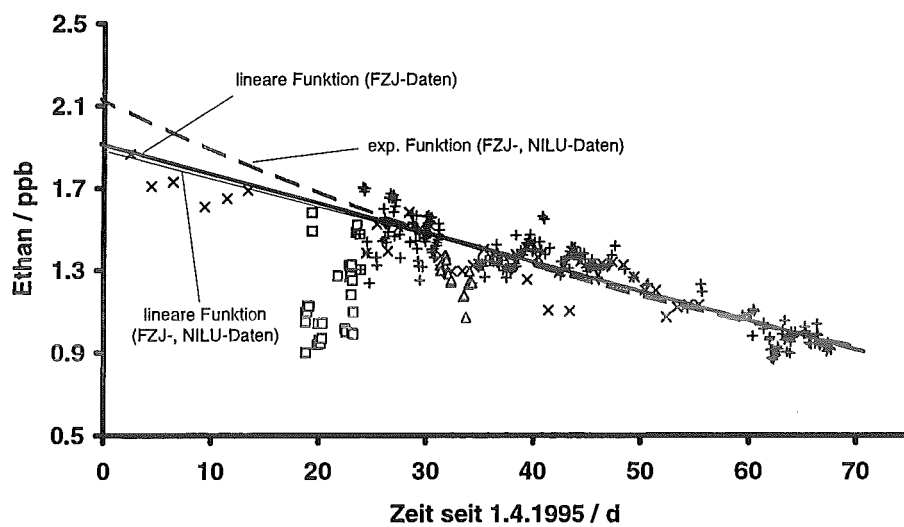


Abb. 4.8a

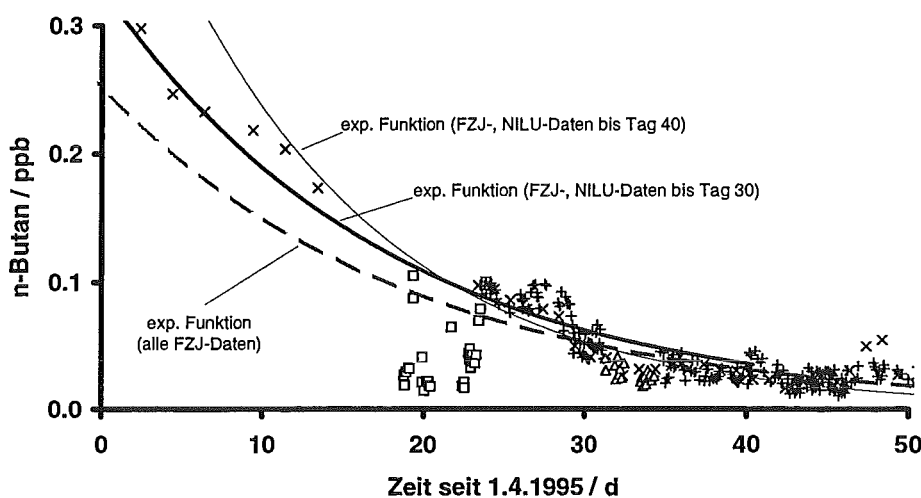


Abb. 4.8b

+ : FZJ-Daten (Ozon > 30 ppb) x : NILU-Daten
 □ : starke Ozonverluste Δ : schwache Ozonverluste

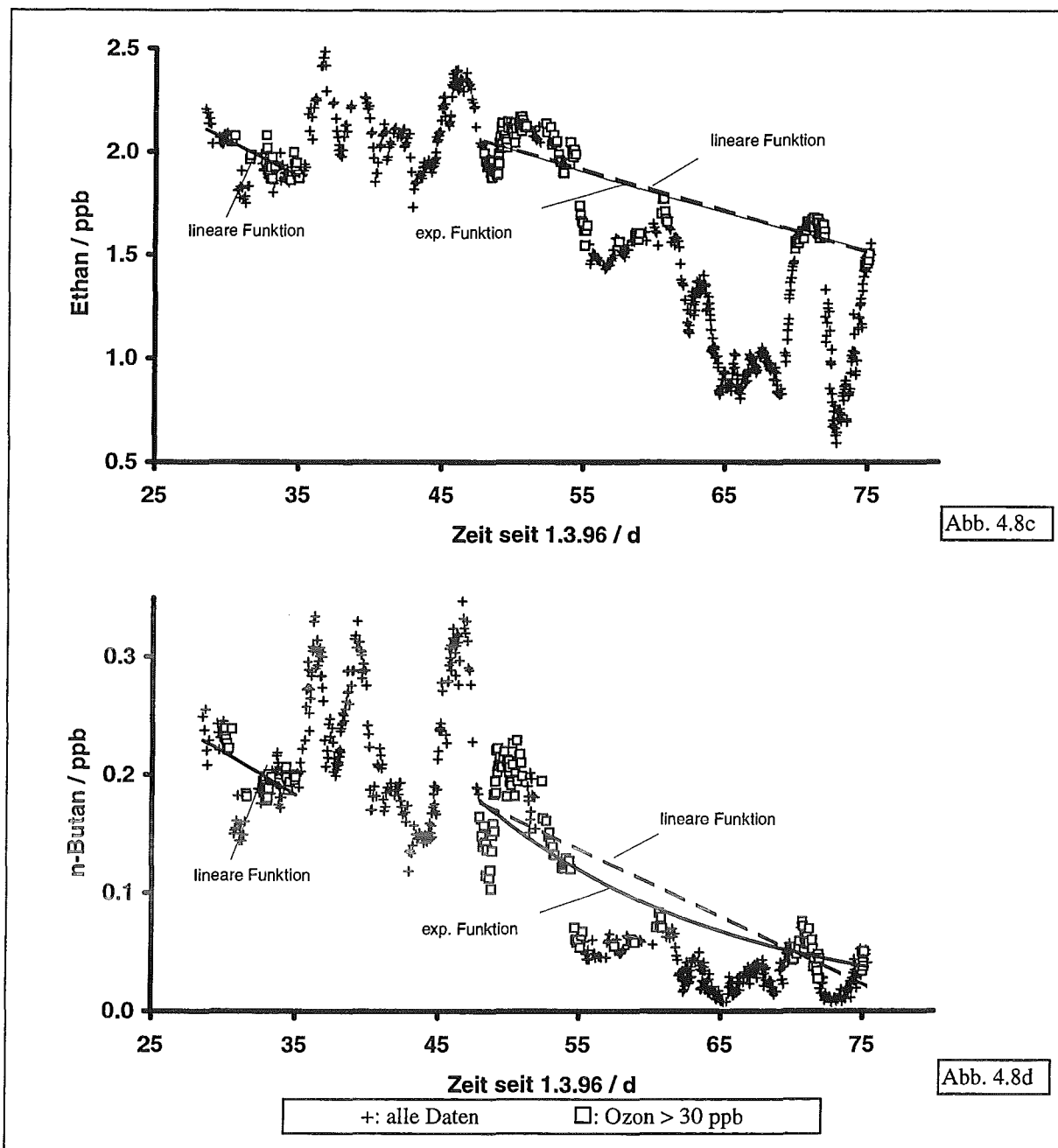


Abb. 4.8a-d: Bestimmung von $[VOC]_0$ durch Interpolation des zeitlichen Verlaufs der VOC-Mischungsverhältnisse bei Ozon > 30 ppb. Interpolationsfunktionen sind in den Diagrammen bezeichnet.

a) Ethan (ARCTOC 95), b) n-Butan (ARCTOC 95)

c) Ethan (ARCTOC 96), d) n-Butan (ARCTOC 96).

Für ARCTOC 96 konnten aufgrund der starken episodenhaften Schwankungen der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse keine sinnvollen Interpolationsfunktionen für die gesamte Meßkampagne gefunden werden. Es wurde somit immer jeweils eine Interpolation für den Zeitraum um die Ozonverlustepisode e (31.3.-2.4.96) und eine für die Episoden f

(30.4.-11.5.96) und g (11.-15.5.96) berechnet. Aus den Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß es nicht sinnvoll erscheint, für alle Substanzen eine einheitliche Interpolationsfunktion zur Anpassung an den zeitlichen Verlauf der Mischungsverhältnisse zu benutzen. Die geringsten Abweichungen zwischen Interpolationsfunktion und Meßwerten werden erhalten, wenn man für Ethan eine lineare und für Ethin, Propan und n-Butan eine exponentielle Funktion wählt. Für die Interpolation der Ozonverlustepisode e ist diese Unterscheidung allerdings nicht von Bedeutung, da hier keine signifikanten Unterschiede zwischen exponentieller und linearer Interpolation vorliegen.

Durch Einbeziehen der NILU-Daten in die Berechnung der Funktionen für ARCTOC 95 wird die Abweichung zu den gemessenen Werten während der starken Ozonverlustepisode minimiert. Allerdings zeigt Diagramm 4.8b, daß die n-Butanmischungsverhältnisse über den gesamten Zeitraum der Messungen nicht mit einer einzigen Interpolation wiedergegeben werden können. Da hier die Ozonverlustepisoden im Mittelpunkt der Betrachtung stehen, wurden zur Berechnung der integralen Chloratomkonzentration in diesem Fall für beide Ozonverlustepisoden (b,c) eine eigene Interpolationsfunktion benutzt. Für die erste Ozonverlustepisode wurde mit der exponentiellen Regression der FZJ- und NILU-Daten bis zum Tag 30 gerechnet, für die Episode c (30.4.-7.5.95) mit der exponentiellen Regression aller FZJ- und NILU-Daten.

Mit Hilfe dieser Interpolationen sind die integralen Halogenatomkonzentrationen für die Ozonverlustepisoden berechenbar (Tab. 4.7). Während starker Ozonverlustepisoden (21.4.95, 23.4.95, 4.5.96, 9.5.96, 12.5.96) werden aus der Abnahme der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse gegenüber der Hintergrundatmosphäre integrale Chloratomkonzentrationen von $0.8-1.5 \cdot 10^{10} \text{ s/cm}^3$ bestimmt. Aus den Änderungen der Ethinmischungsverhältnisse ergeben sich nach der oben erläuterten Berechnung integrale Bromkonzentrationen, die mit $0.3-1.6 \cdot 10^{13} \text{ s/cm}^3$ etwa um einen Faktor 1000 größer sind. Unter der Annahme, daß jede Reaktion zwischen Halogenatomen und Ozon zu einem Ozonabbau führt, würden die berechneten integralen Chloratomkonzentrationen allein lediglich zwischen 8-12% des Ozons zerstören. Die durch die berechneten Mengen an Bromradikalen induzierte Ozonzerstörung beliefte sich auf mehr als 98%, so daß sich rechnerisch insgesamt Ozonabnahmen von mehr als 99% ergeben. Diese Zahl steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen während der Feldexperimente. Die starken Ozonverlustepisoden sind also quantitativ mit denen aus der Änderung der Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse berechneten integralen Halogenatomkonzentrationen erklärbar.

Für schwächere Ozonverlustepisoden (1.4.96, 3.5.95, 4.5.95) liegen die berechneten Chlor- und Bromatomkonzentrationen bei $2\cdot 5\cdot 10^9$ s/cm³ bzw. $1\cdot 2\cdot 10^{12}$ s/cm³. Hieraus resultiert ein chlorinduzierter Ozonabbau von 2-4 % und ein brominduzierter von 50-70 %. Die Übereinstimmung von beobachteter (24-48 %) und berechneter Ozonabnahme (50-70%) sind hier schlechter.

Tabelle 4.7: *Integrale Halogenatomkonzentrationen während der Ozonverlustepisoden berechnet aus den Änderungen der Mischungsverhältnisse von Ethan, Propan, Ethin und n-Butan.*

Datum	$\int [X\bullet] dt / 10^9 s \cdot cm^{-3}$				Änderung des Ozonmischungs- verhältnisses / %			beobachtet
	X = Cl (Ethan)	X = Cl (Propan)	X = Cl (n-Butan)	X = Br (Ethin)	Cl induziert	Br induziert	Cl+Br Effekt	
21.4.95	9.8	8.4	8.1	9860	8.1	99.9	99.9	95.0
23.4.95	8.4	7.8	8.8	16000	7.7	100.0	100.0	99.0
3.5.95	2.7	2.8	3.3	955	2.8	47.6	49.1	23.5
4.5.95	4.8	3.9	2.4	1720	3.5	68.7	69.8	38.0
1.4.96	2.5	1.9	1.9	1340	2.0	59.6	60.4	48.4
4.5.96	13.7	13.5	10.9	6740	11.6	99.0	99.1	98.3
9.5.96	12.6	9.1	6.2	10000	8.6	100.0	100.0	97.7
12.5.96	14.7	10.4	9.2	8740	10.5	99.7	99.8	97.6

Die Fehler der integralen Halogenatomkonzentrationen und der berechneten Änderung des Ozonmischungsverhältnisses sind gemäß Gl. 4.5 und 4.6 abhängig vom statistischen Fehler der Kohlenwasserstoffmessungen, von der Qualität der Interpolation und von der Genauigkeit der Reaktionskonstanten. Die Berechnung der statistischen Fehler der Kohlenwasserstoffmessungen wurde bereits in Kapitel 2 beschrieben. Die Güte der Interpolation wurde mit der mittleren Abweichung der gemessenen Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse (bei Ozonmischungsverhältnissen größer 30 ppb) von der Interpolationsfunktion abgeschätzt und liegt zwischen 2 und 10 %. Ausnahme ist die Interpolation der Propanmischungsverhältnisse während der Episoden f und g, für die eine mittlere Abweichung von 18 % zu den Meßwerten erhalten wurde. Die Genauigkeit der benutzten Reaktionskonstanten ist leider nur für die Reaktionen von Ethan (16,6%) und Propan (71%) mit Chlor, sowie für Ozon mit Chlor (22,7%) und Brom (24,5%) bekannt und wurde den jeweiligen Publikationen der verwendeten Reaktionskonstanten entnommen (s. Tabelle 4.5). Für alle weiteren Reaktionskonstanten wurde ein Fehler von 20% angenommen.

Der hohe Fehler der Reaktionskonstanten $k_{\text{Propan,Cl}}$ ergibt sich aus der Berechnung der Reaktionskonstante für eine Temperatur von 250 K. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten ist nur sehr ungenau bekannt. Atkinson et al. (1985) berichten jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig temperaturabhängig ($k_{\text{Propan,Cl}}(298\text{K}) = 1.34 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, $k_{\text{Propan,Cl}}(250\text{K}) = 1.41 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, entspricht 5% Unterschied) und für 298 K nur mit einem Fehler von 4% behaftet ist.

$$\Delta \int [\text{Cl}] dt = \sqrt{\left(\frac{-\Delta k_{\text{VOC,Cl}} \cdot \ln\left(\frac{[\text{VOC}]_X}{[\text{VOC}]_0}\right)}{k_{\text{VOC,Cl}}^2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta[\text{VOC}]_X}{k_{\text{VOC,Cl}} \cdot [\text{VOC}]_X} \right)^2 + \left(\frac{\Delta[\text{VOC}]_0}{k_{\text{VOC,Cl}} \cdot [\text{VOC}]_0} \right)^2} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

$$\Delta \int [\text{Br}] dt = \sqrt{\left(\frac{-\Delta k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Br}} \cdot \left(\ln\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2]_X}{[\text{C}_2\text{H}_2]_0}\right) + k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Cl}} \cdot \int [\text{Cl}] dt \right)}{k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Br}}^2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_2]_X}{k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Br}} \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]_X} \right)^2} \right)^{1/2} \\ + \left(\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_2]_0}{k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Br}} \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Cl}} \cdot \int [\text{Cl}] dt}{k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Br}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \int [\text{Cl}] dt}{k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Br}}} \cdot k_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Cl}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

$$\Delta \left(\frac{[\text{O}_3]_X}{[\text{O}_3]_0} \right) = \sqrt{\left(-\Delta \int [\text{Br}] dt \cdot k_{\text{O}_3,\text{Br}} \cdot \exp\left(-k_{\text{O}_3,\text{Cl}} \cdot \int [\text{Cl}] dt - k_{\text{O}_3,\text{Br}} \int [\text{Br}] dt\right) \right)^2}^{1/2} \\ + \left(-\Delta \int [\text{Cl}] dt \cdot k_{\text{O}_3,\text{Cl}} \cdot \exp\left(-k_{\text{O}_3,\text{Cl}} \cdot \int [\text{Cl}] dt - k_{\text{O}_3,\text{Br}} \int [\text{Br}] dt\right) \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

mit: $k_{\text{O}_3,\text{Cl}}$: Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen Ozon und Chlorradikalen
 $k_{\text{O}_3,\text{Br}}$: Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen Ozon und Bromradikalen

In Tabelle 4.8 sind die Fehler der in Tabelle 4.7 aufgeführten Halogenatomkonzentrationen sowie die Fehler der berechneten Änderung des Ozonmischungsverhältnisses (Gl. 4.7, ohne Berücksichtigung der Fehler der Reaktionskonstanten!) zusammengefaßt. Da zur Berechnung der integralen Bromkonzentration der Mittelwert der drei bestimmten Chloratomkonzentrationen (Ethan, Propan, n-Butan) benutzt wurde, ist $\Delta \int [\text{Cl}] dt$ hier nicht gemäß Gleichung 4.5 angegeben, sondern als Standardabweichung der drei Chlorkonzentrationen.

Tabelle 4.8 Fehler der in Tabelle 4.7 aufgeführten Halogenatomkonzentrationen sowie Fehler der berechneten Änderung des Ozonmischungsverhältnisses

Datum	$\Delta f[X\bullet] dt / 10^9 s \cdot cm^{-3}$		Fehler der berechneten Änderung des Ozonmischungsverhältnisses / % Cl+Br Effekt
	X = Cl	X = Br	
21.4.95	0.9	3880	0.30
23.4.95	0.5	5090	0.01
3.5.95	0.4	1250	43.15
4.5.95	1.2	1240	25.31
1.4.96	0.3	1080	28.88
4.5.96	1.6	2070	1.29
9.5.96	3.2	2700	0.19
12.5.96	2.9	2930	0.48

Die Fehlerrechnung belegt, daß die Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Änderungen des Ozonmischungsverhältnis bei weniger ausgeprägten Ozonverlustepisoden vollständig durch die Unsicherheit der integralen Bromatomkonzentration erklärt werden kann. Während die Fehler der integralen Chlorkonzentrationen für die Episoden c und e etwa 15 % betragen, liegen die Fehler der Bromatomkonzentrationen bei 80-140%! Bei Ozonmischungsverhältnissen um 20 ppb, wie sie während dieser Episoden vorlagen, sind diese großen relativen Fehler zu etwa gleichen Teilen durch die Fehler der gemessenen und interpolierten Ethin-Mischungsverhältnisse sowie dem Fehler der Reaktionskonstante $k_{O_3,Br}$ bedingt. Die Fehler der Reaktionskonstante $k_{O_3,Cl}$ machen sich ebenso wie die Fehler der integralen Chloratomkonzentration erst bei sehr niedrigen Ozonkonzentrationen bemerkbar. Allerdings sind die berechneten Änderungen des Ozonmischungsverhältnisses systematisch höher als die beobachteten Ozonverluste. Für die starken Ozonverluste ist die Abweichung zwischen Berechnung und Beobachtung kleiner als 5 % und kann auch auf den Meßfehler der Ozonbestimmung zurückzuführen sein. Dieser ist nicht genau bekannt, beträgt aber für kleine Ozonmischungsverhältnisse in der Regel etwa 0.5-2 ppb. Für die weniger ausgeprägten Ozonverlustepisoden ist die systematische Abweichung jedoch deutlicher (s. Abb. 4.11b). Mögliche Ursachen hierfür könnten zum Beispiel in Fehlern der verwendeten Reaktionskonstanten liegen. Andererseits kann auch die Annahme, daß jede Reaktion von Halogenen mit Ozon zu einem Ozonabbau führt, eine zu grobe Näherung sein. Beispielsweise würde eine Erhöhung der Stickstoffmonoxidkonzentration die Bedeutung der Reaktionen von Halogenoxidradikalen (BrO, ClO) mit Stickstoffmonoxid zu Halogenradikalen und NO_2 , aus dem nach Photolyse in Folgereaktionen Ozon gebildet wird (R1.6, R1.3), vergrößern. Diese

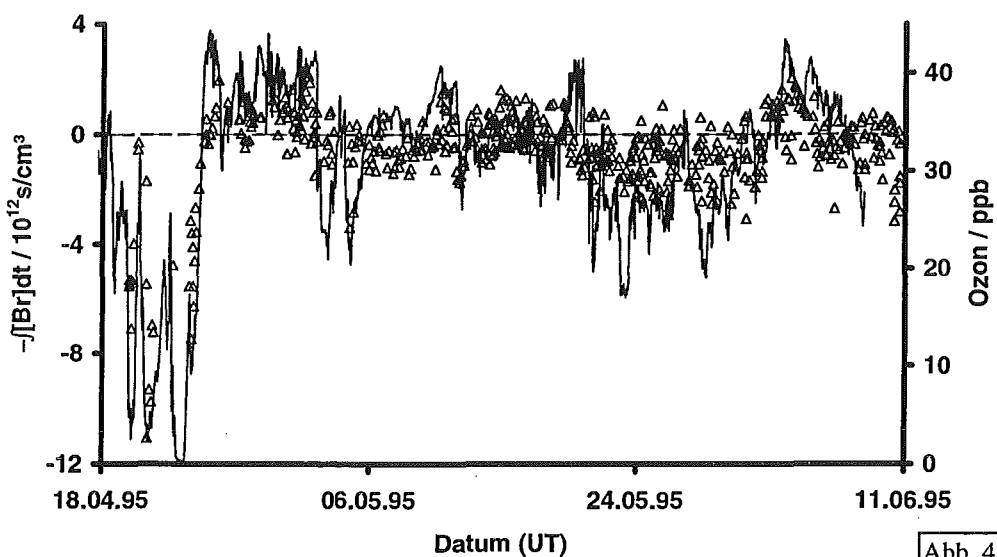
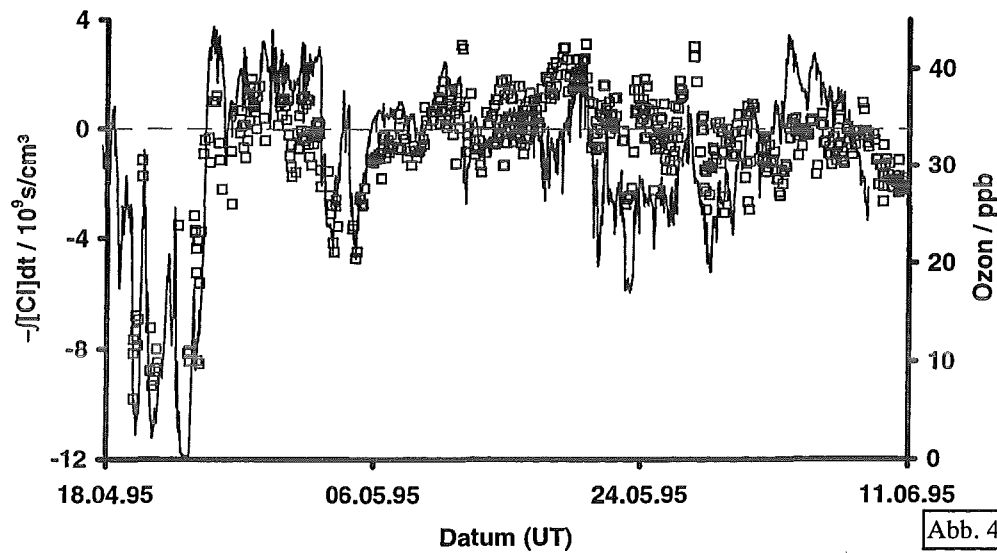
Reaktionen bedingen keinen Ozonverlust und können mit der hier gewählten vereinfachten Betrachtungsweise nicht erfaßt werden.

Ein Vergleich der erhaltenen integralen Halogenatomkonzentrationen mit anderen Messungen zeigt, daß die hier präsentierten Ergebnisse im Rahmen früherer Schätzungen liegen. So schlossen Jobson et al. (1994) und Solberg et al. (1996) auf integrale Chloratomkonzentrationen von $2.7\text{--}6.6 \cdot 10^9 \text{ s/cm}^3$ bzw. $6\text{--}9 \cdot 10^9 \text{ s/cm}^3$ und Bromkonzentrationen von $2.5\text{--}5 \cdot 10^{12} \text{ s/cm}^3$ bzw. $4\text{--}8 \cdot 10^{12} \text{ s/cm}^3$ während ausgeprägter Ozonverlustepisoden. Einzige andere Methode zur Abschätzung der Konzentration freier Radikale stellen Brom- und Chloroxidradikalbestimmungen mit der Methode der Differentiellen Optischen Absorptionsspektrometrie (DOAS) dar. Solche Messungen wurden während beider ARCTOC-Feldexperimente durchgeführt (Unold et al., 1996; Tuckermann, 1996). Die maximalen Bromoxidkonzentrationen in ozonarmen Luftmassen lagen während ARCTOC 95 um 30 ppt und während ARCTOC 96 um 20 ppt, die Chloroxidkonzentrationen waren immer unterhalb der Nachweisgrenze von 22 ppt bzw. 9 ppt (aufgrund statistischer Betrachtungen werden für ARCTOC 95 21 ppt und für ARCTOC 96 3.3 ppt angegeben). Diese Daten sind allerdings nicht ohne weitere Annahmen mit den hier berechneten integralen Halogenatomkonzentrationen vergleichbar. Platt (pers. Mitteilung) geht davon aus, daß das Konzentrationsverhältnis von Brom zu Bromoxid in ozonarmen Luftmassen etwa 1:7 und für Chlor/Chloroxid ca. 1:1000 beträgt. Es besteht allerdings eine starke Abhängigkeit von der Ozonkonzentration (Platt, 1996; Borken, 1996). Des weiteren ist eine Vorstellung von der Geschwindigkeit des Ozonabbaus nötig. In der Regel werden hierfür 1-3 Tage also Zeiten in der Größenordnung von $0.9\text{--}2.7 \cdot 10^5 \text{ s}$ veranschlagt (Jobson et al., 1994; Platt et al., 1994). Setzt man 2 Tage an, würden aus den DOAS-Bestimmungen Bromkonzentrationen von $1.4\text{--}2.1 \cdot 10^{13} \text{ s/cm}^3$ und Chlorkonzentrationen $1.6\text{--}9.7 \cdot 10^{10} \text{ s/cm}^3$ erhalten, während die hier präsentierten Daten im Bereich von $0.7\text{--}1.6 \cdot 10^{13} \text{ s/cm}^3$ (Br) und $0.8\text{--}1.5 \cdot 10^{10} \text{ s/cm}^3$ (Cl) liegen. Beide Methoden stimmen im Rahmen der nötigen Annahmen gut überein. Allein die für ARCTOC 95 aus den DOAS-Daten errechnete integrale Chlorkonzentration von bis zu $9.7 \cdot 10^{10} \text{ s/cm}^3$ liegt um etwa einen Faktor 5 über den Werten dieser Arbeit sowie denen von Solberg (1996) und Jobson (1994) und ist wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Bestimmung der Chloroxidkonzentration zurückzuführen (Konzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze und wurde geschätzt!).

Halogenatomkonzentrationen von hier präsentiertem Ausmaß konnten bisher zweifelsfrei nur in der Arktis während troposphärischer Ozonverlustepisoden nachgewiesen werden. Ob auch in der marinen Troposphäre signifikante Chloratomkonzentrationen gefunden werden, ist zur

Zeit noch strittig. So deuten Messungen von Pszenny et al. (1993) auf Chlorkonzentrationen von bis zu $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Auch Wingenter et al. (1996) beobachteten über dem Atlantik Änderungen des Kohlenwasserstoffmusters und schlossen auf Chlorkonzentrationen von bis zu $6.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Hingegen zeigen Arbeiten von Rudolph et al. (1996a,b) und Singh et al. (1988,1996), daß freie Chlorkradikale sowohl global als auch in der marinen Troposphäre keine erkennbare Bedeutung haben ($[\text{Cl}] < 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$).

Aufgrund der guten Zeitauflösung der Kohlenwasserstoffbestimmungen während beider Feldexperimente ist es erstmals möglich, Zeitreihen der integralen Halogenatomkonzentrationen zu berechnen, indem die Gleichungen 4.2 und 4.4 für jede Kohlenwasserstoffbestimmung gelöst werden.



Δ : Brom $\square$: Chlor —: Ozon

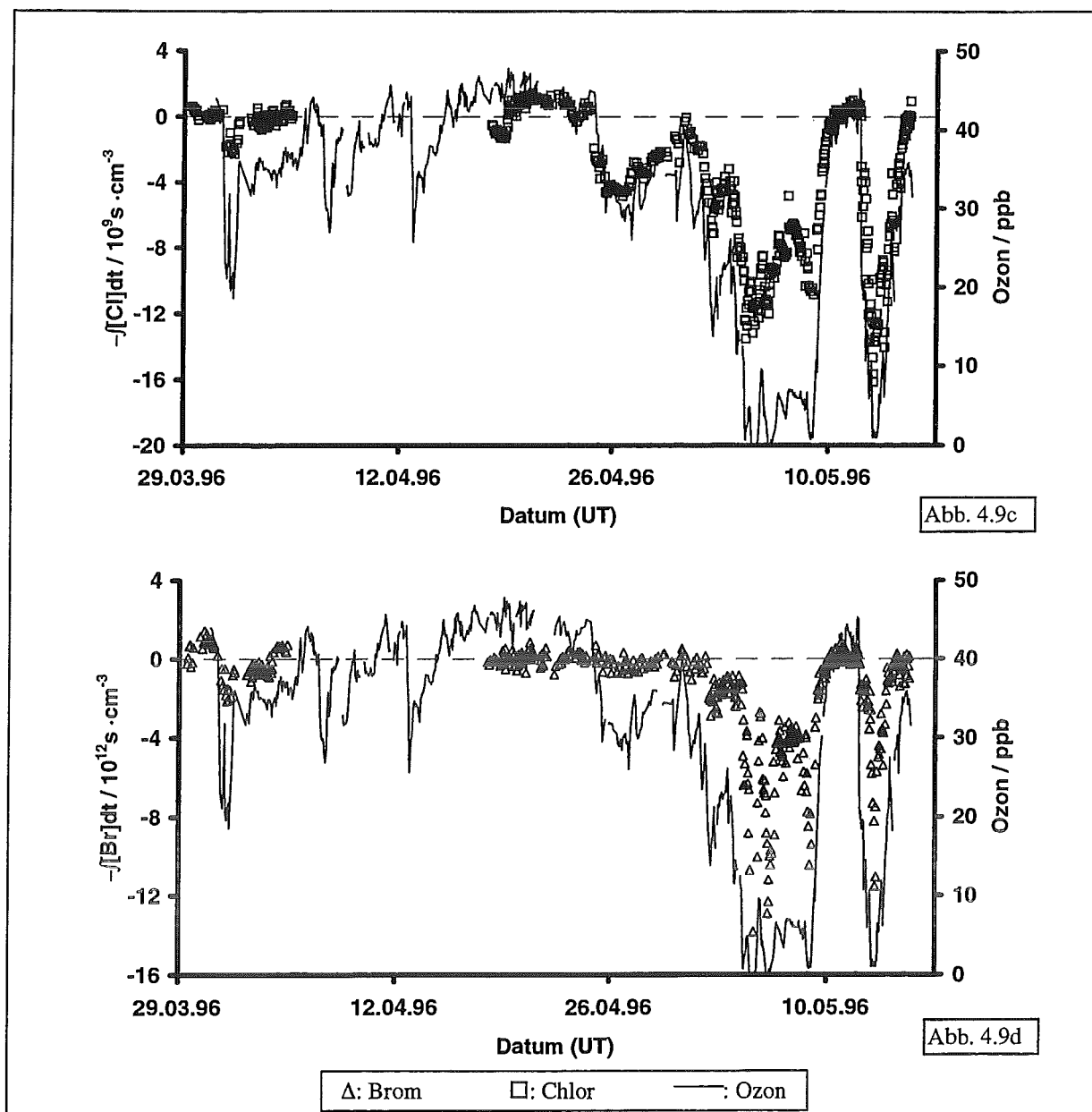


Abb. 4.9a-d: Zeitreihen der integralen Halogenatomkonzentrationen. Zur besseren Übersicht sind die Zeitreihen der Ozonmischungsverhältnisse ebenfalls aufgetragen und die Halogenkonzentrationen negativ dargestellt. Aufgrund der nicht einheitlichen Interpolationsfunktion für n-Butan (ARCTOC 95) ist in Abb. a der Mittelwert der Chloratomkonzentrationen berechnet aus Ethan- und Propanänderungen gezeigt. a) Chlor (ARCTOC 95), b) Brom (ARCTOC 95), c) Chlor (ARCTOC 96), d) Brom (ARCTOC 96)

Die Abbildungen 4.9 a-d zeigen die für beide ARCTOC-Meßkampagnen berechneten Zeitreihen der integralen Halogenatomkonzentrationen. Zwischen dem 5.-18.4.96 sind keine Daten aufgrund fehlender sinnvoller Interpolationsfunktionen eingezeichnet.

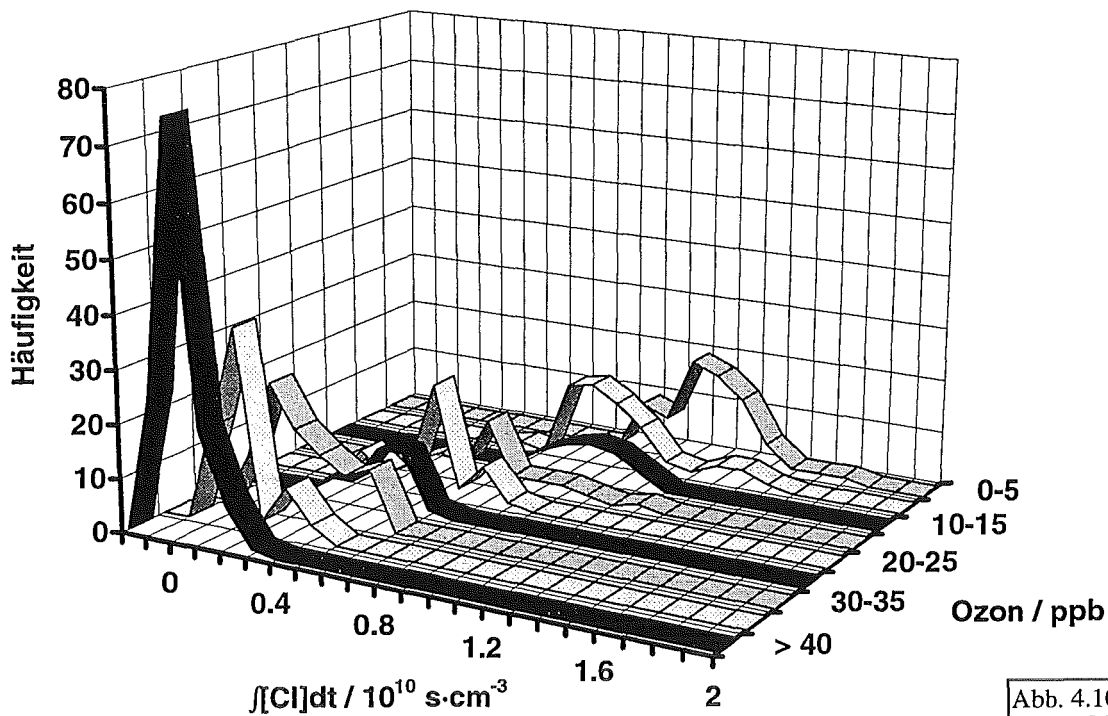


Abb. 4.10a

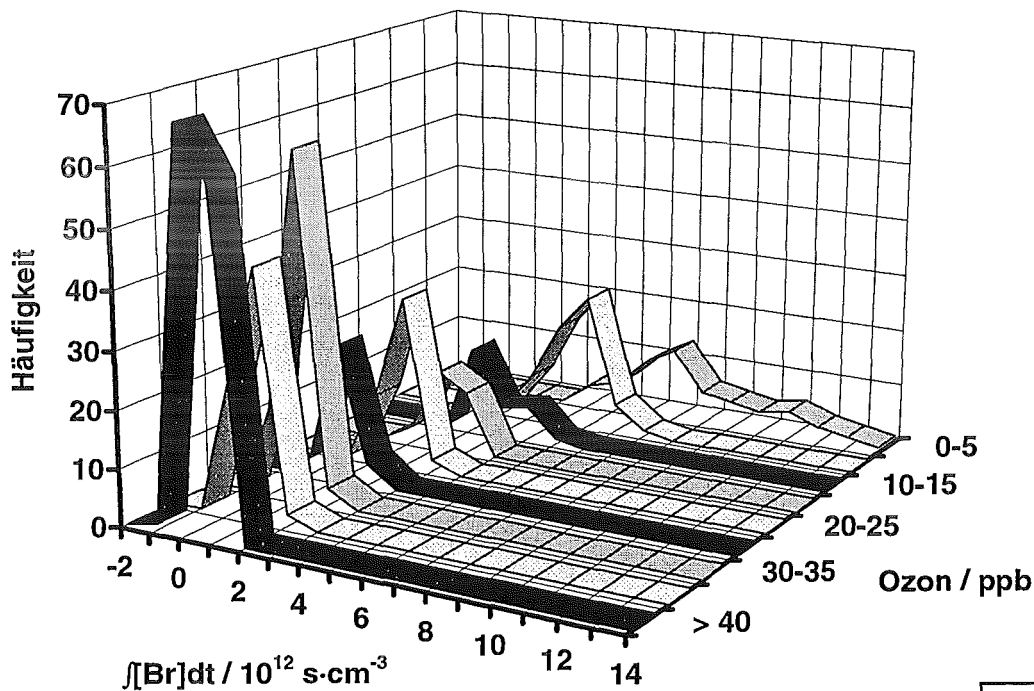


Abb. 4.10b

Abb. 4.10a,b: Häufigkeitsverteilungen der integralen Halogenatomkonzentrationen (ARCTOC 96) in Abhängigkeit vom Ozonmischungsverhältnis (5 ppb Intervalle). a) Chlor, b) Brom.

Die Festlegung von $[\text{VOC}]_0$ bedingt, daß für 'normale' Ozonkonzentrationen keine signifikanten Halogenkonzentrationen berechnet werden. Für Ozonmischungsverhältnisse

oberhalb 30 ppb wurden für 1995 im Mittel theoretische integrale Bromradikalkonzentrationen von $-3 \pm 84 \cdot 10^{10} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-3}$ (ARCTOC 96: $11 \pm 42 \cdot 10^{10} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-3}$) und integrale Chlorradikalkonzentrationen von $-2 \pm 8 \cdot 10^8 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-3}$ (ARCTOC 96: $5 \pm 14 \cdot 10^8 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-3}$) bestimmt. Die für die Ozonverlustepisoden berechneten Werte sind um weit mehr als eine Größenordnung höher.

Eine andere Darstellung desselben Sachverhalts bieten die Abbildungen 4.10a,b, die die Häufigkeitsverteilungen der integralen Halogenatomkonzentrationen (nur ARCTOC 96) in Abhängigkeit vom Ozonmischungsverhältnis (5 ppb Intervalle) enthalten.

Es ist deutlich zu erkennen, daß niedrige Ozonmischungsverhältnisse ($< 15 \text{ ppb}$) nur dann erreicht wurden, wenn signifikante Konzentrationen von Halogenradikalen ($\int [\text{Cl}] dt > 6 \cdot 10^9 \text{ s/cm}^3$, $\int [\text{Br}] dt > 3 \cdot 10^{12} \text{ s/cm}^3$) aus den Änderungen der Kohlenwasserstoffkonzentrationen berechnet wurden. Auch wurden derart hohe Halogenradikalkonzentrationen niemals in Luftmassen mit 'normalem' Ozongehalt ($> 30 \text{ ppb}$) gefunden, was eindeutig belegt, daß erhöhte Konzentrationen freier Halogenradikale die Ursache für die beobachteten Ozonverluste darstellen. Analysiert man Diagramm 4.10b genauer, so fällt auf, daß die Breite der Verteilung der integralen Bromatomkonzentrationen für hohe Ozonmischungsverhältnisse geringer ist als für niedrige. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen bewirkt eine bestimmte integrale Bromradikalkonzentration immer einen relativen Ozonabbau ($\int [\text{Br}] dt$ ist proportional zu $\ln([\text{O}_3]_x/[\text{O}_3]_0)$). Die Häufigkeitsverteilungen wurden aber für 5 ppb Intervalle des Ozonmischungsverhältnisses berechnet, was für das Intervall von 35-40 ppb eine relative Änderung der Ozonkonzentration von 12.5% und für das Intervall von 0-5 ppb eine relative Änderung von 100% bedeutet (beides bezogen auf die obere Intervallgrenze). Diese größere relative Breite des 0-5 ppb Intervalls von Ozonmischungsverhältnissen muß auch mit einer breiteren Verteilung von integralen Bromatomkonzentrationen verknüpft sein. Die zweite mögliche Erklärung hängt mit der Änderung des Brom/Bromoxidverhältnisses in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration zusammen. Für den stationären Zustand ergibt sich für dieses Verhältnis (Platt, 1996):

$$\frac{[\text{XO}]}{[\text{X}]} = \frac{k_{\text{X},\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3] + k_{\text{VOC},\text{X}} \cdot [\text{VOC}] + k_{\text{HO}_2,\text{X}} \cdot [\text{HO}_2]}{k_{\text{NO},\text{X}} \cdot [\text{NO}] + 2 \cdot k_{\text{XO},\text{XO}} \cdot [\text{XO}] + \sum k_{\text{XO},\text{YO}} \cdot [\text{YO}] + f_{\text{het}} \cdot k_{\text{het}} \cdot [\text{HO}_2]} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

[XO]: Halogenoxidkonzentration (X= Cl, Br)

[NO]: Stickstoffmonoxidkonzentration

[HO₂]: Hydroperoxiradikalkonzentration

[YO]: Halogenoxidradikalkonzentration (Y ≠ X, Y = Cl, Br, I)

k_{ij}: Reaktionskonstante der Reaktion I + J → Produkte

f_{het}: Verstärkungsfaktor für heterogene Halogenfreisetzung (f_{het} = 0: keine heterogene Rezyklisierung, f_{het} = 2: maximale autokatalytische Halogenfreisetzung)

k_{het}: Reaktionskonstante für heterogene Rezyklisierungsreaktionen

Für Mischungsverhältnisse von 40 ppb für Ozon, 300 ppt für Ethin und 200 ppt Acetaldehyd, wie sie typischerweise außerhalb der Ozonverlustepisoden gefunden werden, betragen die Lebensdauern freier Bromradikale bezüglich der Reaktionen mit diesen Substanzen 1.4s, 800s und 60s. In ozonarmen Luftmassen steigt die Lebensdauer der Bromradikale für die Reaktion mit Ozon auf 11 s bei 5 ppb Ozon und 60 s bei 1 ppb Ozon, so daß die Lebensdauer freier Bromradikale dann durch die Reaktionen mit Aldehyden bestimmt wird. Während sich die Lebensdauer der Bromradikale somit bei sinkendem Ozonmischungsverhältnis erhöht, ist die Lebensdauer der Bromoxidradikale nicht abhängig vom Ozonmischungsverhältnis. Somit liegt bei kleinen Ozonmischungsverhältnissen ein größerer Teil der reaktiven Bromverbindungen (Br, BrO) in Form freier Bromradikale vor. Die Absolutmenge freier Bromradikale ist dann außer vom Ozonmischungsverhältnis auch von der absoluten Menge reaktiver Bromverbindungen abhängig. Variiert diese, so ist eine breitere Häufigkeitsverteilung der integralen Bromatomkonzentration für kleine Ozonmischungsverhältnisse zu erwarten. Wie in Diagramm 4.10a zu erkennen ist, wird für die Verteilung der integralen Chloratomkonzentration keine Verbreiterung bei niedrigen Ozonmischungsverhältnissen beobachtet. Ursache hierfür ist, daß die Lebensdauer freier Chloratome durch die Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen, insbesondere durch die Reaktion mit Methan (0.5 s bei 1.86 ppm Methan), begrenzt wird. Für niedrige Ozonmischungsverhältnisse ist somit kein wesentlicher Anstieg der Chloratomkonzentration zu erwarten.

Die in Tabelle 4.7 aufgeführten relativen Abnahmen der Ozonmischungsverhältnisse durch einen reinen chlor- bzw. brominduzierten Ozonabbau ($< 15\%$ für Cl bzw. $> 98\%$ für Br) beziehen sich nur auf die primären Abbaureaktionen $\text{Br/Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO/ClO} + \text{O}_2$. Würde man lediglich die Gasphasenrekyclierungsreaktionen $\text{BrO} + \text{XO} \rightarrow \text{Br} + \text{X} + \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Br, Cl}$, R1.14, R1.15, R1.17) als die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte betrachten, erhält man mit den von Tuckermann (1996) gemessenen Halogenoxidkonzentrationen und den Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen (Le Bras et al., 1995) einen Anteil von fast 30 % für die Bedeutung der Rezyklierung über Chloroxid. Beide Angaben spiegeln aber nicht die wahren Verhältnisse wieder, da die beiden Teilprozesse nicht getrennt voneinander betrachtet werden können. Die erste Betrachtungsweise vernachlässigt die durch die Bildung von Chloroxid beschleunigte Rezyklierung der Halogenatome und die damit verbundene schnellere Ozonzerstörung. Letztere Betrachtung überschätzt die Bedeutung der reaktiven Chlorverbindungen, denn wären diese nicht vorhanden, würde sich aufgrund der nun nicht möglichen schnelleren Rezyklierung über die Reaktionen R1.15 und 1.17 eine größere Konzentration von Bromoxidradikalen als die gemessene 'aufstauen'. Dies würde dann zu

einem höheren Rezyklierungsumsatz über die Selbstreaktion von zwei Bromoxidradikalen führen (R1.14). Die wahre Bedeutung der reaktiven Chlor- und Bromverbindungen läßt sich nur mit einem komplizierteren Modell erfassen, was außer diesen Reaktionen auch die Kettenabbruchreaktionen, die Einflüsse von Stickoxiden, Umsetzungen reaktiver Halogenverbindungen, die keine Ozonzerstörung bedingen (z.B. R1.16) und auch die Möglichkeit einer heterogenen katalysierten Freisetzung von Halogenatomen aus halogenidhaltigen Aerosolen beinhaltet. Eine solche Betrachtung übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, weshalb hier auf die Arbeiten von McConnell et al. (1992), Vogt et al. (1996), Tang et al. (1996) und Borken (1996) verwiesen wird.

Bestimmt man ebenso wie für die Kohlenwasserstoffe Ausgleichsfunktionen für die Zeitreihen der Ozonmischungsverhältnisse so können aus den berechneten integralen Halogenatomkonzentrationen theoretische Ozonmischungsverhältnisse berechnet werden (Gl. 4.9). Mit einer linearen Regression für alle Ozonmischungsverhältnisse oberhalb 30 ppb ergeben sich die in Abbildung 4.11a,b dargestellten Zeitreihen theoretischer Ozonmischungsverhältnisse.

$$[O_3]_x = [O_3]_0 \cdot \exp(-k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt - k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt) \quad (Gl. 4.9)$$

Man erkennt deutlich, daß die theoretischen Ozondaten nur im Bereich der starken Ozonverlustepisoden die Meßdaten wiedergeben. Oberhalb eines Ozonmischungsverhältnisses von 15-20 ppb ist die Abweichung der theoretischen Werte größer als 50 %. Eine Ausnahme stellen hier nur die schnellen Änderungen des Ozonmischungsverhältnisses am 9. und 11.5.96 dar. Während die für 'normale' Ozonkonzentrationen berechneten Werte um die gemessenen streuen (ergibt sich aus der Festlegung von $[VOC]_0$, s.o.), ist in Abbildung 4.11b die oben diskutierte systematische Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Änderungen des Ozonmischungsverhältnis deutlich zu erkennen. Für Ozonmischungsverhältnisse unter 20 ppb sind fast alle berechneten Ozonmischungsverhältnisse kleiner als die gemessenen.

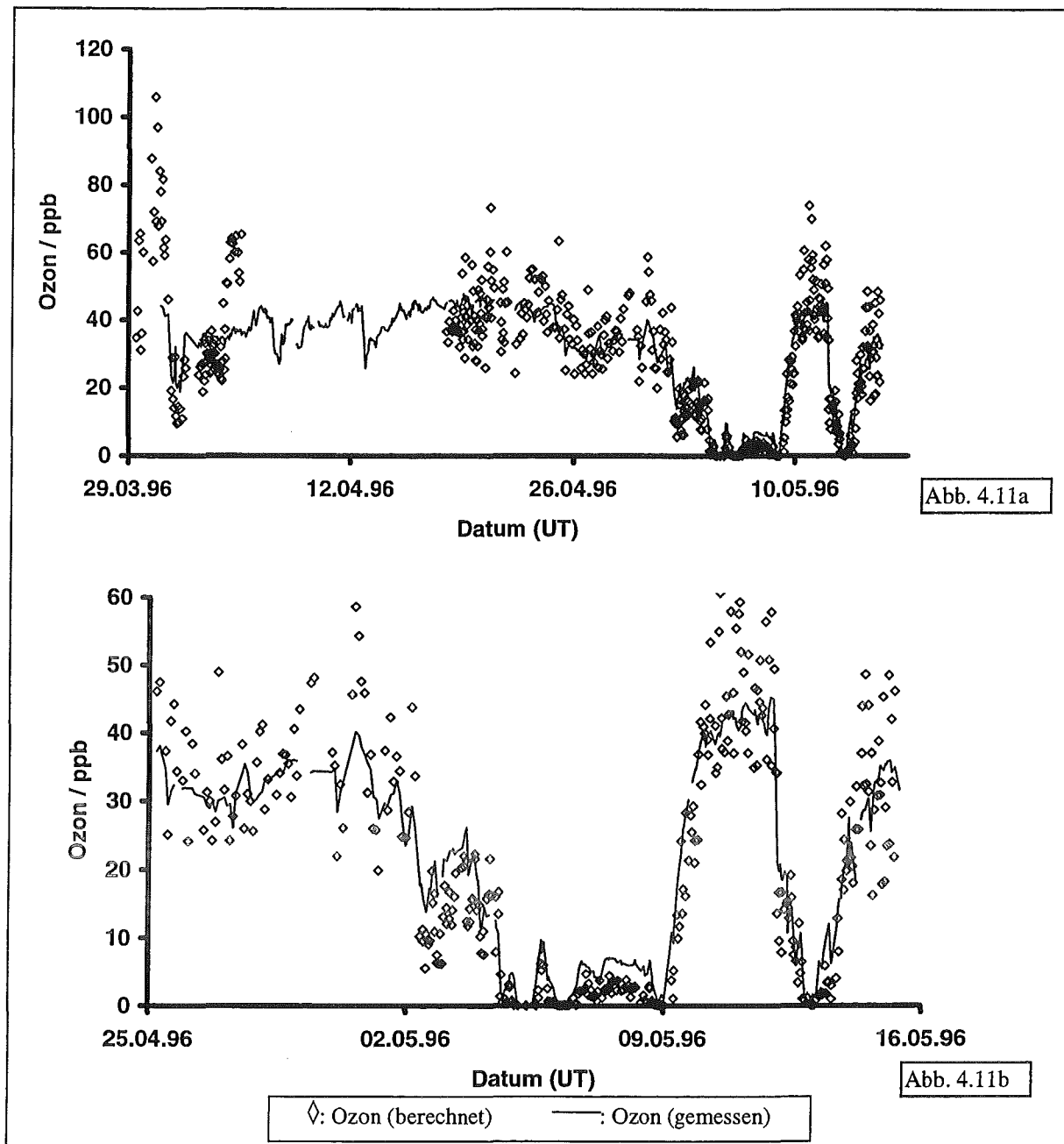


Abb. 4.11a,b: Theoretisches und gemessenes Ozonmischungsverhältnis während ARCTOC 96 für: a) gesamten Zeitraum, b) starke Ozonverluste

Die Fehler der berechneten theoretischen Ozonmischungsverhältnisse sind gemäß Gl. 4.10 zu bestimmen, wobei der letzte Term, der die Abhängigkeit von der integralen Bromkonzentration beschreibt, immer mehr als 95 % des Gesamtfehlers ausmachte. Dieser lag über den gesamten Bereich der Ozonmischungsverhältnisse im Mittel bei 84% und wuchs für niedrige Ozonkonzentrationen auf bis zu 300% an. Typische Fehler der berechneten Ozonmischungsverhältnisse bei gemessenen Ozonmischungsverhältnissen von 40, 10, 5 und 1 ppb betragen 18, 5, 2.2 und 0.7 ppb. Für geringe Ozonmischungsverhältnisse (unterhalb 5

ppb) liegt der statistische Fehler der berechneten Ozonkonzentrationen somit im Bereich des Meßfehlers des Ozonanalysators (etwa 0.5-2 ppb). Auch die beobachteten systematischen Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung sind für derart niedrige Mischungsverhältnisse kleiner 1 ppb.

$$\Delta[O_3] = \left(\begin{aligned} & \left(\Delta[O_3]_0 \cdot \exp(-k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt - k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt) \right)^2 \\ & + \left([O_3]_0 \cdot \exp(-k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt - k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt) \cdot \Delta k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt \right)^2 \\ & + \left([O_3]_0 \cdot \exp(-k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt - k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt) \cdot k_{Cl,O_3} \cdot \Delta \int [Cl] dt \right)^2 \\ & + \left([O_3]_0 \cdot \exp(-k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt - k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt) \cdot \Delta k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt \right)^2 \\ & + \left([O_3]_0 \cdot \exp(-k_{Cl,O_3} \cdot \int [Cl] dt - k_{Br,O_3} \cdot \int [Br] dt) \cdot k_{Br,O_3} \cdot \Delta \int [Br] dt \right)^2 \end{aligned} \right)^{1/2} \quad (Gl. 4.10)$$

4.9 Halogenierte organische Verbindungen als Quelle für Halogenradikale

Wie anfangs bereits erwähnt, ist der Mechanismus der Freisetzung großer Konzentrationen von Halogenatomen in ozonarmen Luftmassen noch weitgehend ungeklärt. Halogenierte organische Verbindungen könnten als Vorläufer in Frage kommen, wenn Konzentrationen und Photolysefrequenzen ausreichend groß sind. Chlororganische Verbindungen liegen zwar zum Teil in hohen Mischungsverhältnissen (10 ppt (Tetrachlorethen) - 600 ppt (Chlormethan)) vor, jedoch ist eine photolytische Spaltung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung aufgrund der zu geringen Energie der Sonnenstrahlung in der Troposphäre für keine dieser Verbindungen möglich. Solche Prozesse sind lediglich beim stratosphärischen Ozonabbau von Bedeutung. So liegt die Bindungsdissociationsenthalpie der Kohlenstoff-Chlor-Bindung im Chlormethanmolekül bei etwa 452 kJ/mol, was der Energie von Licht einer Wellenlänge von 265 nm entspricht (Atkins, 1988). Für den Wellenlängenbereich unterhalb 300 nm und einem Zenithwinkel von 80°, wie er im Frühjahr in der Arktis typisch ist, geben Finnlayson Pitts & Pitts (1986) bei klarem Himmel keinen signifikanten Photonenfluß an. Die Photolyse von Brommethan und Dibrommethan ist als Quelle für Bromatome in der Troposphäre aus demselben Grund zu vernachlässigen. Lediglich Tribrommethan könnte eine entscheidende Rolle zukommen. Unter den in der Arktis herrschenden Bedingungen ist die Photolysefrequenz allerdings mit $1.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (Moortgart et al., 1993) so gering, daß eine für einen schnellen Ozonabbau ausreichende Menge an Bromatomen nicht allein aus der

Tribrommethanphotolyse stammen kann. Über einen Zeitraum von 1-3 Tagen, der typischerweise für den halogeninduzierten Ozonabbau angesetzt wird, könnte sich so bei Mischungsverhältnissen zwischen 1-4 ppt in einer isolierten Luftmasse lediglich eine Bromatomkonzentration von $0.3-4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ aufbauen (unter Vernachlässigung aller Verlustreaktionen). Dies entspricht nur etwa 5% der für die totalen Ozonverluste berechneten Bromatomkonzentration. Tribrommethan könnte somit nur in Verbindung der in Kapitel 1.2 vorgestellten heterogen katalysierten Freisetzung von im Aerosol gebundenem Halogenid von Bedeutung sein, indem die für diesen Mechanismus nötige Anfangskonzentration freier Bromradikale photolytisch gebildet wird.

In den ECD-Chromatogramme wurden bei der Auswertung keine unbekannten Signale von signifikanter Größe gefunden, was die Existenz möglicher unbekannter halogenierter Verbindungen, die als Quelle für Halogenradikale in Frage kämen, weiter einschränkt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Beuermann (1996), der selbst in großvolumigen Proben mit einem GC-MS System keine anderen bromierten Verbindungen als die Brommethane fand.

5 Zusammenfassung

Die für die Analyse von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen in atmosphärischer Luft entwickelten kapillargaschromatographischen Trennsysteme haben sich während der Feldexperimente in der Arktis gut bewährt. Besonders die gesteigerte Zeitauflösung und die in vielen Fällen verbesserte Auflösung der Peaks sind hervorzuheben. Technische Probleme die während der ARCTOC 95 Feldmeßkampagne die Analyse halogenierter Kohlenwasserstoffe behinderten, konnten für die im darauffolgenden Jahr durchgeführten Messungen beseitigt werden. Durch die Verwendung dreier unabhängiger Systeme zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und eines Kohlenmonoxidanalysators wurde ein einzigartiger Datensatz erhalten, der insgesamt etwa 1500 Einzelbestimmungen von mehr als 30 organischen Verbindungen und etwa 20000 Kohlenmonoxidmessungen umfaßt. Im Vergleich zu früheren Arbeiten zeichnet sich diese Untersuchung durch den Einsatz zweier in-situ Meßsysteme aus, die das Problem der Veränderung der Probenzusammensetzung gegenüber off-line Methoden wie der Probenahme mittels Adsorbentien oder Behältern minimieren. So zeigten Datenvergleiche zeitgleicher Luftanalysen der beiden in-situ Bestimmungsmethoden eine sehr gute Übereinstimmung der Analysenergebnisse für nahezu alle bestimmten Substanzen. Lediglich für n-Butan (ARCTOC 95) und i-Pentan (ARCTOC 96) wurden signifikante Unterschiede zwischen den Analysensystemen beobachtet, die aber in beiden Fällen im Mittel unter 10 ppt lagen. Durch die zusätzliche Sammlung von Behälterproben, die überwiegend an einem zweiten Meßort durchgeführt wurde, konnten die Ergebnisse der in-situ Analysen nochmals bestätigt und eine Verfälschung der Ergebnisse der in-situ Analysen durch lokale Verschmutzung ausgeschlossen werden. Diskrepanzen zwischen der Behälter- und den in-situ Methoden wurden für die Alkene, eine Reihe halogenierter Kohlenwasserstoffe und die Xylole gefunden. Diese Unterschiede sind außer im Falle der Xylole, für die die Behälterproben wahrscheinlich aufgrund einer lokalen Verschmutzung am Probenahmeort höhere Mischungsverhältnisse gegenüber den in-situ Messungen aufwiesen, auf Änderungen der Probenzusammensetzung in den Behältern zurückzuführen. Während für die Alkene immer höhere Mischungsverhältnisse in den Behältern gefunden wurden, was auf eine auch von anderen Gruppen Alkenbildung beobachtete in den Behältern schließen läßt, wurde eine Reihe halogenierter Kohlenwasserstoffe offenbar an der Behälterwand adsorbiert. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch beim Vergleich der Kohlenmonoxidmischungsverhältnissen von Behälterproben

und in-situ Bestimmung gemacht, was eine kritische Betrachtung der Ergebnisse früherer Arbeiten, bei denen Probenbehälter benutzt wurden, nahelegt. Diese Vergleiche verschiedener Meßmethoden haben bewiesen, daß sich die Meßwerte für die überwiegende Anzahl ausgewerteter Substanzen durch eine hohe Genauigkeit auszeichnen. Frühere Messungen von Kohlenwasserstoffen und halogenierten organischen Verbindungen in der Arktis stimmen ebenfalls gut mit den hier vorgestellten Analysenergebnissen überein, was die Richtigkeit dieser Ergebnisse unterstreicht. Lediglich für die Alkene und Trichlorethen gibt es signifikante Diskrepanzen. Bei allen in der Literatur beschriebenen Feldmessungen wurden Edelstahlbehälter verwendet, was, wie hier gezeigt werden konnte, für die Alkene zu systematisch höheren Mischungsverhältnissen führt. Im Falle von Trichlorethen wurde die Bestimmung durch die Co-Elution einer unbekannten Substanz stark gestört. Aufgrund mangelnder Vergleichsdaten ist eine Verifizierung der gemessenen Acetaldehyd- und Acetonmischungsverhältnisse zur Zeit nicht möglich.

Die Feldexperimente in der norwegischen Arktis haben gezeigt, daß die Mischungsverhältnisse organischer Spurengase über die gesamte Meßdauer (Ende März-Mitte Juni) recht niedrig sind. Nur Ethan und Propan erreichten zu Beginn des Frühjahrs noch Mischungsverhältnisse von mehr als 1 ppb. Zu dieser Zeit lagen die Mischungsverhältnisse von Alkanen (bis C₅), Ethin, Benzol, Aceton, Acetaldehyd, Chlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan oberhalb 100 ppt, während die Mischungsverhältnisse aller anderen Verbindungen kleiner als 60 ppt waren. Die Xylole, Iodmethan sowie Di- und Tribrommethan erreichten niemals Mischungsverhältnisse von 2 ppt. Für die meisten der untersuchten Verbindungen sanken die Mischungsverhältnisse im Laufe der Messungen noch weiter, so daß Mitte Juni auch Ethan als häufigster Nicht-Methan Kohlenwasserstoff nur noch in einem Mischungsverhältnis von 800 ppt vorlag. Die Mischungsverhältnisse aller Kohlenwasserstoffe mit mehr als drei Kohlenstoffatomen lagen gar unterhalb 30 ppt. Für Kohlenmonoxid wurde ein ähnlicher zeitlicher Verlauf des Mischungsverhältnisses gefunden. Ende März bewegte es sich um 160 ppb und sank bis Mitte Juni auf etwa 80 ppb. Die beobachtete Abnahme der Mischungsverhältnisse entspricht dem jahreszeitlichen Trend, der zum einen durch die Verfügbarkeit von Sonnenlicht zur Initiierung des photochemischen Schadstoffabbaus und zum anderen durch Transportprozesse bedingt ist. Konstante Mischungsverhältnisse über den gesamten Zeitraum der Messungen besaßen lediglich einige halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlormethan, Brommethan, Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan. Zurückzuführen ist dies auf die langen atmosphärischen Lebensdauern dieser Substanzen. Die gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse beider Meßkampagnen und der Ergebnisse mit früheren

Messungen, die auch an anderen Orten in der Arktis durchgeführt wurden, belegen daß die Mischungsverhältnisse organischer Spurengase in der arktischen Troposphäre im betrachteten Zeitraum nur im Rahmen enger Grenzen variieren.

Während beider Feldexperimente konnten Episoden ausgeprägter troposphärischer Ozonverluste studiert werden. Hierbei sank das Ozonmischungsverhältnis von 'normalen' 30-50 ppb mehrmals auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 0.5-1 ppb. Während dieser starken und zweier weniger ausgeprägten Ozonverlustepisoden veränderte sich die Kohlenwasserstoffverteilung drastisch. Während die Alkane, Ethin und Tetrachlorethenmischungsverhältnisse in guter Korrelation mit dem Ozonmischungsverhältnis abnahmen (Korrelationskoeffizienten bis zu 0.97), veränderten sich die Mischungsverhältnisse von Methan, Benzol, Kohlenmonoxid, Acetaldehyd und der halogenierten Verbindungen (außer Tribrommethan) nicht signifikant. Aceton und Tribrommethan waren während dieser Zeiträume als einzige Verbindungen deutlich antikorreliert zum Ozonmischungsverhältnis. Qualitativ erklärbar sind diese Beobachtungen einzig durch die Anwesenheit signifikanter Konzentrationen von Halogenatomen in ozonarmen Luftmassen. Allein auf meteorologische Phänomene oder Mischung von Luftmassen beruhende Erklärungsversuche können nicht überzeugen. Durch die Analyse ausgewählter Verhältnisse von Kohlenwasserstoffmischungsverhältnissen konnte die Hypothese eines durch Chlor- und Bromatome hervorgerufenen Ozonabbaus überzeugend bestätigt werden. Verbindungen mit ähnlichen atmosphärischen Lebensdauern bezüglich der Reaktion mit Hydroxylradikalen und stark differierenden Reaktionsgeschwindigkeiten für die Entfernung durch Chlorradikale besaßen für 'normale' Ozonmischungsverhältnisse ein konstantes Verhältnis, welches sich in ozonarmen Luftmassen drastisch änderte. Da generelle Unterschiede in der Kohlenwasserstoffverteilung zwischen ozonarmen und ozonreichen Luftmassen (vor dem Eintreten des Ozonverlusts) aufgrund der konstanten Mischungsverhältnisse einer Vielzahl anderer Spurengase auszuschließen waren, bewies dies das Vorhandensein signifikanter Halogenatomkonzentrationen während der Ozonverlustepisoden.

Aus dem Verhältnis der Alkan- und Ethinmischungsverhältnisse in den ozonarmen Luftmassen und der geschätzten Konzentration dieser Substanzen vor dem halogeninduzierten Abbau wurden integrale Halogenatomkonzentrationen berechnet. Die Schätzung der Anfangskonzentrationen der Kohlenwasserstoffe beruhte hierbei auf einer Interpolation des jahreszeitlichen Trends der Mischungsverhältnisse. Die so berechneten integralen Halogenatomkonzentrationen erklären die beobachteten Ozonverluste quantitativ. Für starke

Ozonverlustepisoden stimmen die berechneten und gemessenen Ozonabnahmen besser als 90% überein. Bei weniger ausgeprägten Ozonverlustepisoden ist die Übereinstimmung von Vorhersage und Beobachtung schlechter, liegt aber immer im Bereich der Fehler. Betrachtet man nur die primären Abbaureaktionen zwischen den Halogenatomen und Ozon, so werden mehr als 95 % des Ozons durch die Reaktion mit freien Bromatomen abgebaut, während ein ausschließlich chlorinduzierter Ozonabbau nur maximal 15% der Ozonabnahme erklären würde. Im Gegensatz dazu sind die Chlorradikale Hauptursache für den gleichzeitigen Abbau der Kohlenwasserstoffe.

Für nahezu vollständige Ozonverluste wurden integrale Chloratomkonzentrationen von bis zu $1.5 \cdot 10^{10} \text{ s/cm}^3$ und integrale Bromkonzentrationen bis $1.6 \cdot 10^{13} \text{ s/cm}^3$ berechnet. Geht man von einer Abbauphase von wenigen Tagen aus, so ergeben sich Konzentrationen von bis zu 10^5 Chloratome / cm^3 und 10^8 Bromatome / cm^3 . Derart hohe troposphärische Konzentrationen freier Halogenatome sind bislang nur während der troposphärischen Ozonverlustepisoden in der Arktis zweifelsfrei nachgewiesen worden.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden immer wieder als Quelle für die in ozonarmen Luftmassen nachgewiesenen Halogenradikale diskutiert. Einzige bekannte in Frage kommende Verbindung ist Tribrommethan. Das Mischungsverhältnis zeigte zwar eine Antikorrelation zum Ozon, war aber mit etwa 1 ppt zu gering, um bei der geringen Photolysefrequenz einen ausreichenden Beitrag an Bromradikalen zu liefern. Die Wahrscheinlichkeit, daß bislang unbekannte organische Halogenverbindungen bedeutende Quellen für Halogenatome darstellen, ist aufgrund fehlender unbekannter Signale von signifikanter Größe in den ECD-Chromatogrammen nur gering. Die Freisetzung geringer Mengen von Bromatomen aus Tribrommethan oder anorganischen Vorläufern und die katalytische Freisetzung von Halogenatomen aus im Aerosol gebundenem Halogenid erscheint derzeit als wahrscheinlichster Quellmechanismus.

6 Literaturverzeichnis

1. K.G. Anlauf, R.E. Mickle, N.B.A. Trivett
"Measurement of ozone during Polar Sunrise Experiment 1992", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 25345-25353
2. D.W. Armstrong, G.L. Reid, M.P. Gasper
"Halocarbon Separations on a new GSC-PLOT Column", *J. Microcolumn Sep.* **8** (1996), 83-87
3. T. Arnold
Datenbank ZARDOZ, 1997, Norsk Institutt Luftforskning (NILU), Kjeller, Norwegen
4. P.W. Atkins
"Physikalische Chemie", 1988, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 864
5. R. Atkinson, S.M. Aschmann
"Kinetics of the gas-phase reactions of Cl atoms with chloroethenes at 296 $\pm$ 2K and atmospheric pressure", *Int. J. Chem. Kinet.* **17** (1985), 33-41
6. R. Atkinson
"Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions", *Chem. Rev.* **86** (1986), 69-77
7. R. Atkinson, S.M. Aschmann
Kinetics of the gas-phase reactions of Cl atoms with chloroethenes at 298 $\pm$ 2K and atmospheric pressure", *Int. J. Chem. Kinet.* **19** (1987), 1097-1109
8. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe
"Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Supplement III", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18** (1989), 881-1238
9. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe
"Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Supplement IV", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992), 1125-1568
10. G.P. Ayers, R.W. Gillet
"Isoprene emissions from vegetation and hydrocarbon emissions from bushfires in tropical Australia", *J. Atmos. Chem.* **7** (1988), 177-190
11. O. Badr, S.D. Probert
"Carbon-monoxide concentration in the Earth's atmosphere", *Appl. Energy* **49** (1994), 99-143
12. I. Barnes, K.H. Becker, R.D. Overath
"Oxidation of organic sulphur compounds" In: "Tropospheric Chemistry of ozone in polar regions" (ed. Niki, H., Becker, K.H.), 1993, NATO ASI Ser., subseries I, Global Environmental Change, Springer Verlag, New York
13. L.A. Barrie
"Arctic air pollution", ed.: B.Stonehouse, 1986, Cambridge University Press (Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney), 5-21
14. L.A. Barrie, J.W. Bottenheim, R.C. Schnell, P.J. Crutzen, R.A. Rasmussen
"Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere", *Nature* **334** (1988), 134-141
15. W.W. Berg, L.E. Heidt, W. Pollock, P.D. Sperry, R.J. Cicerone
"Brominated organic species in the arctic atmosphere", *Geophys. Res. Lett.* **11** (1984), 429-432
16. J. Beuermann
"Messung von halogenierten organischen Verbindungen in der arktischen Troposphäre mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie", 1996, Diplomarbeit an der Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg

17. A. Bierbach, I. Barnes, K.H. Becker
"Rate coefficients for the gas-phase reactions of bromine radicals with a series of alkenes, dienes, and aromatic hydrocarbons at 298 ± 2 K", *Int. J. Chem. Kin.* **28** (1996), 565-577
18. J.W. Bottenheim, L.A. Barrie, E. Atlas, L.E. Heidt, H. Niki, R.A. Rasmussen, P.B. Shepson
"Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: The Polar Sunrise Experiment 1988", *J. Geophys. Res.* **95** (1990), No. D11, 18555-18568
19. J.W. Bottenheim
"Polar Sunrise Studies" In: "Tropospheric Chemistry of ozone in polar regions" (ed. Niki, H., Becker, K.H.), 1993, *NATO ASI Ser., subseries I, Global Environmental Change*, Springer Verlag, New York, 41-56
20. J. Borken
"Ozonabbau durch Halogene in der arktischen Grenzschicht: Reaktionskinetische Modellrechnungen zu einem Frühjahrsphänomen", 1996, *Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg*
21. G.O. Braathen, Ø. Hov, F. Stordal
"Arctic atmospheric research station on the Zeppelin Mountain (474 m a.s.l.) near Ny-Ålesund on Svalbard", 1990, *NILU internal publication OR 85/90*, Lillestrøm, Norwegen
22. U. Brandenburger, T. Brauers, H.-P. Dorn, M. Hausmann, D.H. Ehhalt
"In-situ measurement of tropospheric hydroxyl radicals by folded long-path laser absorption during the field campaign POPCORN in 1994", *J. Atmos. Chem.*, eingereicht Nov. 1996
23. G. Le Bras, U. Platt
"A possible mechanism for combined chlorine and bromine catalyzed destruction of tropospheric ozone in the Arctic", *Geophys. Res. Lett.* **22** (1995), 599-602
24. D.J. Breeman
"Backflush column removes GC sample water", *Hydrocarbon Proc.* **3** (1990), 90-91
25. R.H. Brown, C.J. Purnell
"Collection and Analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres. The performance of a Tenax-GC adsorbent tube", *J. Chromatogr.* **178** (1979), 79-90
26. L. Burgess, D.M. Kavanagh
"The use of PLOT alumina columns in the analysis of hydrofluorocarbons", *ICI Chemicals & Polymers*, Technical Note No. 12, IC 08596/12, Sept 1989
27. M. Buskühl
"Optimierung eines Gaschromatographen und anschließende Bestimmung und Interpretation des Konzentrationsverlaufes von Peroxyacetylnitrat in der Luft während der Meßkampagne ARCTOC 95 auf Spitzbergen", 1996, *Diplomarbeit an der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster*
28. R.J. Cicerone, L.E. Heidt, W.H. Pollock
"Measurements of atmospheric methyl bromide and bromoform", *J. Geophys. Res.* **93** (1988), 3745-3749
29. T. Class, K. Ballschmiter
"Chemistry of organic traces in air: V. Determination of halogenated C_1 - C_2 hydrocarbons in clean marine air and ambient continental air and rain", *Fresenius Z. Anal. Chem.* **325** (1986), 1-7
30. T. Class, K. Ballschmiter
"Chemistry of organic traces in air: VIII. Sources and Distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surface water of the Atlantic Ocean", *J. Atmos. Chem.* **6** (1988), 35-46
31. J.C. McConnell, G.S. Henderson, L. Barrie, J. Bottenheim, H. Niki, C.H. Langford, E.M.J. Templeton
"Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion", *Nature* **355** (1992), 150-152

32. T.J. Conway, L.P. Steele, P.C. Novelli
"Correlations among atmospheric CO₂, CH₄, and CO in the Arctic, March 1989", *Atmos. Environ.* **27A** (1993), 2881-2894
33. J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg
"Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of non ideality in chromatography", *Chem. Eng. Sci.* **5** (1956), 271-289
34. R.G. Derwent, P.G. Simmonds, W.J. Collins
"Ozone and carbon monoxide measurements at a remote maritime location, Mace Head, Ireland, from 1990 to 1992", *Atmos. Environm.* **28** (1994), 2623-2637
35. P.V. Doskey, J.S. Gaffney
"Non-methane hydrocarbons in the arctic atmosphere at Barrow, Alaska", *Geophys. Res. Lett.* **19** (1992), 381-384
36. L. Do, F. Raulin
"Gas Chromatography of the atmosphere of Titan, Part I", *J. Chromatogr.* **481** (1989), 45-49
37. L. Do, F. Raulin
"Gas Chromatography of the atmosphere of Titan, Part II", *J. Chromatogr.* **514** (1990), 65-69
38. W.H. McFadden
"Techniques of combined gas chromatography / mass spectrometry: applications in organic analysis", 1973, *Wiley Interscience* (New York, London, Sydney, Toronto)
39. S.M. Fan, D.J. Jacob
"Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols", *Nature*, **359** (1992), 522-524
40. J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shankin
"Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction", *Nature* **315** (1985), 207-210
41. B.J. Finlayson-Pitts, F.E. Livingston, H.N. Berko
"Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the Arctic spring", *Nature* **343** (1990), 622-625
42. E. Finnlayson-Pitts, J.N. Pitts
"Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques", 1986, *Wiley Interscience* (New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur)
43. E. Fogelqvist, M. Krysell
"Naturally and anthropogenically produced Bromoform in the Kattegatt, a semi-enclosed oceanic basin", *J. Atmos. Chem.* **13** (1991), 315-324
44. M. Gautrois
"Entwicklung und Test einer Diffusionsquelle zur Kalibration von gaschromatographischen Messungen halogener Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre", 1996, *Diplomarbeit an der Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg*
45. C. Gerbig, D. Kley, A. Volz-Thomas, J. Kent, K. Dewey, D.S. McKenna
"Fast-response resonance fluorescence CO measurements aboard the C-130: Instrument characterization and measurements made during NARE 93", *J. Geophys. Res.* (in Druck)
46. K.J. Goodman, J. T. Brenna
"Curve fitting for restoration of accuracy for overlapping peaks in gas chromatography/combustion isotope ratio mass spectrometry", *Anal. Chem.* **66** (1994), 1294-1301
47. W. Gottwald
"GC für Anwender", 1995, ed: U. Gruber, W. Klein, *VCH Verlagsgesellschaft mbH* (Weinheim, New York, Basel, Camebridge, Tokyo)

48. G.D. Greenblatt, C.J. Howard
"Oxygen atom exchange in the interaction of ^{18}OH with several small molecules", *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 1035-1043
49. E.P. Grimsrud, D.A. Miller
"Oxygen Doping of carrier gas in measurement of halogenated methanes by gas chromatography with electron capture detection", *Anal. Chem.* **50** (1978), 1141-1145
50. E.P. Grimsrud
"Gas-phase ion chemistry within the electron capture detector", *Mass Spectrom. Rev.* **10** (1992), 457-489
51. M.J. Hall, D. Lucas, C.P. Koshland
"Measuring chlorinated hydrocarbons in combustion by use of FTIR spectroscopy", *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991), 260-267
52. M. Hausmann, U. Platt
"Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 25399-25414
53. L. Heidt
"Whole air collection and analysis", *Atmos. Technol.* **9** (1978), 3-7
54. H. Heijmans, J. de Zeeuw, J. Buyten, J. Peene, M. Mohnke
"The use of PLOT columns in gas chromatography", *Am. Laborat.* **8** (1994), 28c-h
55. E.F.G. Herington
"Vapour Phase Chromatography" ed.: D.H. Desty, 1957, *Butterworths Sci. Publ. (London)*, 5-14
56. B. Höhle, P. Biedermann, D. Klemp, H. Geiß
"Verkehrsemissionen und Sommersmog", *Monographien des Forschungszentrum Jülich*, **Bd. 26**, 1996
57. J.F. Hopper, B. Peters, Y. Yokouchi, H. Niki, B.T. Jobson, P.B. Shepson, K. Muthumaru
"Chemical and meteorological observations at ice camp SWAN during Polar Sunrise Experiment 1992", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 25489-25498
58. J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, H. Lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris, K. Maskell (Editoren)
"Climate Change 1994", 1995, *Cambridge University Press* (Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney), 25
59. Ø Hov, S.A. Penkett, I. S. A. Isaksen, A. Semb
"Organic gases in the Norwegian Arctic", *Geophys. Res. Lett.* **11** (1983), 425-428
60. N. Itoh, M. Shinya
"Seasonal evolution of bromomethanes from coralline algae (Corallinaceae) and its effect on atmospheric ozone", *Marine Chem.* **45** (1994), 95-103
61. B.T. Jobson, Z. Wu, H. Niki, L.A. Barrie
"Seasonal trends of isoprene, $\text{C}_2\text{-C}_5$ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 1589-1599
62. B.T. Jobson, H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper, R. Leaitch
"Measurements of $\text{C}_2\text{-C}_6$ hydrocarbons during the Polar Sunrise Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 25355-25368
63. J.A. Kaye, S.A. Penkett, F.M. Ormond (Editoren)
"Report on concentrations, lifetimes, and trends of CFCs, halons, and related species", 1994, *NASA Reference Publication* **1339**, 1.61-1.68
64. S.A. McKeen, S.C. Liu, E.-Y. Hsieh, X. Lin, J.D. Bradshaw, S. Smyth, G.L. Gregory, D.R. Blake
"Hydrocarbon ratios during PEM-WEST A: a model perspective", *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 2087-2109

65. S.A. McKeen, S.C. Liu
"Hydrocarbon Ratios and photochemical history of air masses", *Geophys. Res. Lett.* **20** (1993), 2363-2366
66. M.A.K. Khalil, R.A. Rasmussen
"Gaseous bromine in the Arctic and Arctic haze", *Geophys. Res. Lett.* **11**, (1984), 433-436
67. B.N. Kieser, J.W. Botteheim, T. Sideris, H. Niki
"Spring 1989 observations of lower tropospheric chemistry in the Canadian High Arctic", *Atmos. Environ.* **27A** (1993), No.17/18, 2979-2988
68. R. Koppmann, C. Plass-Dülmer, B. Ramacher, J. Rudolph, H. Kunz, D. Melzer, P. Speth
"Measurements of carbon monoxide and nonmethane hydrocarbons during POPCORN", *J. Atmos. Chem.* (eingereicht Okt. 1996)
69. R. Koppmann, F.J. Johnen, A. Khedim, J. Rudolph, A. Wedel, B. Wiards
"The influence of ozone on light nonmethane hydrocarbons during cryogenic preconcentration", *J. Geophys. Res.* **100** (1995), 11383-11391
70. R. Koppmann, F.J. Johnen, C. Plass-Dülmer, J. Rudolph
"Distribution of methylchloride, dichloromethane, trichloroethylene, and tetrachloroethene over the north and south Atlantic", *J. Geophys. Res.* **98** (1993), 20517-20526
71. T. Kratzsch, D. Estel
"Temperaturprogrammierte Gaschromatographie" in: "Handbuch der Gaschromatographie", ed.: E. Leibnitz, H.G. Struppe, 1984, *Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG (Leipzig)*, 636-659
72. W.C. Kuster, P.D. Goldan, F.C. Fehsenfeld, V. Young
"Non-methane hydrocarbon measurements made from an aircraft: A comparison of grab sampling and in-situ gas chromatography techniques", Poster **A31A-03**, *AGU Fall Meeting 1996*, San Francisco, USA
73. F.W. McLafferty
"Interpretation of mass spectra", 1980, ed.: N.J. Turro, *University Science Books* (Mill Valley, USA)
74. W.R. Leaitch, L.A. Barrie, J.W. Bottenheim, S.M. Li, P.B. Shepson, K. Muthuramu, Y. Yokouchi
"Airborne observations related to ozone depletion at polar sunrise", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 25499-25517
75. E. Lehrer
"Variabilität der arktischen Aerosolchemie im Verlauf troposphärischer Ozonabnahme-Episoden", 1996, *Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg*
76. E. Leibrock
"Entwicklung eines gaschromatographischen Verfahrens zur spurenanalytik von oxidierten Kohlenwasserstoffen in Luft", 1996, *Schriftenreihe des Fraunhofer-Instituts Atmosphärische Umweltforschung Bd. 40-96*, Wissenschaftsverlag Dr. W. Maraun, Frankfurt
77. S.M. Li, J.W. Winchester, J.D. Kahl, S.J. Oltmans, R.C. Schnell, P.J. Sheridan
"Arctic boundary layer ozone variations associated with nitrate, bromine and meteorology: a case study", *J. Geophys. Res.* **95** (1990), No. D13, 22433-22440
78. S.M. Li, Y. Yokouchi, L.A. Barrie, K. Muthuramu, P.B. Shepson, J.W. Bottenheim, W.T. Sturges, S. Landsberger
"Organic and Inorganic bromine compounds and their composition in the Arctic troposphere during polar sunrise", *J. Geophys. Res.* **99** (1994), 25415-25428
79. J.M. Lobert, J. H. Butler, S.A. Yvon, L.S. Geller, S.A. Montzka, J.W. Elkins
"Oceanic methyl chloride: Implications for its global budget", Vortrag **A41-D09**, *AGU Fall Meeting 1996*, San Francisco, USA
80. H. Lorenzen Schmidt, S. Wessel, W. Unold, S. Solberg, H. Gernandt, F. Stordal, U. Platt
"Ozone measurements in the European Arctic during the ARCTOC 1995 campaign, *Tellus B*, eingereicht 1996

81. H. Mayrsohn, J.H. Crabtree
"Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons", *Atmos. Environ.* **10** (1976), 137-143
82. G.K. Moortgart, R. Meller, W. Schneider
"Temperature Dependence (256-296K) of the absorption cross sections of bromoform in the wavelength range 285-360 nm", (ed. Niki, H., Becker, K.H.), 1993, *NATO ASI Ser., subseries I, Global Environmental Change*, Springer Verlag, New York, 359-370
83. W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolc, M.J. Molina
"Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling" *Jet Propulsion Laboratory Publ.* **94-26** (1994), Evaluation No. 11
84. M. Mozurkewich
"Mechanisms for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions", *J. Geophys. Res.* **100** (1995), 14199-14207
85. S. Müller, M. Oehme
"Analysis of C₁- and C₂-halocarbons in ambient air from remote areas using stainless steel canister sampling, cold trap injection HRGC, and a static calibration technique", *J. High Resol. Chromatogr.* **13** (1990), 34-39
86. P.F. Nelson, S.M. Quigley, M.Y. Smith
"Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: a quantitative determination using a source reconciliation technique", *Atmos. Environ.* **17** (1983), 439-449
87. H.H. Neumann, G. den Hartog,
"Eddy correlation measurements of atmospheric fluxes of ozone, sulfur, and particulates during the Champaign intercomparison study", *J. Geophys. Res.* **90** (1985), 2097-2110
88. J.M. Nicovich, K.D. Kreutter, P. and Wine
"Kinetics of the reaction of Cl and Br with Ozone", *Int. J. Chem. Kinet.*, **22** (1990), 399-414
89. J.M. Nicovich
"Kinetics and thermochemistry of the Cl(²P_j) + C₂Cl₄ association reaction", *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 680-688
90. R.C.M. de Nijs
"Analysis of light hydrocarbons C₁-C₅ with porous layer open tubular fused silica columns of aluminum oxide", *J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Comm.* **4** (1981), 612-615
91. R.C.M. de Nijs, J. de Zeeuw
"Aluminum oxide-coated fused-silica porous-layer-open-tubular column for gas-solid chromatography of C₁-C₁₀ hydrocarbons", *J. Chromatogr.* **279** (1983), 41-48
92. S.J. Oltmans
"Surface ozone measurements in clean air", *J. Geophys. Res.*, **86** (1981), 1174-80
93. S.J. Oltmans, R.C. Schnell, P.J. Sheridan, R.E. Peterson, S.M. Li, J.W. Winchester, P.P. Tans, W.T. Sturges, J.D. Kahl, L.A. Barrie
"Seasonal surface ozone and filterable bromine relationship in the high arctic", *Atmos. Environm.*, **23** (1989), 2431-2441
94. B. Ottar
"Belastung der Arktis durch Emissionen aus anthropogenen Quellen", *VDI Ber. Nr.608* (1987), 17-46
95. S.A. Penkett, N.J. Blake, P. Lightman, A.R.W. Marsh, P. Anwyl, G. Butcher
"The seasonal variation of nonmethane hydrocarbons in the free troposphere over the north Atlantic ocean: Possible evidence for extensive reaction of hydrocarbons with the nitrate radical" *J. Geophys. Res.* **98** (1993), 2865-2885
96. U. Platt
"Arctic Tropospheric Ozone Chemistry-ARCTOC", *EU Report*, 1996, Kontrakt nr. EV5V-CT93-0318(DTEF)

97. U. Platt, M. Hausmann
"Spectroscopic measurement of the free radicals NO₃, BrO, IO, and OH in the troposphere", *Res. Chem Intermed.* **20** (1994), 557-578
98. A.A.P. Pszenny, W.C. Keene, D.J. Jacob, S. Fan, J.R. Maben, M.P. Zetwo, M. Springer-Young, J.N. Galloway
"Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air", *Geophys. Res. Lett.* **20** (1993), 699-702
99. B. Ramacher, J. Rudolph, R. Koppmann
"Hydrocarbon measurements in the spring arctic troposphere during the ARCTOC 95 campaign", *Tellus*, eingereicht Sept. 1996
100. R.A. Rasmussen, M.A.K. Khalil
"Atmospheric trace gases and arctic haze at Barrow" in: "Geophysical monitoring for climate change, No. 10, Summary report 1981" ed: B.A. Bodhaine, J.M. Harris, *Environmental Research Laboratories of NOAA, National Technical Information Services, US Department of Commerce, Springfield, VA, 1982*, 114-120
101. M. Rasmussen, M.A.K. Khalil
"Atmospheric methyl chloride", *Chemosphere* **10** (1981), 1019-1023
102. M. Rasmussen, M.A.K. Khalil
"Gaseous bromine in the arctic and arctic haze", *Geophys. Res. Lett.* **11** (1984), 433-436
103. M. Ratte
"Untersuchungen zum Produktionsmechanismus leichter Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe im Meerwasser", 1993, *Doktorarbeit an der RWTH Aachen*
104. G.C. Rhoderick, W.L. Zielinski, W.R. Miller
"Gas standards containing halogenated compounds for atmospheric measurements", *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993), 2849-2854
105. J. Rudolph, F.J. Johnen, A. Khedim
Problems connected with the analysis of halocarbons and hydrocarbons in the non-urban atmosphere", *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **27** (1986), 97-122
106. J. Rudolph, K.P. Müller, R. Koppmann
"Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels", *Anal. Chim. Acta* **236** (1990), 197-211
107. J. Rudolph, A. Khedim, F.J. Johnen
"Measurements of hydrocarbons and selected chlorocarbons in the Canadian Arctic, Alert", *Interim Report 1991* for the Canadian Baseline report
108. J. Rudolph, R. Koppmann, C. Plass-Dülmer
"The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere?", *Atmos. Environ.* **30** (1996), 1887-1894
109. J. Rudolph, B. Ramacher, C. Plass-Dülmer, K.-P. Müller, R. Koppmann
"The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of nonmethane hydrocarbons", *Tellus B*, eingereicht Sept. 1996
110. R. Sander, P.J. Crutzen
"Model Study Indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea", *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 9121-9138
111. H.J. Schaeffer
"Gas chromatographic analysis of traces of light hydrocarbons: A review of different systems in practice", *J. High Res. Chromatogr.* **12** (1989), 69-81

112. C. Schall, K.G. Heumann
"GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples", *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993), 717-722
113. T. Schmitz
"Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen", 1997, *Doktorarbeit an der Bergischen Universität-GH-Wuppertal*
114. G. Schomburg
"Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik", 1987, *VCH Verlagsgesellschaft mbH* (Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo)
115. G. Schwedt
"Chromatographische Trennmethode", 1986, *G. Thieme Verlag* (Stuttgart, New York)
116. R.L. Seila, W.A. Lonnemann, S.A. Meeks
"Evaluation of polyvinyl fluoride as a container material for air pollution samples", *J. Environ. Sci. Health Environ. Sci. Eng.*, **A11** (1976), 121-130
117. C. Seipelt
"Optimierung eines gaschromatographischen Prozesses zur Trennung der leichten Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe", 1991, *Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster*
118. H.B. Singh, L.J. Salas, R.E. Stiles
"Methyl halides in and over the Eastern Pacific (40°N-32°S)", *J. Geophys. Res.* **88** (1983), 3684-3690
119. H.B. Singh, L.J. Viezee, L.J. Salas
"Measurements of selected C2-C5 hydrocarbons in the troposphere: Latitudinal, vertical, and temporal variations", *J. Geophys. Res.* **93** (1988), 15861-15878
120. H.B. Singh, J.F. Kasting
"Chlorine-hydrocarbon photochemistry in the marine troposphere and lower stratosphere", *J. Atmos. Chem.* **7** (1988), 261-285
121. H.B. Singh, A.N. Takur, Y.E. Chen, M. Kanakidou
"Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere", *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996), 1529-1532
122. D.A. Skoog, J.L. Leary
"Principles of Instrumental Analysis", 1992, *Saunders College Publishing* (Fort Worth, Philadelphia, San Diego, New York, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo, London)
123. S. Solberg, N. Schmidbauer, A. Semb, F. Stordal, Ø. Hov
"Boundary Layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic", *J. Atmosph. Chem.* **23** (1996), 301-332
124. R.S. Stolarski
"The Antarctic ozone hole", *Scientific American* **258** (1988), 20-26
125. H.G. Struppe
"Die Bewertung von Trennsäulen und die Auswahl der Analysenbedingungen" in: "Handbuch der Gaschromatographie", ed.: E. Leibnitz, H.G. Struppe, 1984, *Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG (Leipzig)*, 70-123
126. W.T. Sturges, G.F. Cota, P.T. Buckley
"Bromoform emission from Arctic ice algae", *Nature* **358** (1992), 660-662
127. W.T. Sturges, J.W. Elkins
"Use of adsorbents to collect selected halocarbons and hydrohalocarbons of environmental interest from large air volumes", *J. Chromatogr.* **642** (1993), 123-134
128. G.A. Sturrock, P.G. Simmonds, G. Nickless, D. Zwiép
"Analysis of chlorofluorocarbon replacement compounds by capillary gas chromatography", *J. Chromatogr.* **648** (1993), 423-431

129. G.A. Sturrock, P.G. Simmonds, G. Nickless
"Investigation on the use of oxygen doping of the electron-capture detection for determination of atmospheric halocarbons", *J. Chromatogr.* **707** (1995), 255-265
130. T. Tang, J.C. McConnell
"Autocatalytic Release of bromine from Arctic snow pack during polar sunrise", 1996, *Proceedings of the 1996 Quadrennial Ozone Symposium*, L'Aquila, Italien
131. P.H. Taylor, Z. Jiang, B. Dellinger
"Determination of the gas-phase reactivity of hydroxyl with chlorinated methanes at high temperature: effects of laser/thermal photochemistry", *Int. J. Chem. Kinet.*, **25** (1993), 9-23
132. N.B.A. Trivett, D.E.J. Worthy, K.A. Brice
"Surface measurements of carbon dioxide and methane at Alert during an Arctic haze event in April 1986", *J. Atmos. Chem.* **9** (1989), 383-397
133. M. Tuckermann, R. Ackermann, C. Gölz, H. Lorenzen-Schmidt, T. Senne, J. Stutz, B. Trost, W. Unold, U. Platt
"DOAS observation of halogen radical-catalysed arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC campaigns 1995 and 1996 in Ny-Ålesund, Spitsbergen", *Tellus B*, eingereicht 1996
134. E. Tschuikow-Roux, T. Yano, J. Niedzielski
"Reactions of ground state chlorine atoms with fluorinated methanes and ethanes", *J. Phys. Chem.* **82** (1985), 65-73
135. E. Tschuikow-Roux, F. Faraji, S. Paddison, J. Niedzielski, K. Miyokawa
"Kinetics of photochlorination of halogen (F, Cl, Br) substituted methanes", *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 1488-1497
136. W. Unold, H. Lorenzen-Schmidt, E. Lehrer, J. Stutz, B. Trost, U. Platt
"Arctic Boundary Layer Halogen Oxides during an ozone depletion event in Ny Ålesund, Spitsbergen (78°N)", *Geophys. Res. Lett.*, eingebracht 1996
137. R. Vogt, P.J. Crutzen, R. Sander
"A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer", *Nature* **383** (1996), 327-330
138. T.J. Wallington, L.M. Skewers, W.O. Siegal
"Kinetics of the gas phase reaction of chlorine atoms with a series of alkenes, alkynes, and aromatics at 295K", *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **45**, (1988), 167-178
139. P. Warneck
"Chemistry of the natural atmosphere", 1988, *Academic Press* (San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto)
140. A. Wedel, K.-P. Müller, M. Ratte, J. Rudolph
"Measurements of volatile organic compounds (VOC) during POPCORN 1994 applying a new on-line GC-MS-technique" *J. Atmos. Chem.*, eingebracht Okt. 1996
141. M.L. Wesely, D.R. Cook, R.M. Williams
"Field Measurement of small ozone fluxes to snow, wet bare soil, and lake water", *Boundary-Layer Meteorol.* **20** (1981), 456-471
142. S. Wessel
"Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen", 1996, *Doktorarbeit an der Universität Bremen*
143. O.W. Wingenter, M.K. Kubo, N.J. Blake, T. W. Smith Jr., D.R. Blake, F.S. Rowland
"Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights", *J. Geophys. Res.* **101** (1996), 4331-4340

144. A. Yokohata, Y. Makide, T. Tominaga
"A new calibration method for the measurement of CCl_4 concentration at 10^{-10} v/v level and the behaviour of CCl_4 in the atmosphere", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985), 1308-1314
145. Y. Yokouchi, H. Bandow, H. Akimoto
"Development of an automated gas chromatographic-mass spectrometric analysis for natural volatile organic compounds in the atmosphere", *J. Chromatogr.* **642** (1993), 401-407
146. Y. Yokouchi, H. Akimoto, L.A. Barrie, J.W. Bottenheim, K. Anlauf, B.T. Jobson
"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** (1994), 25379-25389
147. Y. Yokouchi, L.A. Barrie, D. Toom, H. Akimoto
"The seasonal variation of selected natural and anthropogenic halocabons in the Arctic troposphere", *Atmos. Environ.* **30** (1996), 1723-1727

A Anhang

A.1 Vorgehensweise für die Optimierung der getesteten Trennsysteme

Die Optimierung der für diese Arbeit verwendeten Trennsysteme wurde unter mehreren Randbedingungen vorgenommen. Zum einen stand die Optimierung der Trennung der organischen Substanzen im Vordergrund, die von großer Bedeutung für die atmosphärische Chemie sind. Zudem konnte durch die Verwendung zweier in-situ Analysensysteme und der Behältermethode darauf verzichtet werden, jede der ausgewählten Substanz mit allen Trennsystemen bestimmen zu können. Es ist durchaus ausreichend anhand von Mehrfachbestimmungen der wichtigsten Verbindungen die Übereinstimmung der Meßmethoden zu zeigen. Des weiteren wurde lediglich die Auswahl einer geeigneten stationären Phase als auch die Optimierung der Temperaturprogramme angestrebt, da hier sowohl die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases als auch der Säulendurchmesser nur in sehr engen Grenzen variiert werden konnten und keinen großen Einfluß auf die Trennung erwarten ließen. Ursache hierfür war vor allem das große Injektionsvolumen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases wurde deshalb im allgemeinen auf den vom Säulenhersteller empfohlenen Wert eingestellt, sofern dieser ausreichend groß war, um das große Injektionsvolumen der Anreicherungsschleife in kurzer Zeit ($< 10\text{s}$) auf die Säule zu spülen. Im folgenden soll das Vorgehen kurz anhand theoretischer Überlegungen sowie eines ausgewählten Beispiels beschrieben werden.

A.1.1 Theoretische Überlegungen

Im Falle der isothermen Chromatographie gilt für die Retention r die Beziehung (z.B. Herington, 1957)

$$\ln(r_{2,1}) = \ln \frac{p_1^0}{p_2^0} + \ln \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} \quad (\text{Gl. A1})$$

mit: p_i^0 : Sättigungsdampfdruck der Komponente i

γ_i^0 : Aktivitätskoeffizient der Komponente i

Gemäß der Gleichung von Clausius-Clapeyron gilt:

$$\frac{d\left(\ln \frac{p_1^0}{p_2^0}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{s,1} - \Delta H_{s,2}}{RT^2} \quad (\text{Gl. A2})$$

$$\frac{d\left(\ln \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{m,1} - \Delta H_{m,2}}{RT^2} \quad (\text{Gl. A3})$$

Daraus folgt:

$$\frac{d(\ln r_{2,1})}{dT} = \frac{\Delta H_{m,1} - \Delta H_{m,2} + \Delta H_{s,1} - \Delta H_{s,2}}{RT^2} \quad (\text{Gl. A4})$$

$\Delta H_{s,i}$: partielle molare Verdampfungsenthalpie des Stoffes i

$\Delta H_{m,i}$: partielle molare Mischungsenthalpie des Stoffes i mit der Trennflüssigkeit

Das Kapazitätsverhältnis läßt sich gemäß Gleichung A7 (Kratzsch & Estel, 1984) aus Säulendimensionen und thermodynamischen Größen berechnen:

$$k_i = \frac{V_s}{V_m} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right) = \frac{1}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta S_i}{R}\right) \quad (\text{Gl. A5})$$

β : Phasenverhältnis der Trennsäule

V_m : Volumen der mobilen Phase

V_s : Volumen der stationären Phase

ΔG_i : Differenz der freien Enthalpien des Stoffes i in der stationären und mobilen Phase

ΔS_i : Differenz der Entropien des Stoffes i in der stationären und mobilen Phase

ΔH_i : Differenz der Enthalpien des Stoffes i in der stationären und mobilen Phase

Gaschromatographische Analysen von Vielstoffgemischen lassen sich nur selten unter isothermen Bedingungen durchführen, da die zu trennenden Substanzen sich meist deutlich in ihren Siedetemperaturen unterscheiden. In diesen Fällen wird die Säulentemperatur während der Analyse definiert verändert, wobei der Wahl eines geeigneten Temperaturprogramms zentrale Bedeutung zukommt. Für ein Temperaturprogramm, welches bei einer Temperatur T_0 beginnt und mit der Heizrate ξ steigt, gilt:

$$T(t) = T_0 + \xi \cdot t \quad (\text{Gl. A6})$$

In diesem Fall läßt sich die Retentionszeit eines Stoffes durch

$$T_r = T_0 + \xi \cdot t_r \quad (\text{Gl. A7})$$

T_r : Retentionstemperatur

$T(t)$: Säulentemperatur

T_0 : Anfangstemperatur

ξ : Heizrate

t : Zeit

auch als Retentionstemperatur T_r ausdrücken.

Aufgrund der in der Regel für verschiedene Substanzen unterschiedlichen Mischungs- bzw. Adsorptionseenthalpien besitzen diese unterschiedliche Kapazitätsverhältnisse, was zur chromatographischen Trennung der Substanzen führt. Ähnliche oder gleiche Retentionszeiten werden für zwei Stoffe dann erhalten, wenn entweder die Enthalpien sehr ähnlich oder gleich groß sind oder aber bei unterschiedlichen Enthalpien die Kapazitätsverhältnisse als Produkt eines Enthalpie- und eines Entropieterms aufgrund der Faktoren $\exp(-\Delta S_i/R)$ identisch werden. Ist ersteres die Ursache für mangelnde Auflösung hilft nur ein Wechsel der stationären Phase, während letzteres durch Änderung der Trenntemperatur behoben werden kann. In einem solchen Fall ist die Elutionsreihenfolge der Verbindungen dann abhängig davon, ob eine Erhöhung oder Verringerung der Trenntemperatur gewählt wurde. Alle enthalpischen Größen sind zwar zusätzlich ebenfalls temperaturabhängig, jedoch kann diese Abhängigkeit in erster Näherung hier unberücksichtigt bleiben. Sind die Sorptionsenthalpien für alle Verbindungen eines Vielstoffgemisches bekannt, so sind die Retentionstemperaturen bzw. -zeiten der einzelnen Verbindungen näherungsweise berechenbar (Seipelt, 1991). Mehrdimensionale Chromatographie und die Verwendung komplizierterer Temperaturprogramme erschweren die Berechnung deutlich. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Leibnitz & Struppe (1984). Hier soll lediglich betont werden, daß die Säulentemperatur Retention und Kapazitätsverhältnis primär direkt beeinflußt, die substanzspezifische Temperaturabhängigkeit der Enthalpie ist sekundär.

A.1.2 Beispiel einer Optimierung

Die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturprogramme nutzten außer für die Trennsystem 4 und 5 immer mehrere verschiedene Aufheizraten mit unterschiedlich langen Haltezeiten dazwischen. Vielfach wurde die Säule während der Injektion bei der niedrigst möglichen Temperatur gehalten, um eine Fokussierung der Substanzen am Säulenanfang zu erreichen. Aufgrund des im Vergleich zum Säulendurchmesser ($\varnothing = 0.32\text{--}0.53\text{ mm}$) großen Injektionsvolumens (ca. 0.5 mL) würden leichtflüchtige Verbindungen ansonsten bereits bei der Injektion auf eine Säulenlänge von 2-6 m verteilt. Die Peakbreite leichtflüchtiger Verbindungen kann dann größer sein als die später eluierender Peaks. Nach einer solchen Fokussierung wurde die Temperatur der Trennsäule immer mit hoher Heizrate um mindestens 25°C erhöht. Dies ist nötig um die flüchtigen Substanzen möglichst gleichzeitig in die mobile Phase zu überführen. Für das Trennsystem 3 war die Verwendung einer polaren Polyethylenglykolphase zur Abtrennung von Wasser ein weiterer Grund für die rasche Erhöhung der Säulentemperatur nach der Fokussierung. Diese flüssige stationäre Phase ist bei Temperaturen unterhalb 30°C kristallin und besitzt dann nicht die gewünschten Trenneigenschaften. Nach dieser schnellen Temperaturerhöhung folgte eine isotherme Trennung der C₂-Kohlenwasserstoffe, welche bei Temperaturprogrammierung mit geringerer Auflösung eluieren würden.

Weitere starke Temperaturerhöhungen wurden häufig dann eingeführt, wenn zwischen zwei Verbindungen ein größerer Unterschied in den Retentionszeiten bestand. Für das Trennsystem 3 traf dies z.B. für Propan (12.1 min) und Propen (19.5 min) zu. Ab der Elution der C₄-Kohlenwasserstoffe wurde die Trennsäule aufgrund der zunehmenden Zahl isomerer Verbindungen meist mit geringeren Heizraten und ohne Haltezeiten bis zur Elution der letzten zu untersuchenden Verbindung geheizt. Bei Bedarf wurde die Säulentemperatur anschließend schnell auf die Endtemperatur erhöht, um die Desorption (Rückspülen) schwerflüchtiger Substanzen von der/den Vorsäulen zu beschleunigen.

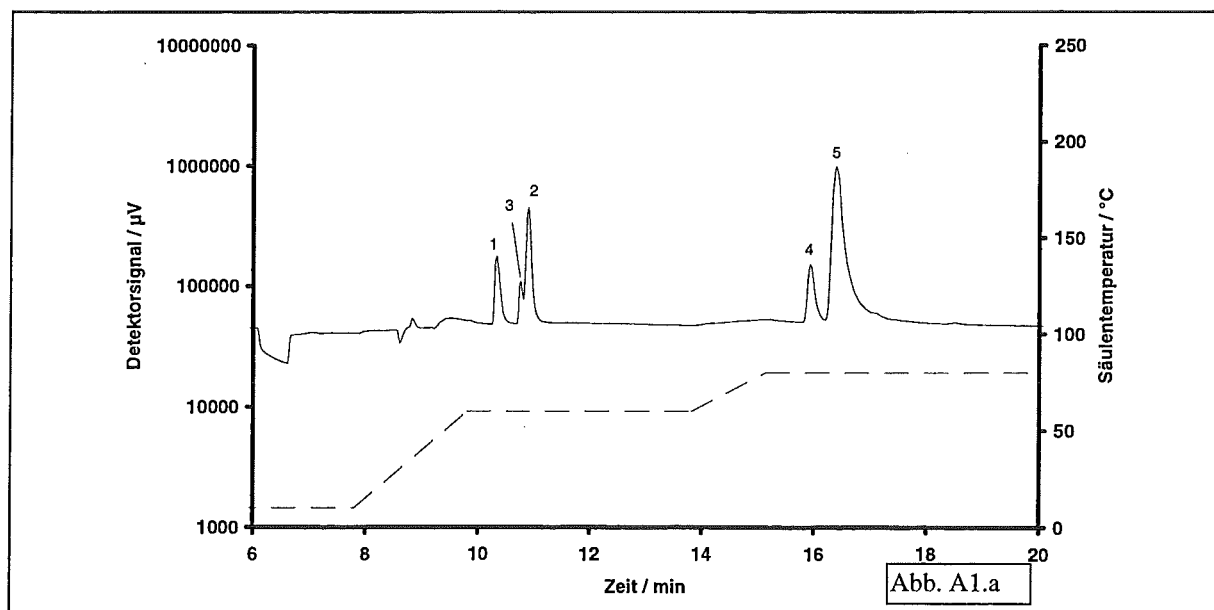
Am Beispiel des Trennsystem 1 seien die obigen Erläuterungen an Beispielchromatogrammen (Abb. A1a-h) verdeutlicht. Tafel A enthält die verschiedenen getesteten Temperaturprogramme. Alle weiteren Betriebsparameter entsprechen den im experimentellen Teil vorgestellten.

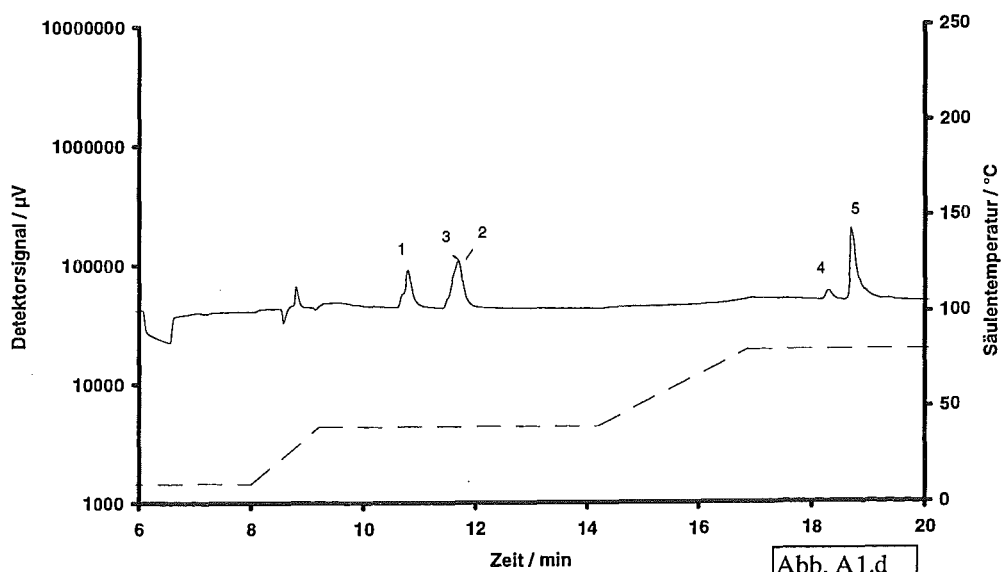
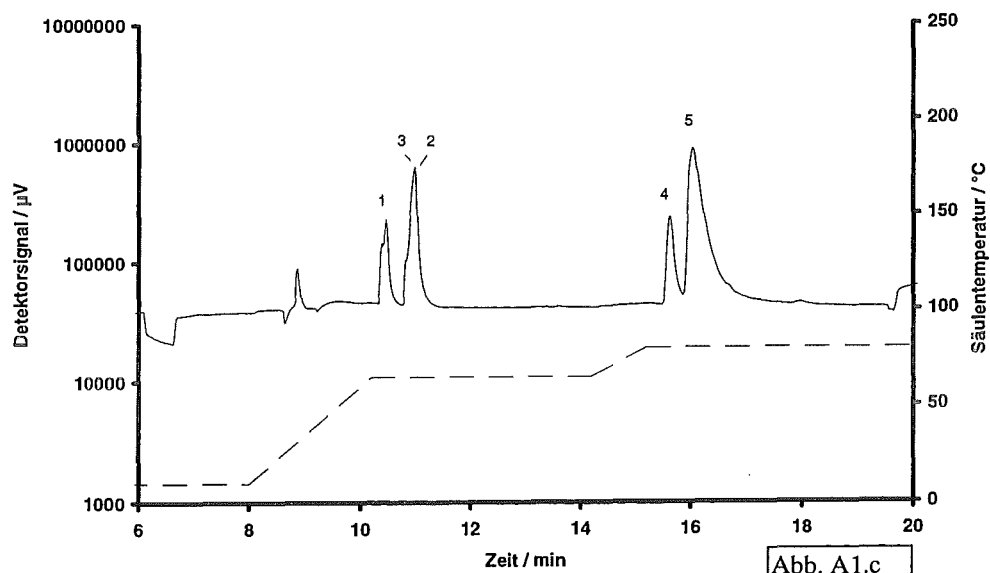
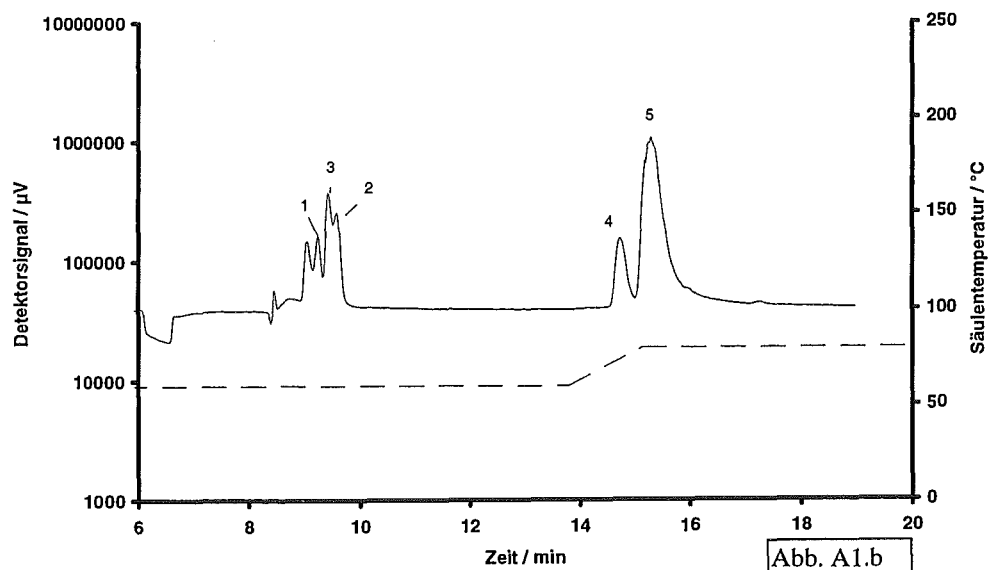
Tafel A: Auswahl der für das Trennsystem 1 getesteten Temperaturprogramme

- a) 10°C (1.8 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 60°C (4 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- b) 60°C (7.8 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- c) 10°C (2 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 40°C (5 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- d) 10°C (2 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 55°C (4 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- e) 10°C (2 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 50°C (4 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- f) 10°C (2 min) $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 65°C (4 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- g) 10°C (0.5 min) $\xrightarrow{40^{\circ}\text{C/min}}$ 60°C (4 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 115°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- h) 10°C (0.5 min) $\xrightarrow{40^{\circ}\text{C/min}}$ 60°C (3 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C
- i) 10°C (0.5 min) $\xrightarrow{40^{\circ}\text{C/min}}$ 60°C (3 min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}}$ 80°C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 220°C

Die Abbildungen a und b zeigen den durch die Fokussierung der Verbindungen auf der Säule erzielbaren Effekt. Ohne Fokussierung (Abb. A1.b) ist die Peakbreite der Signale bei gleicher Trenntemperatur deutlich größer. Die Chromatogramme g-i zeigen, daß auch mit einer Fokussierung für lediglich 0.5 min, derselbe Effekt wie mit der viermal so langen Fokussierungszeit im Temperaturprogramm a erzielt wird.

In allen Chromatogrammen ist die Trennung von Ethan und Ethin nicht ausreichend für eine quantitative Auswertung dieser Substanzen. Bei ansonsten gleichen Bedingungen ergibt die Variation der Säulentemperatur, bei der die C_2 -Kohlenwasserstoffe getrennt werden, die besten Ergebnisse bei einer Säulentemperatur von 60°C (Abb. A1.a,c-f).





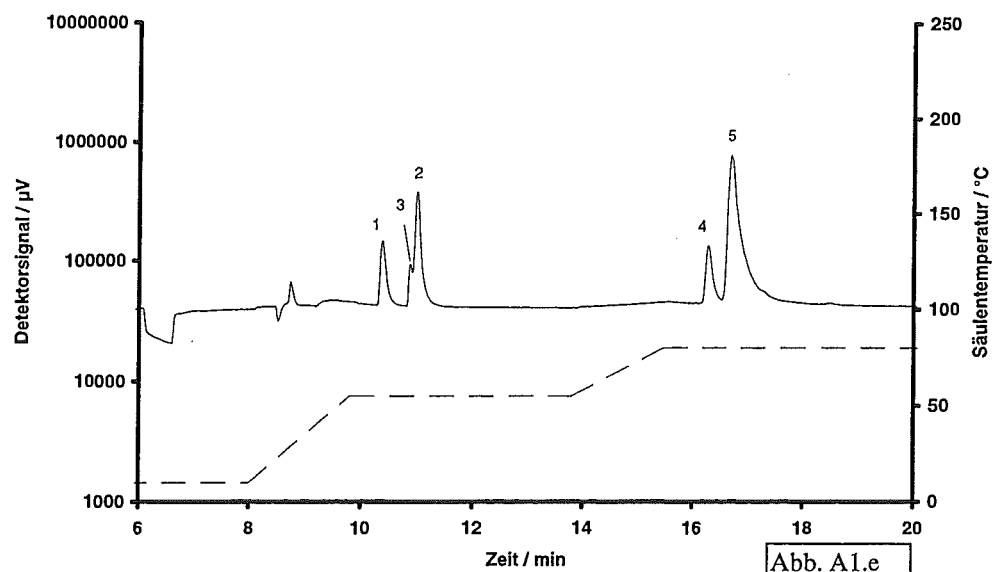


Abb. A1.e

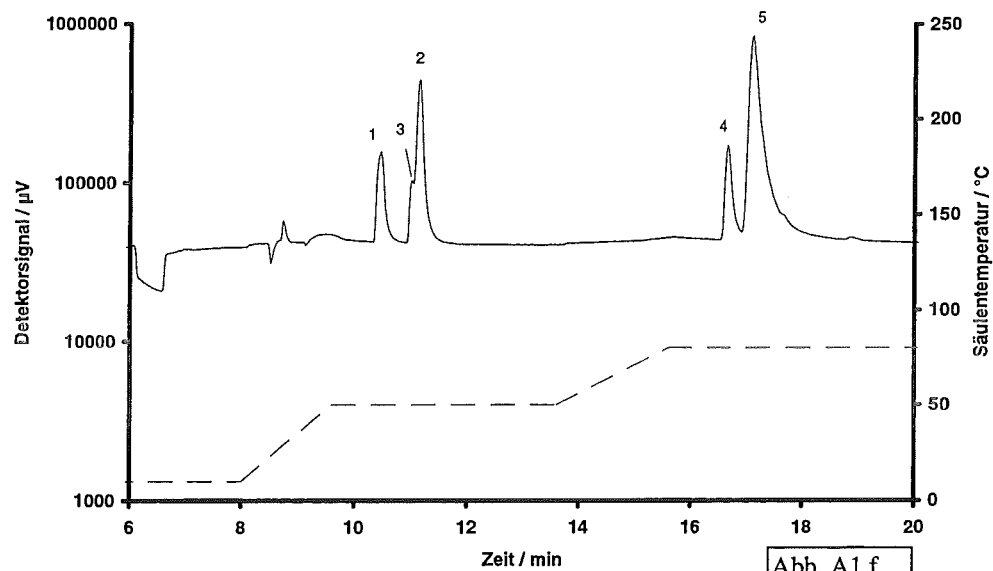


Abb. A1.f

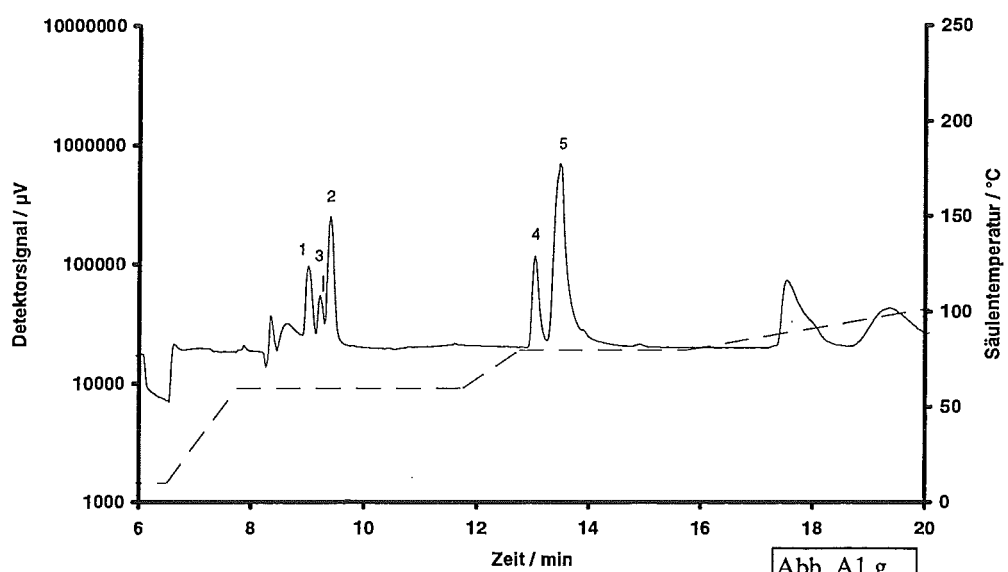


Abb. A1.g

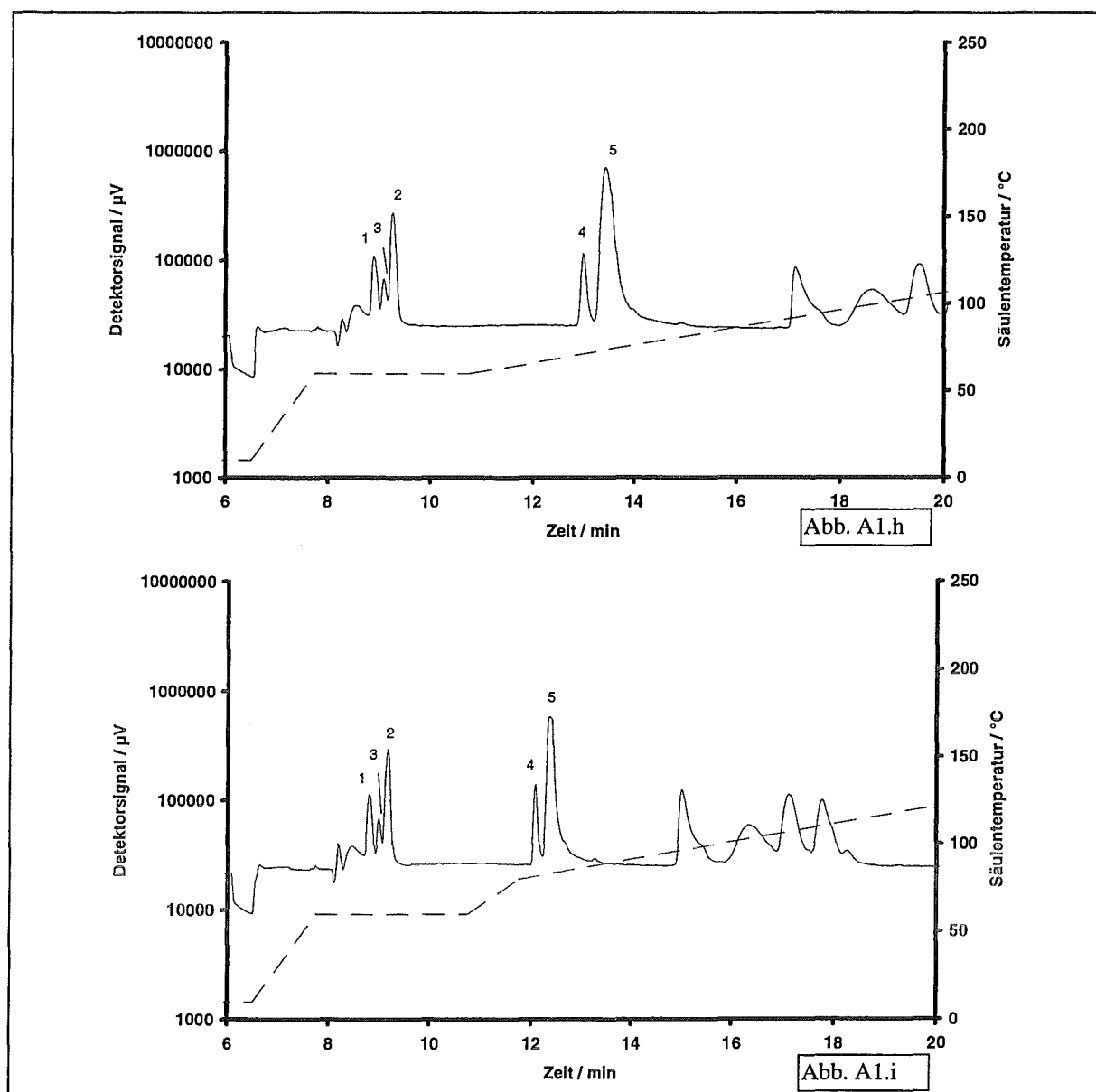


Abb. A1.a-i: FID-Chromatogramme atmosphärischer Luft für das Trennsystem 1. Die Reihenfolge der Abbildungen entspricht den in Tafel A zusammengestellten Temperaturprogrammen. Die Peaknummerierung entspricht der in Kap. 3.1. Durchgezogene Linie: FID-Signal, gestrichelte Linie: Säulentemperatur

Die Auflösung der C₃-Kohlenwasserstoffe ist in allen Chromatogrammen deutlich besser als die der C₂-Kohlenwasserstoffe. Die Chromatogramme zeigen jedoch, daß die Peakbreite der Signale durch Verkürzen der isothermen Haltezeit und schnelleres Aufheizen der Säulen auf 80°C verkleinert werden kann (Abb. A1.a,g-i). So ist die Peakbreite der C₃-Kohlenwasserstoffe ($T_{r, \text{Propen}} = 71^{\circ}\text{C}$) in Abb. A1.h deutlich größer als bei Verwendung der Temperaturprogramme a, g oder i (a,g: $T_{r, \text{Propen}} = 80^{\circ}\text{C}$, i: $T_{r, \text{Propen}} = 81^{\circ}\text{C}$). Die geringste Peakbreite wird hier mit Programm i erhalten. Die Auflösung der Substanzen wird durch das

schnellere Aufheizen nicht signifikant beeinflußt, aber die Analysendauer kann um etwa 4 min verkürzt werden (Abb. A1.a,i).

A.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

a:	Koeffizient der Ausgleichsfunktion
A:	Peakfläche
A_i^p :	Peakfläche der Substanz i in der Luftprobe
A_i^{st} :	Peakfläche der Substanz i im Standard
A_i^0 :	Peakfläche des Blindwerts der Substanz i (verursacht durch Systemverunreinigungen)
b:	Koeffizient der Ausgleichsfunktion
c_i :	Konzentration der Substanz i
c_i^p :	Konzentration der Substanz i in der Luftprobe
c_i^{st} :	Konzentration der Substanz i im Standard
$c_{CO,0}^{st}$:	CO-Mischungsverhältnis im unverdünnten Kalibrationsgas
c_i^{NWG} :	Nachweisgrenze der Analysenmethode für die Substanz i
$\frac{\Delta c_{i,stat}^p}{c_{i,stat}^p}$:	statistischer Fehler der Konzentration von i in der Probe
d:	Säulendurchmesser
d_p :	Teilchengröße des Packungsmaterials
D_m :	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase
D_s :	Diffusionskoeffizient in der stationären Phase
f:	Filmdicke
f_{het} :	Verstärkungsfaktor für heterogene Halogenfreisetzung ($f_{het} = 0$: keine heterogene Rezyklierung, $f_{het} = 2$: maximale autokatalytische Halogenfreisetzung)
F^{st} :	Flußrate des Kalibrationsstandards in der Mischkammer
F^{N_2} :	Flußrate des Verdünnungsgases (N_2) in der Mischkammer
H:	Trennstufenhöhe
$[HO_2]$:	Hydroperoxiradikalkonzentration
I:	Lichtintensität am Detektor
I_0 :	Lichtintensität der Lampe
i^{st} :	Anzahl der absolut kalibrierten Substanzen im Standard, für die ein mittlerer Massenresponsefaktor angegeben werden kann
k:	Kapazitätsverhältnis
k_i :	Kapazitätsverhältnis für die Substanz i
$k_{VOC,Cl\cdot}$:	Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen org. Spurengas und Chlorradikalen
$k_{VOC,Br\cdot}$:	Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen org. Spurengas und Bromradikalen
$k_{O_3,Cl\cdot}$:	Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen Ozon und Chlorradikalen
$k_{O_3,Br\cdot}$:	Reaktionskonstante für die Reaktion zwischen Ozon und Bromradikalen
$k_{i,j}$:	Reaktionskonstante der Reaktion $I + J \rightarrow \text{Produkte}$
k_{het} :	Reaktionskonstante für heterogene Rezyklierungsreaktionen
K_i :	Kalibrationsfaktor der Substanz i
$\frac{\Delta K_i}{K_i}$:	Fehler der Kalibration für die Substanz i

l :	Länge des Lichtwegs
L :	Länge der Säule
m :	Substanzmenge im Detektor
MRF:	Massenresponsefaktor der Substanz i
M_i :	molare Masse der Substanz i
MV_i :	Mischungsverhältnis der Substanz i
n_D :	Substanzmenge am Detektor [mol]
n^{st} :	Anzahl der Messungen des Standards
N :	Zahl der Trennstufen
[NO]:	Stickstoffmonoxidkonzentration
p :	Druck
p_i :	Partialdruck der Komponente i
n_i :	Stoffmenge der Komponente i
r :	mittlere Abweichung der gemessenen Responsefaktoren von der Ausgleichskurve
$r_{2,1}$:	relative Retention der Substanzen 1 und 2
R :	Detektorresponse
$R_{2,1}$:	Auflösung der Substanzen 1 und 2
t_m :	Mobilzeit
t_r :	Retentionszeit
t_s :	Nettoretentionszeit
T :	Temperatur
u :	lineare Strömungsgeschwindigkeit
UT:	Weltzeit (Greenwich Time, Universal Time= MEZ - 1h)
V_m :	Volumen der mobilen Phase
V_s :	Volumen der stationären Phase
V^p :	injiziertes Volumen der Probe
V^{st} :	injiziertes Volumen des Standards
VOC:	flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compound)
[VOC] _x :	Konzentration organischer Spurengase bei Anwesenheit von Chlorradikalen
[VOC] ₀ :	Konzentration organischer Spurengase in Hintergrundatmosphäre
w_i :	Peakbreite der Komponente i an der Basislinie
x_i :	Molenbruch der Substanz i
[X]:	Konzentration der Substanz X
[XO]:	Halogenoxidkonzentration ($X = Cl, Br$)
Δx_i :	absoluter Fehler der Größe x für die Bestimmung der Substanz i
[YO]:	Halogenoxidradikalkonzentration ($Y \neq X, Y = Cl, Br, I$)
α :	Verteilungskoeffizient
β :	Phasenverhältnis der Säule (Verhältnis des Volumens der mobilen Phase und stationären Phase)
ε :	molarer Absorptionskoeffizient
κ :	Proportionalitätskonstante
γ :	Labyrinthfaktor der Porenkanäle (berücksichtigt den behinderten Diffusionsweg in der gepackten Säule)
λ :	statistische Unregelmäßigkeit der Packung

Λ : Absorption

$\sigma(A_i^0)$: Standardabweichung des Blindwerts der Substanz i

$\sigma\left(\frac{A_i^{st}}{V^{st}}\right)$: Standardabweichung des Peakfläche/Injektionsvolumen-Verhältnisses

ρ : Dichte

$\int[\text{Cl}]dt$: Zeitintegral der Chloratomkonzentration

$\int[\text{Br}]dt$: Zeitintegral der Bromatomkonzentration

Danksagung

Herrn Herrn Prof. Dr. Alfred Golloch und Herrn Priv. Doz. Dr. Heinz-Martin Kuß danke ich für die Übernahme des ersten und zweiten Referats dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dieter Ehhalt danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Atmosphärische Chemie des Forschungszentrum Jülich durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Jochen Rudolph und Herrn Dr. Ralf Koppmann möchte ich für ihre Betreuung meiner Promotion und weitergehende Unterstützung ganz herzlich danken.

Ferner danke ich dem Rest der "GC-Gruppe", auf eine Auflistung aller Namen möchte ich hier wegen der zahlreichen personellen Veränderungen verzichten, für die Hilfe bei zahlreichen experimentellen Fragen.

Helga gebührt außerordentlicher Dank für die Unterstützung bei Computerpannen und -spielereien.

Mit Wolfram, Oliver, Alex, Ludger und Michael habe ich zahlreiche unvergessene Mittagspausen verbringen können, während derer endlich die wirklich wichtigen Fragen des Lebens (Fußball etc.) im Mittelpunkt standen.

Jürgen und Thomas trugen dazu bei, daß selbst zwei endlos lange Feldexperimente am A.... der Welt keine zusätzlichen sozialen Schäden hinterließen.

Sverre Thom, Stig Osdal, Aanon Grimnes (alle Norsk Polarinstitut), Jan Wasseng (NILU) und Herr Innig (Siemens AG) sorgten dafür, daß die Launen meiner Experimente nicht Überhand nahmen und mich komplett in den Wahnsinn trieben.

Sverre Solberg und Norbert Schmidbauer (NILU) danke ich für die freundliche Bereitstellung von Kohlenwasserstoffdaten.

Meinen Eltern danke ich ganz besonders für ihre Unterstützung, die weit mehr als rein finanziell war.

Schließlich möchte ich auch Birgit dafür danken, daß sie meine mit zunehmender Promotionszeit ausufernde Vergeßlichkeit bis zum Ende ertragen hat.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3424
Juli 1997
ISSN 0944-2952