

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Rainer Nau
aus Darmstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2008

**Weiterentwicklung eines flugzeuggetragenen
CIMS-Instruments; Spurengasmessungen in der Atmosphäre
und in einem Blitzlabor**

Gutachter:

**Prof. Dr. Frank Arnold
Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker**

Weiterentwicklung eines flugzeuggetragenen CIMS-Instruments; Spurengasmessungen in der Atmosphäre und in einem Blitzlabor

Schwefelsäure und dessen Vorläufer Schwefeldioxid (SO_2) sind für die Bildung von Aerosolen wichtig. Salpetersäure (HNO_3) und Methansäure (HCOOH) beeinflussen in besonderen atmosphärischen Situationen das Aerosol. Eine langfristige Änderung der Aerosolzusammensetzung und eine dadurch bedingte Änderung von Größe und Konzentration der Aerosole, beeinflusst das lokale und globale Klima.

Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe eines Ionen-Fallen-Massenspektrometers (IT-CIMS) die Aerosol-Vorläufergase SO_2 , HCOOH und HNO_3 in unterschiedlichen Luftmassen durch eine Ionen-Molekül-Reaktionen mittels Einbringen isotopisch markierter Eichgase während des Messvorgangs online quantitativ zu bestimmen. Hiermit sollen Fehlerquellen wie Wandverluste, Feuchteabhängigkeiten des effektiven Ratenkoeffizienten sowie die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Ionenverweildauer im Strömungsreaktor minimiert bzw. ganz vermieden werden. Der modifizierte IT-CIMS-Aufbau konnte im Rahmen der INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment B) Kampagne an Bord des Forschungsflugzeug FALCON des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) erfolgreich implementiert und eingesetzt werden. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit Labormessungen am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München durchgeführt. Dabei diente das IT-CIMS zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von durch elektrische Entladungen (Korona, Lichtbogen und Blitzstoß) erzeugten gasförmigen HNO_2 , HNO_3 , NO_3 und HNO_4 . Hierbei ergab sich je nach Entladung ein HNO_3/NO_y -Verhältnis von 0.8 bis 4 %. HNO_x -Molfraktionen dieser Entladungen wurden mit den Molfraktionen einer während eines Fluges aufgezeichneten koronaähnlichen Entladung verglichen.

Im Rahmen von INTEX-B wurden mit SO_2 und HCOOH belastete nordamerikanische (NA) und asiatische Luftmassen in der freien Troposphäre lokalisiert und vermessen. Weiterhin wiesen NA-Luftmassen mit einem Alter von 2–4 Tagen z. T. starke Erhöhungen der HCOOH -Molfraktion von über 250 ppt auf. Eine während der INTEX-B Kampagne lokalisierte Luftmasse mit einer SO_2 -Molfraktion von 1 ppb wurde mit einer 7 Tagen alten asiatischen als auch einer nur wenige Stunden alten Luftmasse aus einer früheren Flugzeugkampagne (ITOP) verglichen, wobei der Vergleich ein Alter der Luftmasse (Plume E) von 1–3 Tagen mit dem nordamerikanischen Kontinent als Entstehungsort ergibt.

enhancement of an aircraft carried CIMS-instrument; measurements of trace gases in the atmosphere and laboratory discharges

Sulfuric acid with the precursor sulfur dioxide (SO_2) is responsible for the formation of aerosols. Nitric acid (HNO_3) and methane acid (HCOOH) can affect the aerosol in special atmospheric situations. A long-term change of the atmospheric aerosol composition and changes in size and number of the atmospheric aerosol particles, affect the earth's climate on a local and global scale.

The aim of this work is to quantify the atmospheric mole fractions of the aerosol precursor gases SO_2 , HCOOH und HNO_3 . By chemical ionisation mass spectrometry specific product ions of the named precursor gases are formed in an ion reaction chamber and detected by an ion trap mass spectrometer (IT-CIMS). Measurement inaccuracies due to wall losses, humidity of the air samples and thus discrepancies in the effective rate coefficients are online calibrated by use of the corresponding isotopic standards. Also changes of the ion residence time in the flow tube are considered. The modified IT-CIMS measurement setup is successfully deployed in the context of the INTEX-B (Intercontinental Chemical transport experiment B) campaign on board of the research aircraft FALCON, which belongs to the German Aerospace Center (DLR). Results of this campaign will be shown and discussed in detail here.

A second part of this thesis deals with NO_x chemistry as it occurs during electrical discharges during atmospheric lightning for instance. The experiments are performed in close collaboration with the Technical University of Munich which provides the necessary high voltage laboratory. The IT-CIMS is used for quantitative and qualitative analysis of the gaseous HNO_2 , HNO_3 , NO_3 and HNO_4 mole fractions. Corona, arc and lightning discharges are tested. A HNO_3/NO_y ratio of 0.8 to 4 % is obtained. Finally the gained laboratory HNO_x mole fractions are compared to a corona discharge measured during fly through of a thunderstorm cloud.

During the INTEX-B campaign Northern American and Asian air masses are located in the free troposphere above Europe, showing enhanced SO_2 and HCOOH concentrations. Closer analysis of the sampled air masses shows that by an age of 2–4 days of travel time still enhancements in the HCOOH mole fractions of up to 250 ppt are possible. To further explain its origin as well as its particular high SO_2 concentration a during an INTEX-B flight intersected air parcel is compared to an easy back-traceable case of a 7 days old Asian air mass also observed in this campaign. To explain the origin from a determinate air mass with a SO_2 -molfraktionen of 1 ppb, located during the INTEX-B campaign, the air mass was compared to an already analysed data of a very young plume (few hours) taken from an earlier campaign named ITOP and a 7 days old asiatic air mass. Analysis leads to an age of about 1 to 3 days and defines the North American continent as origin of the specified air mass.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Atmosphärische Spurengase	3
2.1	Allgemeines zur Atmosphäre	3
2.2	Schwefeldioxid (SO ₂)	3
2.2.1	Schwefelvorkommen in der Natur	3
2.2.2	Quellen und Senken schwefelhaltiger Verbindungen	3
2.2.3	Schwefelsäure im Aerosol	7
2.2.4	Einwirkung von Schwefeldioxid und Schwefelsäure auf die Umwelt	7
2.2.5	Methoden der SO ₂ -Messung	7
2.3	Salpetersäure (HNO ₃)	8
2.3.1	Stickstoffchemie und Ozon	8
2.3.2	HNO ₃ -Quellen und Molfraktionen in der Atmosphäre	10
2.3.3	HNO ₃ -Bildung	10
2.3.4	Abbau von HNO ₃ in der Atmosphäre	14
2.3.5	Messmethoden für HNO ₃	14
2.4	Methansäure (HCOOH)	15
3	Aerosolpartikel	17
3.1	Aerosolentstehung	18
3.2	Aerosolabbau	18
3.3	Gesundheitsgefährdung durch Aerosole	20
4	CIMS-Methode	23
4.1	CIMS	23
4.2	ACIMS	23
4.2.1	ACIMS-Theorie	23
4.2.2	Parallel-ACIMS	24
4.2.3	Folge-Reaktionen	26
5	Aufbau der Messapparatur	29
5.1	Das Massenspektrometer	29
5.1.1	Aufbau und Funktion des Massenspektrometers	29
5.1.2	Fragmentierungsstudien mit dem Massenspektrometer	31
5.1.3	Kalibrierung des Massenspektrometers	31
5.2	Messaufbau im Flugzeug	31
5.2.1	Peripherie des Massenspektrometers	31
5.2.2	Kritische Düsen	34
5.2.3	Reaktor und Ionenquelle	34
6	Konzentrationsbestimmung von SO₂, HNO₃ und HCOOH	37
6.1	Nachweis von SO ₂	37
6.1.1	SO ₂ -Berechnung mittels ACIMS	37
6.1.2	SO ₂ -Berechnung mittels isotopischer Onlineeichung	38
6.1.3	SO ₂ -Kalibrierung	42
6.1.4	Untergrundmessungen	43
6.1.5	Fehlerbetrachtung der SO ₂ -Messung	46

6.1.6	SO ₂ -Produktion durch Einwirken von Ozon auf Edelstahl	48
6.2	Nachweis von HNO ₃	52
6.2.1	Möglichkeiten der Bestimmung von HNO ₃ -Molfraktionen	57
6.2.2	Adsorption von HNO ₃ an Wänden	62
6.2.3	Untergrundmessungen und Fehler	62
6.2.4	Weiterführende Messungen und Verbesserungen	63
6.3	Nachweis von Methansäure	64
6.3.1	Konzentrationsbestimmung von Methansäure	64
6.3.2	Fehlerbetrachtung	67
7	Flugzeugmessungen	71
7.1	Übersicht	71
7.1.1	Instrumentierung und Teilnehmer auf der Falcon	71
7.2	Messkampagne INTEX-B und SHIPS	72
7.3	Messflug f01b vom 24.03.2006	72
7.3.1	Asienplume des Fluges f01b vom 24.03.2006	72
7.3.2	Nordamerikaplume des Fluges f01b vom 24.03.2006	74
7.3.3	Ergebnisse des Messfluges f01b vom 24.03.2006	77
7.4	Messflug f06b vom 03.05.2006	87
7.4.1	Nordamerikaplume von Flug f06b vom 03.05.2006	88
7.4.2	SO ₂ -Plume von Flug f06b vom 03.05.2006	100
7.4.3	Vergleich von O ₃ - und SO ₂ -Erhöhungen aus den Flügen f01b, f06b und ITOP	102
7.4.4	Vergleich der SO ₂ -Höhenprofile von INTEX-B und ITOP	112
7.5	Vergleich der HNO ₃ -Messungen	114
7.5.1	Anmerkungen zu den Testflügen, Dezember 2006	114
7.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	118
8	Elektrische Entladungen	119
8.1	Natürliche Blitze	119
8.2	NO-Produktion	119
8.3	NO ₂ -Produktion	122
8.4	OH-Radikal	122
8.5	Entstehung von Stickstoffverbindungen im Blitz	123
8.6	Messkampagne SCOUT-O3	124
8.6.1	Messflug 25.11.2006	124
8.7	Messungen im Labor der TU-München	128
8.7.1	Messaufbau	129
8.7.2	SO ₂ -Messung	129
8.7.3	HNO ₃ -Messung	131
8.7.4	Entladungstypen und Aufbauparameter	132
8.7.5	Vergleich mit real auftretenden Entladungen	134
8.8	Messergebnisse der Laborversuche	134
8.8.1	Korona	134
8.8.2	Lichtbogen	138
8.8.3	Blitzstoß	138
8.8.4	Vergleich der HNO _x -Produkte zwischen SCOUT-O3- und Labormessungen	140
8.8.5	HNO _x -Produkte	141
8.8.6	Vergleich der HNO _x -Produkte in unterschiedlichen Entladungen	141
8.8.7	Abnormales NO/Ozon-Verhalten im Blitzstoßversuch	146
8.8.8	HNO ↔ HNO ₂	148
8.9	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	150
9	Astar Kampagne 2007	151
9.1	Ergebnisse der SO ₂ -Messungen in ASTAR 2007	151
10	Zusammenfassung und Ausblick	157

A		159
A.1	Flexpartmodell	159
A.2	Ausschnitte zur Flexpart-Erklärung	159
A.2.1	Column residence time	159
A.2.2	Retroplume summary	159
A.2.3	CO, SO ₂ source contributions	160
A.2.4	Emission tracer time series	160
A.2.5	Footprint	160
A.3	Zusammenfassung	160
B		161
B.1	Übersicht der INTEX-B Flüge fl01b und fl06b	162
B.2	INTEX-B und SHIPS Flüge fl03, fl04, fl05	165
B.3	Computerberechnung zur SO ₂ -Reaktion mit OH·	172
C		173
C.1	Anhang Blitzkampagne	173
D	Stichwortverzeichnis	181
	Literaturverzeichnis	182

Kapitel 1

Einleitung

Atmosphärische Aerosole und Spurengase wie Salpetersäure (HNO_3), Schwefeldioxid (SO_2) und Methansäure (HCOOH) beeinflussen den Strahlungshaushalt der Erde. Durch die gestiegene Verbrennung von Biomasse (BB) und fossilen Brennstoffen (FFC) im Zuge der globalen Industrialisierung, nahmen die Emissionen von SO_2 und HCOOH stark zu. Die Erzeugung von HNO_3 über NO_2 und $\text{OH}\cdot$ greift sowohl in den $\text{OH}\cdot$ -Haushalt als auch in den Haushalt des Treibhausgases Ozon ein, wodurch der natürliche Treibhauseffekt, welcher für die zum Leben notwendige Temperatur auf der Erde verantwortlich ist, durch einen weiteren anthropogenen Treibhauseffekt verstärkt wird. Zusätzlich fördern HNO_3 und HCOOH das Wachstum präexistenter Aerosole, wobei die feuchte Deposition durch die hoch löslichen Gase HCOOH und HNO_3 stark ausgeprägt ist. Die Deposition von Schwefeldioxid findet ebenso statt wie Gasphasenoxidation zu Schwefelsäure (H_2SO_4), welche durch homogene Nukleation oder ioneninduzierte Nukleation eine Aerosolneubildung bewirken kann. Eine Modifizierung des Anteils der als Wolkenkondensationskeime dienenden Aerosolteilchen hat starken Einfluss auf die Bildung und die Lebensdauer von Wolken. Dies wiederum beeinflusst die Albedo der Erde und damit die durchschnittliche Absorption und Streuung von solarer und terrestrischer Strahlung.

Der drastisch gestiegene Energiebedarf Ostasiens und ein noch immer hoher Energiebedarf Zentralamerikas führen zu einem gesteigerten Verbrauch fossiler Brennstoffe in diesen Regionen. Der damit verbundene interkontinentale Transport von Luftschadstoffen aus diesen Regionen nach Zentraleuropa war Ausgangspunkt der Fragestellungen mehrerer Messkampagnen, wie z. B. ITOP (Intercontinental Transport of Ozone and Precursors, 2004), SCOUT-O3 (Stratosphere-Climate Links with Emphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere, 2005), INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment B, 2006) und ASTAR (Arctic Study of Tropospheric Aerosols, Clouds and Radiation). Klimarelevante Spurengase wurden während dieser Kampagnen durch flugzeuggetragene Sonden erfasst.

Für den flugzeuggetragenen Nachweis dieser Spurengase sind empfindliche Messgeräte mit einer hohen zeitlichen Auflösung notwendig. In Laborexperimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit eine CIMS-Apparatur (Chemisches-Ionisations-Massenspektrometer) für den Messeinsatz auf Forschungsflugzeugen erweitert. Die Apparatur setzt sich aus einem Einlasssystem, einem Ionen-Fallen-Massenspektrometer sowie einer isotopischen Eichereinheit zusammen und wurde für die gleichzeitige in situ Messung von HCOOH , SO_2 und HNO_3 mittels isotopischer Eichung auf Querempfindlichkeiten untersucht, kalibriert und optimiert. Zusätzlich wurde für die Bestimmung von HNO_3 die schon vorher erprobte Methode der Berechnung durch die so genannte ACIMS-Formel eingesetzt.

Im Rahmen der INTEX-B Kampagne wurde der Messaufbau in das Forschungsflugzeug Falcon des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen) eingebaut und diente dort zur Messung oben genannter Spurengase. Die untersuchten Luftmassen stammten aus nordamerikanischen und asiatischen Plumes, welche nach mehrtägigem Ferntransport über Westeuropa angelangt waren. Die Vorhersage des Zielgebietes, Zeitpunktes wie auch der zu erwartenden Spurengaskonzentrationen basierte dabei auf dem theoretischen Modell Flexpart [Stohl, 2007b].

Die isotopische in situ Eichung des Aufbaus der Gruppe Atmosphärische Spurengase am MPI-K kam bei der Messung von HCOOH und SO_2 dabei erfolgreich zum Einsatz. Die Bestimmung der HNO_3 -Molfraktion wurde während der INTEX-B Kampagne mithilfe der ACIMS-Formel durchgeführt. Die Eichung der HNO_3 -Messung mittels eines isotopischen Standards kam bei verschiedenen Testflügen erfolgreich zum Einsatz. Die hierbei gemessenen Verhältnisse von Ozon zu HNO_3 sind mit den Verhältnissen, welche während der INTEX-B Kampagne gemessen wurden, vergleichbar.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Messung von Spurengasen, erzeugt durch elek-

trische Entladungen. Hierbei wurden Laborversuche an der Technischen Universität München (TUM) am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik durchgeführt. Die gebildeten HNO_x -Molfraktionen (HONO , HNO_3 und HNO_4) ließen sich mittels der ACIMS-Formel bestimmen und konnten mit einer während eines Messfluges aufgenommenen Entladung einer Gewitterwolke verglichen werden. Zusätzlich gemessene Spurengase wie SO_2 , NO , NO_2 und Schwefelsäure wurden für diese Validierung herangezogen.

Bei den Messungen der SO_2 - und HCOOH -Molfraktionen während der INTEX-B Kampagne ergaben sich zum Teil hohe Schwankungen. Der durchschnittliche Hintergrund der SO_2 -Molfraktion lag bei 40 ppt in der oberen Troposphäre und stieg auf 1 ppb in der atmosphärischen Grenzschicht an. In verschiedenen Plumes innerhalb der freien Troposphäre wurden vereinzelt Molfraktionen von bis zu 1 ppb gemessen.

Die durchschnittlichen Molfraktionen von HCOOH lagen in der oberen Troposphäre bei 50 ppt und stiegen bis innerhalb der Grenzschicht auf 150 ppt an, wobei sich vereinzelt Molfraktionen von 300 bis 400 ppt nachweisen ließen. Die durchschnittlichen Molfraktionen von HCOOH und SO_2 zeigten Ähnlichkeiten zu vorhergehenden Messungen in der Gruppe Atmosphärische Spurengase des MPI-K [Reiner et al., 1999]. Die Messung von HNO_3 in der Stratosphäre ergab Höchstwerte um 2.5 ppb, während die des Hintergrunds unter der Nachweisgrenze von 170 ppt lagen.

Messungen von HNO_x während verschiedener Entladungen wie Blitzstoß, Lichtbogen oder Korona, ergaben signifikante Änderungen der Molfraktionen von HONO , HNO_3 und HNO_4 in Abhängigkeit vom Entladungstyp. Das Verhältnis von HNO_3 zu NO_y lag zwischen 0.8 und 4 %, abhängig vom Entladungstyp. Des Weiteren wurde eine Abhängigkeit der NO -Molfraktion von der Ozonmolfraktion beobachtet, wobei während einer Blitzstoßentladung das entstandene NO sehr schnell möglicherweise zu NO_2 umgewandelt wurde. Das Ansteigen der HNO_x -Molfraktionen wurde sowohl während der AC-Korona als auch bei Blitzstoßversuchen in vergleichbarer Weise beobachtet. Die Abnahme vereinzelter Spurengase wie HONO und HNO_4 während der Lichtbogenentladung lässt sich durch Photolyse von der Entladung erzeugter UV-Strahlung erklären.

Eine weitere Flugzeugkampagne mit dem in dieser Arbeit weiter entwickelten CIMS-Messaufbau war ASTAR (Arctic Study of Tropospheric Aerosols, Clouds and Radiation) im Jahr 2007. Der Schwerpunkt dieser Kampagne lag in der flugzeuggetragenen Messung von Aerosol- und Wolkeneigenschaften in der polaren Troposphäre. Hierbei wurde die CIMS-Apparatur für die Bestimmung der Molfraktionen von SO_2 und HNO_3 eingesetzt (s. **Kap. 9**). Wegen des kurzen Zeitabstandes zu dieser Arbeit beinhalten die dargestellten Flüge nur preliminary SO_2 -Messwerte.

Kapitel 2

Atmosphärische Spurengase

2.1 Allgemeines zur Atmosphäre

Die Atmosphäre kann durch den Temperaturverlauf in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Die Grenzschicht als Teil der Troposphäre endet je nach Standort in 1 bis 2 km Höhe und ist durch bodennahen Einfluss einer starken Durchmischung unterworfen. Im Anschluss kommt die freie Troposphäre, in der durch eine durchschnittliche Temperaturabnahme von -6.5 K pro km warme Luftmassen durch adiabatische Konvektion bis an den oberen Rand, der Tropopause transportiert werden können. Die Tropopause zeichnet sich durch ein Temperaturminimum aus und befindet sich nach Breitengrad und Jahreszeit an den Erdpolen in 6–8 km, in gemäßigten Breiten in 10–12 km und in den Tropen in 16–18 km Höhe. Die sich anschließende Stratosphäre zeichnet sich durch einen Temperaturanstieg mit der Höhe aus, wodurch Luftmassen durch adiabatische Konvektion nur in speziellen Fällen, wie z.B. der überschießenden Konvektion in den Tropen, diese Höhen erreicht. Die Stratosphäre endet in ca. 50 km und besitzt mit bis zu 10 ppm [Brasseur et al., 1999] einen hohen Ozongehalt, der hierdurch Strahlung mit Energien über 4 eV absorbiert.

Die Atmosphäre unterliegt am Tag und in der Nacht ständigen Reaktionen zwischen verschiedensten Spurengasen. Die Lebensdauer dieser Spurengase aus unterschiedlichen anthropogenen und natürlichen Quellen variiert sehr stark und liegt zwischen Stunden (z. B. Stickstoffoxid), Tagen (z. B. SO_2) und vielen Jahren (z. B. FCKWs), wodurch sich für jedes Spurengas ein u. a. tages- und jahreszeitliches höhen- und temperaturabhängiges Konzentrationsgleichgewicht einstellt.

2.2 Schwefeldioxid (SO_2)

2.2.1 Schwefelvorkommen in der Natur

Schwefel existiert in vier verschiedenen stabilen Isotopen: ^{32}S (95.02 %), ^{33}S (0.75 %), ^{34}S (4.21 %), ^{36}S (0.02 %). Der Anteil des Elements Schwefel an der Erdkruste beträgt zirka 0.04 % der vorhandenen Masse. Dieser Schwefel kommt hauptsächlich in kristalliner, elementarer Form in vulkanisch aktiven Gebieten, Lagerstätten oder in organischen und anorganischen Verbindungen vor. Die häufigste Schwefelform ist der α -Schwefel mit seinem gelb kristallinen Vorkommen. Bei Temperaturen um 369 K entsteht fast farbloser kristalliner β -Schwefel. In der Schmelze ab 388.36 K existieren noch weitere Modifikationen des Schwefels. Die hohe Anzahl der Oxidationsstufen von -2 bis +6 (ohne +5) geben die Vielfältigkeit möglicher Schwefelverbindungen wieder (s. **Abb. 2.1**).

Innerhalb der Atmosphäre wird er zum größten Teil über gasförmige, schwefelhaltige Verbindungen eingetragen, wobei 25 % auf natürliche Prozesse zurückzuführen sind, die restlichen 75 % sind anthropogen.

2.2.2 Quellen und Senken schwefelhaltiger Verbindungen

Natürliche Quellen atmosphärischer, schwefelhaltiger Verbindungen sind sowohl die Landmassen als auch die Meere. Durch biologische Prozesse von Schwefelbakterien wird H_2S produziert und direkt in die Atmosphäre abgegeben. Das Plankton in den Meeren erzeugt Dimethylsulfid (DMS). Carbonylsulfid

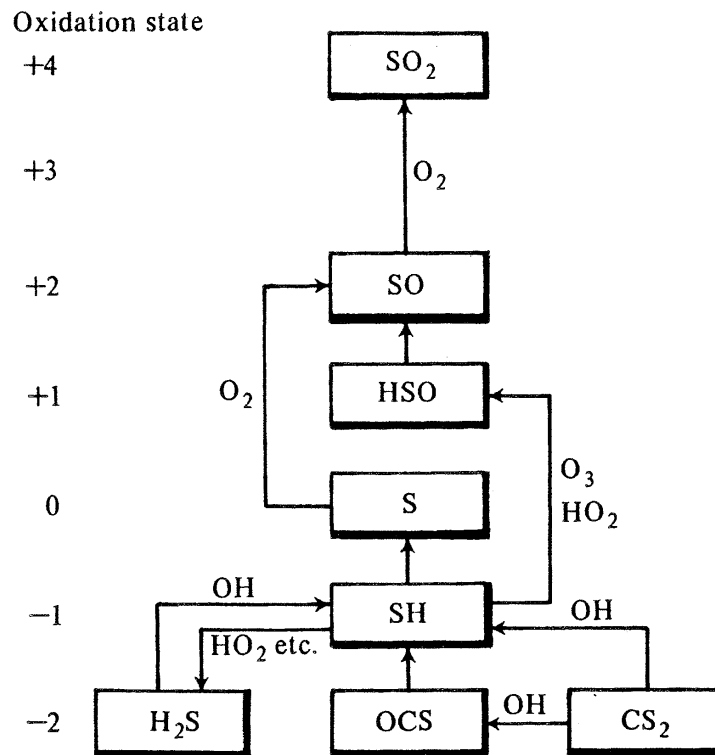


Abbildung 2.1: Die verschiedenen Oxidationsstufen von Schwefelverbindungen und die Oxidation zu SO₂ [Wayne, 2000].

(OCS) wird sowohl von den Meeren als von der Vegetation an die Atmosphäre abgegeben. Direkte Einträge von Schwefeldioxid in größeren Mengen entstehen durch Vulkane und Verbrennung von Biomasse.

Schwefelhaltige anthropogene Quellen sind hauptsächlich das Verbrennen fossiler Biomasse. Der hierbei in die Atmosphäre abgegebene Schwefel beträgt zur Zeit etwa 75 % des jährlichen Eintrags [Seinfeld and Pandis, 1998] (s. **Abb. 2.2**).

Wegen der teilweise geringen Löslichkeit der Spurengase DMS ($k_H^0 = \sim 0.6 \text{ mol/kg}\cdot\text{bar}$, 298.15 K)¹, CS₂ ($k_H^0 = \sim 0.055$), und H₂S ($k_H^0 = \sim 0.1$) in Wasser [NIST, 2007] im Vergleich zu HNO₃ ($k_H^0 = \sim 200000$) spielen sich ihre chemischen Reaktionen hauptsächlich in der Gasphase ab. Sie werden dort durch Oxidation mit OH· und NO₃ zu OCS und Schwefeldioxid umgewandelt (s. **Abb. 2.4**). Der Abbau durch OH· in niedrigen Höhen lassen die Molfraktionen von CS₂, DMS, und H₂S in der freien Troposphäre mit der Höhe stark sinken (s. **Abb. 2.3**), hieraus ergeben sich für diese Verbindungen kurze Lebensdauern von nur wenigen Tagen.

Eine Ausnahme stellt das stabile OCS dar. Es wird durch UV-Strahlung, O¹D oder OH· innerhalb der mittleren Stratosphäre abgebaut (s. **Gl. 2.1, 2.2, 2.3**) [Brasseur et al., 1999; Wayne, 2000] und dient als natürlicher Schwefellieferant für die Aerosolschicht (Junge-Schicht) in 20 km Höhe [Roedel, 2000].



Aufgrund der Stabilität von OCS sind innerhalb der maritimen und kontinentalen Grenzschichten sowie der freien Troposphäre annähernd konstante OCS-Molfraktionen von ca. 500 ppt vorhanden. Abgesehen von kurzzeitigen Vulkaneruptionen ist OCS auf lange Zeiträume gesehen die größte natürliche Schwefelquelle der Stratosphäre.

¹Henry Konstante

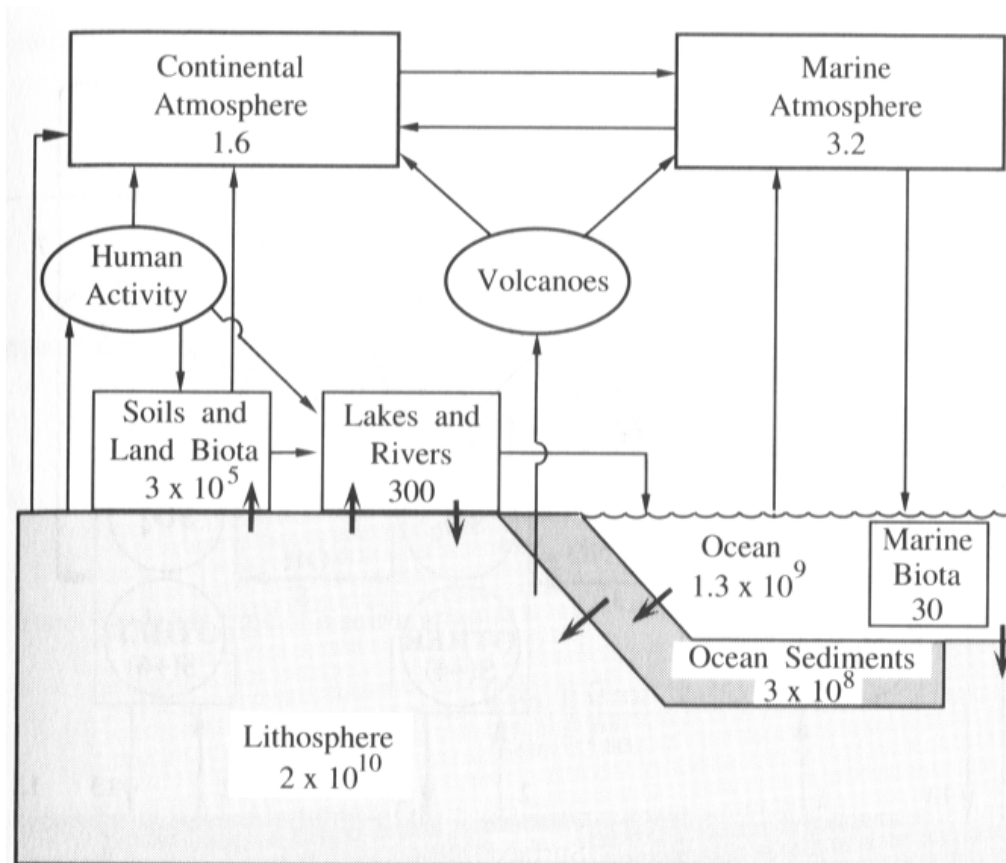


Abbildung 2.2: Die größten Schwefelreservoirs in Tg(S). Die Lithosphäre ist mit $2 \cdot 10^{10}$ Tg das größte Schwefelreservoir. Von dieser wird über natürliche und anthropogene Prozesse Schwefel in weitere Reservoirs eingetragen und wieder aufgenommen. Die Atmosphäre selber mit einem Schwefelgehalt von 4.8 Tg besitzt im Vergleich zur Lithosphäre oder dem Ozean nur einen kleinen Bruchteil dieser Mengen, aber mit einem hohen klimarelevanten Einfluss [Seinfeld and Pandis, 1998].

Verbindung	Durchschnittliche Molfraktionen [10^{-12}]		
	Grenzschicht		freie Troposphäre (2-5 km)
	maritim	kontinental	
H ₂ S	4-26	50-900	6-8.5
CH ₃ SCH ₃	20-180	8-100	1.5-15
CS ₂	<30	35-190	5-7
OCS	450-540	500-550	500
SO ₂	20-90	-1500	50-260 (>5 km)

Abbildung 2.3: Typische Molfraktionen atmosphärischer Schwefelverbindungen in ppt. Unterschiede in den Molfraktionen schwefelhaltiger Verbindungen sind in der maritimen und kontinentalen Grenzschicht zu finden. SO₂ wird vorwiegend auf kontinentalen Gebieten emittiert, wodurch die gegenüber maritimen Gebieten erhöhte Molfraktion entsteht. Die Stabilität von OCS stellt den Grund für die annähernd gleichbleibende Molfraktion von 500 ppt in den Grenzschichten und der Troposphäre dar [Seinfeld and Pandis, 1998; Zellner, 1999; Aufmhoff, 2004].

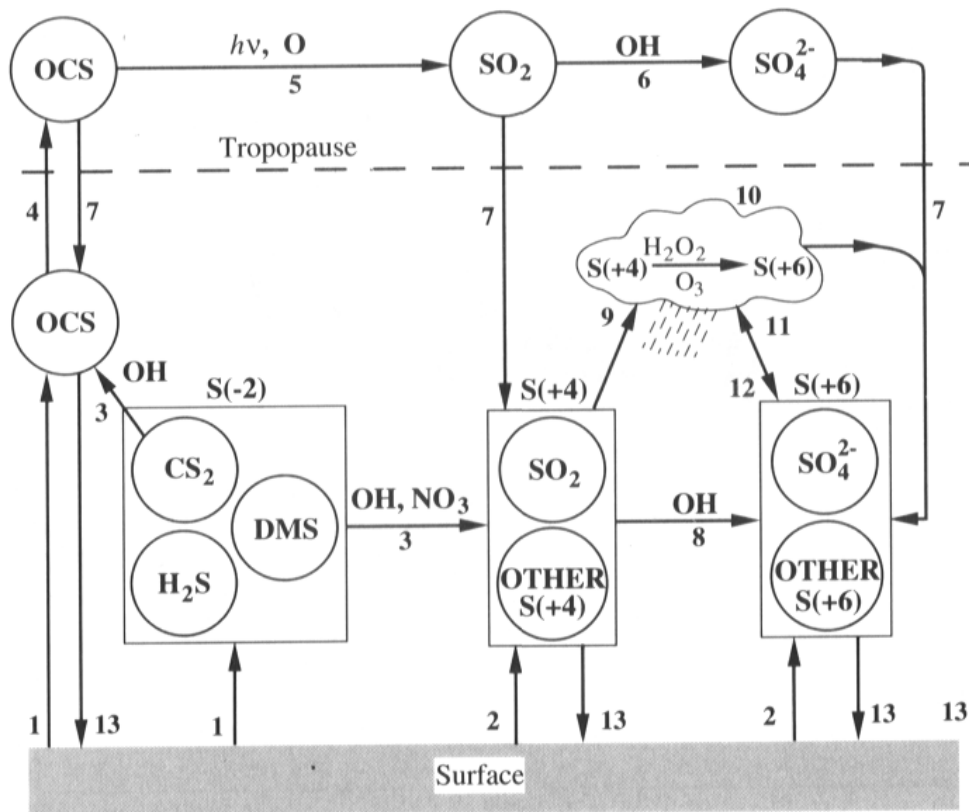
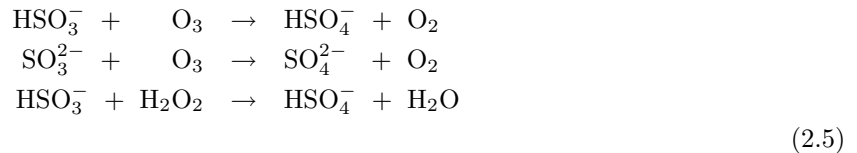
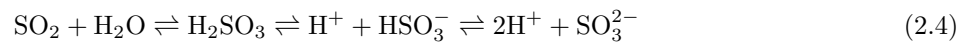


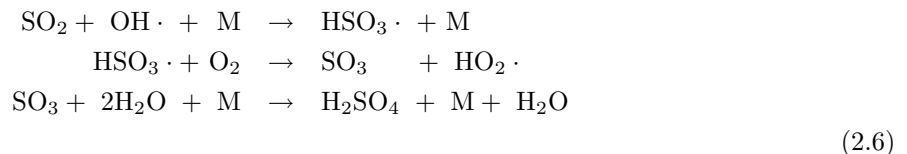
Abbildung 2.4: Die wichtigsten Prozesse (1–13) schwefelhaltiger Verbindungen in der Atmosphäre [Seinfeld and Pandis, 1998]. (1) OCS, CS₂, DMS und H₂S Emission in die Troposphäre; Reaktion von CS₂, DMS und H₂S mit OH und NO₃ zu SO₂ und OCS (3), Transport von OCS in die Stratosphäre (4), Umwandlung von OCS durch Photolyse und atomaren Sauerstoff nach SO₂ (5) und weiter mit OH- nach SO₄²⁻ (6, 8), Transport von SO₂ und SO₄²⁻ in die Troposphäre (7). Adsorption von SO₄²⁻ und SO₂ (9), Oxidation von SO₂ durch H₂O₂ zu Schwefel +6 in der Flüssigphase (10), Adsorption und Anreicherung von Schwefel (+6) in Aerosolen (11, 12), Ausscheidung von OCS, Schwefel (+4, +6) durch Deposition.

Schwefeldioxid hat innerhalb der Troposphäre eine Lebensdauer von einigen Tagen. Wegen seiner geringen Löslichkeit ($k_H^0 = \sim 1.2 \text{ mol/kg}\cdot\text{bar}$, 298.15 K) in Wasser ist der Anteil der feuchten Deposition zwar gering (im Verhältnis zu Spurengasen wie z.B. HNO₃), aber nicht vernachlässigbar.



Schwefeldioxid löst sich in Wasser nach **Gl. 2.4** und reagiert über Oxidation durch gelöstes H₂O₂ oder Ozon zu Sulfationen (**s. Gl. 2.5**). Die hauptsächliche Senke innerhalb der Grenzschicht ist die trockene Deposition.

In der oberen Troposphäre und Stratosphäre kommt die Gasphasenoxidation durch OH· wegen des Wegfalls der trockenen und feuchten Deposition zum Tragen, wodurch sich die Lebensdauer von SO₂ auf mehrere Wochen [Roedel, 2000; Pitts and Pitts, 2000] erhöhen kann. Diese Reaktion (**s. Gl. 2.6**), nach Stockwell und Calvert benannt, wurde von der Gruppe Atmosphärische Spurengase des MPI-K erstmal in Reiner and Arnold [1993, 1994] untersucht.



Die Oxidation von Schwefel endet mit der Wertigkeit von +6 und tritt z. B. bei Schwefelsäure und Sulfat auf. Schwefelverbindungen mit einer hohen Oxidationszahl neigen wegen des größeren Dipolmoments zu einer höheren Löslichkeit, wodurch z. B. Schwefelsäure durch ihren sehr niedrigen Dampfdruck leicht aus der Gasphase heraus auf präexistierenden Aerosolen kondensiert.

2.2.3 Schwefelsäure im Aerosol

In der Gasphase treten schwefelhaltige Moleküle am Ende der Reaktionskette im Allgemeinen als Sulfate oder H₂SO₄ auf. Sulfate sind bis auf einige Ausnahmen wie PbSO₄ wasserlöslich. Schwefelsäure ist stark hygroskopisch und wegen ihres großen Dipolmoments stark wasserlöslich ($k_H^0 \geq 1 \cdot 10^{11} \text{ mol/kg}\cdot\text{bar}$, 298.15 K). Aus diesen Gründen eignet sich Schwefelsäure besonders zum Aufkondensieren auf existierenden Partikel (**s. Kap. 3**). Die Eigenschaft von Schwefelsäure, das Aerosolwachstum zu fördern, nimmt unmittelbar Einfluss auf das Erdklima (z.B. Wolkenkondensationskerne, Erdalbedo, Junge-Schicht).

2.2.4 Einwirkung von Schwefeldioxid und Schwefelsäure auf die Umwelt

Schwefeldioxid ist ein stechend riechendes und farbloses Gas. Es hat einen MAK (maximale Arbeitsplatz-Konzentration)-Wert von 5 mg/m³. In Molfraktionen von >300 ppm ist es gesundheitsschädigend. Starke Umweltschäden wie saurer Regen durch anthropogenes SO₂ führten in verschiedenen Ländern dazu, den Ausstoß zu kontrollieren und zu begrenzen. Industrieabgase werden hierbei durch Rauchgasentschwefelung gereinigt. Wegen der Einführung des Katalysators und der damit zusammenhängenden möglichen Zerstörung des Katalysators durch hohe Schwefelkonzentrationen wurde eine Schwefelobergrenze des Kfz-Treibstoffs beschlossen (Ottokraftstoff um 1990, Dieseldieselkraftstoff nach 2000).

2.2.5 Methoden der SO₂-Messung

Schwefeldioxid kann mit verschiedenen Methoden auf Flugzeugen gemessen werden. Darunter fällt die Gaschromatographie (GC), Chemilumineszenz, differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

und die von der Gruppe Atmosphärische Spurengase des MPI-K entwickelte Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) mit CO_3^- -Ionen.

Bei der Gaschromatographie wird das zu analysierende Gasgemisch von einem Trägergas aufgenommen, in eine gekühlte Falle geleitet und dort konzentriert. Nach einer Sammelzeit im Minutenbereich wird der Inhalt der Falle durch Erhitzen in eine Trennsäule geleitet, welche zu dem eigentlichen Detektor führt. Mögliche Detektoren wie Flammenionisationsdetektor und Massenspektrometer werden hierfür eingesetzt. Je nach Länge der Messung können Molfraktionen von ≥ 30 ppt gemessen werden. Das Problem bei dieser Methode ist die Zeitdauer der Messung im Minutenbereich.

Bei der Chemilumineszenzmethode reagiert SO_2 z.B. mit $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$ zu einem stabilen Komplex, der mit KMnO_4 unter Abgabe von chemilumineszentes Licht im Bereich von $\lambda < 500$ nm Sulfat bildet. Die Intensität des Lichts verhält sich proportional zur vorhandenen SO_2 -Molfraktion. Die Nachweisgrenze von 30 ppt und die Sammelzeit im Minutenbereich ähnelt der Gaschromatographie [Gregory et al., 1993].

Die DOAS-Methode ist eine qualitative und quantitative Fernerkundungsmethode für kleinste Spuren von Gasen. Hierbei misst ein Spektrometer das Absorptionsspektrum eines Spurengases. Die Lichtquelle kann hierbei künstlich oder natürlichen Ursprungs sein. Für die Detektion von Schwefeldioxid wird die Absorptionsbande im Bereich von 316–325 nm verwendet und damit die integrierte Säulendichte eines Spurengases zwischen Lichtquelle und Instrument gemessen.

Einige dieser Methoden wie die Gaschromatographie haben den Nachteil der sehr langen Integrationszeit, was für eine flugzeuggetragene Messung ungenügend ist. Die CIMS-Methode, die ausführlich in **Kap. 4.1** behandelt wird, kann diese Integrationszeit bei einer Nachweisgrenze von einigen ppt auf unter 1 Sekunde verkürzen.

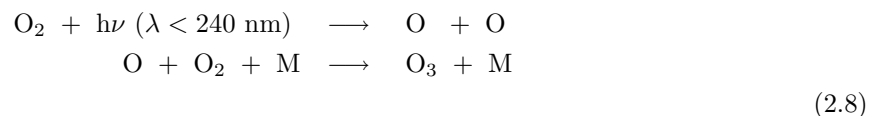
2.3 Salpetersäure (HNO_3)

2.3.1 Stickstoffchemie und Ozon

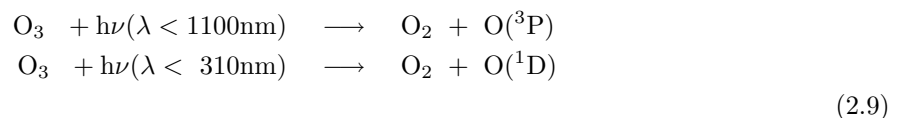
Stickstoffhaltige Verbindungen spielen eine große Rolle bei Oxidationsprozessen in der Erdatmosphäre. Als wichtige Stickstoffverbindungen sind hier NO und NO_2 zu nennen. NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) selber beeinflusst das Klima nicht direkt, sondern greift über **Gl. 2.7** sowohl in den $\text{OH}\cdot$ - und HO_2 -Haushalt als auch in den Ozonhaushalt ein, wodurch die Molfraktion des Treibhausgases Ozon unter bestimmten Bedingungen Änderungen unterliegt. Hierbei muss zwischen troposphärischem und stratosphärischem Ozon unterschieden werden.



Während Ozon in der Stratosphäre überwiegend durch Photolyse von Sauerstoff erzeugt wird (**s. Gl. 2.8**), hängt der Ozonabbau in dieser Höhe unter anderem von Wasser, NO_x und Halogenverbindungen ab.

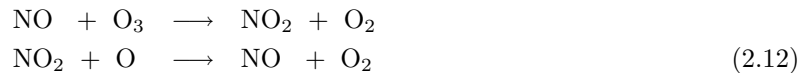
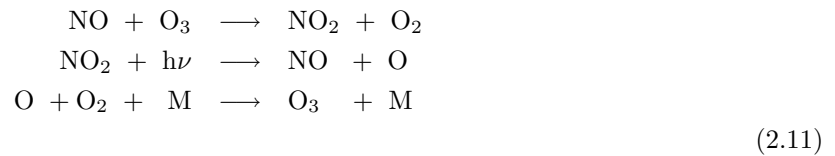


Die Photolyse von Ozon nach **Gl. 2.9** verläuft zwar sehr schnell, die Folgereaktion von atomarem Sauerstoff mit Ozon zu molekularem Sauerstoff (**s. Gl. 2.10**) aber langsam, wodurch der Ozonabbau nachlässt und vorwiegend wieder Ozon durch Reaktion von atomarem Sauerstoff mit O_2 gebildet wird.



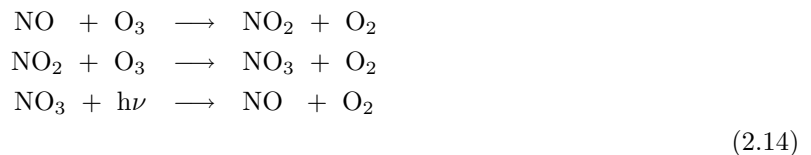
Während der so genannte Null-Zyklus in der Stratosphäre netto kein Ozon abbaut (**s. Gl. 2.11**), stellt der Reaktionsmechanismus in **Gl. 2.13** eine Ozonsenke dar, der in der Stratosphäre tagsüber bei einem

Überschuss an atomarem Sauerstoff durch die bevorzugte Reaktion mit NO₂ einen zusätzlichen Einfluss auf das NO₂/NO-Verhältnis nimmt (s. **Gl. 2.12**) [Seinfeld and Pandis, 1998].

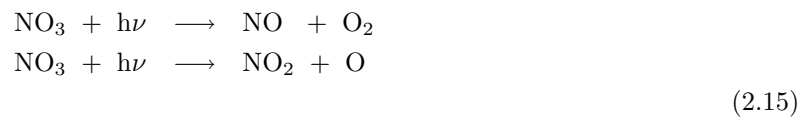


(2.13)

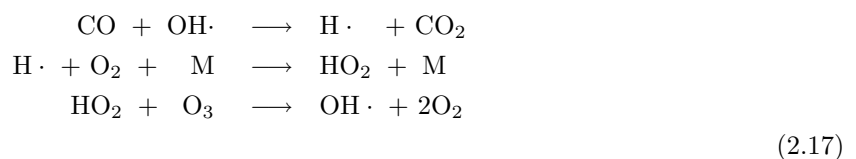
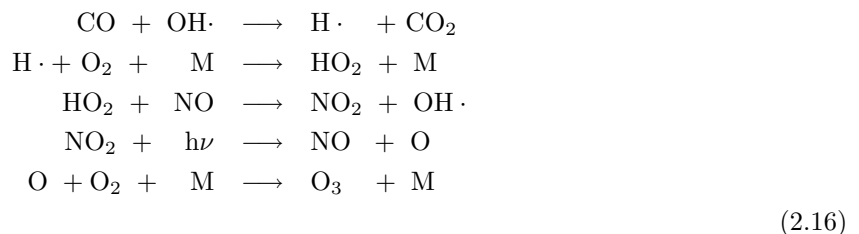
In Gebieten höherer Ozonkonzentrationen wie der unteren Stratosphäre wird durch die **Reaktion 2.14** von Ozon und NO₂ zu Nitrat eine weitere Ozonsenke möglich.



Die Photolyserate von NO₃ nach NO und NO₂ (s. **Gl. 2.15**) ist tagsüber sehr schnell, beim Ozonabbau nach **Gl. 2.14** trägt nur der 1. Reaktionskanal von **Gl. 2.15** mit durch Photolyse erzeugtem NO bei. Dieser ist gegenüber dem 2. Reaktionskanal mit dem Produkt NO₂ um einen Faktor 8 unterdrückt [Seinfeld and Pandis, 1998].



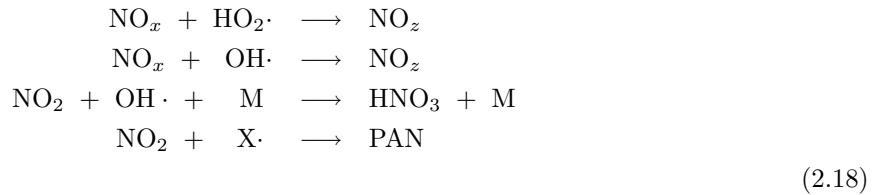
In der Troposphäre wird die Bildung des für Lebewesen toxischen Treibhausgases Ozon durch Zusammenspiel verschiedener Spurengase wie z.B. NO₂, CO und Methan noch unterstützt. Ab einem bestimmten NO/O₃-Verhältnis (~ 1:5000–1:4000) (s. **Gl. 2.16**) wird unter Sonneneinstrahlung CO unter Erzeugung von Ozon oxidiert. Hierbei wird netto kein NO verbraucht, wobei die Reaktion unter Sonneneinstrahlung läuft, bis NO durch andere Senken abgebaut oder CO verbraucht ist. Im Fall eines niedrigen NO/O₃-Verhältnisses (< ~ 1:5000) reagiert HO₂ anstatt mit Stickstoffoxid mit Ozon nach **Gl. 2.17**, wodurch O₃ abgebaut wird. Netto wird hierbei CO unter Vernichtung von Ozon zu CO₂ oxidiert.



Die Verweildauer von NO_x beträgt wegen dessen Umwandlung vorzugsweise nach HNO₃ nur wenige Stunden in der Grenzschicht und bis zu einigen Tagen in der oberen Troposphäre. Die Molfraktionen von

bodennahem NO_x variieren sehr stark nach geografischer Lage und liegen zwischen 0.01–0.1 ppb in ozeanischen Reingebieten und bis zu 1 ppb in kontinentalen Gebieten [Roedel, 2000]. In stark verschmutzten Gegenden können weit über 100 ppb gemessen werden.

NO_x wird in der Troposphäre vorwiegend über die Reaktion **Gl. 2.18** mit $\text{HO}_2\cdot$ und $\text{OH}\cdot$



nach NO_z^2 oxidiert und nimmt hierdurch zusätzlich starken Einfluss auf das $\text{OH}\cdot$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Gleichgewicht. Die Variation der entstehenden Stickoxide (NO_z) sind sehr vielfältig. Um den Einfluss dieser Spezies untersuchen zu können, sollten die Molfraktionen der Spurengase mit dem anteilmäßig höchsten Beitrag zum NO_y bekannt sein.

Hier wäre z. B. HNO_3 mit seinen wachstumsfördernden und aerosolbildenden³ Eigenschaften zu nennen, welches über die Reaktion von NO_2 mit $\text{OH}\cdot$ entsteht. Andere Anteile entfallen auf PAN (Peroxiacetylnitrat) und NO_3 . Zusammen mit NO_x bilden diese in der Troposphäre $\sim 74\%$ des NO_y , wobei PAN im Mittel ähnliche Anteile wie HNO_3 aufweist und NO_3 den geringsten Anteil darstellt (**s. Abb. 2.5**) [Pitts and Pitts, 2000].

2.3.2 HNO_3 -Quellen und Molfraktionen in der Atmosphäre

Die Entstehung von Salpetersäure läuft zum größten Teil über die Reaktion von OH -Radikalen mit NO_2 . Deshalb sind Quellen von NO_x wie Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomassen, Blitze und das Austreten aus dem Boden durch die Reaktion mit $\text{OH}\cdot$ gleichzeitig auch Quellregionen für HNO_3 [Brasseur et al., 1999]. Die Molfraktionen von NO_x in reinen maritimen Luftmassen bis hinzu stark verschmutzten Luftmassen in Großstädten erstrecken sich von 20 ppt bis 1 ppm. Aus dem Verhältnis von NO_x zu NO_y ist es möglich, auf das Alter einer Luftmasse zu schließen [J. Bradshaw et al., 2000], wobei mit steigendem Alter der NO_x -Anteil einer Luftmasse sinkt und damit das Verhältnis gegen null tendiert.

In diesen Situationen können HNO_3 -Molfraktionen von mehreren ppb gefunden werden, wohingegen in Reinluftgebieten Molfraktionen um 10 ppt auftreten [G. Chen et al., 2005]. In der freien Troposphäre wurden von Mark A. Zondlo [2003]; Talbot et al. [1997] Molfraktionen von HNO_3 um 100 ppt gemessen. In der Stratosphäre steigen die HNO_3 -Molfraktionen auf bis zu 10 ppb an [Brasseur et al., 1999].

Eine NO_y -Messung in Colorado [Pitts and Pitts, 2000] ergab für HNO_3 und NO_3 einen Anteil von 18 % am NO_y . Im Allgemeinen liegen die Molfraktionen innerhalb der Grenzschicht über 400 ppt [Umann, 2004; Umann et al., 2005; Pitts and Pitts, 2000; Brasseur et al., 1999], in der freien Troposphäre werden Molfraktionen um 200 ppt gemessen [Mark A. Zondlo, 2003].

2.3.3 HNO_3 -Bildung

Die wichtigste HNO_3 -Quelle ist die Reaktion von NO_2 mit OH -Radikalen (**s. Gl. 2.20**). Der hohe Ratenkoeffizient von $\sim 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [David M. Golden and Lohr, 2003] bewirkt eine kurze Lebensdauer des NO_2 (auch NO) zwischen Stunden und einigen Tagen, abhängig von der $\text{OH}\cdot$ -Molfraktion [Jacobson, 1997]. Da $\text{OH}\cdot$ -Radikale durch Photolyse (**s. Gl. 2.19**) gebildet werden, spielt die Reaktion nur am Tag eine Rolle. Die Photolyse von HNO_3 zu $\text{OH}\cdot$ und NO_2 dagegen ist nur durch Wellenlängen kleiner 230 nm effizient und daher in der Troposphäre wegen des geringen Flusses diffuser UV-Strahlung irrelevant.

NO_y in der Stratosphäre wird durch ein von der Höhe und Tageszeit abhängiges Gleichgewicht gebildet (vorwiegend zwischen NO_x , HNO_3 , HNO_4 , N_2O_5 und Chlornitrat). In der oberen Stratosphäre bis 50 km setzt es sich wegen der hohen Lichtintensität niedriger Wellenlängen vorwiegend aus NO zusammen, während in der unteren Stratosphäre der relative Anteil des HNO_3 aufgrund der Abschwächung der Strahlung unter 230 nm ansteigt (**s. Abb. 2.6**). Eine Berechnung der NO_y -Molfraktionen für die Troposphäre zeigt **Abb. 2.5** [Brasseur et al., 1999]. Während NO und NO_2 nach diesem Modell in Höhen

² $\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$, wobei NO_y aus NO_x und allen weiteren oxidierten Stickstoffverbindungen (HNO_3 , PAN, NO_3 , N_2O_5 , ...) besteht.

³Hierbei spielt die Reaktion von HNO_3 mit NH_3 sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase eine wichtige Rolle [Seinfeld and Pandis, 1998].

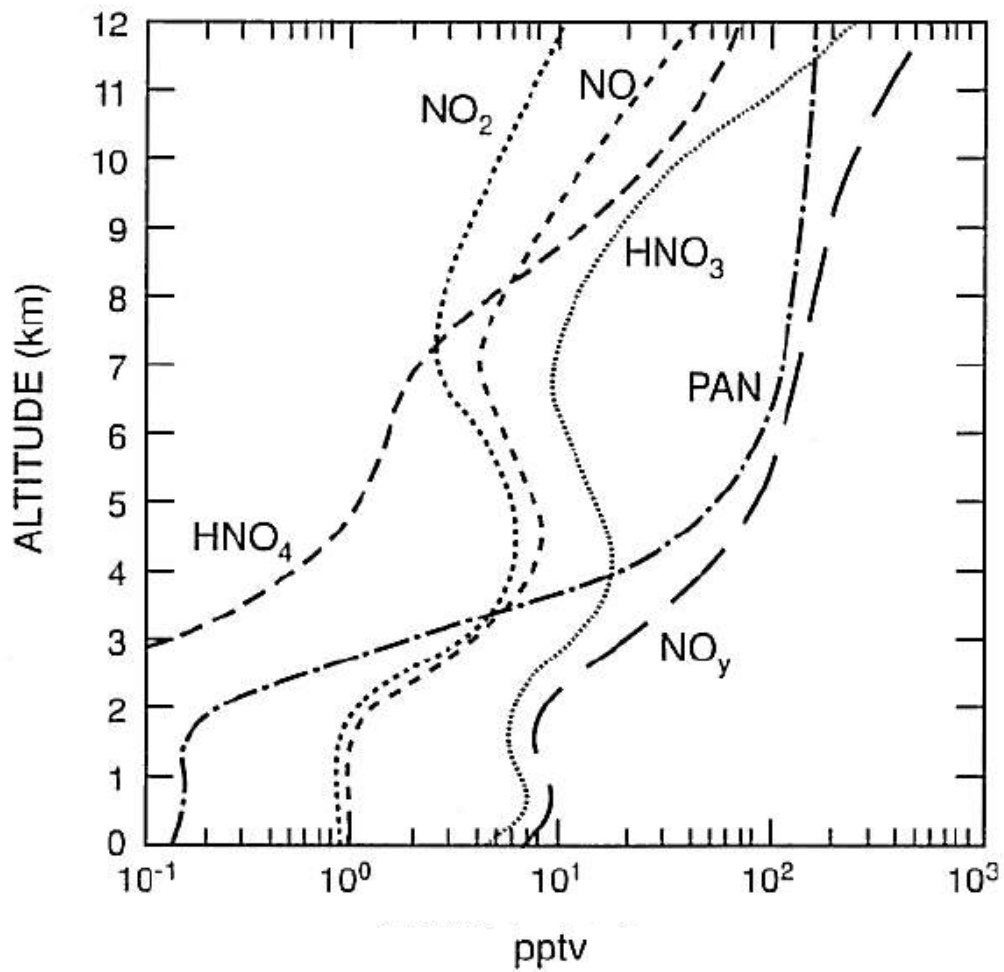


Abbildung 2.5: Troposphärische NO_y -Molfraktionen, berechnet für 25 Grad Nord im Juli um 12:00 UTC in Abhängigkeit von der Höhe [Brasseur et al., 1999]. Während in der Grenzschicht und unteren Troposphäre bis 4 km HNO_3 vorherrscht, ist PAN von 4 bis 10 km das dominierende Spurengase. Die NO_y -Molfraktionen mit einigen 100 ppt unterscheiden sich wesentlich von denen in der Stratosphäre (s. Abb. 2.6).

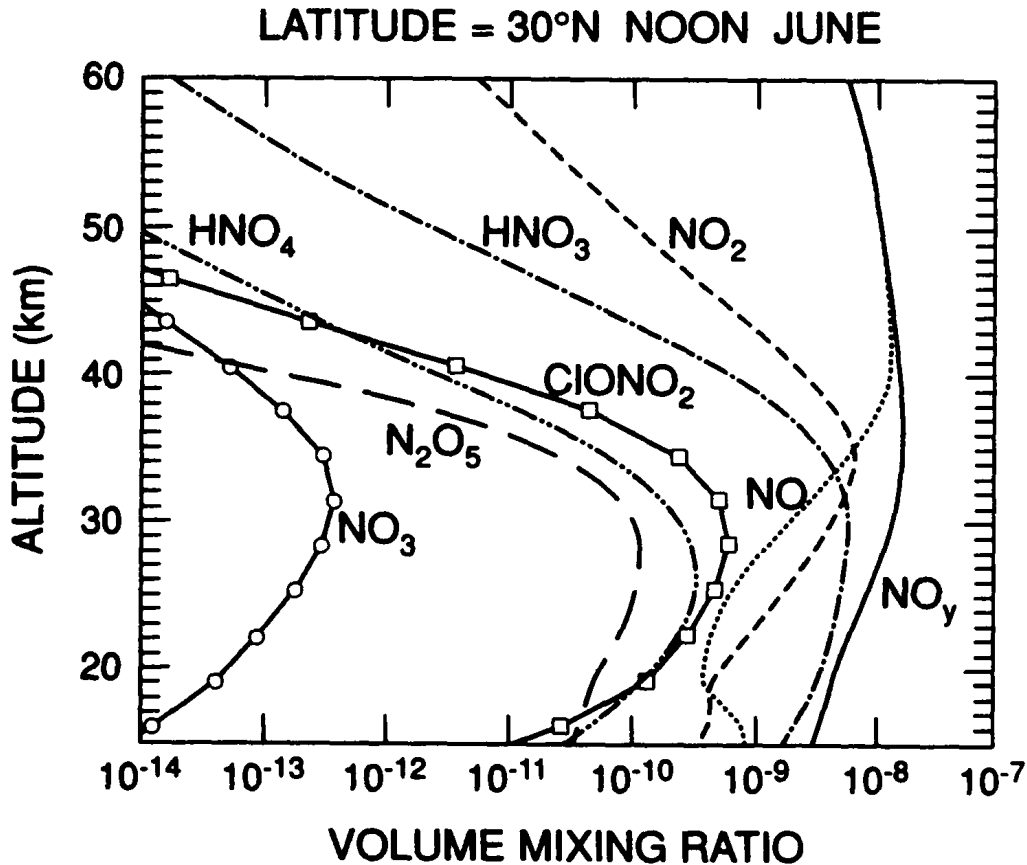
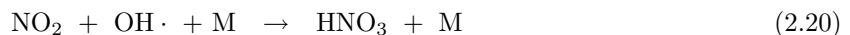
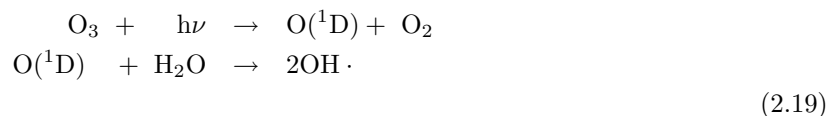


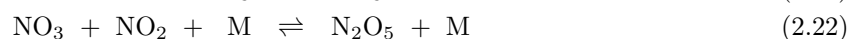
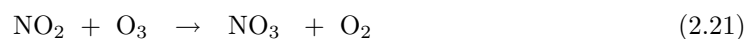
Abbildung 2.6: Stratosphärisches NO_y -Mischungsverhältnis auf 30 Grad Nord um 12:00 UTC berechnet in Abhängigkeit von der Höhe [Brasseur et al., 1999]. In Höhen oberhalb von 40 km besteht das NO_y fast ausschließlich aus NO. Unterhalb steigen NO_2 und HNO_3 an, bis in der unteren Stratosphäre HNO_3 dominiert.

unter 2 km Molfraktionen um 1 ppt aufweisen, ist HNO_3 bis in die Höhe von 4 km das dominierende NO_y -Spurengas. Ab einer Höhe von 4 bis 10 km herrscht PAN vor und ist zusammen mit HNO_3 in der Troposphäre die häufigste NO_y -Komponente. In der Nacht wird aufgrund der fehlenden OH-Radikale (s. Gl. 2.19) die HNO_3 -Bildung über **Reaktion 2.20** vernachlässigbar.



Die Wechselwirkungen von UV- und sichtbarer Strahlung, Ozon und O_xH -Radikalen in der Tropo- und Stratosphäre mit ausgewählten NO_y -Komponenten zeigt **Abb. 2.7**.

Die HNO_3 -Erzeugung während der Nachtphase wird durch die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 bestimmt. Mit Ozon reagiert NO_2 zu Nitrat (s. Gl. 2.21), was wegen der fehlenden Strahlung $< 700 \text{ nm}$ nicht sofort wieder photolysiert wird. Dieses bildet nach Gl. 2.22 ein Gleichgewicht von NO_2 und NO_3 zu N_2O_5 .



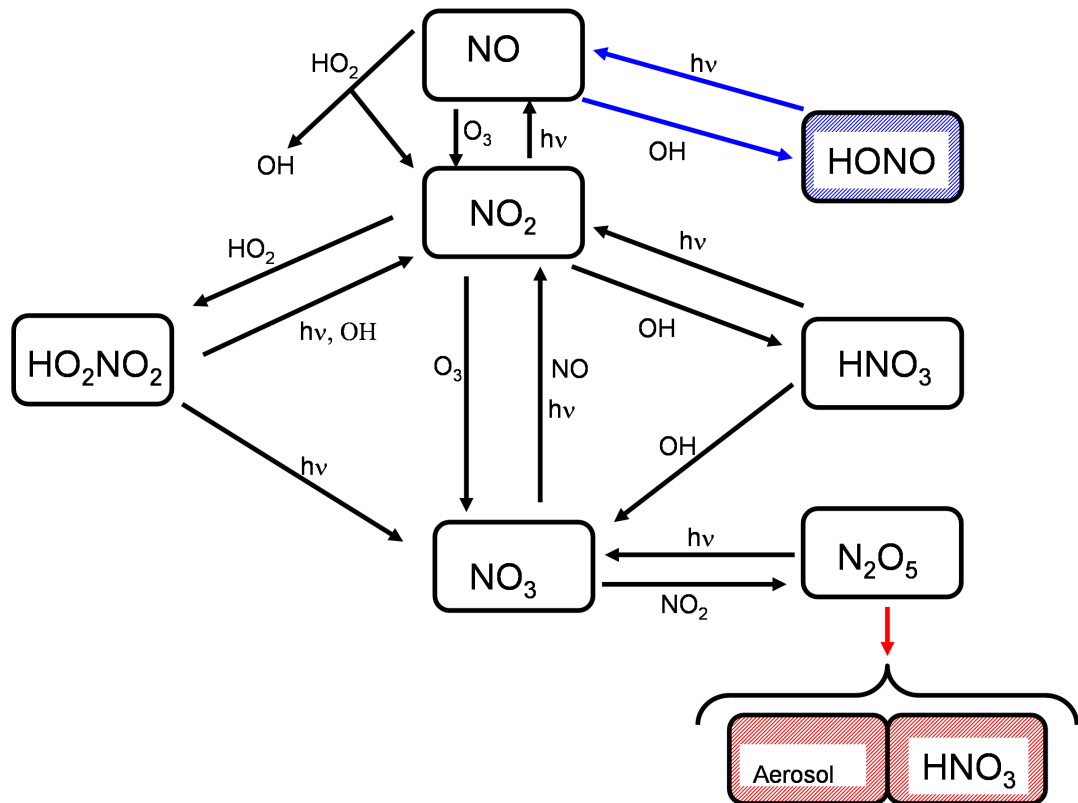
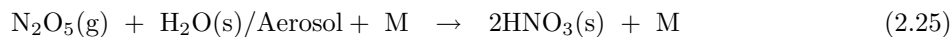
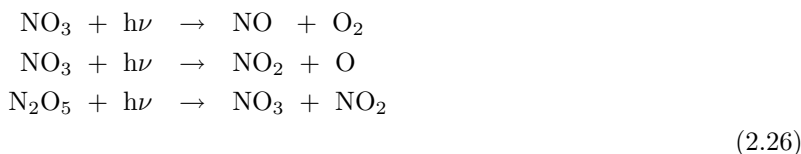


Abbildung 2.7: Reaktionsschemata der Wechselwirkung von Stickoxiden innerhalb der Tropo- und Stratosphäre in Anlehnung nach Brasseur et al. [1999]. Ozon und HO₂ oxidieren NO zu NO₂, das durch OH und O₂H weiter zu HNO₃ und HO₂NO₂ reagiert. NO₃ bildet N₂O₅, welches vorzugsweise nur in der Stratosphäre (rot markiert) in Aerosolen als HNO₃ gebunden wird. HONO wird wegen der hohen UV-Strahlung in der Stratosphäre durch Oxidation von NO mit OH· nur in der Troposphäre (blau markiert) gebildet.

Mit Wassertröpfchen (s. **Gl. 2.23**), Wasser in der Gasphase (s. **Gl. 2.24**) oder mit an Aerosolen anhaftendem Wasser (s. **Gl. 2.25**) reagiert N_2O_5 zu HNO_3 [Pitts and Pitts, 2000; Brasseur et al., 1999; Seinfeld and Pandis, 1998].



wodurch das Wachstum von wasserenthaltenden Aerosolen gefördert wird. Bei Tagesanbruch wird dieser Vorgang durch die photolytische Spaltung von N_2O_5 und NO_3 wieder unterbunden (s. **Gl. 2.26**).



2.3.4 Abbau von HNO_3 in der Atmosphäre

Wie auch beim SO_2 spielt beim Abbau von HNO_3 die trockene und feuchte Deposition sowie die Photolyse eine Rolle. Je nach Abbaumethode variiert die Verweildauer von einigen Stunden bis hin zu Tagen oder Wochen [Brasseur et al., 1999]. Durch die große Löslichkeit von HNO_3 in Wasser ist die feuchte Deposition in atmosphärischen Schichten mit hoher Feuchte wie der planetaren Grenzschicht die effektivste Methode. Hierbei kann die Verweildauer in Wolken oder Nebel auf ein paar Stunden abnehmen [Brasseur et al., 1999]. Mit sinkendem Wassergehalt der Atmosphäre kommt auch die trockene Deposition zum Tragen, wobei HNO_3 an Aerosolen anlagert oder mit ihnen reagiert [Umann, 2004; Umann et al., 2005]. In der oberen Troposphäre beruht der Abbau im Wesentlichen auf der Photolyse, hierbei können Verweildauern bis zu einem Monat auftreten. In der unteren Stratosphäre befindet sich HNO_3 im Gleichgewicht mit NO_2 , wodurch die Verringerung der NO_2 -Molfraktion durch eine Reaktion von N_2O_5 mit im Aerosol vorhandenem Wasser (s. **Gl. 2.25**) einen Abbau von gasförmigem HNO_3 bewirkt.

2.3.5 Messmethoden für HNO_3

NO kann wie auch SO_2 in **Abschnitt 2.2.5** durch Chemilumineszenz nachgewiesen werden, hierbei wird NO mit O_3 zu NO_2 oxidiert [Pitts and Pitts, 2000]. Die emittierende Strahlung im Bereich von 590–2800 nm erlaubt eine Nachweisgrenze von ca. 100–200 ppt innerhalb von 1 s. Eine weitere Methode ist die Zwei-Photon-Laser induzierte Fluoreszenz-Technik (TP-LIF) [Pitts and Pitts, 2000].

Die Messmethode für NO_y beruht auf der katalytischen Reduzierung⁴ zu NO und dessen Messung mit der vorher beschriebenen Chemilumineszenzmethode. Direkt kann HNO_3 z. B. durch FTIR (fourier transform infrared spectroscopy), TDLS (tuneable diode laser spectroscopy), IC (ion chromatography) oder die DOAS-Methode (s. **Kap. 2.2.5**) gemessen werden. Sowohl die FTIR als auch die TDLS-Methode bestimmen die Absorption stoffspezifischer Wellenlängen im Infrarotbereich. TDLS benutzt hierbei einen abstimmbaren Laser mit einer sehr engen Linienbreite [Pitts and Pitts, 2000]. Die Nachweisgrenze für FTIR liegt im ppb-Bereich. Mit TDLS kann durch eine Integrationszeit von 3–5 min eine Nachweisgrenze von 0.1 ppb erreicht werden. Mittels IC können Nachweisgrenzen unter 4 ppt erreicht werden. Wegen des dazu nötigen hohen Flusses und langer Integrationszeit ist diese Methode für eine flugzeuggetragene Messung ungeeignet.

Eine weitere Methode zur Messung von HNO_3 ist die von der Gruppe Atmosphärische Spurengase des MPI-K entwickelten CIMS-Methode, diese wird im **Kap. 4.1** besprochen.

⁴Goldoberfläche bei 573 K oder MoO bei 673 K

2.4 Methansäure (HCOOH)

Die häufigsten organischen Säuren der Troposphäre in der Gas- und Flüssigphase sind die Methansäure (HCOOH, auch Ameisensäure genannt) und die Ethansäure (CH₃COOH). Nachgewiesen wurden diese Säuren sowohl im Wasser von Nebel, Wolken, Regen, Eis und Schnee als auch in der Gasphase und in Aerosolpartikeln [Chebbi and Carlier, 1996].

Methansäure ist die einfachste Carbonsäure mit einer Masse von 46 amu und wegen der hohen Polarität in Wasser gut löslich ($k_H^0 = \sim 5000$ mol/kg·bar, 298.15 K) [NIST, 2007]. Hierbei ist sie in fast jedem Verhältnis mischbar, besitzt mit 374 K einen Siedepunkt ähnlich dem des Wassers und zerfällt unter Hitzeinfluss und Anwesenheit eines Katalysators in CO₂ und Wasserstoff. Bei Dehydratisierung spaltet HCOOH in CO und Wasser auf oder reagiert unter Sauerstoffeinfluss zu CO₂ und Wasser.

HCOOH-Molfraktionen in verschmutzten Luftmassen von Städten reichen von einigen ppb bis zu 50 ppt in maritimer Reinluft, wobei die Molfraktionen zum Teil starken tages- und jahreszeitlich bedingten Schwankungen unterworfen sein können. Während der Trockenzeit (1.6 ppb) liegen die mittleren HCOOH-Molfraktionen im Amazonas 4-mal höher als zur Regenzeit (0.4 ppb) [Chebbi and Carlier, 1996].

In der freien Troposphäre um 5 km sind Molfraktionen von 500 bis 600 ppt gemessen worden, abnehmend mit steigender Höhe bis unter 100 ppt und 160 bis 210 ppt in der freien Troposphäre der Arktis [Reiner et al., 1999; Chebbi and Carlier, 1996]. In der troposphärischen Flüssigphase treten vor allem Carbonsäuren wie HCOOH in hohen Konzentrationen auf [Chebbi and Carlier, 1996]. Weltweite Analysen von Aerosolen in gemäßigten und tropischen Breiten ergaben HCOOH-Molfraktionen von 15 bis 24 ppt. Messung in Alaska (März–April) HCOOH-Molfraktionen um 110 ppt [Chebbi and Carlier, 1996].

Als Quellen von HCOOH kommen in erster Linie anthropogene und natürliche Emissionen, aber auch die Erzeugung in der Gas-, Teilchen- und Flüssigphase durch Vorläufergase infrage. Hierbei existieren viele Quellen, die nur eine untergeordnete Rolle spielen, während Biomassenverbrennung und Abgase von Verbrennungsmotoren die effektivsten anthropogenen Quellen darstellen. Als natürliche Quellen werden der Stoffwechsel von Bakterien, einigen Insektenarten wie auch die Emission vom Boden und der Vegetation genannt, wobei nur die Letztgenannte eine dominierende und saisonbedingte Quelle darstellt [Wayne, 2000; Chebbi and Carlier, 1996; K. Kawamura, 1995; R. Talbot, 1988].

Quellen von Carbonsäuren in der Gasphase sind im Allgemeinen die Oxidation von organischen Substanzen. Für HCOOH ist die Oxidation von Alkenen mit Ozon zu nennen [Pitts and Pitts, 2000], weswegen HCOOH mit Ozon korrelieren sollten [E. D. Baboukas, 2000]. Eine weitere potenzielle Quelle ist die Reaktion von HCOH (Formaldehyd) mit HO₂. In der Flüssigphase wird HCOOH über die Reaktion von HCOH (Formaldehyd) mit OH-Radialen erzeugt. Je nach pH-Wert des Wassers wird HCOOH hierbei aufgenommen oder abgegeben. Bei einem pH-Wert von über 5 verbleibt das meiste HCOOH als HCOO⁻ im Wasser [Chebbi and Carlier, 1996].

Die Verweildauer von HCOOH bezüglich der Reaktion mit OH· beträgt etwa 20 Tage [Kuhlmann, 2001; Chebbi and Carlier, 1996]. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass Luftmassen in der oberen Troposphäre für einen Ferntransport von HCOOH infrage kommen. Der hauptsächliche Abbau wird durch die trockene und feuchte Deposition bestimmt, wobei die Verweildauer von mehreren Stunden bis hin zu mehr als einer Woche sehr unterschiedlich angegeben wird. Während im Amazonasgebiet während der Regenzeit eine Verweildauer von 24 Stunden für die feuchte Deposition als dominante Senke angegeben wird, stellt in der Trockenzeit die trockene Deposition mit einer höheren Verweildauer die Hauptsenke dar. Weitere Quellen sprechen von einer Verweildauer von 2.5 Tagen für trockene und feuchte Deposition in der Regenzeit in tropischen Breiten und von Verweildauern von 5–10 Tagen während der Trockenzeit, wobei die feuchte Deposition in dieser Situation keine Rolle spielt [Chebbi and Carlier, 1996; W. R. Hartmann et al., 1991].

Die stark unterschiedlichen Molfraktionen von HCOOH und die großen tages- und saisonbedingten Schwankungen der Methan- und Ethansäure zeigen den erheblichen Einfluss auf die Umwelt. Ihre Aufnahme aus der Gasphase durch Aerosole und vor allem Wasser werden durch die kurzen Verweildauern von Stunden bis zu ein paar Tagen bestätigt.

Ein Nachweis von HCOOH kann wie auch bei SO₂ und HNO₃ mit FTIR, TDSL, IC oder CIMS durchgeführt werden.

Kapitel 3

Aerosolpartikel

Aerosolpartikel sind feste und flüssige Schwebeteilchen, die vom atmosphärischen Gas getragen werden. Ihre Durchmesser reichen von 1–2 nm (Molekülcluster) bis hin zu Teilchen wie Rußpartikeln im größeren μm -Bereich. Eine Übersicht der Aerosolquellen zeigt **Abb. 3.1**. Je nach Höhe in der Atmosphäre haben Aerosole unterschiedliche Auswirkungen auf das Erdklima. Der Einfluss von Kondensationskeimen (Aerosole) auf den Bewölkungszustand der Erdatmosphäre, welcher je nach Höhe und Tageszeit zu einer Abkühlung oder Erwärmung der Atmosphäre beiträgt, zeigt, wie Aerosole in den Klimahaushalt der Erde eingreifen können [Pitts and Pitts, 2000; Roedel, 2000].

<i>Aerosol Sources</i>	<i>Total Emissions D < 25 μm</i>	<i>Emissions D < 1 μm</i>
<u>Manmade</u>		
<i>Primary:</i>		
Industrial dust	40-130	20-65
Soot	10-30	10-30
Biomass burning	50-190	50-190
Windblown dust	820	140
<i>Gas-Particle Conversion of:</i>		
SO ₂ : Smelters/power plants	120-180	120-180
NO _x : Autos/power plants	20-50	5-10
Anthropogenic VOCs	5-25	5-25
<u>Total Manmade Sources</u>	1065-1325	565-640
<u>Natural</u>		
<i>Primary:</i>		
Windblown dust	1000-3000	265
Forest fires	3-150	2-75
Sea salt	1000-10000	20-100
Volcanoes	4-10000	0.4-100
Organics	26-50	—
<i>Gas-Particle Conversion of:</i>		
DMS, H ₂ S	60-110	60-110
Volcanic SO ₂	10-30	10-30
Biogenic NO _x	10-40	10-40
Biogenic VOCs	40-200	40-200
NH ₃ to NH ₄ ⁺ salts	80-270	80-270
<u>Total Natural Sources</u>	1363-3550	397-1390

Abbildung 3.1: Globale Aerosolquellen in Mt/Jahr [Brasseur et al., 1999].

3.1 Aerosolentstehung

Verschiedene Mechanismen für die Erzeugung von Aerosolen sind die homogene und heterogene Nukleation von z.B. Schwefelsäure- und Wasserdampf, Dispergierung und Aufwirbelung von z.B. Mineralstaub und Seesalz, sowie das Gebiet der Aerosolentstehung durch Ionen wie z.B. der Aerosolbildung durch die hochenergetische galaktische Hintergrundstrahlung [Eichkorn S. et al., 2002].

Bei der homogenen Nukleation kondensiert ein übersättigtes Gasgemisch direkt aus der Gasphase heraus. Hierbei werden durch die Übersättigung aus der Gasphase heraus Teilchen aufgebaut. Homomolekulare Nukleation erfordert eine Übersättigung, die in der Atmosphäre nur sehr selten vorkommt, wobei bimolekulare Nukleation wie z. B. zwischen Wasser und Schwefelsäure in der Gasphase nur bei sehr tiefen Temperaturen von Bedeutung ist.

Die Kondensation von gasförmigen Spurengasen auf festen oder flüssigen Kondensationskeimen wird heterogene Nukleation genannt und fördert das Wachstum präexistierender Aerosole. Diese kommt vorwiegend innerhalb der Grenzschicht zum Tragen, ist aber auch in der übrigen Troposphäre nicht ausgeschlossen [Roedel, 2000].

Die Stabilität neu erzeugter Molekülcluster hängt stark von ihrem Dampfdruck, ihrer Größe und der Übersättigung des umgebenden Spurengases ab. Unter welchen Bedingungen sich diese als stabile Molekülcluster zur Bildung von Aerosolen halten können, hängt von Faktoren wie Temperatur und Konzentration nukleierbarer Gase ab (weitergehende Rechnungen s. [J. Bradshaw et al., 2000; Roedel, 2000]).

Aufwirbelung und Dispergierung sind Möglichkeiten, um Aerosole in die Atmosphäre einzutragen. Die Aufwirbelung kleinerer Mineralstaubpartikel [Umann, 2004; Umann et al., 2005] ist durch die Adhäsionskraft zu größeren Teilchen, welche das Schwerefeld der Erde z. B. durch Wind nicht überbrücken können, nur bedingt möglich. Der maximale Partikeldurchmesser ist durch die Sedimentation begrenzt, so dass der größte Teil der Masse der Dispersionsaerosole im Größenbereich von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ liegt [Roedel, 2000].

Ein weiterer Dispergierungsprozess ist die Erzeugung von Seesalz-Aerosolen, die sich auf der Meeresoberfläche durch Zerplatzen von kleinsten Gasblasen auf der Oberfläche der Meere hauptsächlich bei stärkerem Seegang bilden. Die so entstehenden Aerosole dampfen einen Teil ihres Wassers ab und werden vom Wind weggetragen. Die Konzentration der Teilchen liegt bei 100 cm^{-3} in den unteren Luftschichten und nimmt mit steigender Höhe schnell ab. Oberhalb der maritimen Grenzschicht ist die Konzentration der Seesalzpartikel vernachlässigbar.

Hauptquellen von Aerosolen wie Seesalz (ca. 1000–10000 Mt/a), Mineralstaub (1000–3000 Mt/a) und organische Materialien sind natürlichen Ursprungs. Aerosole aus Gasreaktionen haben vorwiegend ihren Ursprung im Sulfat, Nitrat und Ammonium. Die größten anthropogenen Quellen bzgl. Aerosolmasse für Aerosole sind Ruß und Biomassenverbrennung. Aerosole, entstanden über anthropogene Spurengase, bestehen hauptsächlich aus Sulfat, dessen Vorläufer vorwiegend das SO_2 darstellt (**s. Abb. 3.1**).

Ein Eintrag von Aerosolen und deren Vorläufer in die Stratosphäre ist z. B. die Injektion von vulkanischen Aerosolen und SO_2 , wobei der Aerosolvorläufer SO_2 durch Gasphasenreaktion mit OH-Radikalen Schwefelsäure erzeugt, aus der weitere stratosphärische Aerosole entstehen können. Dies generiert eine quasi stationäre stratosphärische Aerosolschicht, die durch Vulkanausbrüche kurzzeitig in der Konzentration um bis zu zwei Größenordnungen ansteigen kann.

3.2 Aerosolabbau

Die Art des Aerosolabbaus ist abhängig von der Größe der Teilchen. Im unteren Bereich bis etwa $0.1 \mu\text{m}$ ist die thermische Koagulation ausschlaggebend, deren Effektivität mit steigender Anzahl unterschiedlich großer Partikeldurchmesser stark zunimmt (**s. Abb. 3.2**). Die feuchte Deposition erreicht ihre maximale Effizienz im Bereich der Aerosoldurchmesser von 0.1 – $10 \mu\text{m}$ und beschränkt somit die maximale Lebensdauer aller Aerosolgrößen auf etwa 5 Tage (**s. Abb. 3.3**) in der Troposphäre. Bei großen Aerosolen über $10 \mu\text{m}$ bleibt sie weiterhin aktiv, wird aber von der Sedimentation als Hauptursache des Abbaus abgelöst.

Stratosphärische Aerosole haben wegen der fehlenden feuchten Deposition eine wesentlich längere Lebensdauer, deren Abbau und Wachstum durch Koagulation und später durch Sedimentation bestimmt wird. Die Lebensdauer bis hin zu einigen Monaten wirkt sich auch bestimmend auf den Strahlungshaushalt der Erde aus. Gerade eruptive Vulkanausbrüche beeinflussen durch den Eintrag von SO_2 und Aerosolen in die Stratosphäre den Strahlungshaushalt der Erde. Hierbei könnte eine Erwärmung der unteren Stratosphäre durch die Absorption von solarer und terrestrischer Infrarotstrahlung entstehen [Roedel, 2000].

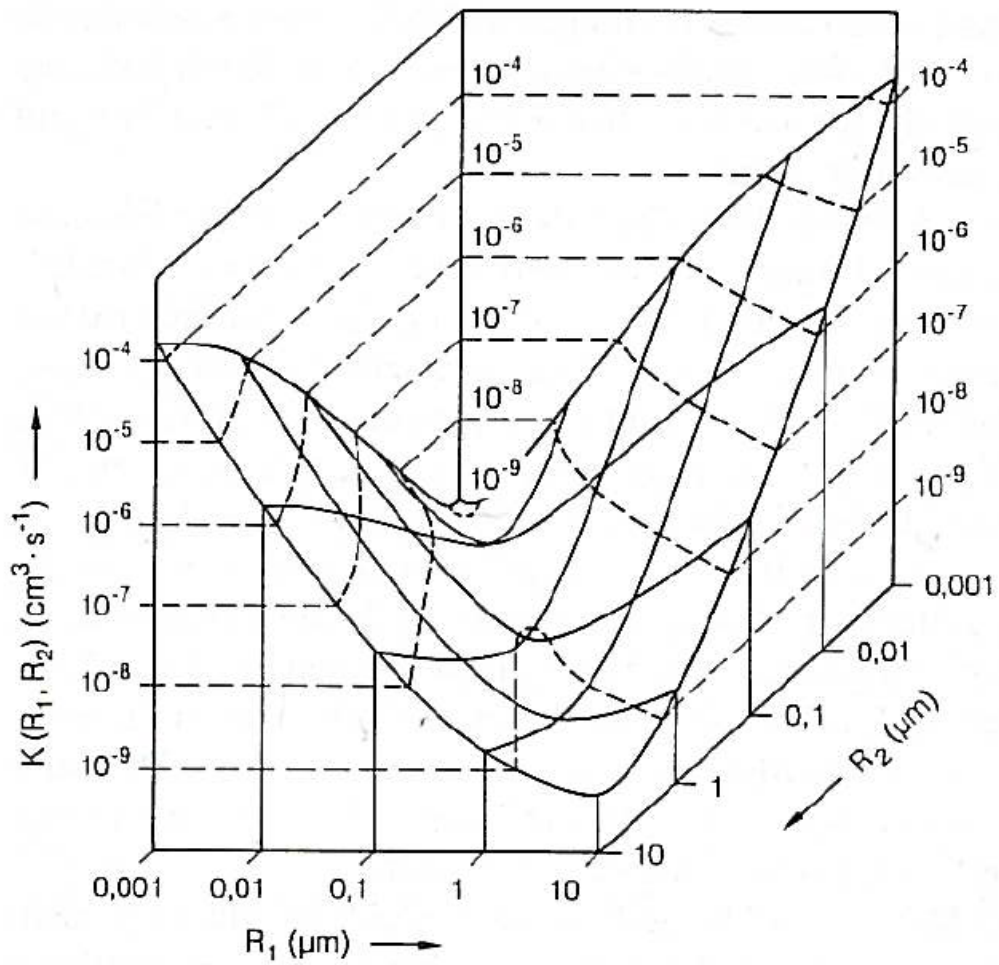


Abbildung 3.2: Koagulationsfunktion $K(R_1, R_2)$ mit Radien R_1 und R_2 der beteiligten Partikel [Roedel, 2000]. Der Wertebereich mit der Dimension eines Ratenkoeffizienten verdeutlicht die höhere Effizienz der Koagulation zwischen kleinen und großen Teilchen gegenüber gleich großen.

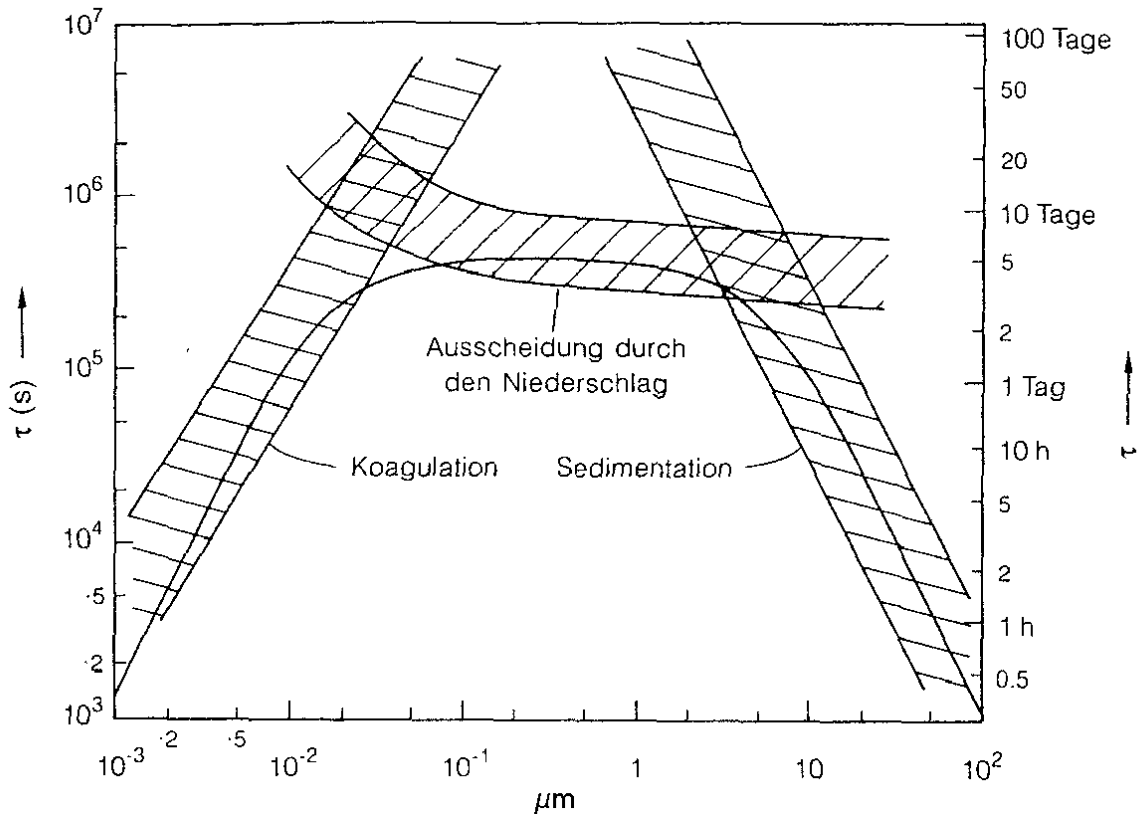


Abbildung 3.3: Mittlere Lebensdauer von Aerosolen in Abhängigkeit von ihrer Größe. Die Ausscheidung durch den Niederschlag ist die Hauptsenke für mittlere Aerosole in der Troposphäre und beschränkt die maximale Lebensdauer aller Aerosole auf ungefähr 5 Tage [Roedel, 2000]. Koagulation und Sedimentation haben auf sehr kleine bzw. sehr große Aerosolpartikel starken Einfluss.

Weiter wäre die verstärkte Rückstreuung von Strahlung in den Weltraum und die daraus resultierende Verringerung der einfallenden UV-Strahlung zu nennen. Die Verringerung des durch UV-Strahlung gebildeten atomaren Sauerstoffs aus troposphärischem Ozon bewirkt ein Abnehmen der Konzentration von OH-Radikalen. Ebenso entsteht bei Absorption und Streuung von solarer und terrestrischer Strahlung eine Änderung der Erdalbedo [Roedel, 2000]. Troposphärische Aerosole tragen zusätzlich noch ab 30 nm als Kondensationskeime zur Wolkenbildung bei. Die Konzentration von Kondensationskeimen bestimmt die Konzentration der kleineren Tröpfchen, wodurch eine Wolke optisch dichter werden kann und mehr Strahlung reflektiert.

Diese Aerosoleinträge und die dadurch erzeugten Einflüsse auf den Strahlungshaushalt regenerieren sich in einem Zeitraum von einigen Jahren, können aber nachhaltig einen Einfluss auf das Erdklima besitzen. Nach heutigem Wissensstand wird von einer abkühlenden Wirkung bodennaher Schichten durch Rückstreuung von Aerosolpartikeln in der Stratosphäre ausgegangen [Roedel, 2000].

3.3 Gesundheitsgefährdung durch Aerosole

Die Feinstaubdebatten, die im Jahr 2007 mit der Verschärfung der Feinstaubrichtlinie ihren Höhepunkt erreicht hat, zeigt die Problematik der Auswirkung bodennaher Aerosole auf den Menschen. Zum Beispiel der Dieselmotorkraftstoff, in den meisten Ländern steuerlich begünstigt, hat durch den verwendeten Motoraufbau eine hohe Partikelemission von ultrafeinen Partikeln (< 100 nm) im unteren nm-Bereich bis zu Rußpartikeln im μm -Bereich (Primäraerosole). Um schwefelhaltige Komponenten wie das Aerosolvorläufergas SO_2 und damit die Neubildung von Aerosolen weiter zu unterbinden, wurde der in der EU ab 2005 geltende Richtwert von 50 mg Schwefel pro kg Kraftstoff nochmals für 2009 auf 10 mg pro kg Kraftstoff begrenzt. Trotz dieser Absenkung wird durch den Ausstoß von Schwefeldioxid und Schwefelsäure das Wachstum oder die Neubildung von Aerosolen (Sekundäraerosole) begünstigt. Krebserrigende Stoffe, die

sich an die Partikel anlagern, dringen größenabhängig weit in die Lunge vor [MacNee and Donaldson, 2003]. Oxidationskatalysatoren in den Partikelfiltern, die dem Feinstaub entgegenwirken, oxidieren den im Kraftstoff vorhanden Schwefel weitgehend zu 95 % und tragen hierdurch zu einem stärkeren Ausstoß von Schwefelsäure bei [Schuck, 2006].

Kapitel 4

CIMS–Methode

4.1 CIMS

Verschiedene Messmethoden für Spurengase wurden im Kapitel **2.2.5** und **2.3.5** vorgestellt. Nachteil einiger dieser Methoden sind die langen Sammelzeiten für eine niedrige Nachweisgrenze, die essenziell sind für flugzeuggetragene Messungen. Hierzu wurde am Max-Planck-Institut für Kernphysik die CIMS (Chemical Ionization Massspectrometry) Methode mit CO_3^- -Ionen entwickelt [Knop and Arnold, 1985; Arnold and Hauck, 1985; Reiner et al., 1999]. Diese CIMS–Methode, auch ACIMS (Aktiv CIMS) genannt, beruht auf dem großen Wirkungsquerschnitt der IMR von CO_3^- -Ionen mit bestimmten Spurengasen, insbesondere solcher mit großen Dipolmomenten. Zur CIMS–Messung können verschiedene Massenspektrometertypen wie zum Beispiel ein Linear-Quadrupol-Massenspektrometer oder ein Ionenfallen-Massenspektrometer (**s. Kap. 5.1.1**) eingesetzt werden.

4.2 ACIMS

4.2.1 ACIMS–Theorie

Betrachtet wird ein Spurengas B mit der Konzentration $[B]$ (Teilchen/ cm^3), welchem eine Eduktionenkonzentration A^\pm zugegeben wird. Hierbei reagiert ein Teil der Eduktionen A^\pm mit dem Spurengas B zu dem Produkt C^\pm und einem Neutralteilchen D.



Gl. 4.1 gibt diese Ionen-Molekül-Reaktion (IMR) wieder. Hierbei ist k der für diese IMR charakteristische Ratenkoeffizient mit der Einheit cm^3/s und der Größenordnung 10^{-9} . Die Zeit, die den Ionen und dem Spurengas für eine Reaktion zur Verfügung steht, ist die Ionenverweildauer t .

Angenommen wird eine Reaktion pseudoerster Ordnung, wobei die Konzentration des Spurengases B als konstant betrachtet wird ($[B] \gg A^\pm$ d.h. $[B](t) \sim [B]_0$) und die Konzentration der Produktionen kleiner sein muss als die der Eduktionen. Im anderen Fall käme es möglicherweise zu Rückreaktionen, die bei der durchgeführten Berechnung nicht berücksichtigt wären.

Aus diesen Annahmen folgen die Gleichungen:

$$\dot{[A^\pm]} = -k[B][A^\pm] \quad (4.2)$$

$$\dot{[C^\pm]} = k[B][A^\pm] \quad (4.3)$$

Unter der Berücksichtigung von $A_0^\pm = A^\pm(t) + C^\pm(t)$ erhält man als Lösung der Differentialgleichungen **4.2** und **4.3** die Gleichungen **4.4** und **4.5**.

$$A_t^\pm = A_0^\pm (e^{-tk[B]}) \quad (4.4)$$

$$C_t^\pm = A_0^\pm (1 - e^{-tk[B]}) \quad (4.5)$$

Die ACIMS–Formel ergibt sich aus der Division der Gleichungen **4.4** und **4.5** zu:

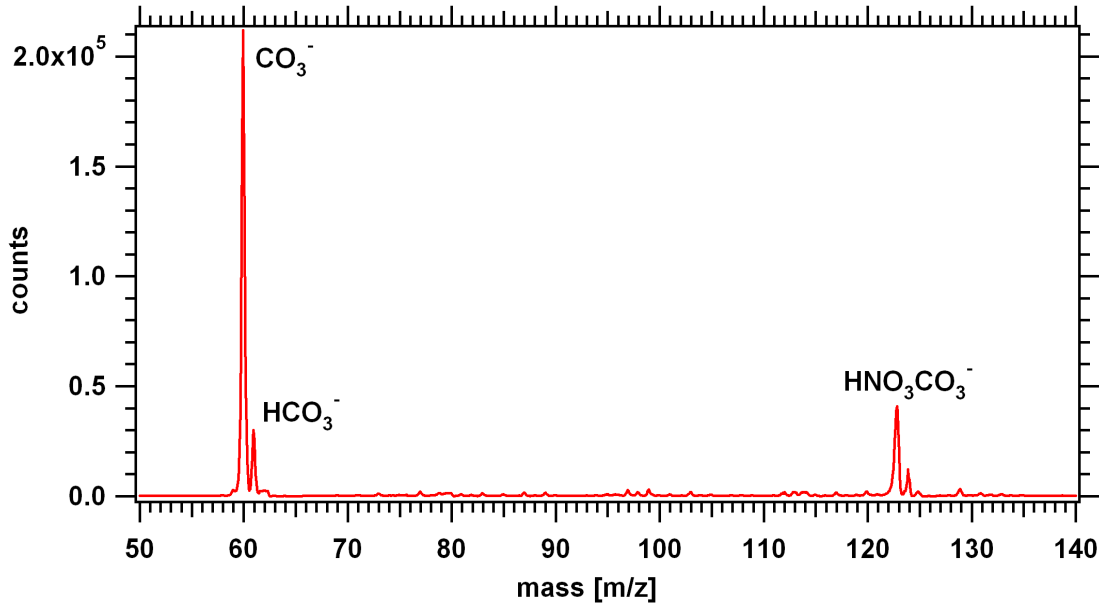


Abbildung 4.1: Beispiel für ein Spektrum einer typischen ACIMS-Messung des Spurengases HNO₃. Zählrate in a. u.

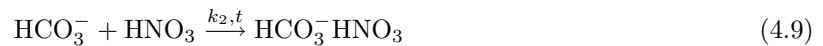
$$[B] = \frac{1}{t \cdot k} \ln \left(1 + \frac{C_t^\pm}{A_t^\pm} \right) \quad (\text{ACIMS - Formel}) \quad (4.6)$$

Ist der Quotient der Ionenzählraten $\frac{C_t^\pm}{A_t^\pm} \ll 1$ gilt:

$$[B] \approx \frac{1}{t_{SR} \cdot k} \frac{C_t^\pm}{A_t^\pm} \quad (4.7)$$

Bei einem Versuchsaufbau, bei dem die Ionenverweildauer t und der effektive Ratenkoeffizient k konstant bleibt, würde die Spurengaskonzentration nur vom Verhältnis des Produktions zum Eduktion abhängen. Hiermit wäre es möglich, je nach Aufbau und Typ des eingesetzten Massenspektrometers, kleinste Spurengaskonzentrationen im unteren ppt-Bereich mit einer Zeitauflösung von weniger als 1 s zu bestimmen.

Ein Beispielspektrum für eine HNO₃-Spurengasmessung, bei der mit der ACIMS-Formel die Molfraktion des HNO₃-Spurengases berechnet wurde, ist in **Abb. 4.1** wiedergegeben. Die Eduktionen CO₃⁻ (60 amu) und HCO₃⁻ (61 amu) reagieren hierbei mit HNO₃ zu CO₃⁻HNO₃ (123 amu) und HCO₃⁻HNO₃ (124 amu).



Die gleichzeitig stattfindenden Reaktionen **4.8** und **4.9** besitzen unterschiedliche Eduktionen, weswegen in diesem Fall die ACIMS-Formel für beide Eduktionen zur Berechnung der HNO₃-Molfraktion unabhängig voneinander herangezogen werden kann. Sollten dagegen im Luftstrom mehrere Spurengase mit denselben Eduktionen reagieren, ist die ACIMS-Formel so nicht anwendbar.

4.2.2 Parallel-ACIMS

Bei einer parallelen Reaktion verschiedener Spurengase mit einem Eduktion



wie in **Gl. 4.10 und 4.11** dargestellt, berechnen sich die Änderungen der Konzentration zu:

$$[\dot{A}^\pm(t)] = k_1 \cdot [A^\pm(t)] \cdot [B] + k_2 \cdot [A^\pm(t)] \cdot [E] \quad (4.12)$$

$$[\dot{C}^\pm(t)] = k_1 \cdot [A^\pm(t)] \cdot [B] \quad (4.13)$$

$$[\dot{F}^\pm(t)] = k_2 \cdot [A^\pm(t)] \cdot [E] \quad (4.14)$$

$$[\dot{A}^\pm(t)] = [\dot{C}^\pm(t)] + [\dot{F}^\pm(t)] \quad (4.15)$$

Mit $[A^\pm(t=0)] = A_0$ ergibt sich die Lösung der Differentialgleichung **4.12** zu:

$$[A^\pm(t)] = A_0^\pm \cdot \exp(-(k_1 \cdot [B] + k_2 \cdot [E]) \cdot t) \quad (4.16)$$

Das Einsetzen und Integrieren dieser Gleichung mit den Bedingungen $[C^\pm(t=0)] = [F^\pm(t=0)] = 0$ in **4.15** ergibt:

$$[C^\pm(t)] + [F^\pm(t)] = [A_0^\pm] \cdot (1 - \exp(-(k_1 \cdot [B] + k_2 \cdot [E]) \cdot t)) \quad (4.17)$$

Gleichung **4.17** durch **4.16** teilen und nach $[B]$ auflösen ergibt:

$$[B] = \frac{1}{k_1 \cdot t} \ln \left(\frac{[C^\pm(t)] + [F^\pm(t)]}{[A^\pm(t)]} + 1 \right) - \frac{k_2}{k_1} \cdot [E] \quad (4.18)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Ratenkoeffizienten k_1 und k_2 sowie die Konzentration des zweiten Spurengases bekannt sind, kann hierdurch die Konzentration des Spurengases B berechnet werden. Da der effektive Ratenkoeffizient nicht immer zu jedem Zeitpunkt genau bestimmbar ist, vergrößert sich der Fehler der Berechnung hierdurch. Eine Formel mit weniger freien Variablen wird durch das Integrieren von **4.13** und **4.14** sowie nachfolgendem Dividieren erreicht.

$$\frac{[C^\pm(t)]}{[F^\pm(t)]} = \frac{k_1 \cdot [B]}{k_2 \cdot [E]} \quad (4.19)$$

Einsetzen von **4.19** in **4.18** ergibt die Parallel-ACIMS-Formel:

$$[B] = \frac{1}{k_1 \cdot t} \ln \left(\frac{[C^\pm(t)] + [F^\pm(t)]}{[A^\pm(t)]} + 1 \right) \cdot \frac{[C^\pm(t)]}{[C^\pm(t)] + [F^\pm(t)]} \quad (4.20)$$

Für kleine Ionenverhältnisse gilt wie auch bei der ACIMS-Formel die **Gl. 4.7**. Ein Beispiel für ein Spektrum, bei dem die Parallel-ACIMS-Formel für die Berechnung der Spurengaskonzentration eingesetzt wird, ist in **Abb. 4.2** zu sehen. Für die Berechnung der Molfraktionen von HNO_3 und SO_2 nach **Gl. 4.20** müssen hierbei alle Ionen berücksichtigt werden, die von dem Eduktion CO_3^- abhängen. Eine weitere Möglichkeit die Molfraktionen zu berechnen, ist durch Umstellung der Gleichung **4.19** gegeben. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Konzentration eines der vorhandenen Spurengase (hier E) bekannt ist.

$$[B] = \frac{k_1 \cdot t}{k_2 \cdot t} \frac{[C^\pm(t)]}{[F^\pm(t)]} [E] \quad (4.21)$$

Unter der Annahme, dass die Spurengase B und F chemisch identisch sind, physikalisch aber unterschiedliche Massen aufweisen (Isotope), vereinfacht sich **Gl. 4.21** zu **Gl. 4.22** (s. **Kap. 6.1.2**).

$$[B] = \frac{[C^\pm(t)]}{[F^\pm(t)]} [E] \quad (4.22)$$

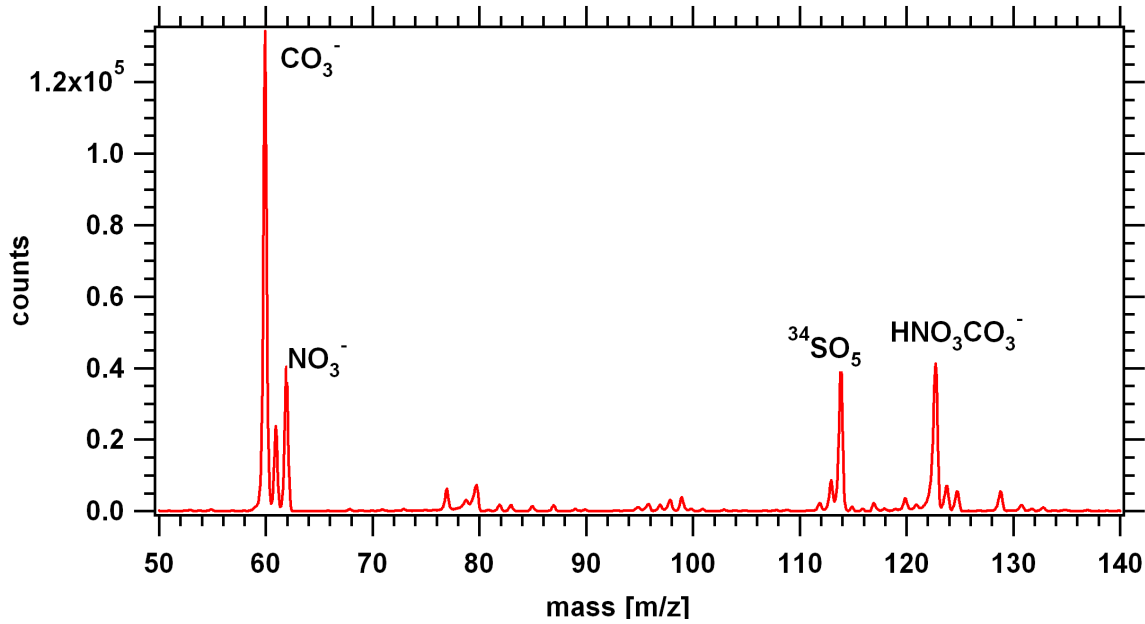
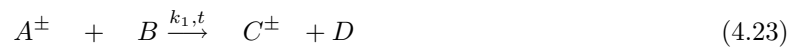


Abbildung 4.2: Beispiel eines CIMS-Spektrums, bei dem für die Messung der Spurengaskonzentration von HNO_3 und SO_2 die Parallel-ACIMS Formel verwendet werden muss. Die $^{34}\text{SO}_5^-$ -Ionen auf 114 m/z hängen genauso wie die $\text{CO}_3^- \text{HNO}_3$ -Ionen auf 123 m/z von der Eduktlinie CO_3^- auf 60 m/z ab.

4.2.3 Folge-Reaktionen

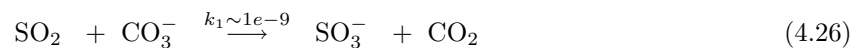
Ein weiterer Fall ist eine Ionen-Molekül-Reaktion, bei der ein Spurengas über mehrere Stufen mit Ionen reagiert (s. Gl. 4.23, 4.24).



Aus den Ansätzen für die Zeitabhängigkeit der Ionenkonzentrationen nach Knop [1989] erhält man:

$$[F^\pm] = A_0^\pm \left(1 - \exp(-k_1[B]t) - \frac{k_1[B]}{k_2[E] - k_1[B]} (\exp(-k_1[B]t) - \exp(-k_2[E]t)) \right) \quad (4.25)$$

Unter der Annahme, dass $k_2 \cdot [E] \gg k_1 \cdot [B]$, vereinfacht sich Gl. 4.25 zur ACIMS-Formel Gl. 4.6. Dies erklärt, warum bei der IMR von SO_2 nach SO_5^- in Umgebungsluft (s. Gl. 4.26, 4.27) die ratenbestimmende Reaktion 4.26 ist. Hierbei wird der um drei Größenordnungen kleinere Ratenkoeffizient der Reaktion 4.27 durch den Überschuss an Sauerstoff (s. Gl. 4.28) kompensiert und die Reaktion 4.27 läuft instantan ab. Bestätigt werden kann dies durch eine SO_2 -Messung mit Stickstoff als Trägergas. Wegen der niedrigeren Sauerstoffkonzentration¹ in der Probenluft reagiert SO_3^- (80 m/z) langsamer nach Gl. 4.27 und bleibt zum Teil erhalten (s. Abb. 4.3).



$$\frac{k_2 \cdot [\text{O}_2]}{k_1 \cdot [\text{SO}_2]} > 1000 \quad (4.28)$$

¹Der Sauerstoff in der Probenluft stammte hierbei aus dem für die SIQ (0.3 slpm) verwendeten Sauerstoff 5.0.

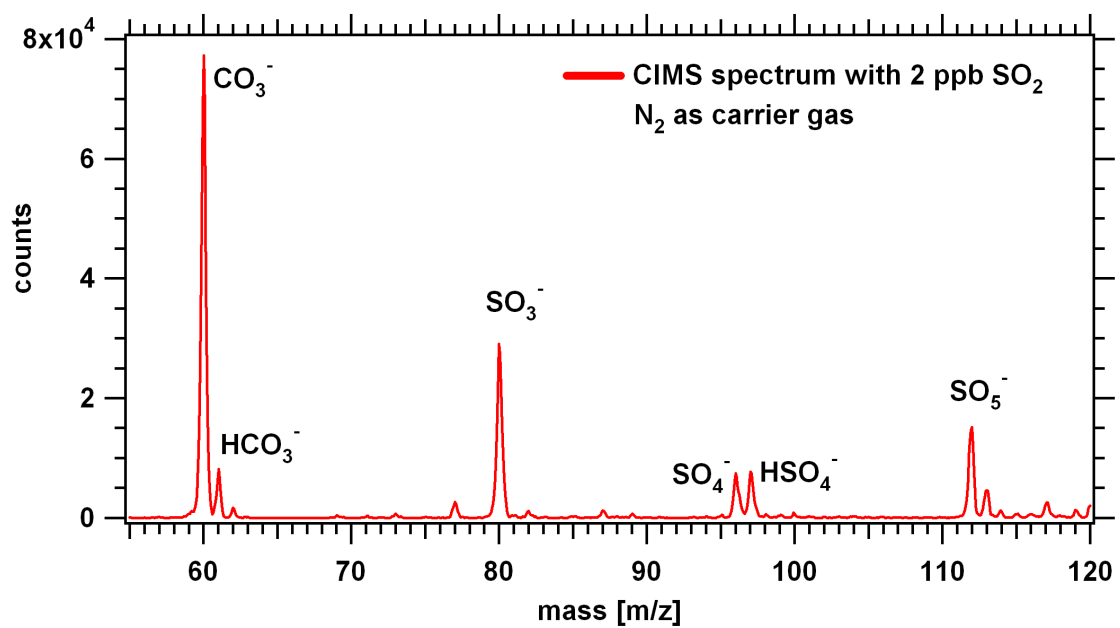


Abbildung 4.3: Massenspektrum eines 2 ppb SO₂ enthaltenden Stickstoffträrgases. Die **Reaktion 4.27** ist wegen der niedrigen O₂-Konzentration nicht vollständig, weswegen auf Massenslinie 80 m/z SO₃⁻ vermehrt auftritt. Daneben sind noch SO₄⁻ und HSO₄⁻ auf Massenslinie 96 und 97 m/z und auf 112 m/z SO₅⁻ zu erkennen.

Kapitel 5

Aufbau der Messapparatur

5.1 Das Massenspektrometer

5.1.1 Aufbau und Funktion des Massenspektrometers

Das verwendete Massenspektrometer der Firma Thermo Finnigan (Finnigan Company USA) ist für MS- und MSⁿ-Untersuchungen an Proteinen oder Molekülclustern konzipiert.

Die für das Massenspektrometer vorgesehene Elektrospray-Quelle (ESI) dient sowohl als Ionisationsquelle der drei möglichen Massenbereiche, 15–200 amu (low-range), 50–1000 amu (normal-range) und 200–4000 amu (high-range), die je nach Ladung der nachzuweisenden Ionen in der negativen oder positiven Mode betrieben werden als auch zur Kalibrierung von internen Einstellungen (**s. Kap. 5.1.3**).

Das Massenspektrometer wurde am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg für flugzeuggetragene Messungen in ein Flugzeugrack um- und eingebaut. Da die ESI-Einheit für den Einsatz zur Ionisation von Proteinen konzipiert ist, wurde diese durch ein KF-40 Rohrsystem (Edelstahl mit 40 mm Innendurchmesser) und der Übergang in die Manifold¹ durch eine kritische Düse mit einem Durchmesser von 0.15 mm ersetzt (**s. Abb. 5.1**). Der Durchmesser dieser kritischen Düse gibt den Fluss in Abhängigkeit vom Vorraumdruck und damit den Druck in der Manifold vor. Hinter der kritischen Düse sitzt ein Oktopol-Linsensystem, bestehend aus zwei Oktopolen und einer Linse, welches ankommende Ionen durch Fokussierung in die darauf folgende Ionen-Falle einbringt.

Die an der Falle anliegenden Spannungen bewirken, dass die Ionen auf stabilen Bahnen gehalten und gesammelt werden. Zum Auslesen der Falle wird die Spannung auf der gegenüberliegenden Seite zum Eintritt gesenkt und eine RF-Spannung von einem vorhanden Grundwert bis zu einem Maximalwert durchgeföhren, der der maximalen Masse des eingestellten Massenbereichs entspricht. Durch diese Störspannung werden die Ionen aus der Falle auf eine Konversionsdynode gelenkt. Ein Elektronenmultiplier verstärkt die von der Konversionsdynode ausgehenden Sekundärteilchen [Kindler, 1999; Aufmhoff, 2004; Speidel, 2005] und bestimmt über die Ausleseelektronik und der mitgelieferten Software aus dem Signal eine Zählrate. Nach Auskunft von Thermo Finnigan [Lörwald, 2004] ist der Verstärkungsfaktor mit einem Wert ~ 1000 nur eine Schätzung, weswegen die Zählrate nicht der Anzahl der gemessenen Ionen entspricht. Da bei der ACIMS-Formel (**s. Kap. 4.1**) oder über eine parallele Onlineeichung die Zählraten miteinander ins Verhältnis gesetzt werden, sind hierfür keine Kenntnisse über die absoluten Zählraten notwendig.

Eine voreingestellte RF-Spannung dient dazu, kleinste Massenbereiche im Voraus aus dem Fallerraum zu entfernen. Je nach Messbereich betrifft dies in der Regel die Massen bis 30 amu. Diese Entfernung kleinerer Ionen bewirkt, dass die begrenzte Kapazität der Falle mit den im Trägergas schwereren Ionen gefüllt wird, was der Konzeption der Proteinuntersuchungen im Massenbereich von über 500 amu entspricht. Für die Untersuchung mit gasförmigen, natürlichen Ionen im unteren Massenbereich bereitet diese Einschränkung aber Probleme.

Das Massenspektrometer wird in der Regel im AGC-Mode betrieben (Automatic Gain Control), welcher durch Variation der Injektionszeit (IT), die aus einem vorgezogenen Durchlauf (Prescan) gewonnen wurde, die Anzahl der Ionen in der Falle konstant hält. Die Zeit für einen einzelnen Mikroscan (MS) setzt sich zusammen aus der Injektionszeit (IT), der Prescanzeit (PST) für das AGC und der Auslesezeit (ST,

¹Hauptbestandteil des Massenspektrometers, welches die Linsen, Oktopole, Falle, Multiplier und Konversionsdynode beinhaltet.

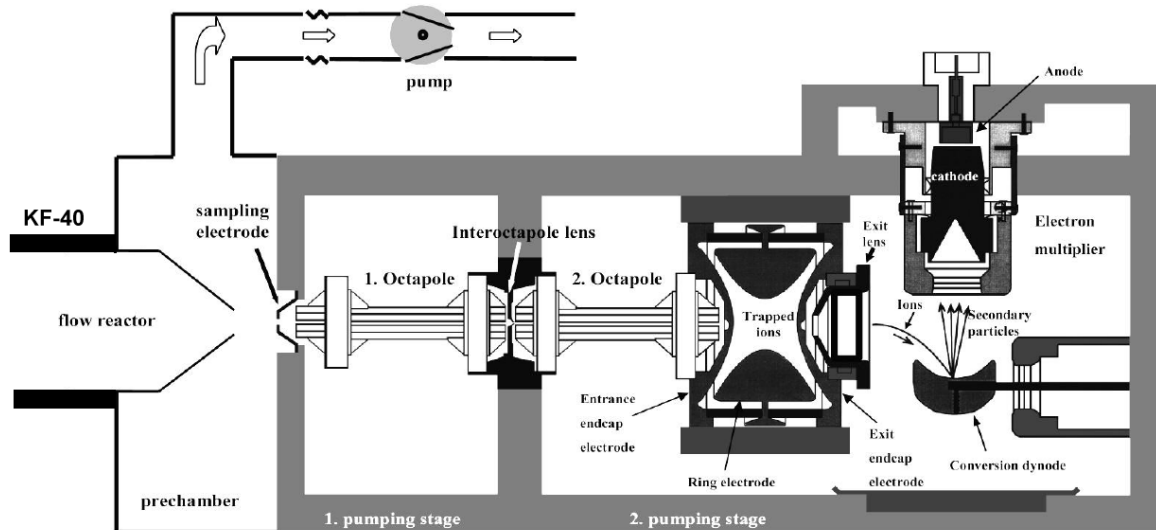


Abbildung 5.1: Aufbau des verwendeten Massenspektrometers mit dem Umbau auf einen KF-40 Anschluss [Hanke, 1999; Speidel, 2005].

Scantime) der Falle. Die Gesamtzeit für einen Scan ergibt sich dann aus der Anzahl der Microscans und kann auf einen für die Messung sinnvollen Bereich zwischen 0.8–1.3 s angepasst werden (s. Gl. 5.1). Die eingestellte Injektionszeit ist eine Maximalzeit, die, sobald die Falle gefüllt ist, vorher beendet wird, wodurch sich während einer Messung durch ändernde Ionenströme unterschiedliche Injektionszeiten ergeben. Gerade in verschmutzten atmosphärischen Schichten wie der Grenzschicht wird der Ionenstrom in die Falle zusätzlich durch das höhere Angebot von verschiedenen Spurengasen, die Ionen im höheren Massenbereich erzeugen und dadurch weniger diskriminiert werden, durch den AGC früher geschlossen.

Ein weiteres Problem dieses Massenspektrometertyps ist die Unterbrechung der Analyse während der Auslesezeit. Diese kann je nach Tunefile² (s. Kap. 5.1.3) über 50 % der Messzeit eines Scans ausmachen. Ein Scan von einer Sekunde mit n Microscans zu je 80 ms IT hat somit nur Messwerte aus weniger als 50 % der Scanzeit aufgenommen und gemittelt. Bei Fluggeschwindigkeiten von 200 m/s und extrem hohen Molfraktionen mit niedriger horizontaler Ausdehnung³ von unter 100 Metern könnten hierdurch die Spitzen der Molfraktion einer Luftmasse unberücksichtigt bleiben.

$$t = [(IT) + (PST) + (ST)] \cdot MS \quad (5.1)$$

Helium (1 Liter Flasche, Firma Air Liquide, 12 bar Alu Charge inkl. Druckminderer fest eingestellt auf 2.5 bar Enddruck), welches mit einem Fluss von 1 ml/min über eine Fused-Silica-Leitung in die Falle eingeleitet wird, bremst die Ionen durch Stöße und steigert dadurch die Effizienz der Falle. Hierdurch werden an Ionen angelagerte Wassermoleküle in der Regel wieder abgetrennt, so dass eine Hydratisierungslinie eines negativen Ions im Spektrum nur für sehr wenig Linien vorhanden ist⁴. Bei instabilen Clusterionen kann es durch Stöße mit Heliumatomen in der Ionenfalle zu Zerfällen kommen, wodurch teilweise ihre Fragmente dargestellt werden. Sollten diese Fragmente unter dem eingestellten Massenbereich liegen, wird das Clusterion nicht erkannt oder nur vermindert registriert. Eine Verringerung der Ionenverweildauer in der Falle kann diesen Effekt zwar mindern, aber nicht komplett beseitigen. Ein Vorteil stellt der Abbau von hydratisierten Linien dar, die nicht wie bei einem Linear-Quadrupol-Massenspektrometer das Spektrum unübersichtlich werden lassen und mögliche, zu untersuchende Massenlinien durch Hydrate anderer Spurengase überlagern. Nachteil ist die Hydratisierung nicht aus dem Massenspektrum ablesen zu können.

²Systemdatenfile, das die Kalibrierspannungen wie z. B. des Linsensystem enthält und zur Benutzung des MS eingelesen werden muss (s. Kap. 5.1.3).

³z.B. Schiffsemissionen

⁴Als Ausnahme ist hier die Eduktlinie 60 m/z zu erwähnen, die wegen ihrer hohen Zählrate zusätzlich im hydratisiertem Zustand auf Massenlinie 78 m/z ($\text{CO}_3^- \text{H}_2\text{O}$) vorkommt.

Zusätzlich zu der Strömungsrohrpumpe wird die Manifold im Vorraum sowie im Hauptteil (Fallenraum, und Vorkammer) durch eine Membranvorpumpe MZ D4 Vakuum (Umbau auf 28 Volt) und eine Turbo-Molekular-Pumpe (TMP) von Balzers Pfeifer THM 260/130 abgepumpt. Fallenraum und Vorkammer werden mit 200 l/s bzw. 130 l/s abgepumpt, wodurch sich ein Druck in der Vorkammer von $\sim 10^{-3}$ mbar und in der Umgebung der Falle von $\sim 10^{-5}$ mbar einstellt. In der Falle selbst liegt der Druck durch das eingelassene Helium bei $\sim 10^{-3}$ mbar [March, 1997].

5.1.2 Fragmentierungsstudien mit dem Massenspektrometer

Für die MS^n -Mode wird eine ausgewählte Ionenmasse in der Falle isoliert und beschleunigt. Dabei zerfallen die Ionen durch Stöße mit dem Helium in ihre möglichen Fragmente, welche im MS/MS Mode bis 20 amu dargestellt werden können. Bei Massenlinien mit niedriger Massendifferenz kann es vorkommen, dass ein Separieren einer einzelnen Linie nicht durchführbar ist. Die für diesen Fall notwendige Vergrößerung der zu isolierende Linienbreite beinhaltet mehrere Massenlinien, deren Fragmente möglicherweise ebenfalls im MS/MS Spektrum dargestellt werden können. Eine Aussage über so ein erhaltenes Fragmentierungsspektrum ist in diesen Fällen nicht immer eindeutig (s. Kap. 6.2).

5.1.3 Kalibrierung des Massenspektrometers

Kalibriert wird das Massenspektrometer mit einer Lösung, bestehend aus Ultramark, (922 amu), Koffein (194 amu) und einem Peptide mit verschiedenen Aminosäuren (524 amu bis 1300 amu). Die Breite der Massenlinie wird optimiert und die Linien werden durch Abgleich der internen Kalibrierspannungen an die dazugehörigen Massen angepasst, wobei 1 amu in 15 Kanälen aufgelöst wird.

Das Tuning des Massenspektrometers stellt die Spannungen des Oktopol-Linsen-System auf die höchstmögliche Nachweiseffizienz für eine oder mehrere Massen ein. Dabei wird eine zu tunende konstante Massenlinie erzeugt, die manuell, halbautomatisch oder vollautomatisch durch das mitgelieferte Programm verarbeitet werden kann. Hierdurch werden unterschiedliche Nachweisempfindlichkeiten der Massenlinien verschiedenen Tunefiles zugeordnet.

Eine Modifikation der Tunefiles bewirkt unter Umständen eine relative Änderung der Zählrate zweier Massenlinien im Spektrum zueinander. Diese Änderungen fallen umso höher aus, je weiter die Linien auseinanderliegen. Linien mit einer Massendifferenz von wenigen amu (< 3) zeigten hiervon kaum Einfluss. Da das Verhältnis der Peakhöhen in die ACIMS-Formel (s. Gl. 4.6) direkt eingeht, muss für jedes Tunefile mit einer bekannten Molfraktion des zu messenden Spurengases eine Eichung durchgeführt werden.

Wegen der Instabilität der Ionenbahn in der Falle bei niedrigen Massen [Wong and Cooks, 2000; Aufmhoff, 2004] besitzt das Massenspektrometer am Anfang des Massenbereichs eine Massendiskriminierung, wodurch das Verhältnis von Eduktlinie und Produktlinie verfälscht wird. Eine Berechnung einer IMR im unteren Massenbereich durch ACIMS kann somit nur durch eine Korrektur der diskriminierten Massen erfolgen.

Ein Tunefile für Massen im Bereich von 40 bis 180 amu wurde sowohl durch mehrfaches automatisches Tuning als auch durch nachträgliche manuelle Abstimmung für die erwarteten Ionen (HCOOH^- , CO_3^- , HNO_3 , SO_5) der nachzuweisenden Spurengase (HCOOH , HNO_3 , SO_2) erstellt.

5.2 Messaufbau im Flugzeug

5.2.1 Peripherie des Massenspektrometers

Der Aufbau der CIMS-Apparatur wurde am MPI-K während der ITOP-Kampagne 2004 entwickelt und weiterentwickelt [Speidel, 2005; Nau, 2004]. **Abb. 5.2** zeigt schematisch den während den Kampagnen INTEX-B, ASTAR 2007 und während verschiedenen Testflügen benutzten Aufbau.

Das Forschungsflugzeug des Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Oberpfaffenhofen ist der Umbau einer Falcon vom Typ Dassault 20-E5. Möglichkeiten für Abgas und Einlasssysteme bestehen an der Decke und am Boden. Der Einlass ist ein Stahlrohr mit 15 mm Durchmesser und 90 Grad gegen die Flugrichtung gebogen. Eine Heizmanschette hält diesen Einlass auf 293 K. Der Einlass wurde mit einem Swagelok 1/2-Zoll PFA-Schlauch ausgekleidet. Auf der Innenseite des Flugzeugs endete der Einlass in einem PFA 1/2-Zoll Pargrip T-Stück mit 1/4-Zoll Zugang (Parker Hannifin Corporation).

Über diesen Zugang wurde ein Eichfluss von 10.3 (± 0.4) smlpm, eines isotopisch markierten SO_2 -Standards (Westfahlen AG, isotopisch markiertes $^{34}\text{SO}_2$, 440 ppb $\pm 10\%$ Rest N_2 2L Alu Charge Lufxer

Größe	Wert	Fehler	
Gesamtfluss	7.45 sl	±	0.23 sl
Druck	70 mbar	±	2.00 mbar
Temperatur		±	2.00 K
Reaktionsstrecke	30 cm	±	2.00 cm
Ionenverweildauer	0.18 s	±	0.01 s

Tabelle 5.1: Die an der CIMS-Apparatur während einer Messung auftretenden Größen und Fehler.

P2871G) über einen MFC (Bronkhorst, Niederlande, 20 sml) über 6 mm PFA Rohrleitungen eingelassen. Der Abgang des PFA T-Stücks war mit einem 70 cm 1/2 Zoll PFA-Schlauch verbunden, umgeben von einer Heizmanschette (Firma Horst GmbH, Lorsch). Diese Heizmanschette wurde über einen Temperaturfühler auf konstant 50 Grad Celsius gehalten und an eine 1/2-Zoll Swagelok-Edelstahlverschraubung angeschlossen, einer Kombination von Magnetventil und Drucksensor (Bronkhorst, Niederlande, EL-Press). Über eine Feedbackschleife mit dem Drucksensor regelt das Magnetventil den Druck im nachfolgenden KF-40 Rohr auf 70 mbar. Dieses ist über ein am MPI-K gefertigtes 90 Grad Winkel aus einem 1/2-Zoll Edelstahlrohr mit dem KF-40 Endstück⁵ (Edelstahl 40 mm Innendurchmesser) der Regelkombination verbunden. Das folgende KF-40 Rohr mit einer Länge von 6 cm besitzt einen Temperaturfühler und einen Drucksensor. Eingebaut in dieses Rohrstück wurde eine PFA-Implementierung⁶, die 2 Permeationsröhrchen aufnehmen konnte. Temperatur und Druck der Implementierung wurden aufgezeichnet. Das nachfolgende Strömungsrohr mit einer effektiven Länge von 30 cm besaß am Anfang eine Ionenquelle (SIQ), aus der für die CIMS-Reaktion notwendigen Eduktionen durch eine Spannungsentladung an den Gasfluss abgegeben wurden (s. **Kap. 5.2.3**). Ein MFC (Bronkhorst, Niederlande, max 1 sl) leitete konstant 0.3 ± 0.02 slpm O₂ in die SIQ ein, die mit dem Strömungsrohr über eine 5 cm Edelstahlleitung mit einem Durchmesser von 4 mm verbunden war.

Die Schläuche von der Sauerstoffflasche (O₂, Reinheit 5.0, Linde Gase AG, Flaschentyp Luxfer P2871G) zum MFC und zur Ionenquelle sind PFA-Leitungen der Firma Swagelok (Swagelok Corporate, USA). Das Strömungsrohr endet vor der kritischen Düse der Manifold (s. **Kap. 5.1.1**). Bei einem Druck von 70 mbar wird ein Teil des Gasstroms in die Manifold ($p = 10^{-3}$ mbar) des Massenspektrometers geleitet. Der größte Teil wird über die KF-40 Abgasverrohrung des Massenspektrometers abgepumpt und tritt an der Unterseite des Flugzeuges aus. Zur Aufnahme von weiteren Zustandsgrößen wurden an der Abgasverrohrung Temperatur, Druck und Feuchte des Gasstroms aufgenommen. Der kontinuierliche Fluss in der Sammelleitung wird durch eine Ölpumpe (Alcatel Drehschieber Vakuumpumpe, 28 Volt DC) erreicht, die mit einer Leistung von 25 m³/h über eine kritische Düse (3.8 mm im Durchmesser) im Abgas den Fluss bei einem Druck von 70 mbar auf 7.5 slpm einstellt (s. **Kap. 5.2.2**). Vom Einlasssystem bis zur kritischen Düse vor dem Massenspektrometer ist das KF-40 Rohrsystem innen mit einer PFA-Ummantelung ausgekleidet. Nur das Innere des Drucksensors, des Magnetventils und die kritische Düse (0.15 mm) vor der Manifold waren nicht mit PFA verkleidet. Sowohl die Temperatur des Aufbaus von 293 K als auch die Temperatur des Drucksensors und des Magnetventils von 303 K wurden gehalten.

In einem zweitem Rack waren die Sauerstoff- und die Schwefeldioxidgasflasche mit dem isotopischen Standard, die elektronische Ansteuerung⁷ für Temperatur, Druck und SIQ sowie der Computer (PC104plus Tiny886ULP, Advanced Micro Peripherals Ltd, England) für die Datenaufnahme und Kommunikation mit dem Massenspektrometer untergebracht. Das Auslesen der Daten erfolgte über eine Analogkarte der Firma Eagle Technologie (PC104PLUS-30C, 16-mal 14-bit analog Eingang), welche mit Labview 6.0 angesteuert wurde. Die Ansteuerung des Massenspektrometers erfolgte über die Originalsoftware von Thermo Finnigan.

Die an der CIMS-Apparatur während einer Messung auftretenden Größen und Fehler sind in **Tab. 5.1** aufgelistet.

⁵Aus Platzgründen im Flugzeug konnte nicht immer der physikalisch sinnvollste Aufbau verwendet werden. Durch die Auskleidung des Winkels mit PFA konnten die Wandverluste minimiert werden.

⁶Ein zusätzlicher Permeationsofen und eine weitere Gasflasche für dessen Versorgung waren aus Platz- und Gewichtsgründen unmöglich.

⁷Diese Ansteuerungen wurden von den Elektronikern des MPI-K gefertigt.

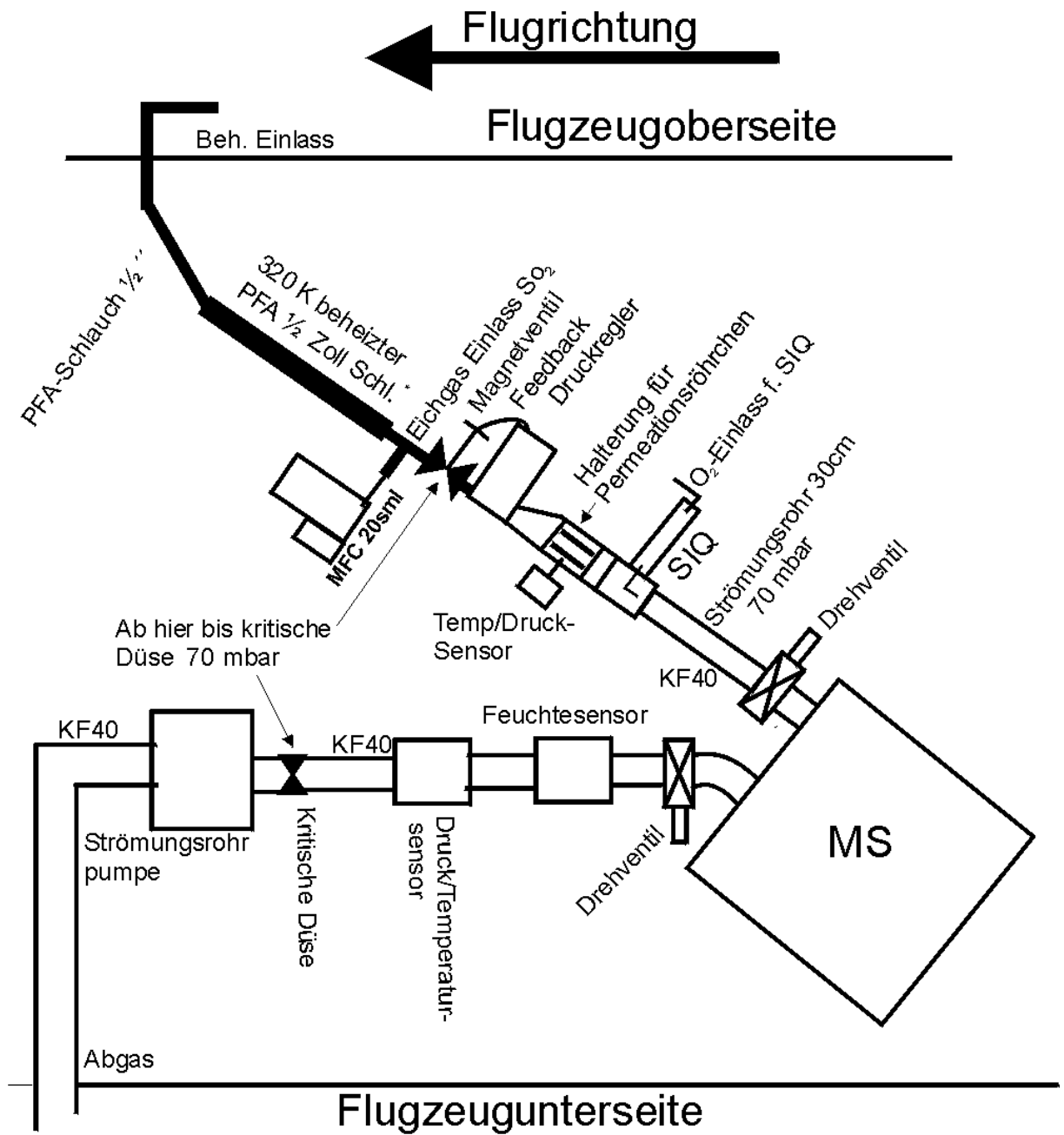


Abbildung 5.2: Schemazeichnung des während der Messung verwendeten Aufbaus im Flugzeug.

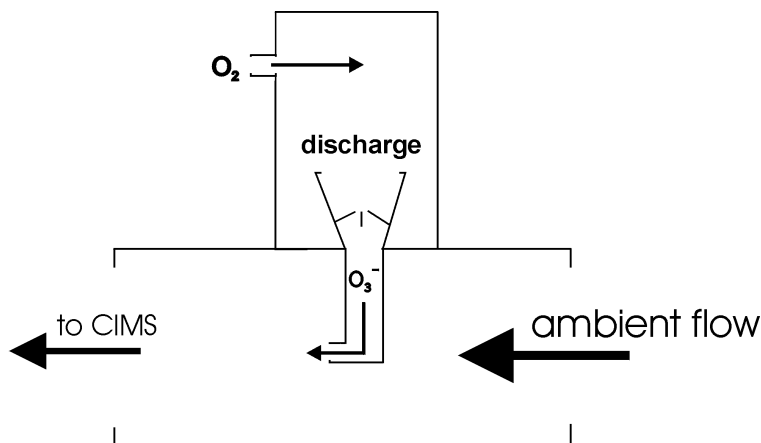


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau der verwendeten Ionenquelle (SIQ).

5.2.2 Kritische Düsen

Durch die Eigenschaft der kritischen Düsen, nur vom Vordruck und nicht von Hinterdruck abhängig zu sein, wird ein konstanter Massenfluss erreicht [Wutz, 1986]. Der konstante Druck im Strömungsrohr von 70 mbar ermöglicht somit sowohl einen festen Fluss in das Massenspektrometer als auch innerhalb des Strömungsrohrs, wodurch die Verweildauer t der Spurengase für die IMR auf der Reaktionstrecke von 30 cm konstant gehalten wird. Kritische Düsen weisen eine geringe Temperaturabhängigkeit auf (s. **Gl. 5.2**) [Wutz, 1986], wobei der in den Kampagnen herrschende Temperaturbereich bei Nichtbeachtung einen Fehler von nur 3 % geliefert hätte. Der Einschnürfaktor s besitzt in der Regel einen Wert nahe 1 und ergibt sich aus der Geometrie der Düse.

$$\sigma_{sl} = 0.98 s d^2 p_0 \sqrt{\frac{1}{293 \text{ K } T} \cdot T_0} \quad (5.2)$$

5.2.3 Reaktor und Ionenquelle

Die für die Reaktion benötigten Ionen werden durch eine Hochspannungsentladung in einer Sauerstoffumgebung (Linde Gas, Reinheit 5.0, $H_2O < 3$ ppm) erzeugt. Primär produziert werden unter anderem O^3P und O^1D sowie durch Elektroneneinfang O^- , O_2^- und O_3^- . Ozon bildet sich durch die Reaktion **5.3**. Da die Elektronenaffinität von O_3 mit 2.1 eV [NIST, 2007] höher als die von O_2 (0.45 eV) und O (1.46 eV) liegt, werden O_3^- -Ionen entweder durch Reaktion **5.4** und **5.5** oder durch Elektroneneinfang erzeugt.



In dem Strömungsrohr reagiert u. a. das erzeugte Primäriion O_3^- (s. **Abb. 5.3**) mit vorhandenen Spurengasen wie CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2O und organischen Verbindungen (s. **Abb. 5.4**). CO_2 hat mit 0.6 eV die niedrigste Elektronenaffinität der oben genannten Verbindungen (NO_2 die höchste mit +2.3 eV). Die Bildungsenthalpien der Verbindungen liegen zwischen -393 kJ/mol für CO_2 und 33 kJ/mol für NO_2 . Aus der Bildungsenthalpie von -61 kJ/mol des O_3^- und ca. -450 kJ/mol der Produkte CO_3^- und NO_3^- [NIST, 2007] kann geschlossen werden, dass die **Reaktion 5.6** gegenüber **5.7** stark bevorzugt wird. Wegen der in der Regel niedrigen NO_2 -Molfraktionen von wenigen ppb im Verhältnis zu der hohen Molfraktion von 375 ppm CO_2 in der Atmosphäre ist die tatsächlich stattfindende **Reaktion 5.7** (vgl. **Kap. 4.2.3**). In NO_2 -verschmutzten Luftmassen wird O_3^- verstärkt nach **Gl. 5.6** reagieren und NO_3^- -Ionen bilden (s. **Abb. 6.21**).



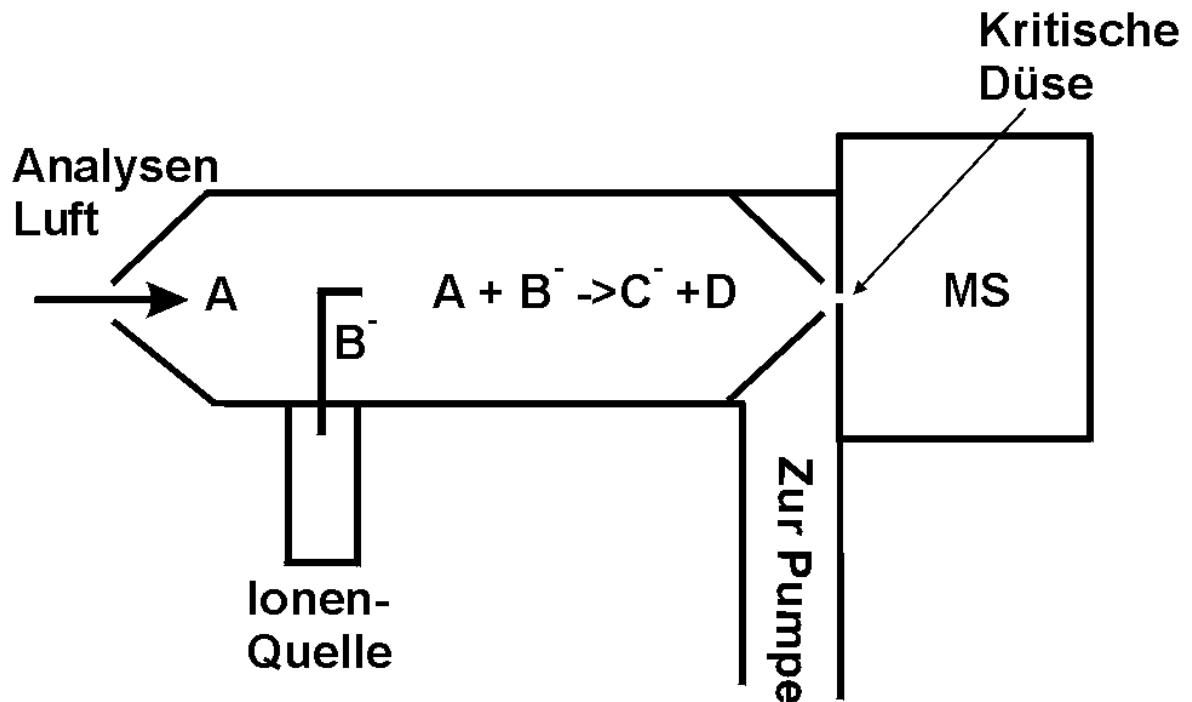


Abbildung 5.4: Schemazeichnung des CIMS-Aufbaus mit Ionenquelle [SIQ (s. Kap. 5.2.3)], Strömungsrohr (STR) und Massenspektrometer (MS). Durch die Pumpe angesaugte Analysenluft mit Spurengas A reagiert mit Ionen B^- aus der Ionenquelle (SIQ) zu den Produktion C^- und einem Neutralteilchen.



Im Luftstrom enthaltender Wasserdampf reagiert nach Gl. 5.8 und bildet $OH\cdot$.



Diese reagieren durch Elektroneneinfang teilweise zu OH^- -Ionen oder reagieren nach Gl. 5.9 mit vorhandenen O_x^- zu OH^- .



HO_2^- -Ionen entstehen über Gl. 5.10.



Diese O_xH^- -Ionen und $OH\cdot$, reagieren zum Teil mit im Spurengas enthaltenen Stoffen weiter. Dabei entstehen neben den natürlichen zu messenden Spurengaskonzentrationen auch Signaturen durch Reaktionen mit OH^- und $OH\cdot$, die als Untergrund auf den Linien sichtbar werden (s. Gl. 5.11).

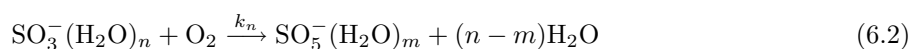
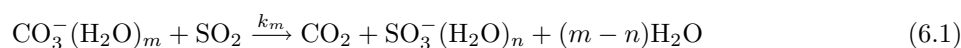


Kapitel 6

Konzentrationsbestimmung von SO₂, HNO₃ und HCOOH

6.1 Nachweis von SO₂

Ein geeignetes Ion zum Nachweis von gasförmigem Schwefeldioxid mittels CIMS ist SO₅⁻, das in diesem Zusammenhang zum ersten Mal am MPI-K in der Gruppe Atmosphärische Spurengase für die flugzeuggetragene SO₂-Messung eingesetzt [Möhler and Arnold, 1992; Uecker, 2002; Umann, 2004] und über die **Reaktionen 6.1 und 6.2** gebildet wurde.



Für die Bestimmung einer unbekanntenen SO₂-Molfraktion über diese Produktion (SO₅⁻) kann zum einen die Onlineeichung mit isotopisch markiertem Eichgas, bei der die Berechnung der Molfraktionen durch den Vergleich der Zählraten der Produktionen durchgeführt wird oder über das Verhältnis von Produktlinie zu Eduktlinie mittels der ACIMS-Formel, eingesetzt werden. Da diese für die SO₂-Eichung nicht benutzt wurde, wird sie nur kurz angesprochen.

6.1.1 SO₂-Berechnung mittels ACIMS

Bei der Herleitung der ACIMS-Formel (s. **Kap. 4.1**) wurde das Problem der Messung des effektiven Ratenkoeffizienten angesprochen.

Gleichung 6.1 setzt sich aus verschiedenen Reaktionen zusammen, die alle unterschiedliche Hydratisierungen und Ratenkoeffizienten aufweisen. Werden die Hydratisierungen (m) der **Reaktionen 6.1** nicht einzeln betrachtet, sondern nur die effektiv im Strömungsrohr vorherrschende Luftfeuchtigkeit, so ist nach **Gl. 6.3** der von der Feuchte abhängende effektive Ratenkoeffizient zu verwenden [Seeley et al., 1997; Aufmhoff, 2004; Nau, 2004].

$$k_{eff} = \sum_0^{\infty} k_m \frac{[\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_m]}{[\text{CO}_3^-]_{tot}} \quad (6.3)$$

Die Berechnung durch die ACIMS-Formel ist von der Ionenverweildauer im Strömungsrohr abhängig, wobei Fehler entstehen, basierend auf unzureichend bekannten Größen wie Flüsse, Geschwindigkeit und Temperatur. Diese Ionenverweildauer kann aus der Geometrie des Aufbaus und dem vorhandenen Fluss im Strömungsrohr berechnet werden oder durch Laufzeiten mit Ionen direkt bestimmt werden. Ein weiteres Problem ist die Kalibrierung während eines Fluges, die eine Unterbrechung der Messung zur Folge hat.

Aus diesem Grund wurde die Berechnung der Molfraktion über die ACIMS-Formel verworfen und durch eine isotopische Onlineeichung ersetzt.

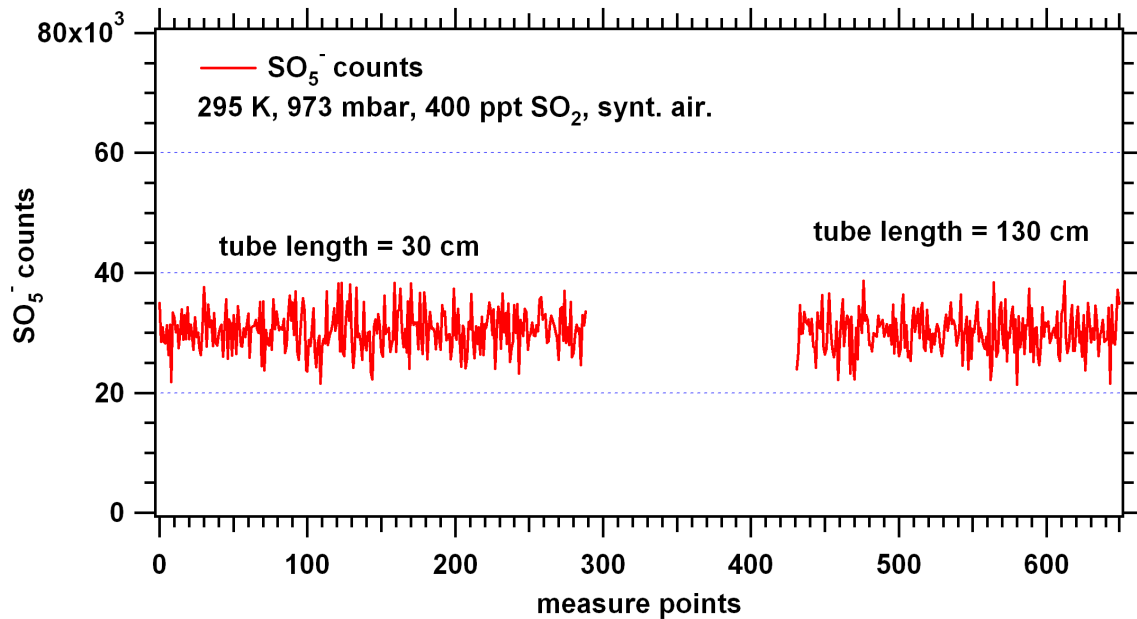


Abbildung 6.1: Vergleich von SO_2 -Wandverlusten über die SO_5^- -Zählraten zwischen 2 verschiedenen Schlauchlängen unter identischen Bedingungen. Die durchschnittlichen Zählraten von 30400 für den 30 cm Schlauch und 30100 für den 130 cm Schlauch liegen innerhalb der Standardabweichung von 3300 counts (a. u.).

6.1.2 SO_2 -Berechnung mittels isotopischer Onlineeichung

Die isotopische Onlineeichung beruht auf der gleichzeitigen Messung zweier Zählraten verschiedener Massenlinien von Produktionen. Eine dieser Linien wird durch eine Ionen-Molekül-Reaktion geeigneter Reagenzien mit den zu bestimmenden Spurengas erzeugt. Ein zu dem Gasstrom mit bekannter Molfraktion zugegebenes Isotopomer des Spurengases erzeugt Ionen des chemisch identischen Spurengases auf einer weiteren Massenlinie ($^{32,34}\text{SO}_5^-$ liegen auf 112 und 114 m/z).

Da natürlicher Schwefel einen Anteil von 4.21 % ^{34}S enthält, liegt es nahe, hierfür $^{34}\text{SO}_2$ zu verwenden. Die chemischen Eigenschaften für eine IMR mit den Isotopen $^{34}\text{SO}_2$ und $^{32}\text{SO}_2$ wurden schon früher untersucht [Bandy A., 1993] und ergaben wie auch eigene Versuche keine messbaren Unterschiede der Reaktion von SO_2 nach SO_5^- zwischen einem isotopischen Standard und einem natürlichen SO_2 -Gemisch. Die Art der Eichung hat den Vorteil, dass zusätzlich zu den fehlerbehafteten Größen k und t auftretende Fehlerquellen wie Wandverluste und Folge-IMR mit weiteren Spurengasen im Strömungsrohr durch die identische Chemie des Standards und des nachzuweisenden Gases vernachlässigt werden können.

Zur Bestimmung der natürlichen SO_2 -Molfraktion wurden 703 ppt isotopisch markiertes SO_2 der analysierenden Umgebungsluft 30 cm nach dem Einlass hinzugegeben (s. Kap. 5.2.1). Dies gewährleistet, dass das in der Umgebungsluft enthaltene SO_2 bis auf den 30 cm PFA 1/2 Zoll Schlauch den identischen Weg durch den Aufbau durchläuft, wie das des eingelassenen isotopischen SO_2 und somit mögliche Wandverluste für den Standard die gleichen sind wie für das natürliche SO_2 . Zur Ermittlung von SO_2 -Verlusten durch eine 1/2 Zoll PFA-Leitung wurde ein Vergleich der SO_5^- -Zählraten einer SO_2 -Molfraktion von 400 ppt durch einen 130 cm PFA-Schlauch und einen 30 cm PFA-Schlauch unter gleichen Bedingungen (Druck 973 mbar, Temperatur 295 K, trockene synthetische Luft Westfalen AG) durch den Messaufbau untersucht. Dabei ergab sich innerhalb der statistischen Schwankung keine signifikante Abweichung (s. Abb. 6.1) und eine Vernachlässigbarkeit der SO_2 -Wandverluste im Messaufbau.

Durch die natürlichen Isotopenverhältnisse von Schwefel und Sauerstoff, die in Tabelle 6.1 angegeben sind, weicht das Isotopenverhältnis der Isotope S^xO_2^y von dem des Schwefel ab. SO_2 mit Masse 66 amu kann sowohl durch $^{34}\text{SO}_2^{16}\text{O}$ als auch durch $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ dargestellt werden. In der Natur kommen die SO_2 -Isotope $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (94.6 %), $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (0.19 %) und $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (4.19 %) am häufigsten vor.

Das isotopisch markierte SO_2 -Eichgas wird in Zentrifugen hergestellt. Nach der Anreicherung wird das Isotopenverhältnis bestimmt. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, dass der im SO_2 gebundene Sauerstoff ebenfalls eine Anreicherung erfährt. Das isotopische Schwefeldioxidverhältnis des Standards wurde sowohl von Westfalen Gas AG (3.6 % ^{32}S , 3.0 % ^{33}S und 92.4 % ^{34}S) als auch durch CIMS-

Messungen am MPI-K Heidelberg bestimmt (**s. Kap. 6.1.2**). Die Isotopenverteilung des Standards ist in **Abb. 6.2** dargestellt. Ein komplettes Spektrum des isotopischen Standards, vermessen durch den CIMS-Aufbau, zeigt **Abb. 6.3**.

Das Verhältnis der ^{32,34}SO₅⁻-Zählraten ist direkt proportional zu deren SO₂-Molfraktion im Strömungsrohr (**s. Kap. 4.2.2**). Eine Formel zur Berechnung einer atmosphärischen SO₂-Molfraktion unter Berücksichtigung des Isotopenverhältnisses durch eine bekannte Molfraktion eines isotopisch markierten SO₂-Standards wurde in [Bandy A., 1993] hergeleitet und ist in **Gl. 6.4** wiedergeben. Hierbei stellen N_{112,114} die Zählraten der ^xSO₅⁻-Massenlinien und K_{nm} die gemessenen isotopischen Verhältnisse¹ dar (**s. Tab. 6.2**).

$$[SO_2]_{ambient} = [SO_2]_{standard} \frac{K_{ss} \cdot N_{112} - K_{as} \cdot N_{114}}{K_{aa} \cdot N_{114} - K_{sa} \cdot N_{112}} \quad (6.4)$$

Isotopisches Verhältnis des SO₂-Standards

Die relativen Anteile des isotopischen Standards (K_{ss}, K_{as}) sind über die Zählrate der Massenlinien 112, 113 und 114 m/z berechenbar. Hierbei wurde das in dem Standard enthaltene ³⁶S vernachlässigt und die Messung um den Untergrund korrigiert (**s. Abb. 6.2**). Die Massenlinie 113 m/z wird durch ein unbekanntes Spurengas, das vermutlich dem PFA-Schlauch entweicht, **zeitlich** variabel beeinflusst. Daher wurde für die isotopische Bestimmung des Eichgases ein Datensatz mit zeitlich kurzen Messungen von Standard und Untergrund aufgenommen (**s. Abb. 6.4**).

Eine weitere Möglichkeit, eine unbekannte isotopische Verteilung zu bestimmen, ist über die Steigung der Ausgleichsgeraden in einem Scatterplot, bei dem auf X- und Y-Achse jeweils die Zählrate der zu bestimmenden Isotope aufgetragen sind (**s. Abb. 6.5**).

Der Quotient K_{aa}/K_{sa} von natürlich auftretenden SO₂-Vorkommen besitzt einen Wert von 18.41, welcher durch das natürliche Isotopenverhältnis von Schwefel berechnet werden kann [Speidel, 2005; Bandy A., 1993]. Somit ist es möglich, durch die experimentelle Bestimmung der Steigung m_{xy} = K_y/K_x der SO₅⁻-Zählraten von den Massenlinien 112, 113 und 114 m/z des Standards die isotopischen Konstanten K_{ss} und K_{as} zu bestimmen.

$$K_{(112),as} + K_{(113),s} + K_{(114),ss} = Z \quad (6.5)$$

¹Hierbei ist zu beachten, dass Ionen auf einer Massenlinie ununterscheidbar sind.

Isotop	Rel. Häufigkeit
³² S	95.02 %
³³ S	0.75 %
³⁴ S	4.21 %
³⁶ S	0.02 %
¹⁶ O	99.762 %
¹⁷ O	0.038 %
¹⁸ O	0.2 %

Tabelle 6.1: Häufigkeit der natürlichen stabilen Isotope von Schwefel und Sauerstoff.

K _{aa}	0.9389	Natürlicher Anteil im STR auf Masse 112
K _{sa}	0.0510	Natürlicher Anteil im STR auf Masse 114
K _{as}	(0.0327 ± 0.0034)	Eichgasanteil im STR auf Masse 112
K _{ss}	(0.9248 ± 0.0092)	Eichgasanteil im STR auf Masse 114

Tabelle 6.2: Natürlicher Anteil der SO₅⁻-Ionen K_{aa} und K_{sa} sowie die experimentell bestimmten Anteile K_{as} und K_{ss} des isotopischen Standards.

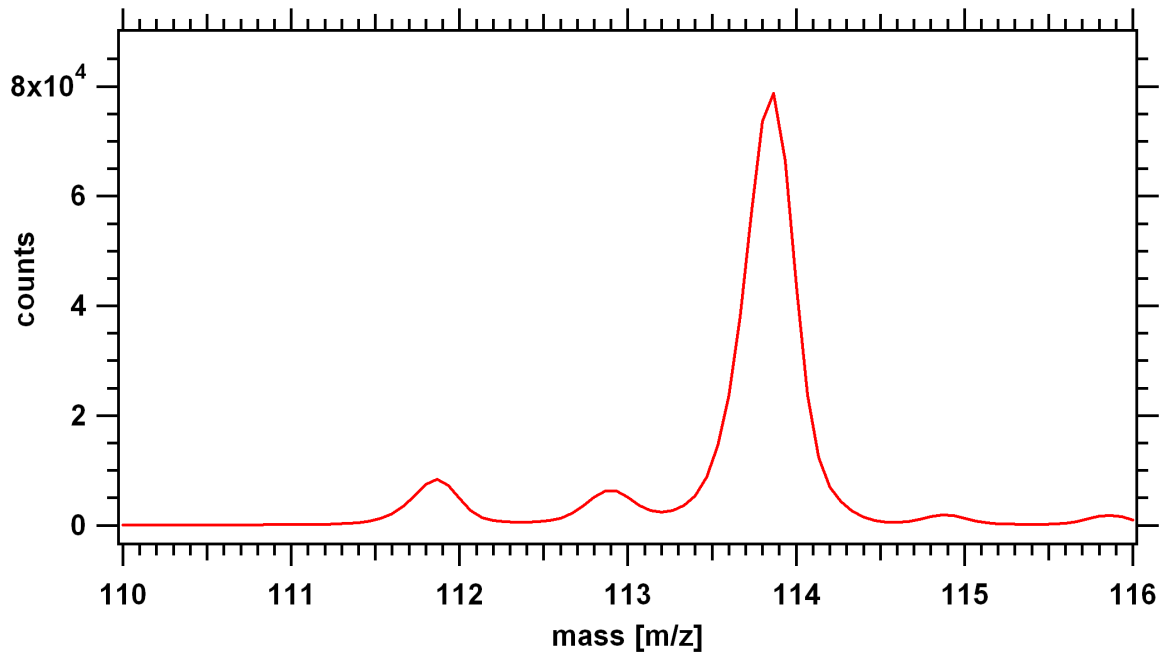


Abbildung 6.2: Die Massenlinien des isotopischen SO_2 -Standards auf Masse 112 ($^{32}\text{SO}_5^-$), 113 ($^{33}\text{SO}_5^-$) und 114 m/z ($^{34}\text{SO}_5^-$).

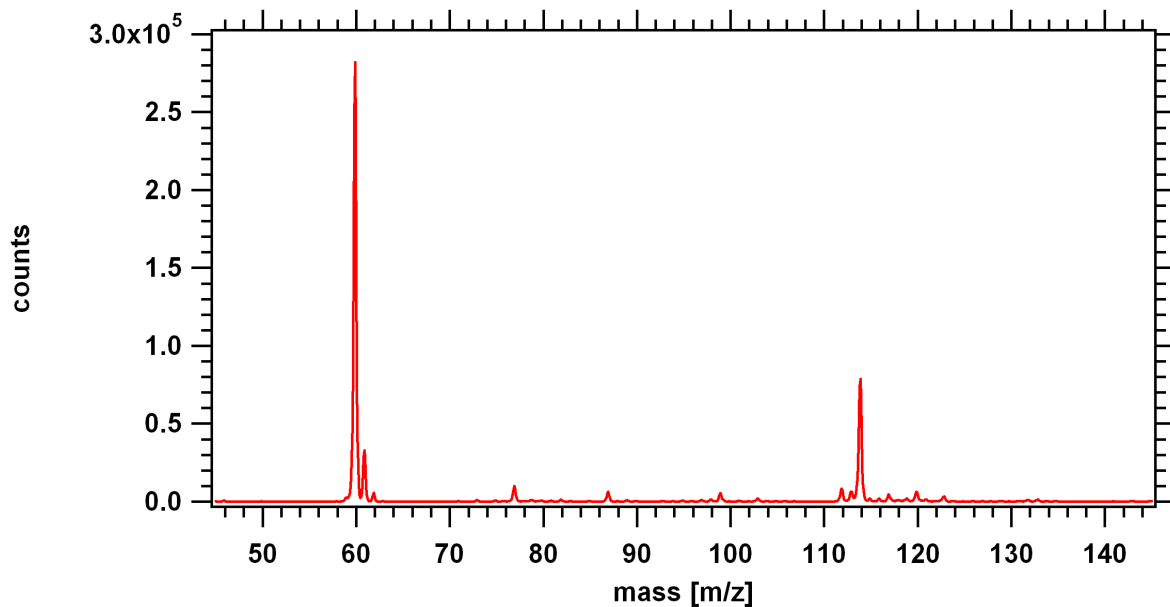


Abbildung 6.3: Komplettes Spektrum einer CIMS-Messung mit der CO_3^- -Edukt-Massenlinie bei 60 m/z sowie der $^{34}\text{SO}_5^-$ -Massenlinie bei 114 m/z, gemessen bei einer SO_2 -Molfraktion von 700 ppt des isotopischen Standards trockener synthetischer Luft und 70 mbar im Strömungsrohr. Ebenso erkennbar ist die Massenlinie 99 m/z ($\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$) und 112 m/z ($^{32}\text{SO}_5^-$)

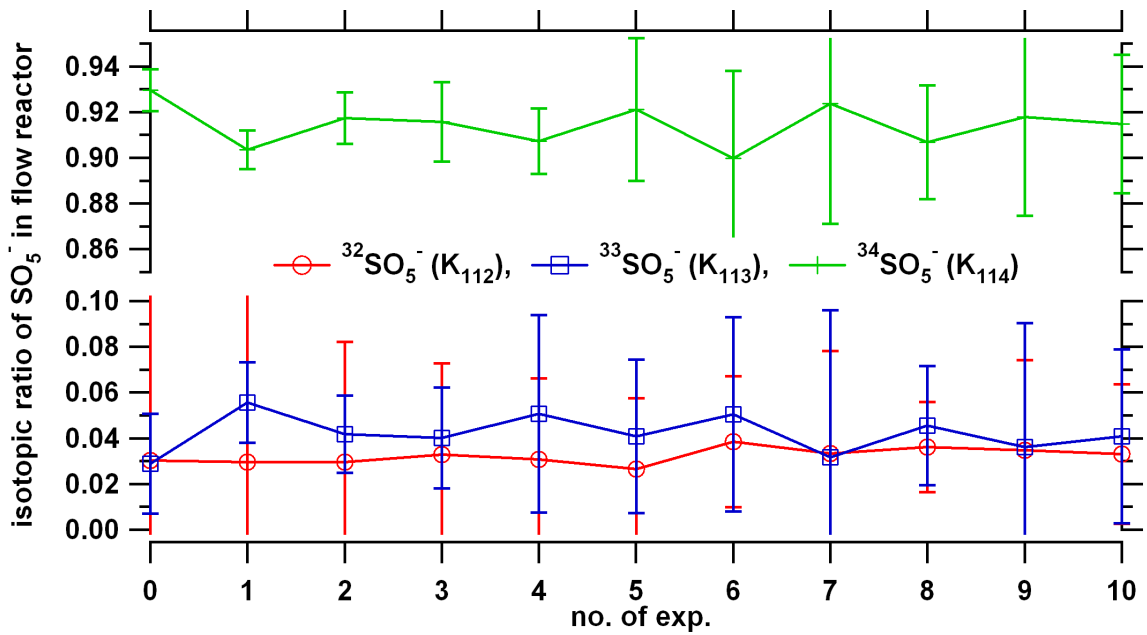


Abbildung 6.4: Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse wurde sowohl über eine Berechnung der Zählraten (Versuchsnummer 0 bis 5) als auch über die Steigungen der Ausgleichgeraden von $N_{112,113,114}$ (s. Abb. 6.5) (Versuchsnummer 6 bis 10) durchgeführt.

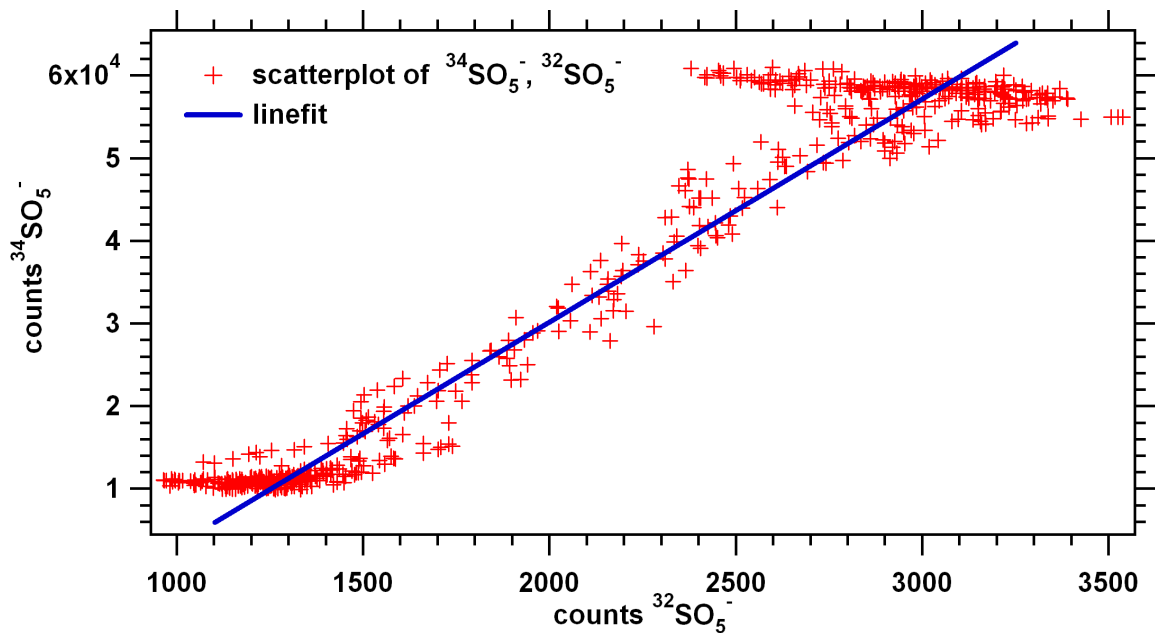


Abbildung 6.5: Ein Scatterplot der Zählraten der Massenspektrenlinien $^{32}\text{SO}_5^-$ und $^{34}\text{SO}_5^-$ des isotopischen Standards zur Berechnung der Steigung und Bestimmung von K_y/K_x .

Größe	Wert	Fehler	
Gesamtfluss	7.45 slpm	±	0.23 slpm
SO_2 -Fluss	10.56 smlpm	±	0.40 smlpm
SO_2 -Flasche	496 ppb	±	30 ppb
SO_2 -STR	703 ppt	±	54 ppt

Tabelle 6.3: Die während der Messung eingesetzten Flüsse und die daraus resultierenden Molfraktionen des SO_2 -Standards im Strömungsrohr.

$$\begin{aligned}
 m_{112,114} &= \frac{K_{(112),as}}{K_{(114),ss}} \\
 m_{113,112} &= \frac{K_{(113),s}}{K_{(112),as}} \\
 m_{113,114} &= \frac{K_{(113),s}}{K_{(114),ss}}
 \end{aligned}
 \tag{6.6}$$

Die Annahmen **Gl. 6.5** und **Gl. 6.6** liefern **Gl. 6.7**, wobei $m_{114,112}$ die durch einen Linearfit gewonnene Steigung aus $\frac{112}{114} \frac{m/z}{m/z}$ (**s. Abb. 6.5**) darstellt ($m_{x,y}$ entsprechend).

Da bei diesem Verfahren nicht der atomare Schwefel, sondern die isotopische Zusammensetzung von SO_5^- im Strömungsrohr betrachtet wird, ist durch Vernachlässigung der SO_5^- -Ionen mit einer Masse über 114 amu das zu betrachtende Gesamtverhältnis der SO_5^- -Ionen mit Massen von 112, 113 und 114 amu zu allen SO_5^- -Ionen der Massen 112 bis 124 amu ($^{34}\text{S}^{18}\text{O}_5^-$) kleiner als 1. Dieses Gesamtverhältnis Z beginnt bei 0.9882 für einen ($^{33}\text{S} + ^{34}\text{S}$) Standard von 100 % und reicht mit steigendem ^{32}S -Gehalt bis 0.99993 für eine isotopische Zusammensetzung mit 100 % ^{32}S . Je nachdem, wie die Isotopomere ^{32}S , ^{33}S und ^{34}S im Gasgemisch verteilt sind, variiert Z somit zwischen 0.9882 und 0.99993. Da laut Lieferant (des Herstellers) in dem verwendeten Standard der Schwefel-34 gegenüber dem totalen Schwefelgehalt mehr als 90 % beträgt, liegt Z für einen ^{32}S -Anteil von 10 % im Bereich von 0.9893 und fällt für einen ^{32}S -Anteil von 0 % auf 0.9882, wobei der hierbei entstandene Fehler kleiner 0.2 % vernachlässigt wurde.

$$\begin{aligned}
 K_{114,ss} &= \frac{Z}{m_{112,114} + m_{113,114} + 1} \\
 K_{113,s} &= \frac{Z}{\frac{1}{m_{113,112}} + \frac{1}{m_{113,114}} + 1} \\
 K_{112,as} &= \frac{Z}{m_{113,112} + \frac{1}{m_{112,114}} + 1}
 \end{aligned}
 \tag{6.7}$$

Bei einer Annahme von $Z = 0.9887$ ergibt die Messreihe den über **Gl. 6.7** berechneten Mittelwert von (92.48 ± 2.5) % für $K_{(114),ss}$, (4.25 ± 3.4) % für $K_{(113),s}$ und (3.27 ± 4.0) % für $K_{(112),as}$. Eine nachträgliche Eichung durch den Hersteller des Standards lag bei 92.4 % für $K_{(114),ss}$, 3.0 % für $K_{(113),s}$ und 3.6 % $K_{(112),as}$. Die starke Schwankung von $K_{(113),s}$ wird vermutlich durch das unbekannte, aus dem PFA-Schlauch austretende Spurengas hervorgerufen.

6.1.3 SO_2 -Kalibrierung

Eine Übersicht über die zur SO_2 -Kalibrierung verwendeten Molfraktionen und Flüsse zeigt **Tab. 6.3**. Zur Eichung der Flüsse wurde ein Bubble-Flow-Meter (Gilibrator) der Firma Gilian eingesetzt, welcher die benötigte Zeit einer sich ausdehnenden Seifenblase unter Umgebungsbedingungen bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung des Versuchsaufbaus wurde der lineare Zusammenhang der SO_5^- -Zählrate und der im Strömungsrohr vorhandenen SO_2 -Molfraktion überprüft (**s. Abb. 6.6**). Obwohl die Molfraktion des

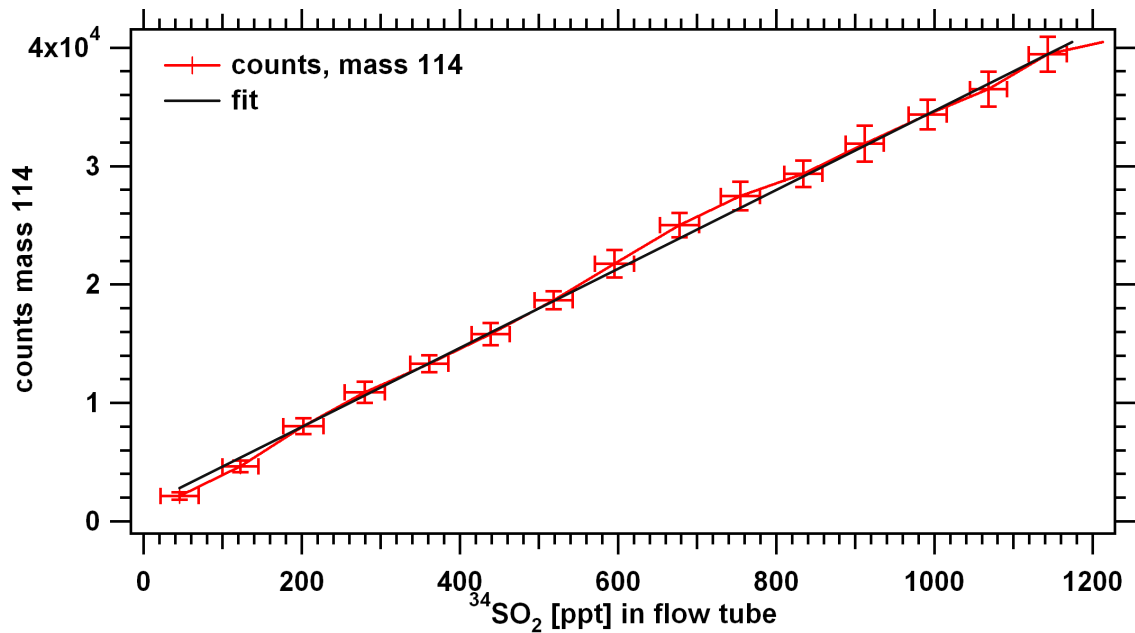


Abbildung 6.6: Überprüfung der Linearität zwischen der Zählrate von SO₅⁻ und der SO₂-Molfraktion.

Standards im Strömungsrohr während allen Messungen bis auf eine Ausnahme konstant gehalten wurde, sollte auch eine Änderung der Molfraktion die Berechnung nicht beeinflussen. Zur Kontrolle wurde eine konstant gehaltene Molfraktion von 371 ppt ³²SO₂ mit einer variierenden Molfraktion des ³⁴SO₂-Standard verglichen (s. **Abb. 6.7**). Hierdurch wurde gezeigt, dass die Molfraktionen, berechnet durch **Gl. 6.4**, innerhalb des Fehlers der CIMS-Messung liegen und unterschiedliche Eichgasmolfraktionen das Ergebnis nicht verfälschen. Wegen der erwarteten hohen SO₂-Molfraktionen während einer Schiffsabgasvermessung und den erwarteten niedrigen SO₂-Werten in der freien Troposphäre wurde die Eichgasmolfraktion für Messflüge der SHIPS-Kampagne² auf 1.13 ppb hochgesetzt, da die Schiffsabgase das Eichsignal sonst zu stark überdeckt hätten.

6.1.4 Untergrundmessungen

Der Untergrund auf den Massenspektrometers wird durch unterschiedliche Einflüsse hervorgerufen: Elektronisches Rauschen, ³²SO₂ im Eichgas, einen SO₂-Memoryeffekt und andere Spurengase, die ebenfalls Ionen auf Massenslinie 112 m/z bilden. Zusätzlich entweicht bei entsprechend hohen Ozonmolfraktionen Schwefel in Form von SO₂ von metallischen Oberflächen (s. **Kap. 6.1.6**). Durch Fragmentierungsstudien der Linien mit Masse 112 und 114 m/z konnte ausgeschlossen werden, dass andere Spurengase als SO₂ zu dieser Linie signifikant beitragen. Durch den Aufbau und die gering ausgeprägte Eigenschaft von SO₂ an Wänden adsorbiert zu werden (im Vergleich zu Stoffen wie HNO₃), sollte ein Memoryeffekt vernachlässigt werden können.

Abb. 6.8 zeigt den Durchflug durch eine Flugzeugabgasfahne während der SCOUT-O3-Kampagne (s. **Kap. 8.6**) auf dem Rückflug von Hyderrabad nach Dubai. Hierbei ist gut zu erkennen, dass die Flanken der entsprechenden SO₂-Massenslinie extrem schnell auf- und wieder abgebaut werden und das ursprüngliche Niveau innerhalb von 10 s erreicht wird, wodurch die SO₂-Molfraktion der Umgebung störungsfrei weiter vermessen werden kann und ein Memory-Effekt ausgeschlossen werden kann.

Wegen überraschender Ergebnisse während stratosphärischer Flüge wurden SO₂-Wandeffekte in **Kap. 6.1.6** noch einmal näher untersucht. Somit verbleiben als Quellen des Untergrunds elektronisches Rauschen und die Verunreinigung von ³²SO₂ im Standard. Die verwendete Formel zur Berechnung der SO₂-Molfraktion (s. **Gl. 6.4**) eliminiert durch die angegebene Isotopenverteilung K_{xy} genau diese isotopischen Verunreinigungen. Durch Berechnung der ³²SO₂-Molfraktion in einer Umgebung mit reiner synthetischer Luft (Westfalen AG, Synt Air) unter Zugabe einer bekannten Molfraktion des Standards erhält man mittels **Gl. 6.4** im Idealfall das elektronische Rauschen (s. **Abb. 6.9**). Die Versuchsreihe,

²Eine Teilkampagne innerhalb der INTEX-B Kampagne, die zur Sondierung von Schiffsabgasen diente.

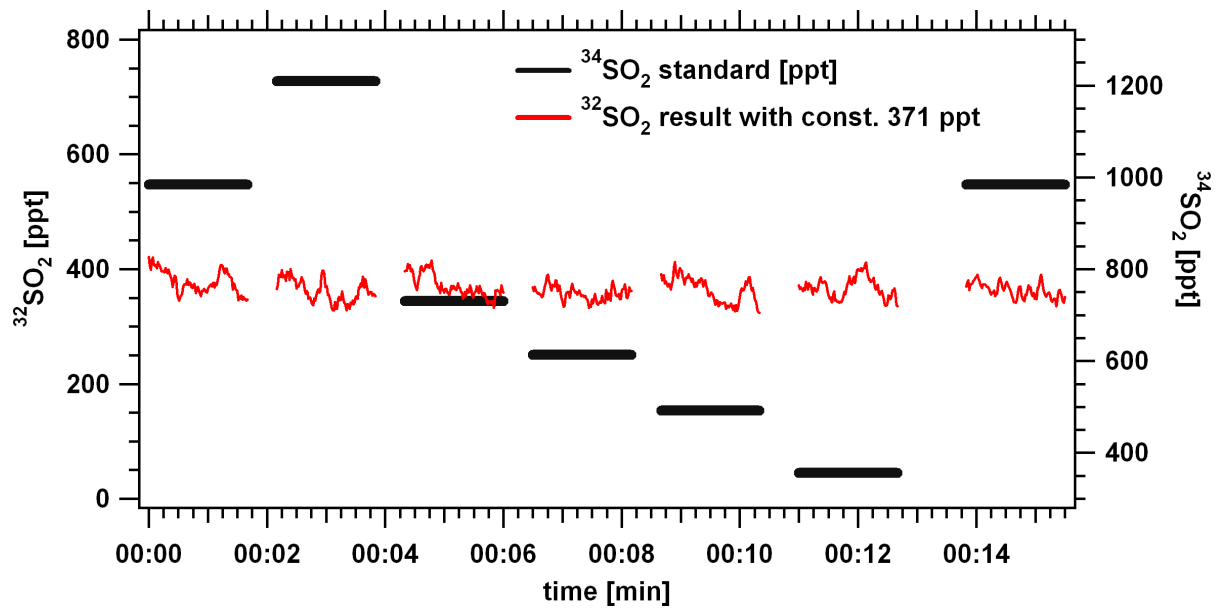


Abbildung 6.7: Berechnung einer konstant eingelassenen, aber unbekanntes $^{32}\text{SO}_2$ -Molfraktion (rot) mithilfe einer variablen Molfraktion (schwarz) eines bekannten $^{34}\text{SO}_2$ -Standards. Die gemessene $^{32}\text{SO}_2$ -Molfraktion (rot) wird hierbei mit allen verwendeten Molfraktionen des Standards (schwarz) zu $371 (\pm 25)$ ppt bestimmt. Eine Variation des Standards (schwarz) besitzt somit keinen Einfluss auf das Messergebnis.

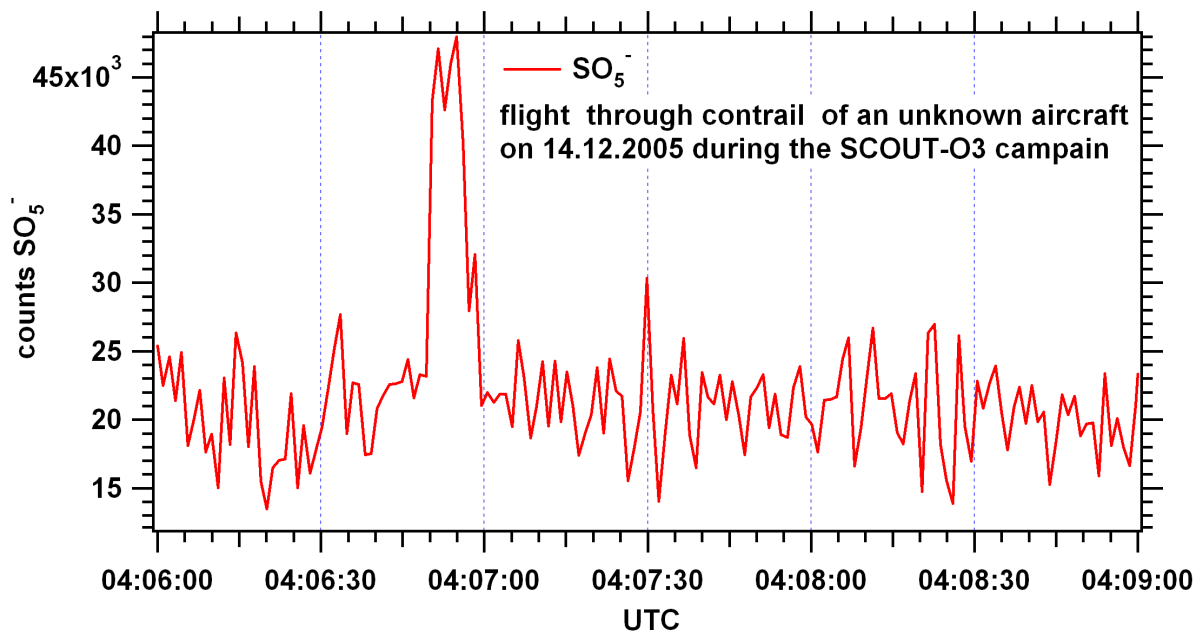


Abbildung 6.8: Flug durch eine gealterten Flugzeugabgasfahne in 11 km Höhe. Gut zu erkennen ist der schnelle An- und Abstieg des Messsignals.

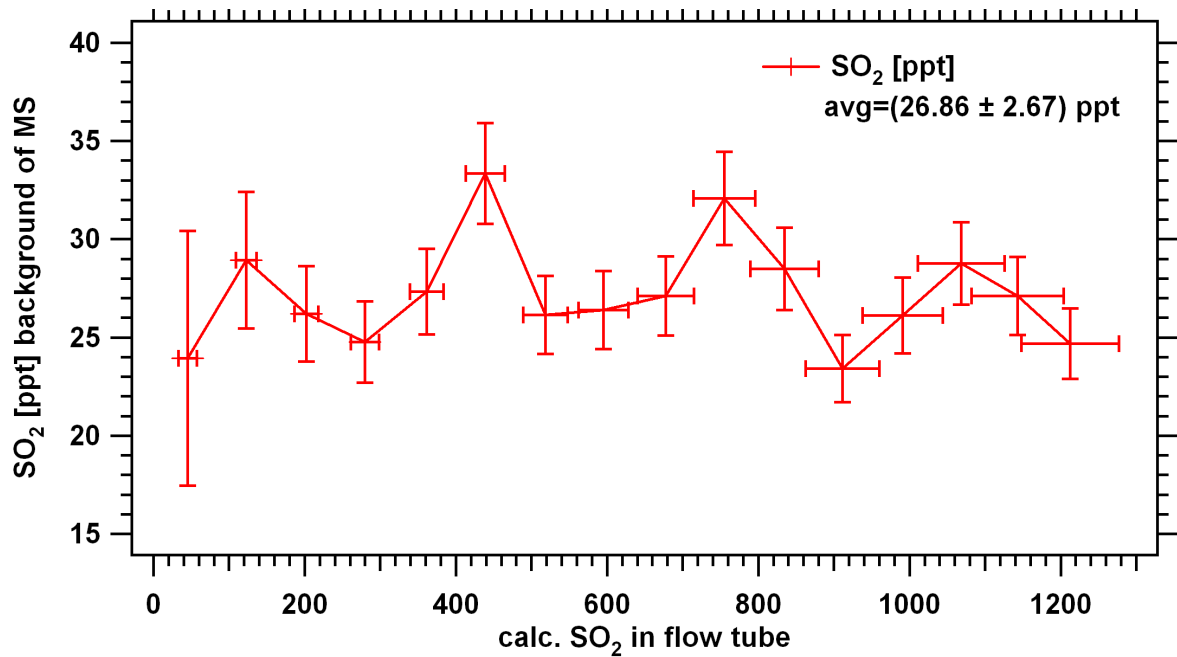


Abbildung 6.9: Labormessungen zur Bestimmung des SO₂-Untergrunds des Messaufbaus für die INTEX-B Kampagne (70 mbar, 295 K, 7.45 sl Gesamtfluss).

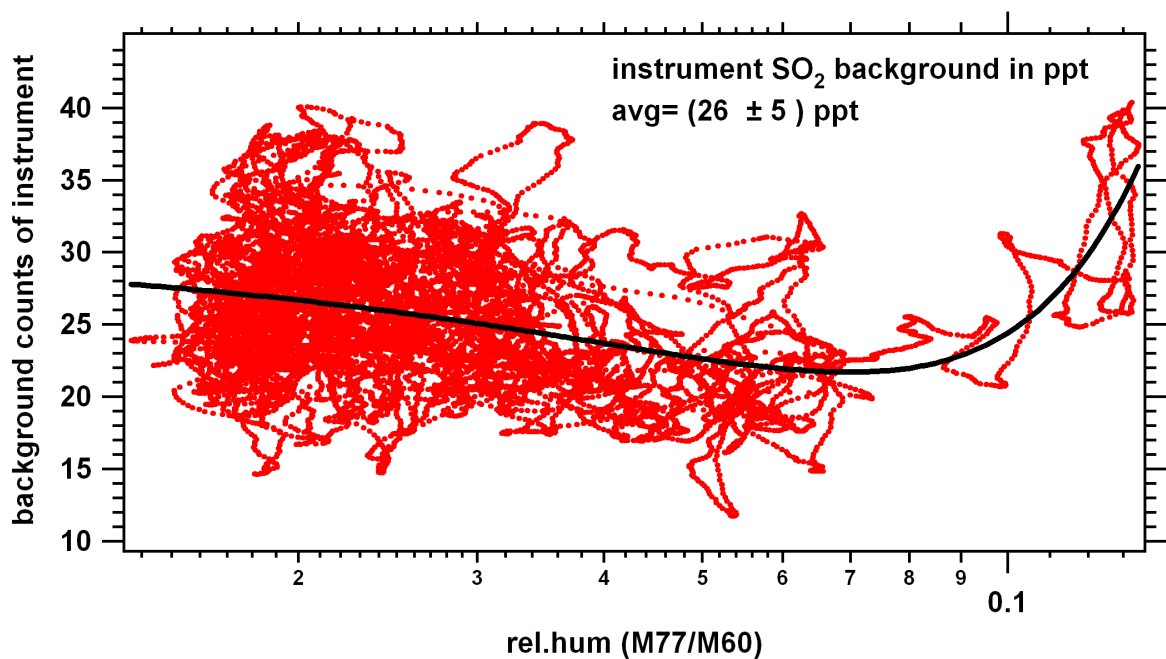


Abbildung 6.10: Labormessungen für den SO₂-Untergrund in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte. Eine schwache Abhängigkeit lässt noch auf das Vorhandensein einer kleinen Menge SO₂ im Strömungsrohr schließen, die den elektronischen Untergrund überlagert.

mit verschiedenen Molfraktionen des Standards durchgeführt, liefert im Mittel einen Gesamtuntergrund, der einer Molfraktion von $26.9 (\pm 2.7)$ ppt entspricht.

Eine Variation in der Feuchte sollte keinen Einfluss auf einen elektronischen Untergrund besitzen. In **Abb. 6.10** ist ein von der Feuchte leicht abhängiger schwacher Untergrund zu erkennen, was möglicherweise noch auf einen kleinen Anteil SO₂ in der synthetischen Luft schließen lässt, der den elektronischen Untergrund überlagert.

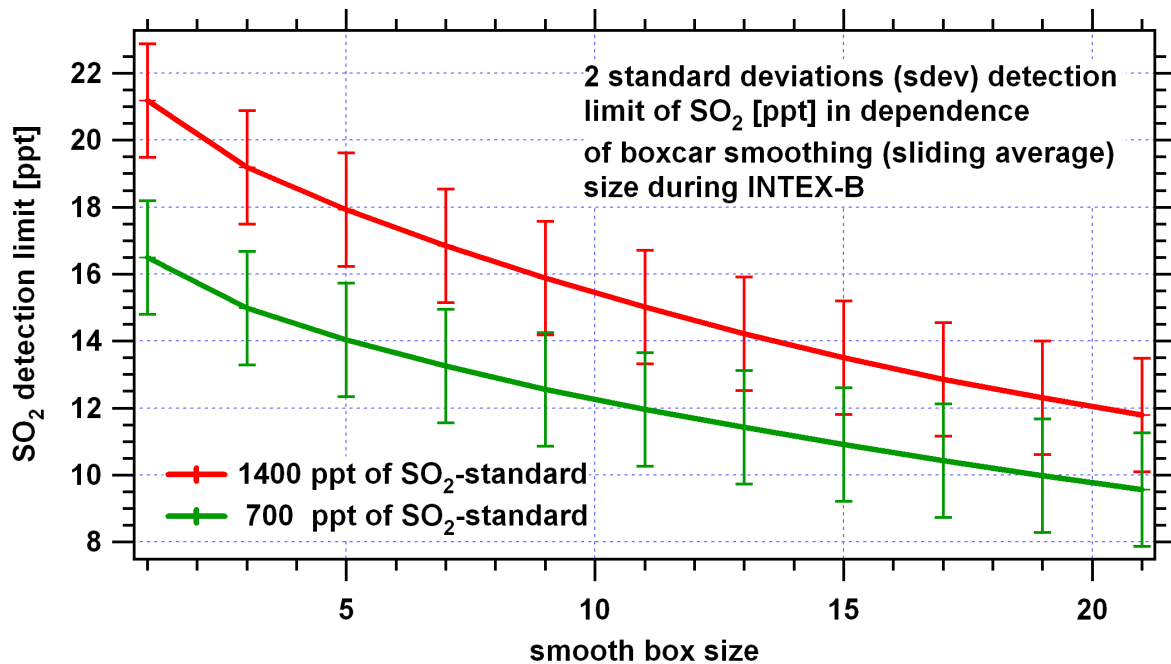


Abbildung 6.11: Nachweisgrenze der CIMS-Apparatur von 2 Standardabweichungen in Abhängigkeit der Anzahl der Messpunkte (1 Messpunkt entspricht einer Messzeit von 1 Sekunde, n Messpunkten für n Sekunden) vom laufenden Mittel (sliding average) für die gemessenen SO_2 -Molfraktionen während INTEX-B (s. Kap. 7). Eine Einzelmessung besteht aus 5 Microscans. Eine niedrigere isotopische Molfraktionen von 700 ppt des Standards ergab eine niedriger Nachweisgrenze (16.5 ppt, Einzelmessung) gegenüber einer Eichmolfraktion von 1400 ppt (21 ppt, Einzelmessung). Mit dem Zusammenfassen der Messwerte durch ein laufendes Mittel sinken die Nachweisgrenzen auf 10 ppt (21 Messwerte entsprechen 21 s, 700 ppt Eichgasmolfraktion) bzw. 12 ppt (21 Messwerte, 1400 ppt Eichgasmolfraktion), wobei gleichzeitig die Zeitauflösung geringer wird. Die Anzahl der Messpunkte im laufenden Mittel ist gleichzeitig auch die mittlere Zeitauflösung in Sekunden (n Messpunkte benötigen n Sekunden).

6.1.5 Fehlerbetrachtung der SO_2 -Messung

Der Fehler der Messung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Größte Fehlerquellen sind die Molfraktion des Standards im Strömungsrohr sowie das statistische Schwanken der Zählraten. Da der Fehler durch die statistische Variation für alle Massenlinien vorhanden ist, geht dieser bei der Berechnung der Molfraktion mittels Gl. 6.4 jeweils für die Masse 112 und 114 m/z ein. Abb. 6.12 zeigt diese Abhängigkeit der Massenlinien 112 und 114 m/z von der gemessenen Molfraktion.

Ein weiterer Fehler der gemessenen SO_2 -Molfraktion von 7.6 % ergibt sich durch die in Tab. 6.3 und 6.2 dargestellten Unsicherheiten der verwendeten Größen. Zusammen mit der statistischen Schwankung der Massenlinien 112 und 114 m/z ergibt sich der in Abb. 6.13 dargestellte relative Fehler. Ab einer Molfraktion von 400 ppt hängt der Gesamtfehler nur noch schwach von der statistischen Schwankung und liegt um ± 8 %. Die Nachweisgrenze der Messmethode ist abhängig von der Mittelung der Messwerte und von der eingelassenen Molfraktion des isotopischen Standards. Ein laufendes Mittel ergibt für einen 1400 ppt isotopischen Standard im Strömungsrohr über 5 Messwerte (5 s Intervall) eine Nachweisgrenze von 18 ppt (2 Standardabweichungen), über 11 Messwerte (11 s Intervall) 15 ppt (2 Standardabweichungen) und für eine Einzelmessung von 1 Sekunde 21 ppt (2 Standardabweichungen) (s. Abb. 6.11). Die Nachweisgrenze für einen 700 ppt Standard sinkt für eine Einzelmessung auf 16.5 ppt und für eine Mittelung über 5 Messwerte auf 14 ppt. Die Nachweisgrenze berechnete sich aus den Standardabweichungen (2σ) der über Gl. 6.4 ermittelten Molfraktionen. Die Laborversuche wurden bei 70 mbar und 296 K im Strömungsrohrsystem und mit synthetischer Luft (7.45 slm) als Trägergas durchgeführt. Die Eichgasmolfraktion im Strömungsrohr lag bei 700 bzw. 1400 ppt. Die Zeitauflösung der Messpunkte lag bei ~ 1 s, wodurch die Anzahl der Messpunkte im laufenden Mittel ein Maß für die mittlere Zeitauflösung darstellt (n Messpunkte benötigen n Sekunden).

Das Einlassen des Standards über einen MFC (max. 20 smlpm) mit seinen sehr feinen Leitungen (teilweise < 0.1 mm) hat einen starken Anlaufeffekt. Dieser macht sich zu Beginn der Messung durch eine

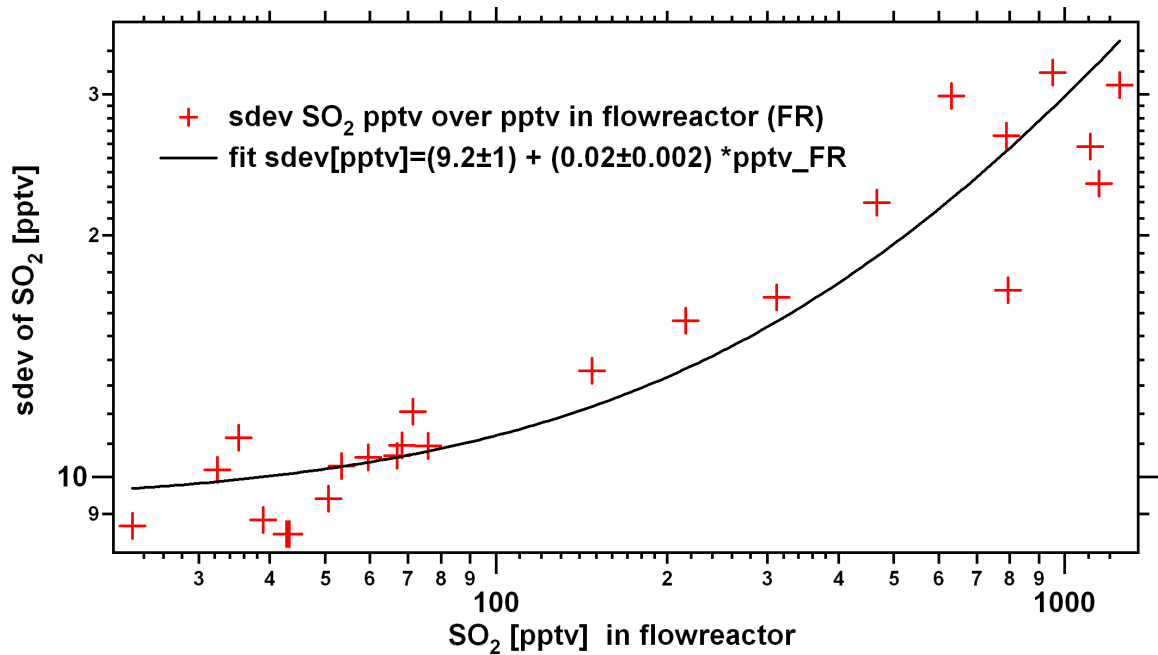


Abbildung 6.12: Standardabweichung des statistischen Mittels in Abhängigkeit der gemessenen SO₂-Molfraktion in trockener, synthetischer Luft (7.45 slpm) bei einem Druck von 70 mbar im Strömungsrohr.

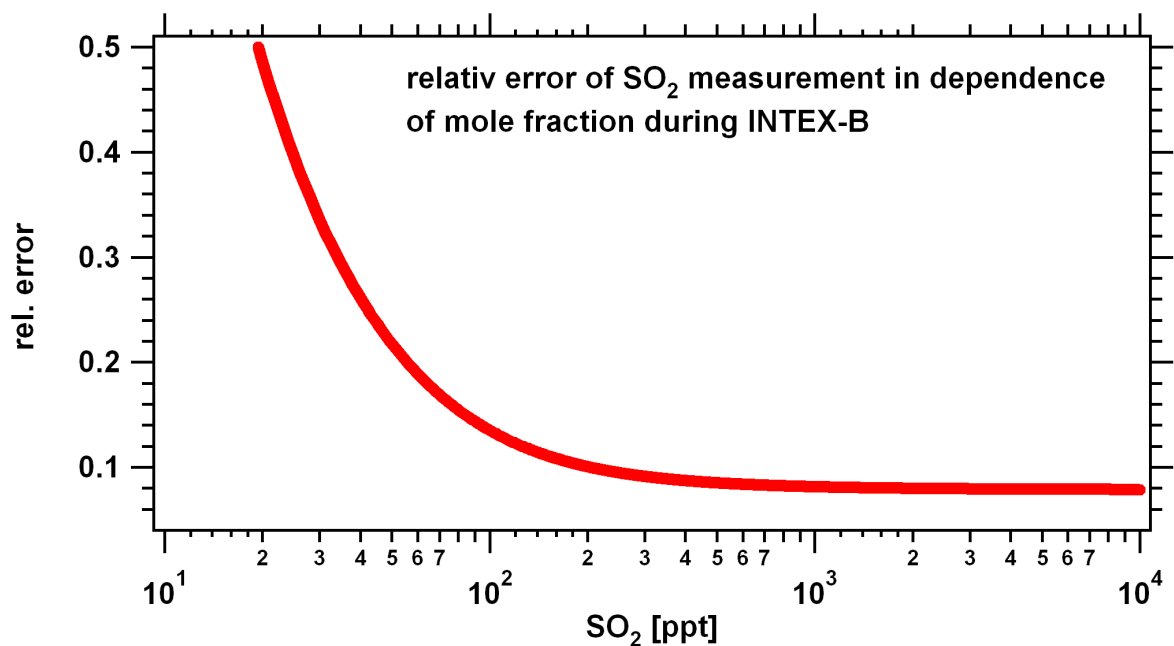


Abbildung 6.13: Relativer Fehler der SO₂-Messung während INTEX-B (s. Kap. 7) in Abhängigkeit der Molfraktion.

geringere Zählrate der Eichmassenlinie 114 m/z bemerkbar, erzeugt vermutlich durch Adsorption von SO₂ auf dem Weg von der Gasflasche zum Einlass. Dieser kann nur durch eine Vorlaufzeit im Minutenbereich vermieden werden kann. Eine Verkleinerung des PFA-Schlauchvolumens durch einen 1/8 Zoll Schlauch vom Druckminderer der Gasflasche des Standards zum MFC bringt ebenfalls eine Besserung mit sich. Eine Vernachlässigung dieser Anlaufeffekte würde zu Beginn der Messung zu hohe Molfraktionen liefern. Vermieden wurde dies durch eine Vorlaufzeit des Messaufbaus von 30 bis 60 Minuten vor jedem Messflug.

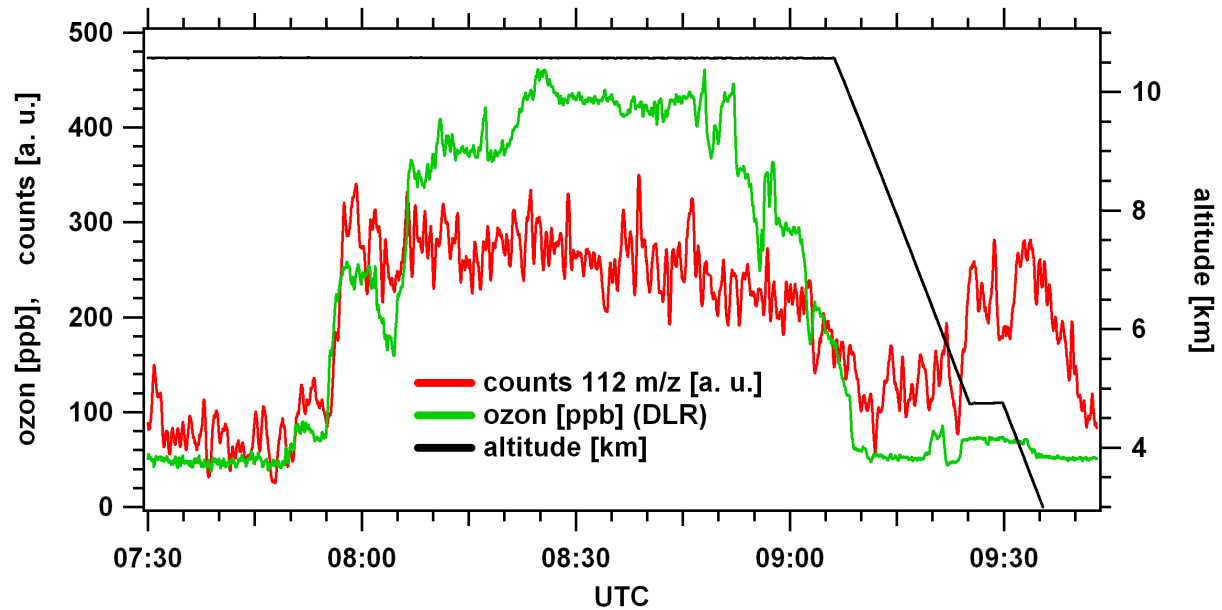


Abbildung 6.14: Erhöhung der 112 m/z Zählrate beim Durchflug durch stratosphärische Luft (Stratosphärenfalte) in 10.6 km Höhe am 24.03.2006 während eines Fluges von München nach Südspanien.

6.1.6 SO_2 -Produktion durch Einwirken von Ozon auf Edelstahl

Auf der INTEX-B Kampagne (s. Kap. 7) traten während der Messflüge signifikante Erhöhungen der Massenslinie 112 innerhalb der Stratosphäre auf (s. Abb. 6.14). Da SO_2 -Erhöhungen in der Stratosphäre nicht zu erwarten waren, wurde dieses Phänomen auf Querempfindlichkeiten zu Ozon und HNO_3 , den gemessenen Spurengasen mit den prozentual größten Zunahmen in der Stratosphäre, untersucht. Während HNO_3 als Störfaktor schnell ausgeschlossen werden konnte, wurde bei einem Laborversuch eine starke Ozonabhängigkeit der Massenslinie 112 m/z gefunden, obwohl die SIQ Ozon um die 50 ppm erzeugte (gemessen mit Ozon 49C Analysator, Thermo Instrument). Hierzu wurde der Messaufbau aus Abb. 5.2 um eine mit Sauerstoff (Westfalen AG, O_2 5.0) versorgte SIQ (SIQ-B, mit 3 bar Überdruck) erweitert und über einen MFC (Bronkhorst, max. 1 slpm) an den Einlass des Messaufbaus angeschlossen. Durch SIQ-B erzeugtes Ozon wurde im Messaufbau mit synthetischer Luft (Westfalen AG) gemischt und die effektive Ozonmolfraktion im Einlasssystem mit einem 49C Ozon Analysator bestimmt. Zur Bestimmung von $^{32}\text{SO}_2$ wurde eine Molfraktion von 1300 ppt des SO_2 -Standards im Strömungsrohr erzeugt und verschiedenen Ozonmolfraktionen aus SIQ-B ausgesetzt und die $^{32}\text{SO}_2$ -Molfraktion des Standards über Gl. 6.4 berechnet (s. Abb. 6.15).

Für den Fall, dass Ozon keinen Einfluss auf die Messung aufweist, sollte sich eine aus dem Standard ergebende konstante $^{32}\text{SO}_2$ -Molfraktion von 40 ppt einstellen.

Abb. 6.15 gibt den zusätzlichen Anstieg der erwarteten 40 ppt der $^{32}\text{SO}_2$ -Molfraktion mit zunehmenden Ozongehalt des Analysengemisches wieder, wodurch diese Messung der SO_2 -Molfraktion ab Ozonmolfraktionen von über 100–200 ppb eindeutig beeinflusst wurde.

Die Materialabhängigkeit dieses Phänomens wurde mit einem Edelstahlrohr (KF40) mit 50 cm Länge sowie einem PFA-Schlauch (Swagelok 3/4 Zoll) mit 1 Meter Länge untersucht, wobei abwechselnd mithilfe von Dreiwegeventilen eine Ozonmolfraktion von 1300 ppb in den PFA-Schlauch bzw. KF40 Edelstahlrohr eingeleitet und 2, 4 und 8 Minuten im System stehen gelassen (s. Abb. 6.16). Um Nebeneffekte durch SIQ-B auszuschließen, wurde bei diesen Versuchen Ozon durch einen UV-Ozon Calibrator (Thermo Elektron 49C), betrieben mit Sauerstoff (Westfalen AG O_2 5.0), erzeugt. Das Ergebnis der beiden Leitungen in Abb. 6.17 zeigt eindeutig ein Signal der Massenslinie 112 m/z beim Edelstahlrohr, wohingegen beim PFA-Schlauch keine Signalerhöhung auftrat. Gut zu erkennen sind die generell erhöhten Zählraten³ auf der Massenslinie 112 m/z bei Zugabe von 1300 ppb Ozon (oben). Diese wurden vermutlich aus Edelstahlkomponenten, die im Gesamtsystem vorlagen, erzeugt. Ein Ansteigen der Zählrate der Massenslinie 112 m/z beim Öffnen des Ventils ist deutlich erkennbar (4., 12. und 28. Minute, oben). Schwach zu erkennen

³ca. 2500 counts mit Ozon (oben) und 1400 counts ohne Ozon (unten)

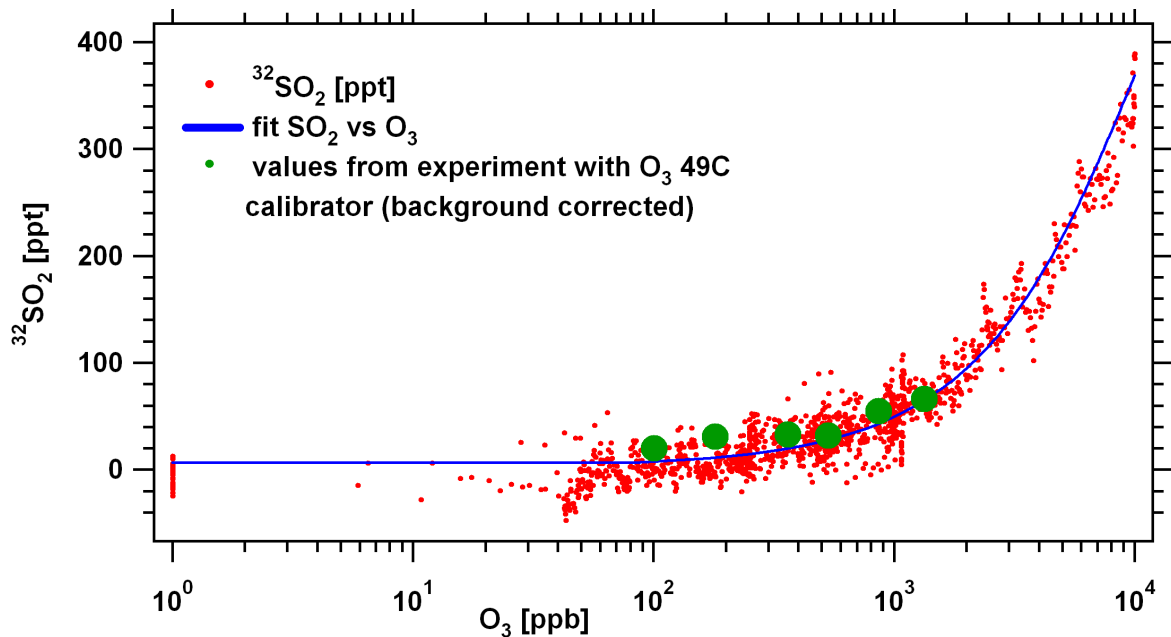


Abbildung 6.15: Bestimmung der ³²SO₂-Molfraktion eines konstanten, isotopischen Standards mit Variation der Ozonmolfraktion bis 10 ppm durch. Hierbei wurde eine Abhängigkeit der ³²SO₂-Molfraktion von Ozon ermittelt. Zur besseren Darstellung des Problems wurde die ³²SO₂-Molfraktion um den Untergrund korrigiert, so dass die Messwerte nur der Zunahme der gemessenen SO₂-Molfraktion entsprechen. Eine spätere wiederholte Messung mit einem UV-Ozongenerator brachte vergleichbare Ergebnisse (grün).

sind im oberen Teilbild die unterschiedlichen Zählraten des Untergrunds nach dem Wechsel von KF40 auf PFA oder umgekehrt, wie zu sehen in der 4. Minute, bei der durch das Umschalten auf das KF40-Rohr der Untergrund von Massenslinie 112 m/z ansteigt. Im unteren Diagramm wurde der Versuch ohne eine Zugabe von Ozon wiederholt. Hierbei sind neben dem niedrigeren Untergrund die die Peaks in der Zählrate zum Umschaltzeitpunkt auf das KF40-Rohr kleiner als mit einer Ozonzugabe. Dass dieses Signal von SO₂ gebildet wird, ist durch eine Fragmentierungsstudie⁴ der Massenslinie 112, so wie der koexistierenden Massenslinie 97 (HSO₄⁻) sehr wahrscheinlich. Ein weiteres Indiz wäre die isotopische Massenslinie 114 mit dem natürlichen Isotopenanteil von 5.43 % (# 114 m/z / # 112 m/z), welche vermutlich wegen zu niedriger Zählraten im Hintergrund untergegangen ist. Edelstahlrohre mit unterschiedlichen Oberflächen und Längen wurden mit dem identischen Aufbau untersucht, wobei Rohre mit einer sandgestrahlten Oberfläche im Gegensatz zur polierten vermutlich wegen der stark vergrößerten Oberfläche die höchsten Zählraten erzeugten. Hierbei ist sowohl Massenslinie 112 m/z wie auch 114 m/z deutlich zu erkennen (**s. Abb. 6.18**). Bei diesem Versuch wurde von der 3. bis zur 4. Minute eine Ozonmolfraktionen von über 1500 ppb durch das 1 Meter lange sandstrahlpolierte Edelstahlrohr geleitet. Das Sinken der Zählraten auf den Massenslinien 112 und 114 m/z ab der 3. Minuten deutet auf eine Erschöpfung des SO₂-Reservoirs in der Oberfläche des Edelstahls durch Ozon hin. Die weiteren 4 Peaks zwischen der 6. und 17. Minute wurden durch verschiedene Verweildauern des Ozons im KF40-Rohr erzeugt, wobei der gemessene prozentuale Anteil der Massenslinie 114 m/z in Mittel 5.3 (± 1) % beträgt und das erwartete natürliche Verhältnis bei 5.43 % (# 114 m/z / # 112 m/z) liegt.

Um Störungen im Versuch aus **Abb. 6.15** durch die Ionenquelle (SIQ-B) auf Massenslinie 112 m/z auszuschließen, wurde diese durch eine UV-Ozonquelle ausgetauscht und der Versuch erneut durchgeführt. Das Ergebnis der Mischung verschiedenen Ozonmolfraktionen (0–1400 ppb) mit einem isotopischen ³⁴SO₂-Standard (1300 ppt, Rest synt. Luft) zeigt **Abb. 6.19**. Beide Versuche führen mit unterschiedlichen Ozonquellen zu einem identischen Ergebnis. Die gewonnenen Werte sind zur Verdeutlichung nach Abzug des Untergrundes in das Diagramm **Abb. 6.15** eingefügt (grüne Punkte) worden.

Die Versuche zeigen eindeutig, dass von Edelstahlwänden im Beisein von Ozon SO₂ desorbiert bzw. gebildet werden kann und an die Umgebung freigesetzt wird. Hierbei spielt die Oberfläche des Stahls eine

⁴Die Massenslinie 112 m/z wurde fragmentiert zu Masse 80. (SO₅⁻)* → SO₃⁻ + O₂

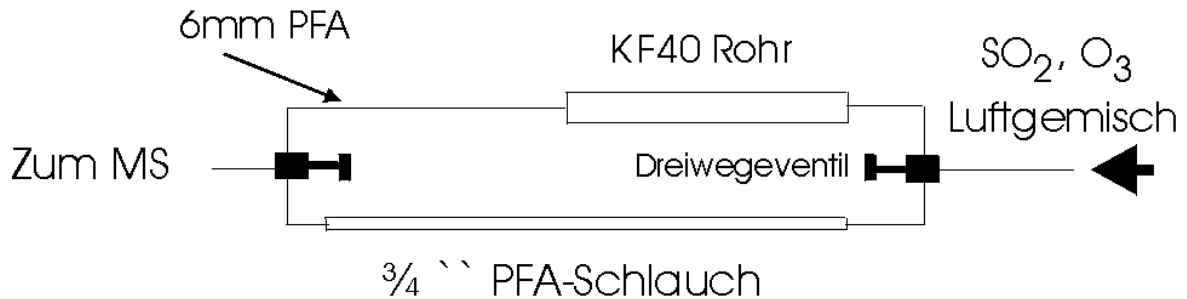


Abbildung 6.16: Versuchsaufbau zur Überprüfung des Einflusses von Ozon und der verwendeten Materialien auf die Bestimmung von der SO_2 -Molfraktionen mittels der CIMS-Apparatur.

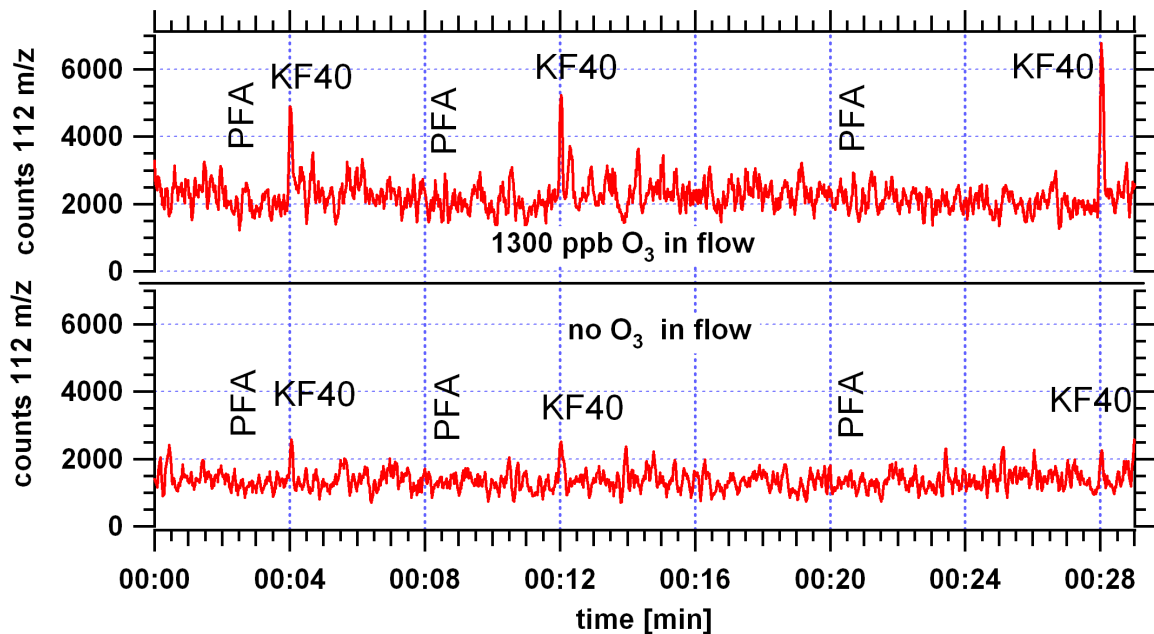


Abbildung 6.17: Auswirkung der Verweildauer mit (oberes Diagramm) und ohne (unteres Diagramm) Ozon enthaltender Luft in einem PFA-Schlauch und einem Edelstahlrohr (KF40). Hierbei wurde die Ozon beinhaltende Luftmasse in einem der Rohre stehen gelassen, während das andere mit der gleichen Luftmasse durchspült wurde. Nach 2, 4 und 8 Minuten wurden die Rohre durch betätigen der Ventile gewechselt. Gut zu erkennen sind die mit der Verweildauer erhöhten Zählraten (mit Ozon 1300 ppb) des Luftgemisches im KF40-Rohr (oben) gegenüber denen ohne Ozon (unten). Die Erhöhungen der Zählraten im KF40-Rohr mit Ozon enthaltender Luft (oben) sind hier nur Kurzzeitstörungen, hervorgerufen durch die lange Aufenthaltszeit des Ozons im KF40-Rohr. Trotzdem ist ein erhöhter SO_2 -Untergrund im Fall von angereicherter Ozon zu erkennen. Im Fall des PFA-Rohrs sind keine kurzzeitigen Erhöhungen über dem Untergrund festzustellen gewesen.

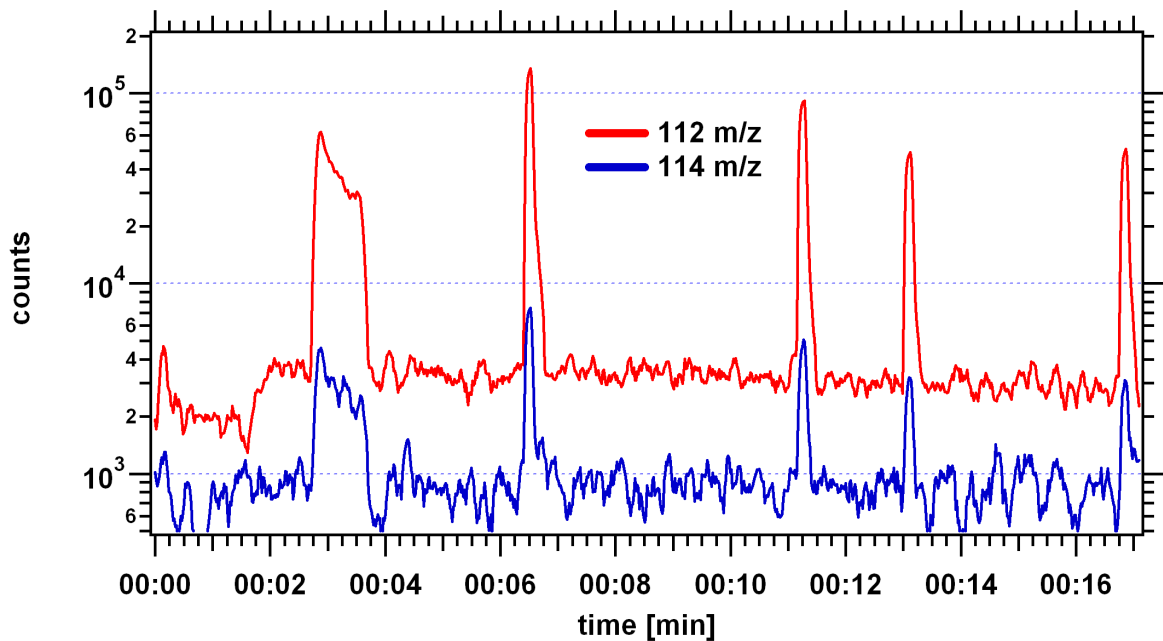


Abbildung 6.18: Zählraten der Massenzahlen 112 und 114 m/z teilweise mit Ozon versetzter (1300 ppb) synthetischer Luft innerhalb eines sandgestrahlten Edelstahlrohres. Ab der 3. Minute wird durch die Zugabe von Ozon ein Anstieg der Zählraten der Massenzahlen 112 und 114 m/z deutlich erkennbar. Hierbei zeigt sich deutlich eine Abnahme des SO₂-Reservoirs des Edelstahlrohres bis zur 4. Minute, wenn die Zugabe von Ozon endet. Die weiteren Peaks zwischen der 6. und 18. Minute wurden durch verschiedene Verweildauern des Ozons im KF40-Rohr erzeugt, wobei die Verhältnisse der Massenzahlen 114 zu 112 m/z in Mittel 0.053 ± 0.01 ergeben und das erwartete natürliche Verhältnis für diesen Fall bei 0.0543 ($\#$ 114 m/z / $\#$ 112 m/z) liegt.

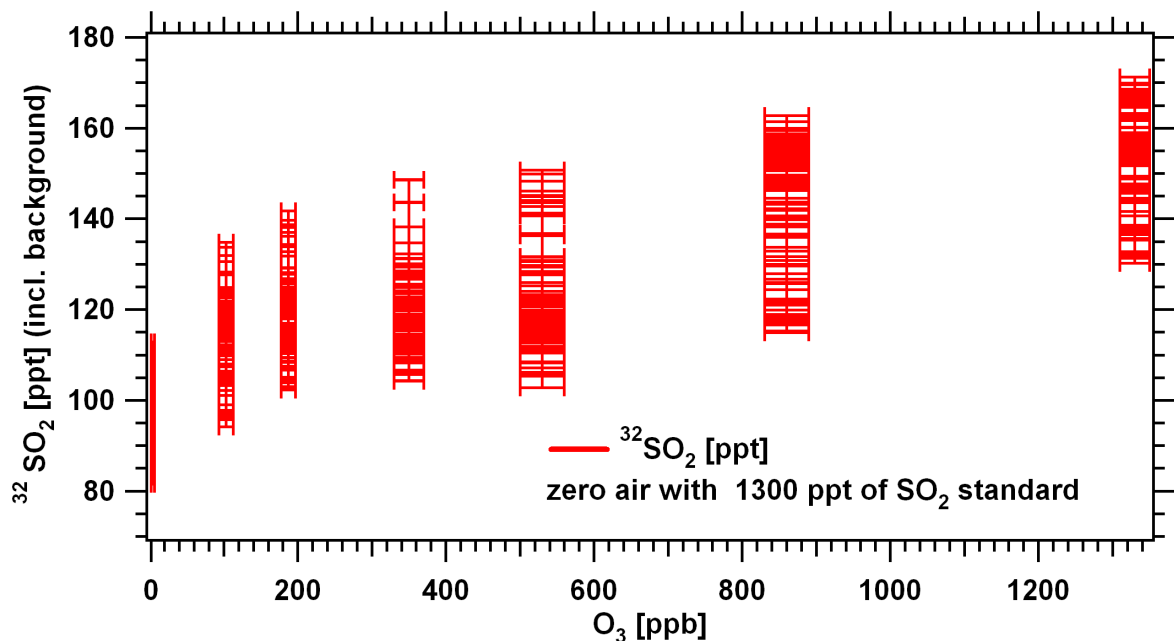


Abbildung 6.19: Messung des Anstiegs der ³²SO₂-Molfraktion in einem isotopischen Standard (1300 ppt SO₂ in synt. Luft) mittels Zugabe von Ozon, erzeugt mit einem UV-Ozon-Calibrator. Diese gewonnenen Mittelwerte der 7 Messpunkte sind nach Abzug des Untergrunds in **Abb. 6.15** eingefügt (grüne Punkte).

entscheidende Rolle. Große Oberflächen wie bei sandstrahlpolierten oder glasperlpolierten⁵ Rohren geben hierbei scheinbar eine größere Menge an SO_2 ab als einfach polierte Oberflächen.

Als Edelstahl werden Stahlsorten bezeichnet, deren Schwefel- und Phosphorgehalt 0.035 % (wt.) nicht übersteigt. Diese Größe ist im Verhältnis zu den in der Atmosphäre gemessenen SO_2 -Molfraktionen des Hintergrunds im oberen ppt-Bereich (30–100 ppt) sehr hoch (Faktor ~ 100000), weswegen von der Entstehung von SO_2 aus dem im Stahl gebundenen Schwefel — gegenüber der Desorption von SO_2 — ausgegangen wird. Ein weiterer Hinweis ist die starke Verringerung der SO_2 -Abgabe während des Durchflusses von Ozon die keiner Regeneration unterliegt. Ein Edelstahlrohr mit einem abgeklungenem SO_2 -Reservoir zeigte nach einer Einwirkzeit von 1 Stunde mit einer 1 ppb SO_2 -Molfraktion bei 3 bar keine signifikanten Unterschiede zur vorherigen SO_2 -Abgabe. Eine mögliche Reaktion von Schwefel nach SO gibt **Gl. 6.8** wieder. Mögliche Folgereaktionen von SO nach SO_2 sind in **Gl. 6.9** bis **6.11** wiedergegeben.



Durch den hohen Ratenkoeffizienten k_1 mit $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [NIST, 2007] ist eine Reaktionen von Ozon mit Schwefel zu SO in nachweisbarer Menge vorstellbar.

Die **Folgereaktion 6.9** mit dem zirka 2 Größenordnungen kleineren Ratenkoeffizienten k_2 ist durch die Ozonmolfraktion im 50 ppm-Bereich, erzeugt durch die SIQ, ebenfalls zu erwarten. Das Gleiche gilt für **Reaktion 6.10**, welche mit einem k_3 von ca. $10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ und einem Sauerstoffanteil von 21 % nicht ausgeschlossen ist. **Reaktion 6.11** ist wegen der Produktion von $\text{O} \cdot$ durch die SIQ ebenfalls nicht auszuschließen. Da das durch diese Reaktionen erzeugte SO_2 nicht quantifizierbar ist und ein schneller Abbau dieses Schwefel nicht gewährleistet war, ist eine nachträgliche Korrektur der stratosphärischen SO_2 -Molfraktionen nicht möglich.

Dieses Phänomen betrifft möglicherweise alle Schwefel enthaltenden Metallteile, die in Kontakt zu unterschiedlichen Ozonmolfraktionen treten wie z. B. beim Wechsel troposphärischer auf stratosphärische Luftmassen. Durch das luftdichte Auskleiden der Metallteile mit PFA kann dieser Effekt unterbunden werden. Da aber während der Kampagne die PFA-Verkleidungen nur aus PFA-Rohreinschüben bestanden, war ein Kontakt der Umgebungsluft mit der Metallwand an einigen Stellen nicht ausgeschlossen. Eine durchgeführte Passivierung durch Ozoneinleitung verringerte den Effekt, eine vollständige Beseitigung (Konditionierung des Leitungssystems) war nicht zu erreichen.

6.2 Nachweis von HNO_3

Geeignete Eduktionen zum Nachweis von gasförmigem HNO_3 mittels CIMS sind sowohl NO_3^- als auch CO_3^- , die am MPI-K Heidelberg in der Gruppe Atmosphärische Spurengase für die HNO_3 -Messung eingesetzt wurden [Knop and Arnold, 1985; Möhler and Arnold, 1991]. Da zeitgleich andere Spurengase über das CO_3^- -Eduktion detektiert werden, sind notwendigerweise CO_3^- -Ionen verwendet worden.

Diese können über ein Reinstgas oder Gasgemisch, das durch eine Hochspannungsquelle (SIQ) oder eine radioaktive Quelle geleitet wird, hergestellt werden [Arnold and Hauck, 1985; Knop and Arnold, 1985; Möhler and Arnold, 1991]. Nachteile der radioaktiven Quelle sind die notwendig hohe Strahlungsleistung für eine niedrige Zeitaufösung eines flugzeuggetragenen Massenspektrometers und die dazu nötige Zulassung durch das Luftfahrtbundesamt. Eine im Labor eingesetzte radioaktive Po-210 Quelle mit einer Aktivität von 100 MBq ergab bei einer Mittelung von 10 Microscans und einer Integrationszeit von 2 Sekunden ein Verhältnis des Untergrund zur CO_3^- -Zählrate von 1:10, während die SIQ ein Verhältnis von 1:100 erzeugte.

Zusätzlich zu den HNO_3 -Messungen sind gleichzeitige Messung anderer Spurengase vorgesehen, weswegen auf die schon erprobte Methode der Hochspannungsentladung durch eine SIQ mit Sauerstoff zurückgegriffen wurde [Möhler and Arnold, 1992]. Hierbei werden über die Hochspannungsentladung

⁵Nach Auskunft von Firmen mit Spezialisierung auf Hochvakuumtechnik wird das Glasperlpolieren eingesetzt, um die Oberfläche zu verdichten und einen „Hammergeffekt“ zu erzielen [Firma Pink GmbH Vakuumtechnik, 2007]

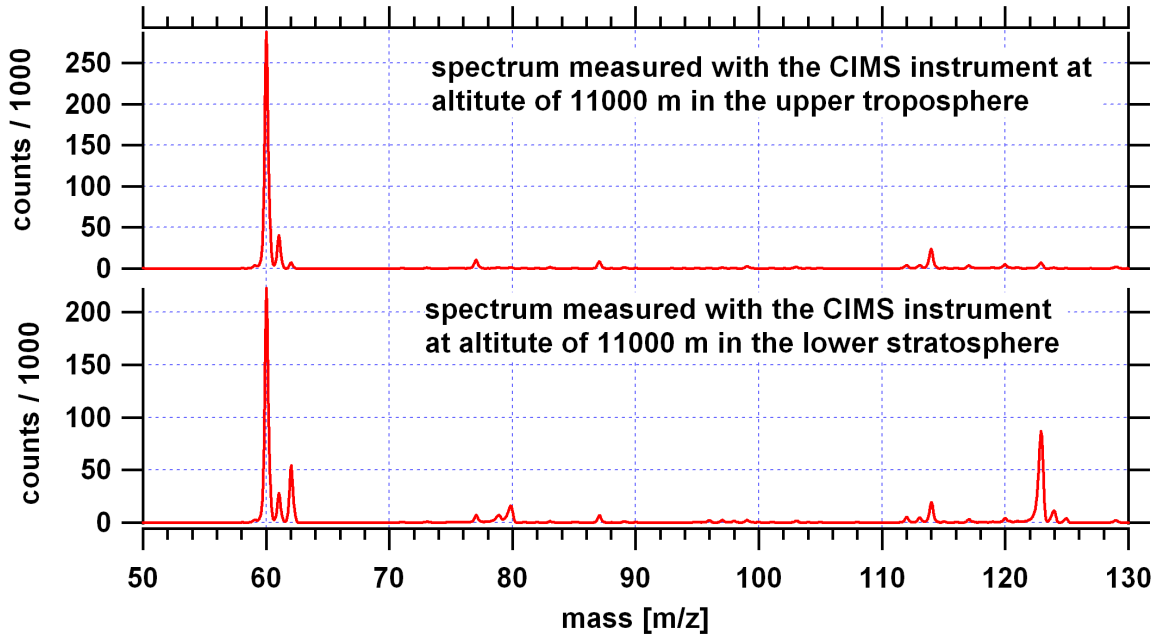
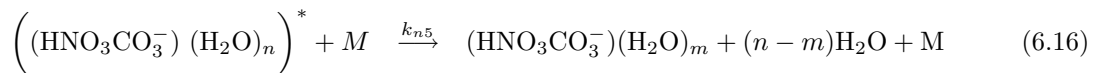
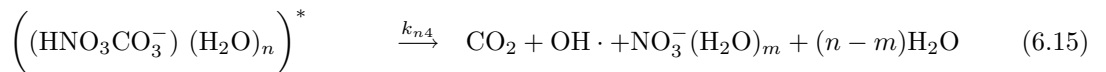
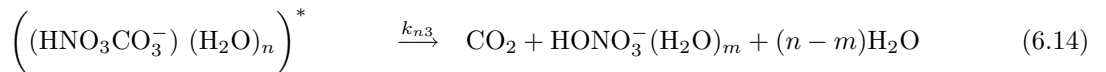
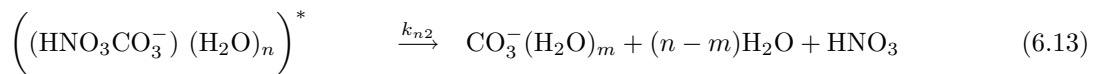
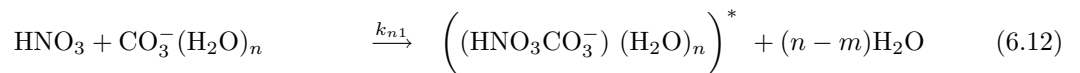


Abbildung 6.20: Spektren während eines Messfluges am 24.03.2006 von Santiago de Compostela (Spanien) nach München kurz vor (oben) und in (unten) der Stratosphäre in 11 km. Deutlich zu erkennen ist die HNO₃-Signatur auf Massenlinie 123 m/z, die beim Eintritt in die Stratosphäre deutlich anwächst und durch Stöße mit Fremtteilchen in die Massen 62, 79 und 80 m/z zerfällt. Weitere Masse in diesen Spektren sind 112 (³²SO₂), 114 (³⁴SO₂) und 77 m/z (CO₃⁻OH).

Ionen erzeugt (s. **Kap. 5.2.3**), die letztendlich zu CO₃⁻-Eduktionen reagieren. Die anschließende Ionenmolekülreaktion im Strömungsrohr zwischen den Eduktionen und HNO₃ lässt CO₃⁻HNO₃ entstehen (s. **Gl. 6.12**). Das entstandene Ion ist in der Regel in einem energetisch angeregten Zustand. Dieses kann ohne weitere Einwirkung oder durch einen weiteren Stoß seine Energie verlieren, wodurch verschiedene Reaktionskanäle geöffnet werden (s. **Gl. 6.13–6.16**).

Ein Beispielspektrum für eine HNO₃-Messung während eines Fluges zeigt **Abb. 6.20**, aufgenommen kurz vor und in der Stratosphäre. Hierbei wird ein Anstieg der Massenlinien 62, 79, 80, 123 und 124 m/z durch stratosphärisches HNO₃ hervorgerufen.



Die **Reaktionskanäle 6.13–6.16** tragen unterschiedlich zur Zählrate der Massenlinien im Spektrum bei. Hierbei werden Massenlinien vor allem bei 62, 79 und 123 m/z sichtbar. Inwieweit diese Reaktionskanäle die Zählraten der Massenlinien bestimmen und diese zum Nachweis für HNO₃ geeignet sind, wird im Folgenden untersucht.

Reaktionskanal 6.13 besitzt mit den Zerfallsprodukten CO₃⁻ und HNO₃ kein für den Nachweis relevantes Ion. Der **Kanal 6.14** (s. [Reiner, T. and O. Möhler and F. Arnold, 1998]) mit der Massenlinie 79 m/z ist nur schwach ausgeprägt und wird bei hohen Luftfeuchten von Produktionen anderer Spurengasen überlagert (s. **Abb. 6.23**), wodurch diese Massenlinie zum Nachweis von HNO₃ unbrauchbar wird.

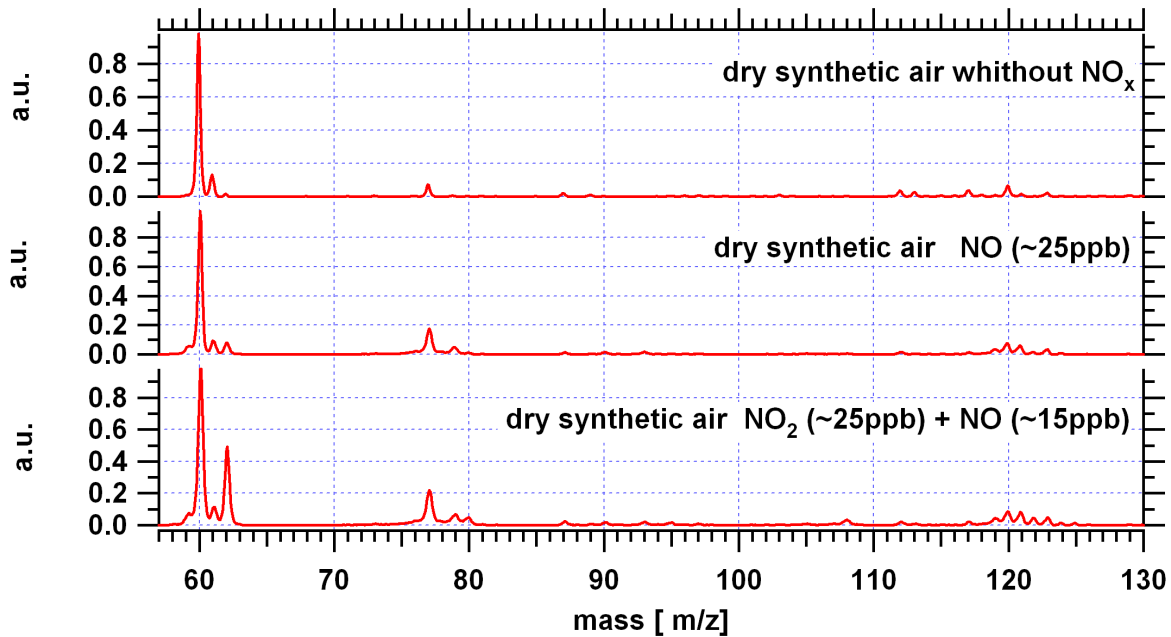
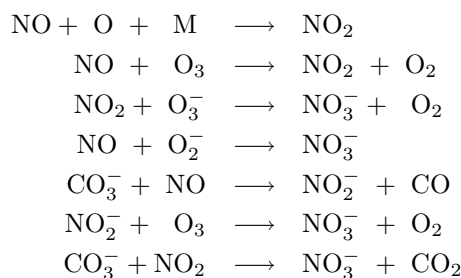


Abbildung 6.21: Spektrum eines CIMS-Versuchs von synthetischer Luft, der NO_x zugegeben wurde. Sowohl NO_2 als auch NO reagieren zu NO_3^- , wobei NO für die NO_3^- -Produktion eine untergeordnete Rolle spielt. HNO_3 , repräsentiert von Massenlinie 123 m/z, entsteht in geringen Mengen durch Reaktion von NO_2 mit $\text{OH}\cdot$ aus der SIQ.

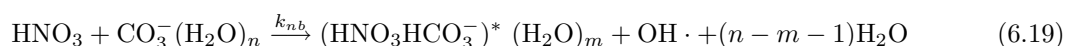
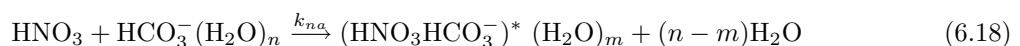
Die Massenlinie 80 m/z ist ein Sonderfall, sie entsteht über **Gl. 6.21** und wird überlagert durch die Parallelmessung von SO_2 (SO_3^- mit Masse 80 s. **Kap. 6.1**).

Reaktionskanal 6.15 erzeugt NO_3^- Ionen mit Masse 62 m/z. **Abb. 6.21** zeigt eine CIMS-Messung mit synthetischer Luft, die ein 40 ppb NO_x -Gemisch enthält. Die Reaktion von NO und NO_2 nach NO_3^- läuft über **Gl. 6.17**, wodurch mit NO_x belastete Luftmassen NO_3^- erzeugen, die den **Reaktionskanal 6.15** überlagern. Hierdurch sind ohne Kenntnis der NO_x -Molfraktionen HNO_3 -Messungen über die Massenlinie 62 m/z nur in nicht mit NO_x belasteten Luftmassen möglich. Laborversuche ergaben eine Obergrenze für diese Querempfindlichkeit ab Molfraktion von 0.3 ppb für NO_2 und 2 ppb für NO .



(6.17)

Masse 123 m/z, erzeugt durch Reaktionskanal **6.16**, ist die einzige HNO_3 -Massenlinie, die nicht überlagert wird. Problematisch ist, dass zusammen mit dieser eine weitere Massenlinie 124 m/z ($\text{HNO}_3\text{HCO}_3^-$) durch die Anlagerung von HNO_3 an HCO_3^- entsteht (s. **Gl. 6.18, 6.19**). Diese ist in feuchter Umgebung stärker ausgeprägt als in trockener Luft (s. **Abb. 6.22**), wodurch das Verhältnis von 123 zu 124 m/z feuchteabhängig wird. Ein isotopischer Standard von H^{15}NO_3 , der zur Onlineeichung eingebracht werden soll, wird hierdurch von ($\text{HNO}_3\text{HCO}_3^-$)⁻ überlagert. Zur weiteren Charakterisierung der Massenlinien 123 und 124 m/z wurden Fragmentierungsstudien durchgeführt.



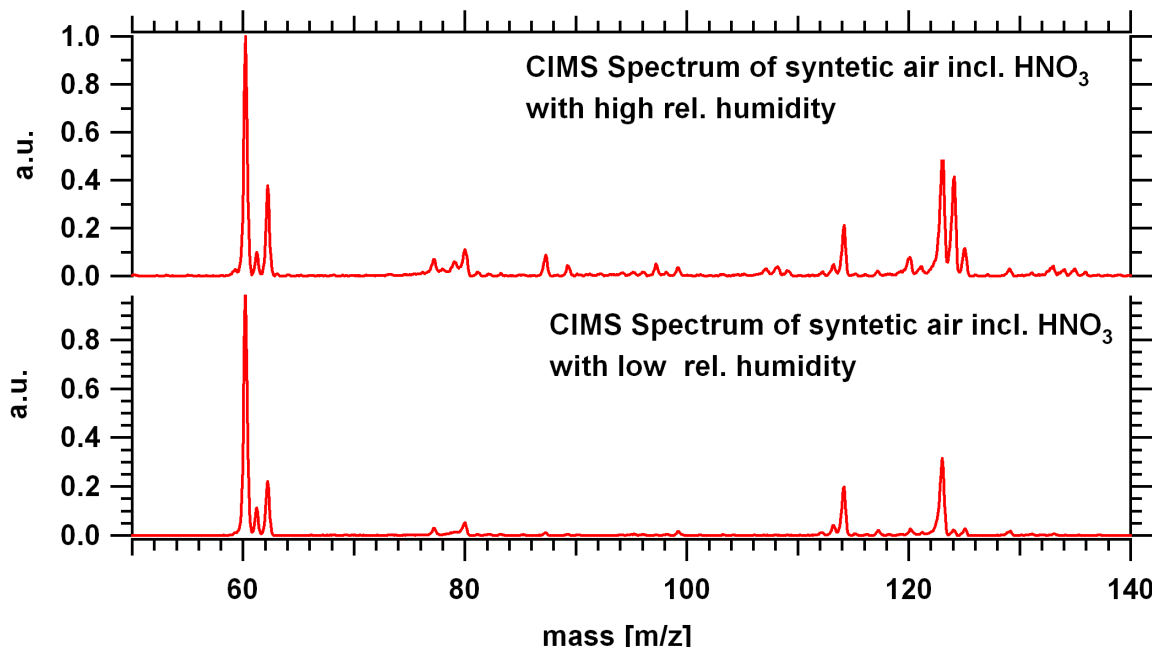
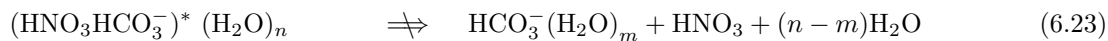
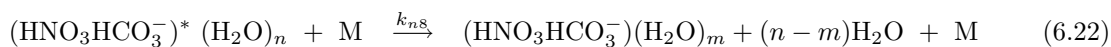
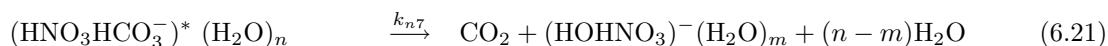
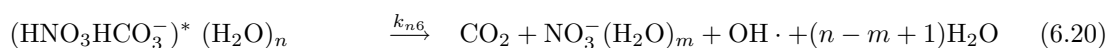


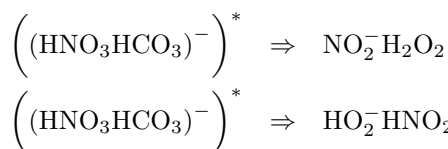
Abbildung 6.22: Zwei CIMS-Spektren mit synthetischer Luft und Spuren von HNO₃ in sehr feuchter (H₂O > 10000 ppm) und trockener Luft (H₂O < 100 ppm). Deutlich zu erkennen ist die erhöhte Zählrate der Massenlinie 124 m/z innerhalb einer feuchten Umgebungsluft, wodurch ein isotopischer Standard auf dieser Masse überlagert wird.

Die Fragmentierung wurde sowohl an den Massenlinien 123 und 124 m/z des H¹⁴NO₃ als auch an den isotopisch schweren Linien des H¹⁵NO₃ durchgeführt. Das Ergebnis wird in **Abb. 6.24** und **Abb. 6.25** dargestellt. Die Ionen H¹⁴NO₃CO₃⁻ und H¹⁵NO₃CO₃⁻ geben die erwartenden Fragmente mit den Massen 60, 62 und 79 bzw. 60, 63 und 80 wieder.

Die Fragmente der Massen 62 und 80 m/z sowie 63 und 81 m/z von HCO₃⁻H¹⁴NO₃ und HCO₃⁻H¹⁵NO₃ entstehen über **Gl. 6.20** und **Gl. 6.21**. Bemerkenswert ist, dass sowohl Masse 60 als auch 61 bei der Fragmentierung von (HCO₃HNO₃)⁻ nicht vorkommt, woraus geschlossen werden kann, dass Reaktionskanal **6.23** nicht existiert.



Die Fragmentierung der Massenlinien 124 und 125 m/z, entstanden durch das 1 amu schwerere Isotop H¹⁵NO₃, belegt, dass die entstehenden Massenlinien 80 und 81 m/z (aus H¹⁵NO₃) bzw. 79 und 80 (aus H¹⁴NO₃) das Stickstoffatom enthalten müssen. Daraus ergeben sich für (HNO₃HCO₃)⁻ die möglichen **Reaktionskanäle 6.25**.



Der Reaktionskanal zu Masse 80 m/z mit der Restmasse 43 amu (123–80 amu) aus der Fragmentierung von (H¹⁴NO₃CO₃)⁻ (123 amu) kann ohne ein Stickstoffatom im Ion (Masse 80 m/z) nicht erklärt werden.

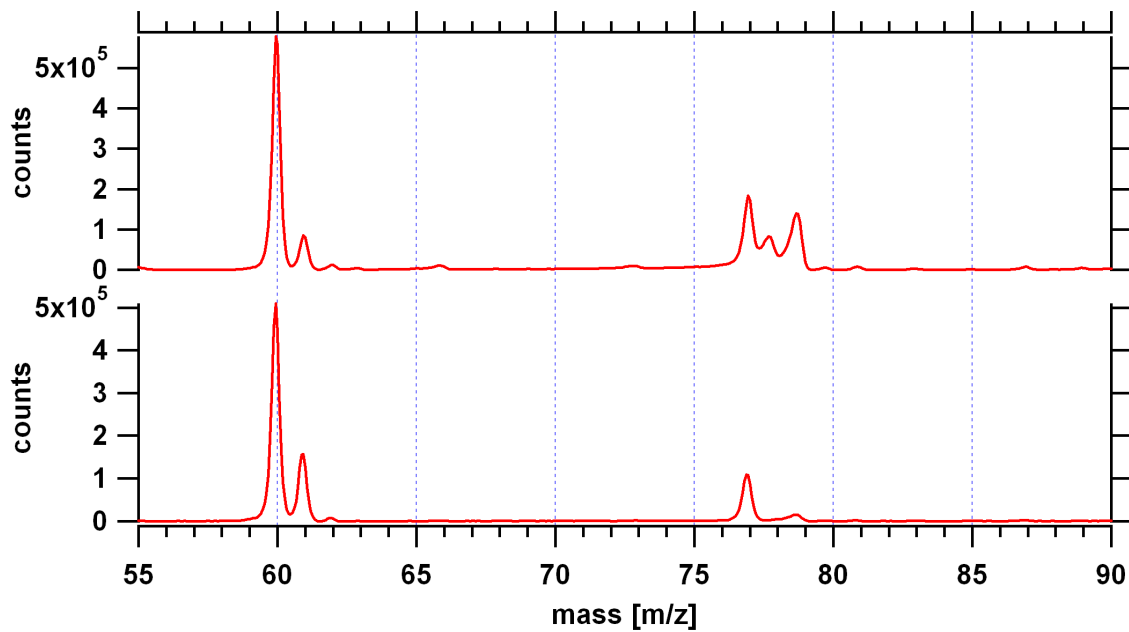


Abbildung 6.23: Spektrum synthetischer Luft mit hoher (> 10000 ppm, oben) und niedriger (< 100 ppm, unten) Luftfeuchtigkeit bei 70 mbar. Hierbei entsteht eine Masselinie 79 m/z, welche den **Reaktionskanal 6.14**) bei hohen Feuchten überlagert.

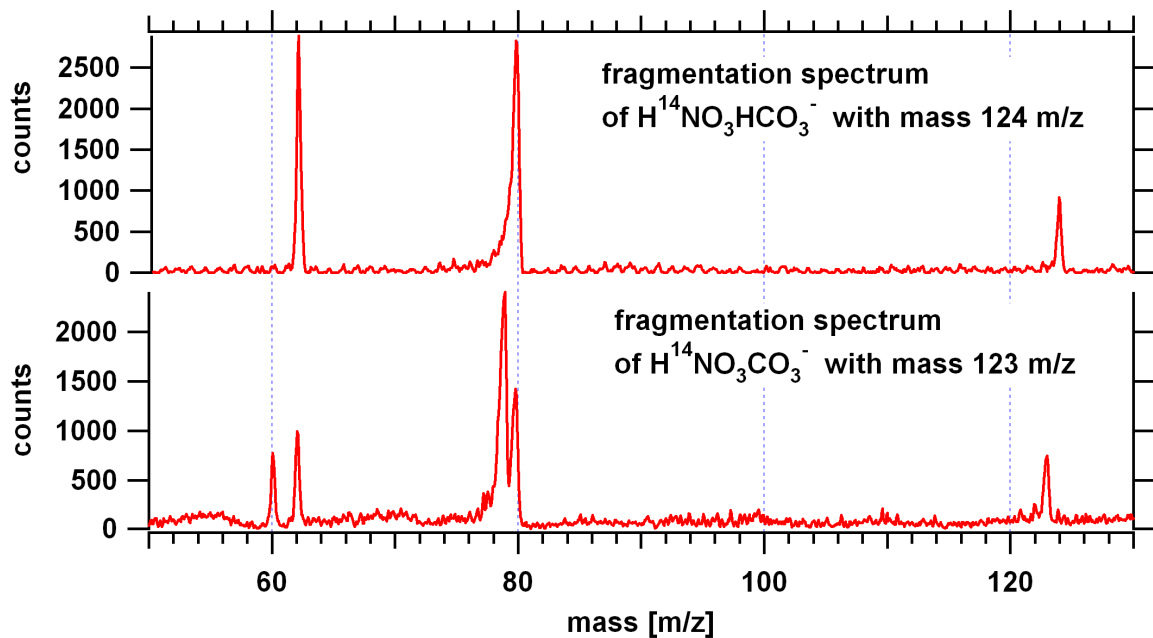


Abbildung 6.24: Laborversuch zur Fragmentation der Massen 123 (unten) und 124 m/z (oben), entstanden aus H^{14}NO_3 . Fragmente der Masse 124 m/z sind die Linien 62 und 80 m/z. Masse 123 m/z fragmentiert zu Masse 60, 62 und 79 m/z (s. Gl. 6.13–6.16, 6.20–6.22)

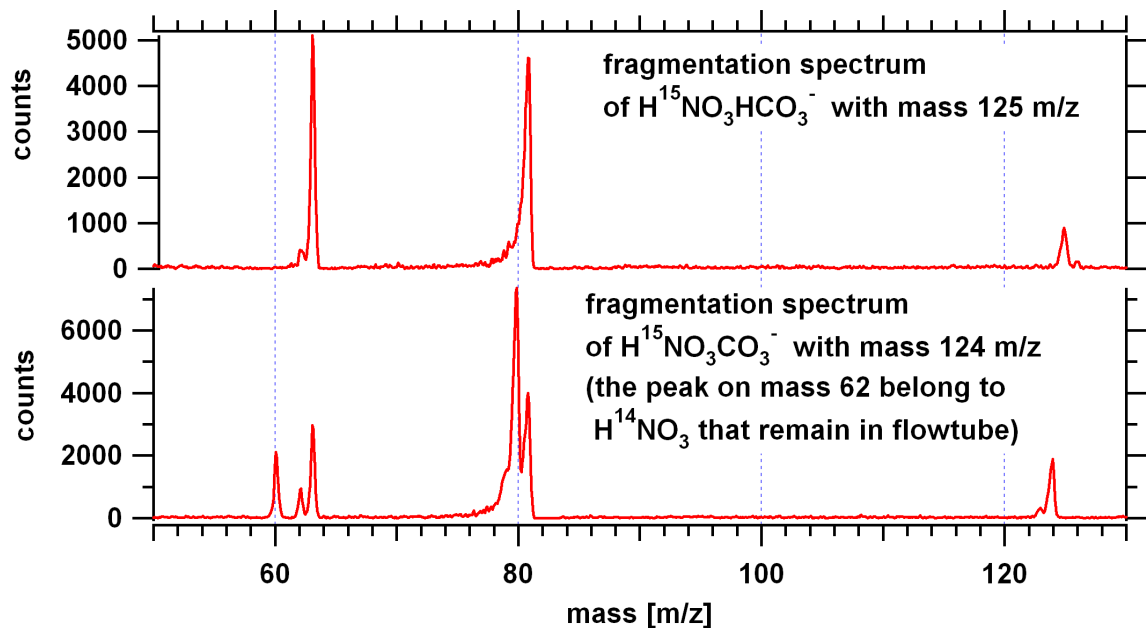


Abbildung 6.25: Laborversuch zur Fragmentation der Masse 124 m/z (unten) und 125 m/z (oben) entstanden aus H¹⁵NO₃. Fragmente der Masse 125 m/z sind die Linien 63 und 81 m/z. Masse 124 m/z fragmentiert zu Masse 60, 63 und 80 m/z (s. Gl. 6.13–6.16, 6.20–6.22)

Möglicherweise ist, wie in **Kap. 5.1.2** dargestellt, durch die für die Fragmentierung von Masse 123 m/z benötigte Linienbreite von 2.5 amu auch eine Fragmentierung der nächst höheren Massenlinie eingetreten.

6.2.1 Möglichkeiten der Bestimmung von HNO₃-Molfraktionen

Die Berechnung der HNO₃-Molfraktion kann durch die (Parallel)-ACIMS-Formel oder über die Online-eichung mit einem bekannten isotopischen HNO₃-Standard, der dem Gasfluss zugegeben wurde, durchgeführt werden. Die HNO₃-Molfraktion wird mittels des isotopischen Standards durch den Vergleich der simultan gemessenen Zählraten der Produktionen berechnet, hervorgerufen durch den Standard und HNO₃ in der Probenluft. Für die Berechnung über die ACIMS-Formel wird das Verhältnis von Produktionen zu Eductionen nach einer gewissen Laufzeit der Ionen verwendet (s. **Kap. 4.1**).

HNO₃-Berechnung durch isotopische Messung

Stickstoff hat zwei stabile Isotope ¹⁴N und ¹⁵N mit dem natürlichen Verhältnis von 996:4. Wie bei der Messung der Molfraktionen von SO₂ mit einem isotopischen Standard, kann Salpetersäure durch eine im Strömungsrohr konstant gehaltene Molfraktion von H¹⁵NO₃ permanent geeicht werden. Das um 1 amu schwerere isotopisch markierte H¹⁵NO₃ (Sigma Aldrich GmbH Lot No. 22917PI, Produkt No. 299235-1ML, 40 % wt.⁶, ¹⁵N 98:2) wurde von 3 Gramm auf 1 Gramm bei 295 K abgedampft, um eine Lösung nahe des azeotropen Verhältnisses von 68 % wt. zu erhalten. Diese Lösung wurde in ein High-Emmission-Permeationsröhrchen (HE) der Firma MCZ-Umwelttechnik mit einer aktiven Länge von 3 cm abgefüllt und die Permeationsrate des Röhrchens mit einem NO_y-Detektor des DLR bei 313.15 ± 3 K zu 780 ppt ± 180 ppt bestimmt.

Während eines Erprobungsfluges (s. **Kap. 7.5**) im Dezember 2006 ist dieser Standard im Forschungsflugzeug des DLR mit einem identischen CIMS-Aufbau⁷ (s. **Kap. 5.1.1**) eingesetzt worden. Die isotopische Zusammensetzung des Permeationsröhrchens wurde nachträglich wie in **Kap. 6.1.2** bestimmt zu $K_{ss} = 0.92$ und $K_{sa} = 0.08$, wobei K_{ss} für den Anteil von H¹⁵NO₃ und K_{sa} für H¹⁴NO₃ im Standard steht.

⁶Gewichtsprozent

⁷Dieser Testflug diente zur Zulassung eines zweiten, baugleichen Massenspektrometers des MPI-K, welches für dieses Messung eingesetzt wurde.

Bei diesem ersten Test sollte die HNO_3 -Molfraktion mittels isotopischer Onlineeichung durch die Zerfallsprodukte von Reaktionskanal **6.15** und **6.16** errechnet werden. Da $\text{CO}_3^- \text{H}^{15}\text{NO}_3$ auf Massenzahl 124 m/z von $\text{HCO}_3^- \text{H}^{14}\text{NO}_3$ überlagert wird, müssen die Zählraten der Massenzahlen um die zusätzlichen Zählraten, entstanden aus HCO_3^- , korrigiert werden. Bei der Berechnung durch **Reaktionskanal 6.15** muss auf die Querempfindlichkeit zu NO_x geachtet werden.

Die effektiv gemessenen Zählraten (D123, D124) der Massenzahlen 123 und 124 m/z ergeben sich durch **Gl. 6.27** und **Gl. 6.28**, wobei die Konstante c ein Proportionalitätsfaktor ist, der die Zählrate mit der Molfraktion verknüpft und beim Dividieren von D123 und D124 herausfällt. C_a ist in Anlehnung an Bandy A. [1993] die zu berechnende, natürlich vorhandene HNO_3 -Molfraktion in der Atmosphäre und C_s die vorliegende HNO_3 -Molfraktion des Standards. Aufgelöst nach C_a , ergibt sich **Gl. 6.29**, wobei R das gemessene Verhältnis der Zählraten von Masse 123 (D123) und 124 m/z (D124) darstellt.

Die Funktion $(1 - V(x))$ gibt in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte x den natürlichen prozentualen Anteil der Zählrate von Massenzahl 124 m/z zur Summe der Zählraten von 123 und 124 m/z wieder, die nach **Reaktionen 6.18** entstanden sind, wogegen $V(x)$ (**s. Gl. 6.26**) den natürlichen prozentualen Anteil der Zählrate von Massenzahl 123 m/z, entstanden durch **Reaktion 6.12**, wiedergibt.

$$V(x) = \frac{m_{123}(x)}{m_{123}(x) + m_{124}(x)} \quad (6.26)$$

$$D_{123} = c \left(K_{sa} \cdot C_s \cdot V(x) + C_a \cdot V(x) \right) \quad (6.27)$$

$$D_{124} = c \left(K_{ss} \cdot C_s + C_a \cdot (1 - V(x)) + K_{sa} \cdot C_s \cdot (1 - V(x)) \right) \quad (6.28)$$

$$C_a = C_s \frac{R - K_{sa}(R + 1) \cdot V(x)}{V(x) \cdot (1 + R) - R} \quad (6.29)$$

Wegen der in der Natur gering vorkommenden Menge an ^{15}N (<1 %) wurde das natürliche Isotopenverhältnis unberücksichtigt gelassen. Für die Laborbestimmung der gerätespezifischen Funktion $V(x)$ wurden die Zählraten von Massenzahl 123 und 124 m/z über eine mit 1000 ppt HNO_3 versetzte synthetische Probenluft unterschiedlicher Feuchte aufgenommen und das prozentuale Verhältnis der Zählrate der Massenzahl 124 m/z zu #123m/z + #124 m/z über die Feuchte⁸ aufgetragen (**s. Abb. 6.26**). Zusätzlich hierzu sind die prozentualen Verhältnisse aus den Messflügen der INTEX-B Kampagne, in denen der isotopische Standard nicht eingesetzt wurde, dargestellt (**s. Kap. 7**).

Erste Berechnungen der HNO_3 -Molfraktionen, die während eines Testfluges mit einem isotopischen Standard gewonnen wurden, zeigt **Abb. 6.27**. Zur Veranschaulichung der möglichen Fehlerquellen sind die HNO_3 -Molfraktionen, berechnet über Massenzahl 62 und 63 m/z (blau) sowie über Massenzahl 123 und 124 m/z (rot), dargestellt. Die Zeitreihe (grün, unten) gibt das korrigierte Verhältnis der Zählraten nach **Gl. 6.30** wieder und sollte im Normalfall für Luftmassen mit einem (vernachlässigbaren) Anteil unter 0.3 ppb für NO_2 und unter 2 ppb für NO einen Wert von 1 liefern. Bei Überschreitung der NO_x -Molfraktionen fällt dieses Verhältnis wegen der zusätzlichen Formierung von NO_3^- -Ionen auf unter 1 ab. Ein Verhältnis von 1 gibt die Verwertbarkeit der HNO_3 -Messung über die Massenzahlen 62 und 63 m/z wieder. Ein Verhältnis über 1 weisen Messwerte auf, bei denen ein Problem mit zu hoher Feuchte auftrat, die das Messergebnis verfälschten.

$$\frac{\frac{\# 63 \text{ m/z}}{\# 124 \text{ m/z}}}{\frac{\# 62 \text{ m/z}}{\# 123 \text{ m/z}}} \quad (6.30)$$

Die Gerade (grau, unten) gibt die Messungen mit Verhältnissen nahe 1 wieder, berechnet durch **Gl. 6.30**. Diese werden weder durch zu hohe Feuchten noch durch eine erhöhte NO_x -Molfraktion verfälscht.

Ein Beispiel für eine durch NO_x belastete Luftmasse zeigt **Abb. 6.27**. Hierbei sind gegen 12:40 und 14:00 UTC fälschlicherweise über das Verhältnis von 62 m/z zu 63 m/z, wegen der erhöhten NO_x -Molfraktion innerhalb der Grenzschicht, erhöhte HNO_3 -Molfraktionen berechnet worden. Das Verhältnis von **Gl. 6.30** (grüne Zeitreihe) sinkt an diesen Stellen signifikant unter 1. Die Werte über 1 gegen 12:30 UTC und ab 13:45 bis 14:00 UTC geben ein Problem der Messung durch zu hohe Feuchte wieder.

⁸Hierbei ist das Verhältnis der Zählraten von Massenzahlen 77 zu 60 m/z als ein Indikator für die absolute Feuchte zu verstehen, wobei die Berechnung der absoluten Feuchte einer komplizierten Funktion unterliegt [Speidel, 2005]

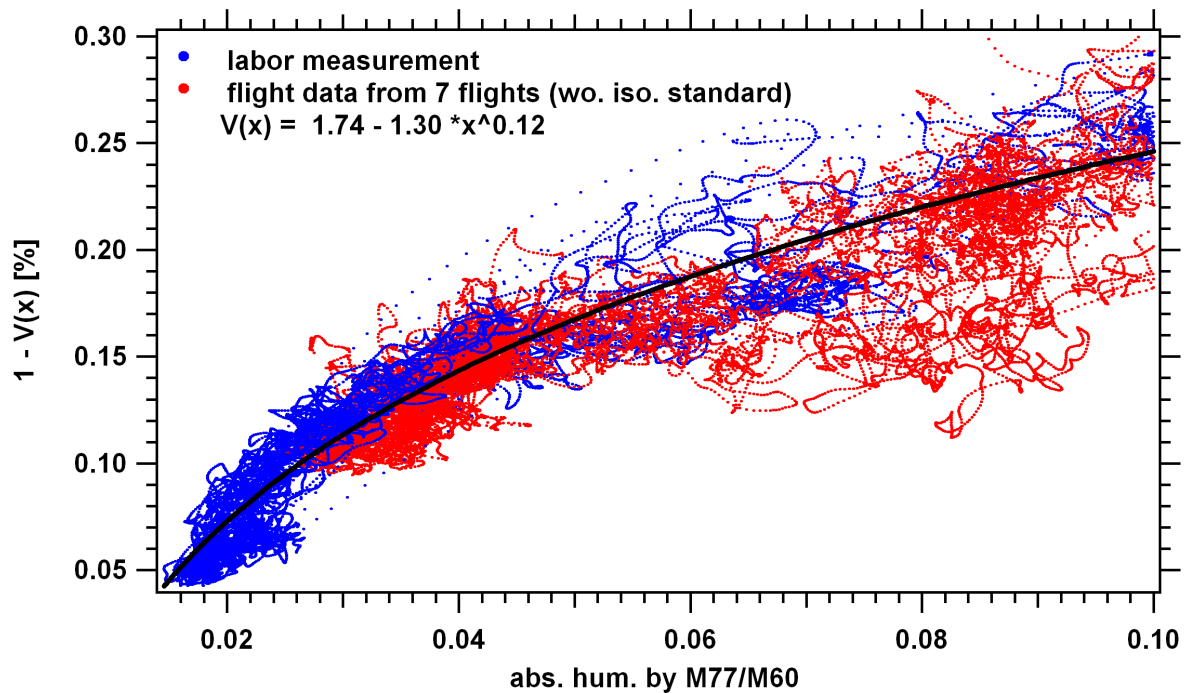


Abbildung 6.26: Prozentualer Anteil der Zählrate von Massenlinie 124 m/z [$\#124 \text{ m/z} / (\#123 \text{ m/z} + \#124 \text{ m/z})$] in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte (x) ($1 - V(x)$). Da der Taupunktspiegel des DLR-Forschungsflugzeugs Falcon eine untere Grenze besitzt, die je nach geografischer Breite um 8000 m hoch liegt, wird als Indikator für die absolute Feuchte das Verhältnis der Zählraten von Massenlinie 77/60 m/z verwendet [Speidel, 2005].

Werden sowohl die HNO₃-Messungen mit einem Verhältnis aus **Gl. 6.30** deutlich über und unter 1 wie auch die HNO₃-Molfraktionen, berechnet über die Zählraten der Massenlinien 62, 63, 123 und 124 m/z, die nicht innerhalb des absoluten Fehlers übereinstimmen, verworfen, ergeben sich die verwertbaren HNO₃-Molfraktionen. Einen weiteren Testflug von München nach Südfinnland am 5.12.2006, bei dem die Stratosphäre erreicht wurde, zeigt **Abb. 6.28**.

HNO₃-Berechnung über ACIMS-Formel

Für die Bestimmung der HNO₃-Molfraktion mittels der ACIMS-Formel muss die Feuchteabhängigkeit des effektiven Ratenkoeffizienten $k_{eff} = f(k_0, k_1, \dots, k_n)$ (**s. Gl. 6.12**) berücksichtigt werden. Diese Bestimmung wurde mittels Vermessung einer im Strömungsrohr bekannten Molfraktion von HNO₃ durchgeführt, erzeugt durch ein HNO₃-Permeationsröhrchen (MCZ Umwelttechnik) mit einer Emissionsrate von 80 ng/min \pm 15% HNO₃ bei 293 K (high emission). Ein PFA-Schlauch (Firma Swagelok PFA 6 mm 1,5 m) transportierte die im Permeationsofen (Hersteller MCZ Umwelttechnik GmbH) aus dem Permeationsröhrchen austretende HNO₃-Molfraktion zum Einlasssystem. Die tatsächlich emittierte HNO₃-Molfraktion wurde mit einem NO/NO_y-Detektor der Abt. Physik der Atmosphäre des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen) zu 21 ng/min bei 293 K bestimmt. Diese Rate ergibt bei einem Gesamtfluss von 7,45 slpm eine Molfraktion von 1006 \pm 110 ppt. Während der Messungen lag die Temperatur des CIMS-Aufbaus bei über 298 K.

Die Feuchte im Strömungsrohr wurde durch destilliertes Wasser variiert und die Werte $\ln(R + 1)$, wobei R für das Verhältnis von Masse 123 zu 60 m/z steht, zusammen mit der Feuchte aufgenommen. Das Ergebnis des Versuchs gibt **Abb. 6.29** wieder.

Wird mit demselben Messaufbau das Verhältnis $\ln(R + 1)$ einer weiteren Messung mit unbekannter HNO₃-Molfraktion bestimmt, kann durch Vergleich der beiden Verhältnisse $\ln(R + 1)$ auf die Molfraktion der neuen Messung geschlossen werden, wenn die Feuchte und die Ionenverweildauer in beiden Fällen identisch sind. Für die Ionenverweildauer wird dies durch den identischen Aufbau erreicht. Das zur Feuchte passende Verhältnis $\ln(R + 1)$ kann durch die vorhergehende Eichung bestimmt werden. Hieraus ergibt sich für die Berechnung einer unbekannt (C) HNO₃-Molfraktion aus den Labormessungen (L) **Gl.**

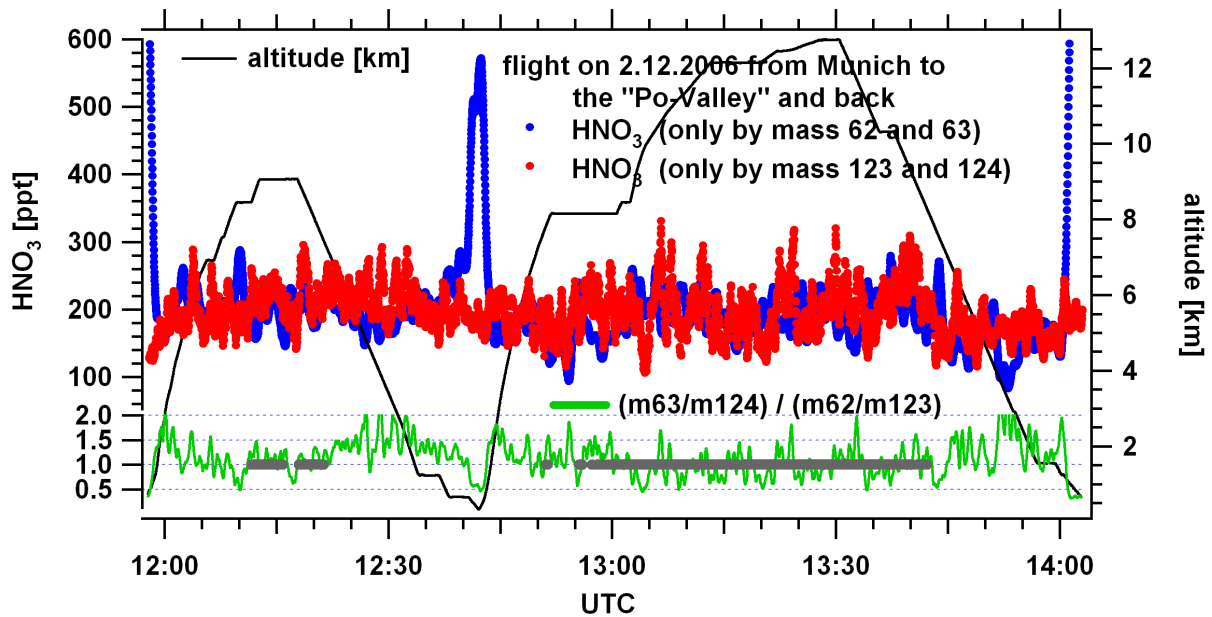


Abbildung 6.27: Messflug von München in die Po-Ebene und zurück. Die HNO₃-Molfraktionen (rot, oben) geben die Berechnung über die Massenlinien 123 und 124 m/z wieder, die HNO₃-Molfraktion (blau, oben) die Berechnungen über das Verhältnis von 62 und 63 m/z. Die Zeitreihe (grün, unten) gibt das Verhältnis der Massen aus Gl. 6.30 wieder. Die Verhältnisse unter 1 geben Messungen wieder, in denen die NO_x-Molfraktionen nicht zu vernachlässigen waren. Werte über 1 geben Einflüsse der Feuchte auf die Messung wieder. Die Gerade (grau, unten) gibt die Messungen mit Verhältnissen nahe 1 wieder, berechnet durch Gl. 6.30. Diese werden weder durch zu hohe Feuchten noch durch eine erhöhte NO_x-Molfraktion verfälscht. Die HNO₃-Molfraktionen (blau) um 12:40 UTC sind ein Beispiel für den Einfluss von NO_x-belasteten Luftmassen auf die HNO₃-Messung. Durch die zusätzliche Formierung von NO₃⁻-Ionen auf Massenlinie 62 m/z fällt das Verhältnis nach Gl. 6.30 unter 1 ab.

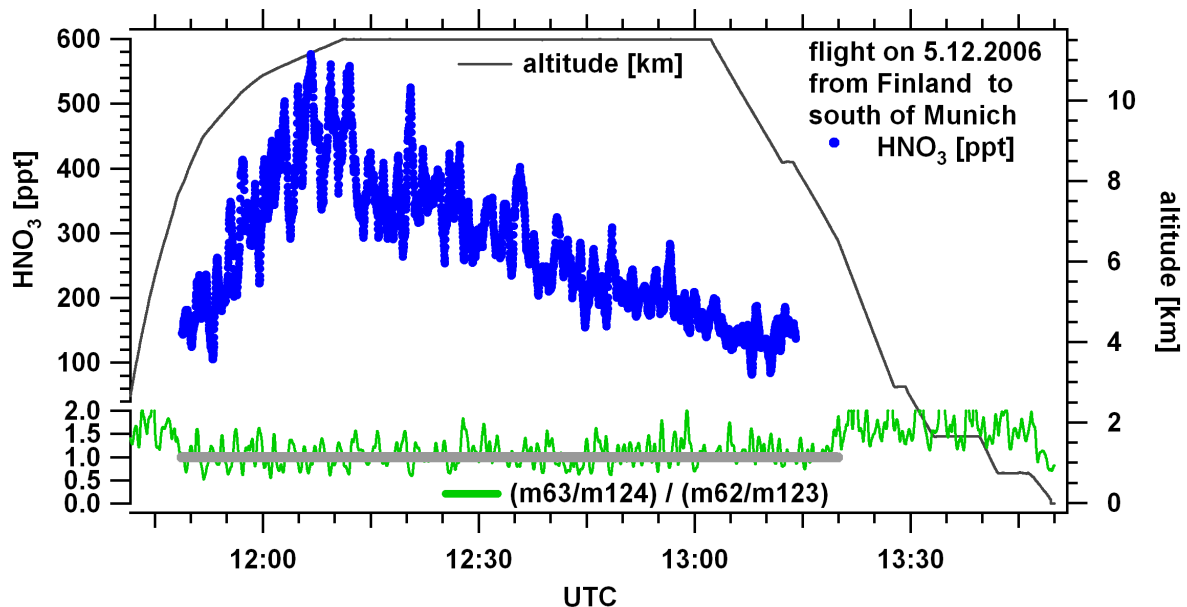


Abbildung 6.28: Messflug vom 5.12.2006 von Südfinnland nach München. Dargestellt sind die gemessenen, verwertbaren HNO₃-Molfraktionen. Diese Werte liefern für Gl. 6.30 ein Verhältnis (grün, unten) nahe 1 und die berechneten Molfraktionen über Massenlinien 62, 63, 123 und 124 m/z liegen innerhalb des absoluten Fehlers auf gleichem Niveau. Diese sinken während des Rückfluges nach München durch die Höhenänderung der Stratosphäre mit fallendem Breitengrad langsam ab.

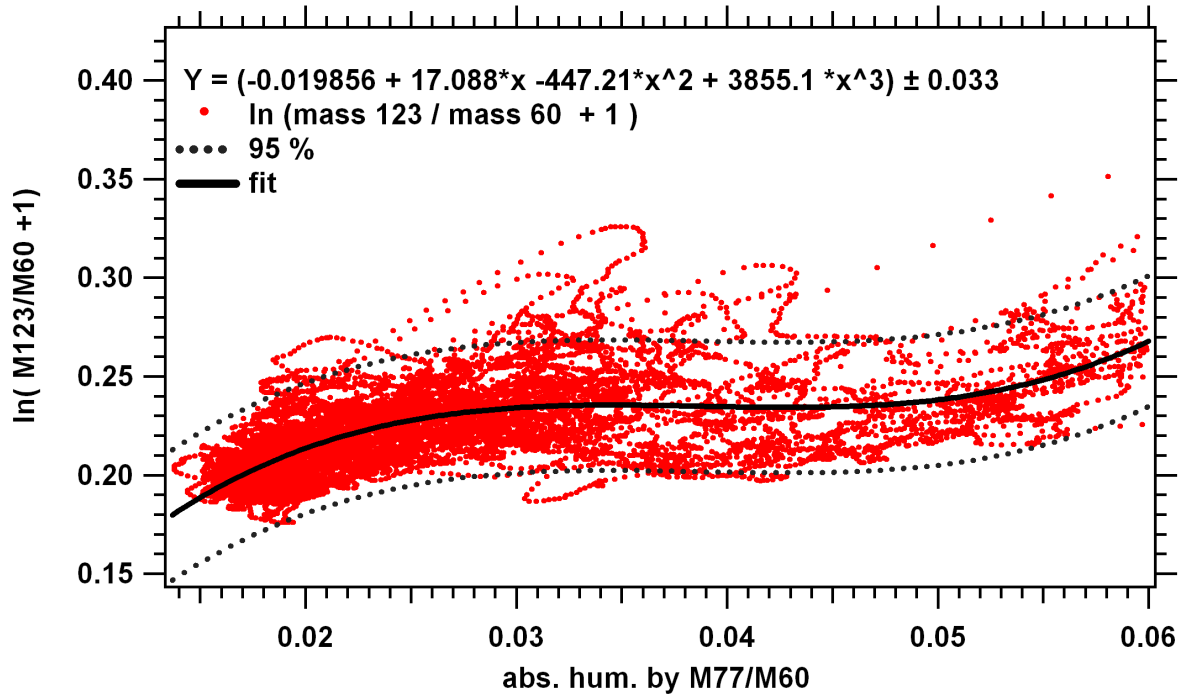


Abbildung 6.29: Abhängigkeit des Verhältnisses $\ln(R+1)$ von der absoluten Feuchte, dargestellt durch den Indikator des Verhältnisses von Masse 77/60 m/z, einer konstant gehaltenen 1006 ppt HNO₃-Molfraktion im Strömungsrohr. Erkennbar ist die Variation des Verhältnisses $\ln(R+1)$ aufgrund der Änderung des Ratenkoeffizienten mit der absoluten Feuchte.

6.31, wobei x die Abhängigkeit des Terms $\ln(R+1)$ von der Feuchte darstellt.

$$[HNO_3]_C = \frac{\ln\left(\frac{M_{123,C}}{M_{60,C}} + 1\right)(x)}{\ln\left(\frac{M_{123,L}}{M_{60,L}} + 1\right)(x)} \cdot [HNO_3]_L \quad (6.31)$$

Wegen der ungenauen Wasserdampfmesung im unteren ppm-Bereich durch den in der Falcon eingesetzten Taupunktspiegel wurde die absolute Feuchte über das Verhältnis der Zählraten von Massenslinie 77 zu 60 m/z bestimmt, wodurch zusätzliche Fehlerquellen durch externe Messungen ausgeschlossen wurden. Bei Feuchten über einem Verhältnis von 0.06 war die Reproduzierbarkeit der HNO₃-Signaturen nicht mehr gegeben. Dies kommt möglicherweise durch die Aufnahme von im Einlass angelagertem HNO₃ zu Stande, welches durch die im Luftstrom enthaltenen sehr feinen Wassertropfen gelöst und mitgetragen wird. Im Strömungsrohr verdampft dieses bei 70 mbar möglicherweise schlagartig unter Abgabe von HNO₃. Aus diesem Grund wurden nur HNO₃-Signaturen mit einem Verhältnis der Zählraten von Massenslinie 77 zu 60 m/z unter 0.06 zur Berechnung herangezogen.

$$[HNO_3]_{\text{Umgebung}} = \frac{\ln\left(\frac{M_{123}}{M_{60}} + 1\right)}{\ln(R_{\text{Eichung}} + 1)} \cdot [HNO_3]_{\text{Eichung}} \quad (6.32)$$

Die HNO₃-Molfraktionen der INTEX-B Kampagne wurden durch die Fitfunktion der feuchteabhängigen Eichung aus **Abb. 6.29** und **Gl. 6.32** bestimmt. Hierbei vergleicht man die Verhältnisse $\ln(R+1)$ über den Indikator für die absolute Feuchte aus dem Verhältnis der Zählraten von Massenslinie 77/60 m/z, wobei $[HNO_3]_{\text{Eichung}}$ mit 1006 ppt eingeht. Der Fehler der Eichung durch diese Rechnung steigt mit fallendem R und liegt für HNO₃-Molfraktionen von 1 ppb um $\pm 20\%$. Die Temperatur lag während der Eichung im Bereich von 298 ± 2 K. Die Temperaturen während der Messflüge lagen auf ähnlichem Niveau im Bereich von 302 bis 315 K, weswegen keine weitere Messung auf Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten durchgeführt wurde. Ergebnisse der HNO₃-Messungen während der Flugzeugkampagne sind in **Kap. 7** wiedergegeben.

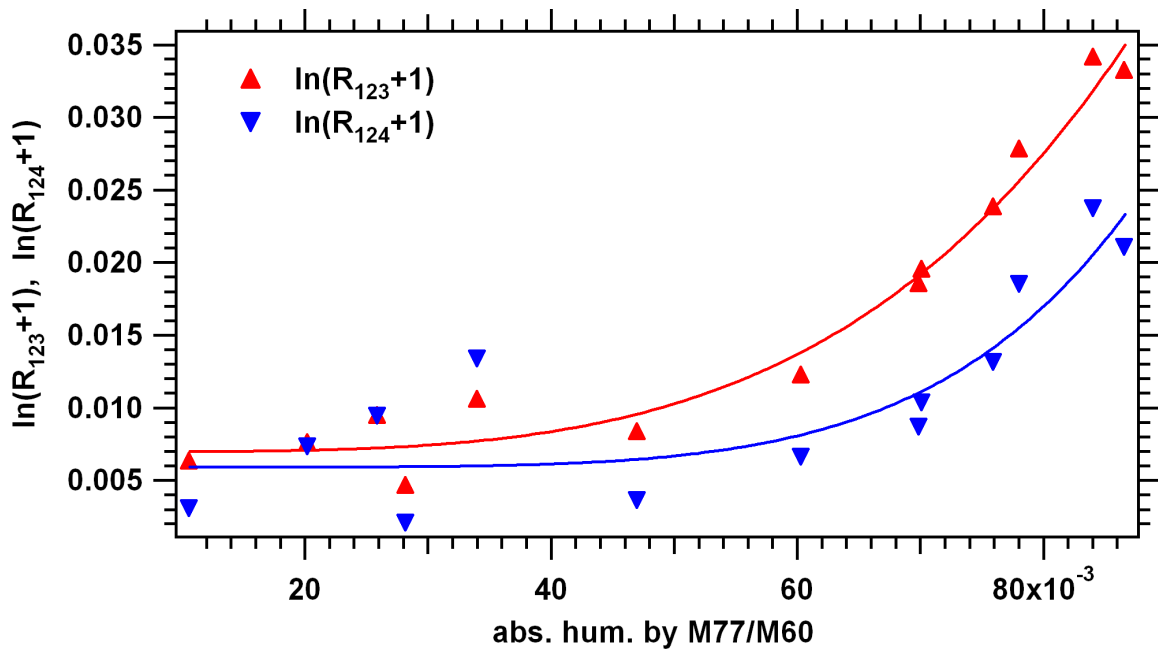


Abbildung 6.30: Abhängigkeit des Geräteuntergrunds von der absoluten Feuchte. Hierbei wurde der Untergrund von synthetischer, unterschiedlich angefeuchter Luft, berechnet durch $\ln(R_x+1)$ für die Massenlinien 123 und 124 m/z, über die absolute Feuchte aufgetragen, wobei R_x das Verhältnis der Zählrate von Massenlinie 123 und 124 m/z zur Zählrate von Massenlinie 60 ist. Dieser Untergrund setzt sich zusammen aus dem Rauschen, weiteren Spurengasen aus der Umgebungsluft die Ionen auf Massenlinie 123 m/z bilden und durch Ionen erzeugt durch die Gasentladung der SIQ. Für die Berechnung über die ACIMS-Formel werden die über **Abb. 6.29** ermittelten Werte um $\ln(R_{123}+1)$ korrigiert. $\ln(R_{124}+1)$ wird nur für die Korrektur des Untergrundes bei der isotopischen Berechnung verwendet.

6.2.2 Adsorption von HNO_3 an Wänden

Wie in [J. A. Neumann, 1999] beschrieben, gehören PFA und Teflon zu den einzigen im Versuch erprobten Materialien, die eine geringe Adsorption von HNO_3 aufweisen. Nach Neuman liegt die Adsorptionsrate eines PFA-Schlauchs mit einer Temperatur über 293 K unter 5 %. Nur eine hohe Luftfeuchtigkeit vergrößert die Adsorption wieder. Aus diesem Grund wurden während der Messung und der Kampagnen die Temperaturen über 293 K gehalten. Der im Flugzeug verwendete Einlass wurde auf über 293 K aufgeheizt. Oberflächen waren mit Teflon oder PFA ausgekleidet, Schläuche und Schlauchverbinder bestanden aus PFA (6 mm Swagelock System).

6.2.3 Untergrundmessungen und Fehler

Für die Untergrundmessung der Berechnung durch die ACIMS-Formel wurde trockene, synthetische Luft (Westfalen Gase AG) angefeuchtet (destilliertes Wasser) und jeweils das Verhältnis der Zählrate von Massenlinie 123 und 124 m/z zur Zählrate von Massenlinie 60 m/z über die Feuchte aufgetragen (**Abb. 6.30**). Für jede Messung wurde der so bestimmte, feuchteabhängige Untergrund vor der eigentlichen Berechnung der HNO_3 -Molfraktion abgezogen.

Fehlerquelle	Wert	
Eichgasmolfraktion	$1006 \pm$	110 ppt
R_{Eichung}	$\pm 12 \%$	(1 ppb)
R_{Messung}	$\pm 12 \%$	(1 ppb)

Tabelle 6.4: Fehlerquellen der Bestimmung von HNO_3 über die ACIMS-Formel. Höhere HNO_3 -Molfraktionen über 1 ppb, die in der Stratosphäre erwartet werden können, besitzen einen durchschnittlich niedrigeren Fehler des Verhältnisses R unter 12 % im Gegensatz zu Molfraktionen unter 1 ppb.

Die Fehlerquellen der Berechnung über die ACIMS-Formel, dargestellt in **Tab. 6.4**, liegen für stratosphärische Messwerte um 1 ppb inkl. aller Unsicherheiten durch den Messaufbau bei $\pm 25\%$. Berechnungen der HNO₃-Molfraktionen der freien Troposphäre mit Molfraktionen unter 1 ppb weisen einen Fehler über $\pm 40\%$ auf.

Die Fehlerquellen, die während der Messung mit isotopischer Onlineeichung in den Testflügen im Dezember 2006 auftraten, sind in **Tab. 6.5** dargestellt und liefern einen von der Zählrate der Massenlinien abhängigen Fehler von 38–52 % (siehe dazu **Kap. 6.2.4**). Bei der Berechnung der HNO₃-Molfraktionen

Fehlerquelle	Wert
Eichgasmolfraktion	$\pm 23\%$
stat. Fehler 123 m/z (Stratosphäre)	$\pm 20\%$
stat. Fehler 123 m/z (Troposphäre.)	$\pm 40\%$
stat. Fehler 124 m/z	$\pm 20\%$
Funktion V(x)	$\pm 10\%$
Messaufbau (Fluss, Druck, ...)	$\pm 5\%$

Tabelle 6.5: Fehlerquellen der isotopischen HNO₃-Eichung. Der statistische Fehler der Zählraten von Massenlinie 123 m/z ist stark abhängig vom HNO₃-Aufkommen, wodurch troposphärische Messungen einen höheren Fehler aufweisen. Viele der dargestellten Fehler sind einfach zu reduzieren, wodurch die Onlineeichung bevorzugt eingesetzt werden sollte, wie in **Kap. 6.2.4** beschrieben.

durch die ACIMS-Formel in INTEX-B wie auch für die spätere mit isotopischer Onlineeichung wurde jeweils keine Korrektur der zu Beginn der Messungen zeitlich variablen HNO₃-Transmission des Magnetventils (Passivierung) durchgeführt. Die Nachweisgrenze der HNO₃-Molfraktion mit einer Zeitauflösung von 1 s ergibt sich vor allem durch die statistischen Schwankungen der Massenlinien. Unter Vernachlässigung der Absorption von HNO₃ im Magnetventil liegt die theoretische Nachweisgrenze für die ACIMS-Formel und für die isotopische Messung um 170 ppt.

6.2.4 Weiterführende Messungen und Verbesserungen

Das isotopische HNO₃-Permeationsröhrchen, das durch Abdampfen eines 40 % wt. HNO₃-Gemisches (3 Gramm auf 1 Gramm) erstellt wurde, besaß nur eine geringe HNO₃-Emission, was auf einen hohen Wasseranteil im Standard und auf eine ineffektive Methode der Anreicherung auf 68 % schließen lässt. Eine andere Methode wäre, die 40 % wt. Lösung mit Schwefelsäure zu mischen, um das Wasser stärker zu binden. Positive Versuche hierzu wurden später durchgeführt, konnten aber nicht mehr in die Arbeit mit aufgenommen werden.

Probleme gab es zusätzlich mit der Reinheit des isotopischen HNO₃-Standards. Dieses sollte laut Hersteller mindestens 98 % betragen. Am MPI-K durchgeführte Versuche konnten dieses Verhältnis nicht bestätigen, was auf eine Verunreinigung des Standards während der Präparierung schließen lässt.

Durch Zugabe des isotopischen Standards in den Ansaugstutzen würden sowohl das HNO₃ aus der Probenluft als auch der Standard die identische Wegstrecke zurücklegen. Hierdurch würde der große Unsicherheitsfaktor bezüglich der HNO₃-Wandverluste komplett aufgehoben. Allerdings hätte bei den Messflügen in verschiedener Höhe das Permeationsröhrchen auf dem Niveau des Flugzeugumgebungsdrucks gelegen. Wegen einer im Labor festgestellten Abhängigkeit der Permeationsrate vom Umgebungsdruck⁹ konnte der Standard nicht in den Einlass vor dem Magnetventil zugegeben werden, so dass nur die Möglichkeit blieb, dieses den konstanten Druckverhältnissen des Strömungsrohrs von 70 mbar auszusetzen. Die verursachten HNO₃-Wandverluste durch das Einlasssystem und das Magnetventils konnten so nicht berücksichtigt werden, weswegen die Messwerte als Untergrenze anzusehen sind. Durch die langsam stattfindende Passivierung des Magnetventils und des Einlasssystems in stratosphärischen Höhen ist zu Beginn der Stratosphäre ein niedrigeres Verhältnis der gleichzeitig gemessenen Molfraktionen von HNO₃ und NO_y (DLR) im Gegensatz zum Ende der Messung festzustellen (**s. Kap. 7**).

⁹Nach der Theorie sollte eine äußere Druckänderung den Permeationsfluss wegen der reinen Abhängigkeit des Flusses von der Partialdruckdifferenz des Spurengases nicht beeinträchtigen. Ein Unterschied der Permeationsrate zwischen 800 und 200 mbar Außendruck konnte im Laborversuch dennoch festgestellt werden, welcher im Konsens zu [Jost, 2004] steht.

Trotz all dieser Fehler sollte die isotopische Eichung bevorzugt werden. Ein isotopisch reines HNO_3 -Permeationsröhrchen, das auf konstantem Druckniveau im Ansaugstutzen des Flugzeuges angebracht wird und eine höhere Emissionsrate von 3 ppb aufweist, könnte sowohl das Problem der Passivierung als auch den Fehler des feuchteabhängigen Verhältnisses von 123 m/z und 124 m/z verringern. Der hierzu benötigte Aufbau ist nur wegen der zeitaufwändigen Zulassung sowie aus Platz- und Gewichtsgründen nicht implementiert worden. Während der Kampagne konnte durch ein gezieltes Heizen des Strömungsrohrs die Umgebungstemperatur des Permeationsröhrchens bei Außentemperaturen von 223.15 bis 283.15 K auf 313.15 ± 2.5 K gehalten werden. Eine weitere Stabilisierung der Temperatur würde den Fehler der Permeationsrate weiter verkleinern. Ein Umbau des Magnetventilsystems auf edelstahllose Komponenten wäre wünschenswert. Ein höherer Fluss von über 10 slpm würde die Wandverluste weiter verringern.

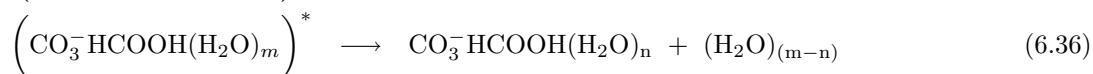
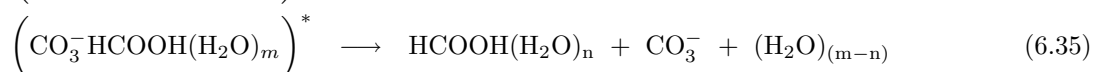
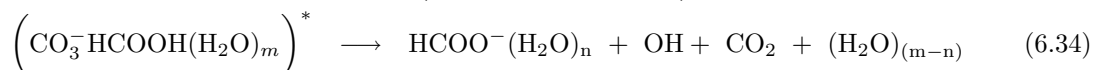
6.3 Nachweis von Methansäure

Methansäure wurde vom MPI-K bereits früher mit einem Linear-Quadrupol-Massenspektrometer mittels CO_3^- -Ionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre untersucht [Reiner et al., 1999]. Eine Erweiterung dieser Messtechnik mit einem isotopischen Standard zur Onlineeichung würde mögliche Fehlerquellen wie Wandverluste und Feuchteabhängigkeit ausschließen (s. **Kap. 6.1**). Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Versuche durchgeführt, die eine gleichzeitige Onlineeichung von SO_2 (s. **Kap. 6.1**), HNO_3 (s. **Kap. 6.2**) und HCOOH mit einem isotopischen Standard ermöglichen.

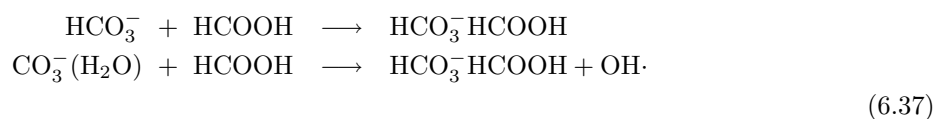
6.3.1 Konzentrationsbestimmung von Methansäure

Wie auch beim HNO_3 und SO_2 wurden hierzu der identische Aufbau und notwendigerweise dasselbe Eduktion CO_3^- für diese Versuche verwendet. **Gl. 6.33** gibt die Reaktion von HCOOH zu dem Produktion $\text{CO}_3^- \text{HCOOH}$ wieder [Reiner et al., 1999]. Hierbei bildet sich ein angeregten Stoßkomplex $(\text{CO}_3^- \text{HCOOH})^*$ mit Masse 106 amu, der über die **Reaktionskanäle 6.34, 6.35 und 6.36** zerfallen könnte. Da nur bestimmte Ionen dieser Reaktionskanäle für einen Nachweis von HCOOH verwendbar sind, werden diese näher betrachtet.

Reaktionskanal 6.35 ist nur in einer Fragmentierungsstudie beobachtbar und somit für den Nachweis ungeeignet.



Reaktion 6.34 und 6.36 würden nachweisbare Ionen mit Masse 45 bzw. 106 m/z ergeben. Da in Laborversuchen die Masselinie 106 m/z nur in sehr geringen Zählraten im Vergleich zur Masselinie 45 m/z nachgewiesen werden konnte, ist **Reaktionskanal 6.36** für den Nachweis von HCOOH nicht verwendbar, was im Einklang mit Messungen von Reiner et al. [1999] steht, bei welchen die Masse 106 m/z nicht festgestellt wurde. Anscheinend ist der Stoßkomplex sehr instabil und zerfällt fast vollständig über die **Reaktionskanäle 6.34 und 6.35**. Statt einer erhöhten Zählrate auf Masselinie 106 m/z wurde Masse 107 m/z in Laborversuchen nachgewiesen, welche möglicherweise über die **Reaktion 6.37** gebildet wurde.



Hierbei scheint eine ähnliche Problematik wie beim HNO_3 (s. **Kap. 6.2**) vorzuliegen. Methansäure reagiert sowohl mit HCO_3^- als auch mit dem Haupteduktion CO_3^- . Im Gegensatz zum Fall von HNO_3

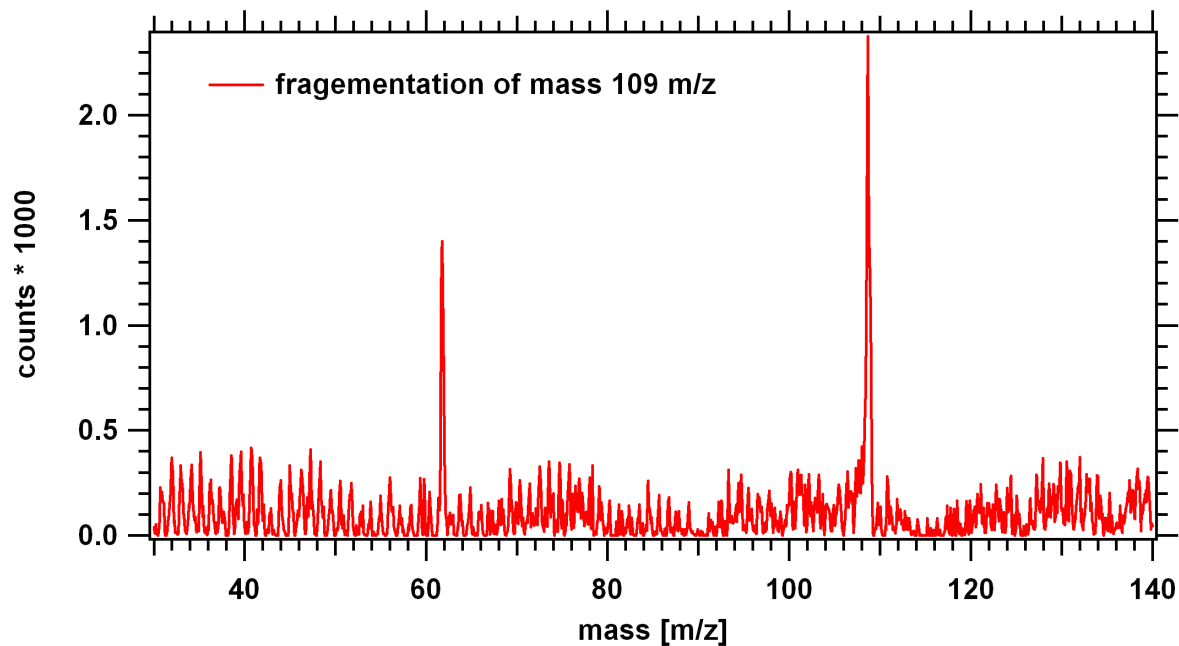


Abbildung 6.31: Fragmentierungsstudie der Masse 109 m/z bei einer mit H^{13}COOH versetzten Probenluft. Hierbei fragmentiert Masse 109 m/z zu NO_3^- .

war hier die 1 amu niedrigere Masse aus der Reaktion mit CO_3^- -Ionen sehr gering und vernachlässigbar, was vermutlich an dem erwähnten instabilen Zustand des $\text{CO}_3^- \text{HCOOH}$ Komplexes liegt.

Somit könnte auch **Reaktion 6.37** für den Nachweis von HCOOH herangezogen werden. Ein Problem ist sowohl der erhöhte Hintergrund durch unbekannte Spurengase der Umgebungsluft in niedrigen Flughöhen auf Masse 108 m/z, die für eine isotopische Eichung mit H^{13}COOH frei bleiben müsste als auch die kleine Zählrate der Masse 107 m/z im Vergleich zu 45 m/z. Bei Zugabe von H^{13}COOH zur Probenluft wurde eine weitere Masse 109 m/z sichtbar, welche mittels Fragmentierung zu $\text{NO}_3^- \text{H}^{13}\text{COOH}$ bestimmt werden konnte (s. **Abb. 6.31**). Diese Reaktion würde eine isotopische Eichung von HCOOH in mit NO_2 belasteten Luftmassen durch eine Überlagerungen der Produktionen $\text{NO}_3^- \text{H}^{12}\text{COOH}$ und $\text{HCO}_3^- \text{H}^{13}\text{COOH}$ beeinflussen.

Aus diesem Grund wurde **Reaktionskanal 6.34** mit dem Produktion $\text{H}^{12}\text{COO}^-$ auf Massenzahl 45 m/z für den Nachweis von HCOOH bevorzugt. Diese ist zwar wegen der starken Massendiskriminierung des CIMS-Gerätes unterdrückt, zeigt dafür aber keine Überlagerung mit anderen Spezies.

Das Isotopomer $\text{H}^{13}\text{COO}^-$ mit Masse 46 m/z ist wegen der Nähe zu $\text{H}^{12}\text{COO}^-$ auf Masse 45 m/z von 1 amu in ähnlich gleichem Verhältnis von der Massendiskriminierung betroffen. Des Weiteren ist durch die niedrige Masse von 45 bzw. 46 amu die Möglichkeit einer Überlagerung einer anderen Ionen-Spezies gering. Einzig für Masse 46 m/z kommt NO_2^- infrage. Da Messungen innerhalb der durchmischten Grenzschicht wahrscheinlich den höchsten Einfluss auf die Zählraten vieler Massenzahlen des Massenspektrums und damit auch auf Masse 46 m/z durch Überlagerung anderer Spezies aufweisen, wurde die Massenzahl 46 m/z verschiedener Flugzeugmessungen innerhalb der kontinentalen und maritimen Grenzschicht und der freien Troposphäre mit und ohne isotopischem Standard ausgewertet. Das Ergebnis in **Abb. 6.33** zeigt trotz der hohen NO_y -Molfraktionen¹⁰ innerhalb der Grenzschicht nur einen geringen Anstieg der Massenzahl 46 m/z ab 20 ppb NO_y . Der isotopische HCOOH -Standard lieferte in den Fällen während INTEX-B (s. **Kap. 7**) im Durchschnitt Zählraten, die 10-mal höher lagen als der Untergrund auf Masse 46 m/z.

Ein weiterer Versuch bei Zugabe von Wasserdampf zeigt **Abb. 6.32**. Hierbei wurde ein kleiner Einfluss der Feuchte auf den Untergrund festgestellt, weswegen für den Untergrund eine Fitfunktion erstellt und vor der Berechnung der Molfraktion von den Massen 45 und 46 m/z abgezogen wurde.

Bei einem Laborversuch mit einer Molfraktion von zirka 10 ppb H^{13}COOH wurden Methansäureclu-

¹⁰Die NO_y -Molfraktionen über 2–4 ppb während der Schiffsvermessungen bestand zu einem großen Teil > 30 % aus NO_x .

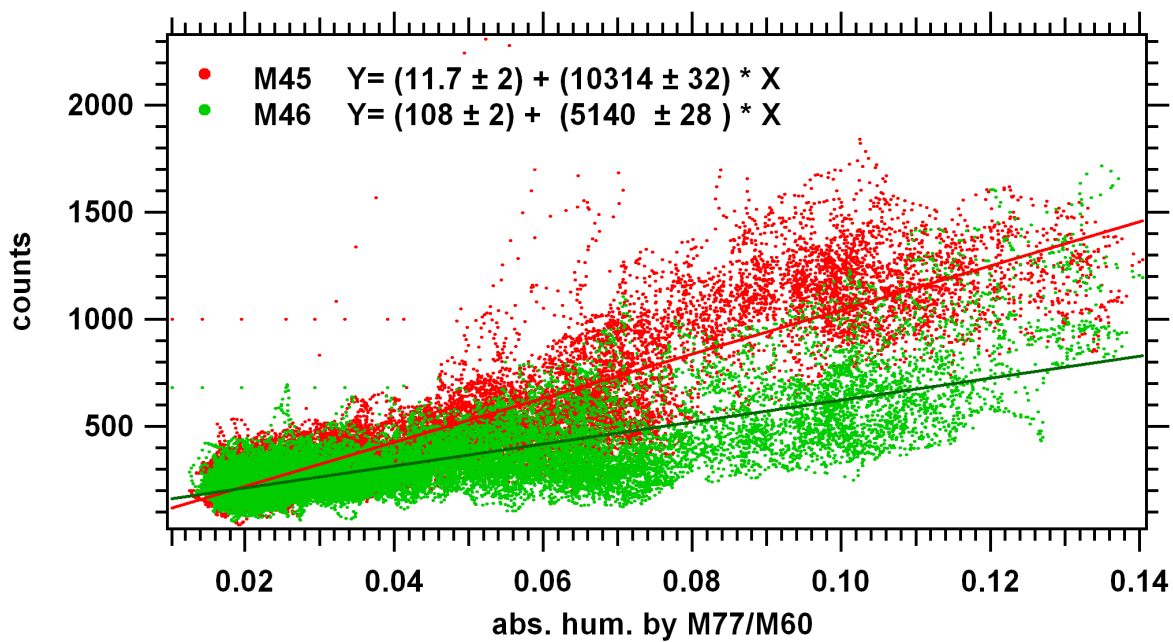


Abbildung 6.32: Feuchteabhängiger Untergrund der Zählraten von Masselinie 45 und 46 m/z. Hierbei wurde synthetische Luft mit verschiedenen Feuchten gemischt.

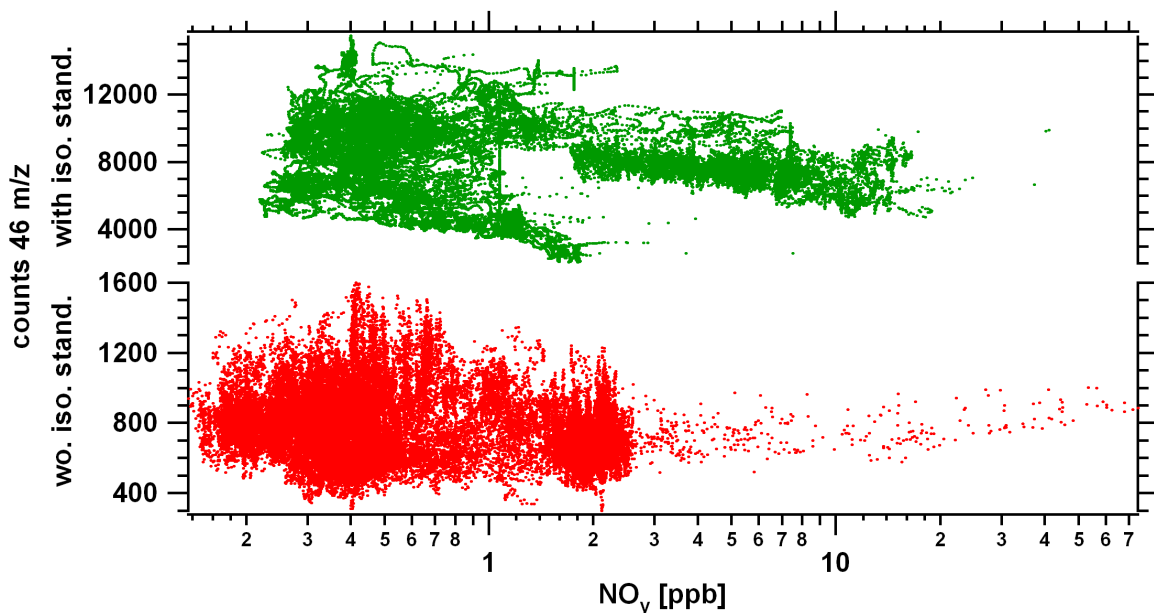


Abbildung 6.33: Masselinie 46 m/z aufgetragen über die Molfraktionen verschiedener NO_y -Messungen innerhalb der INTEX-B Kampagne. Die Messwerte stammten aus der freien Troposphäre sowie der marinen und kontinentalen Grenzschicht. Die Zählrate von Masselinie 46 m/z ohne Standard (rot, unten) zeigt den Untergrund und lag im Mittel bei 800 counts. Erst ab NO_y -Molfraktionen über 20 ppb erhöht sich der Untergrund auf Masselinie 46 m/z. Die Zählraten der Masselinie 46 m/z von Flügen während INTEX-B, bei denen der isotopische Standard (grün, oben) eingesetzt wurde, sind in der Regel 10-mal höher als die ohne isotopischen Standard (rot).

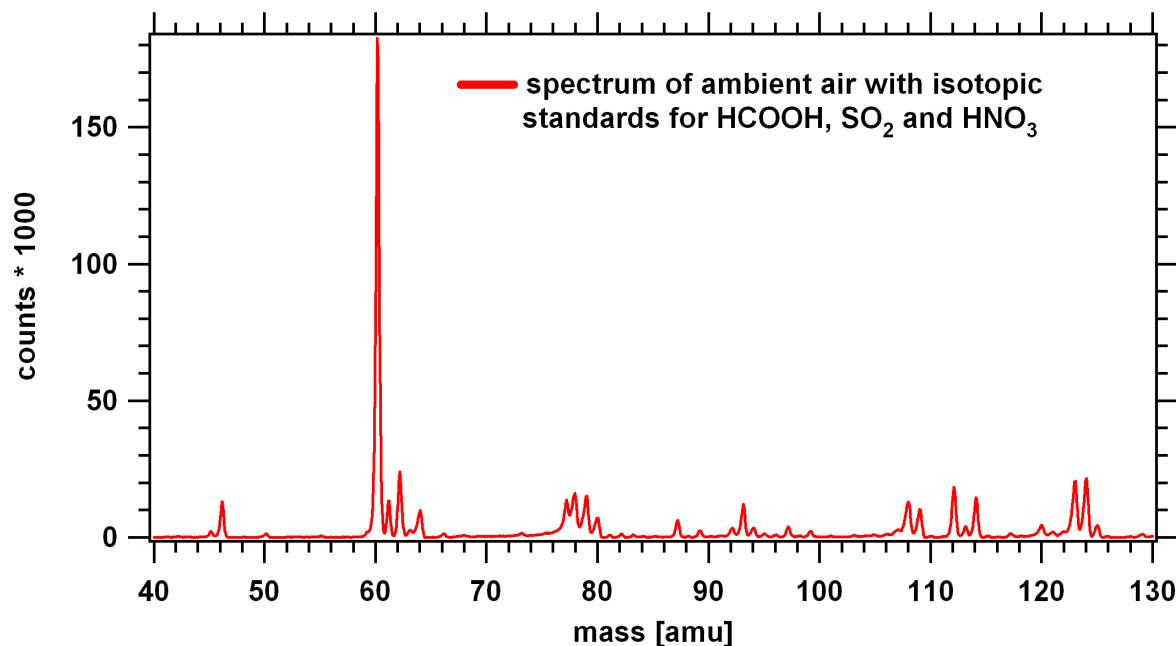


Abbildung 6.34: Beispiel einer Messung der Spurengase HCOOH, HNO₃ und SO₂ mit einem isotopischen Standard. Die Massenlinien des H^xCOOH sind auf 45 m/z und 46 m/z, HNO₃ wird durch 123 m/z und 124 m/z abgebildet und SO₂ wird durch Masse 112 m/z und 114 m/z dargestellt. Weitere Massenlinien von HCOOH sind zu erkennen auf 107 m/z (HCO₃⁻H¹²COOH), 108 m/z (HCO₃⁻H¹³COOH + NO₃⁻H¹²COOH), 109 m/z (NO₃⁻H¹³COOH) und 93 m/z H¹³COO⁻-H¹³COOH

ster gefunden. Diese Cluster mit Massen 93 und 140 m/z (H¹³COO⁻(H¹³COOH)_n) zeigt **Abb. 6.35**. **Abb. 6.36** stellt die Ionen der Fragmentierung von Masse 93 m/z dar.

Die isotopische Methansäure im Verhältnis 99:1 für ¹³C (Lotnummer CL2173, Produkt 279404-1G), bezogen von Sigma Aldrich GmbH, wurde in ein Standard-Permeationsröhrchen der Firma MCZ-Umwelttechnik mit einer Emissionsrate von 9 ng/min bei 313.15 K und einer totalen Länge von 5 cm abgefüllt. Dies lieferte im Strömungsrohr eine theoretische Molfraktion des Standards von 584 ppt bei einem Fluss von 7.5 slpm. Während der Messflüge f04 bis f06 wurde das Röhrchen in das Strömungsrohr integriert (s. **Kap. 5.2.1**). Die Temperatur bei diesen Flügen im Strömungsrohr lag bei 308 ± 3 K. In **Abb. 6.34** ist eine gleichzeitige Messung der Spurengase HCOOH, HNO₃ und SO₂ durch einen isotopischen Standard dargestellt. Die Massenlinien des H^xCOOH (x = 12, 13) sind auf 45 und 46 m/z zu erkennen, HNO₃ wird durch 123 und 124 m/z abgebildet. SO₂-Massenlinien werden durch 112 und 114 m/z dargestellt. Die Berechnung der HCOOH-Molfraktion wurde nach Abzug des Untergrunds in Anlehnung an **Gl. 6.4** berechnet und die isotopische Zusammensetzung des HCOOH-Permeationsröhrchens zu 97:3 (H¹³COOH:H¹²COOH) bestimmt.

6.3.2 Fehlerbetrachtung

Die in **Kap. 6.2.4** für HNO₃ beschriebene Problematik der Wandverluste ist ebenfalls für HCOOH vorhanden, wobei die Wechselwirkungen mit der Wand von HNO₃ nicht im gleichen Maße auf HCOOH übertragbar sind. Hierdurch geben die flugzeuggetragenen CIMS-Messungen in **Kap. 7** für HCOOH innerhalb der Unsicherheiten nur eine Untergrenze der Molfraktionen wieder. Bei niedrigen Molfraktionen von 100 bis 500 ppt ergibt sich durch die statistischen Schwankungen der geringen Zählraten der größte, nicht vermeidbare Fehler von ca. ± 25%. Die Temperaturschwankungen von ± 3 K im Strömungsrohr wurden zwar auf 1 K genau gemessen, da die Geschwindigkeit der Temperaturanpassung des Permeationsröhrchens aber unbekannt war, ergab die Temperaturschwankung einen absoluten Fehler von ± 100 ppt. Dieser und der vom Hersteller angegebenen Fehler der Permeationsrate von 9 ng/min von ± 50% sollten durch eine weitere Eichung genauer bestimmt werden. Hierzu wurde eine **kommerzielle** Eichung des Röhrchens bei 303 und 313 Kelvin veranlasst, die mit dessen Zerstörung endete. Daher konnte nur der vom Hersteller angegebene Permeationsfluss von 9 ng/min herangezogen werden. Eine weitere Feh-

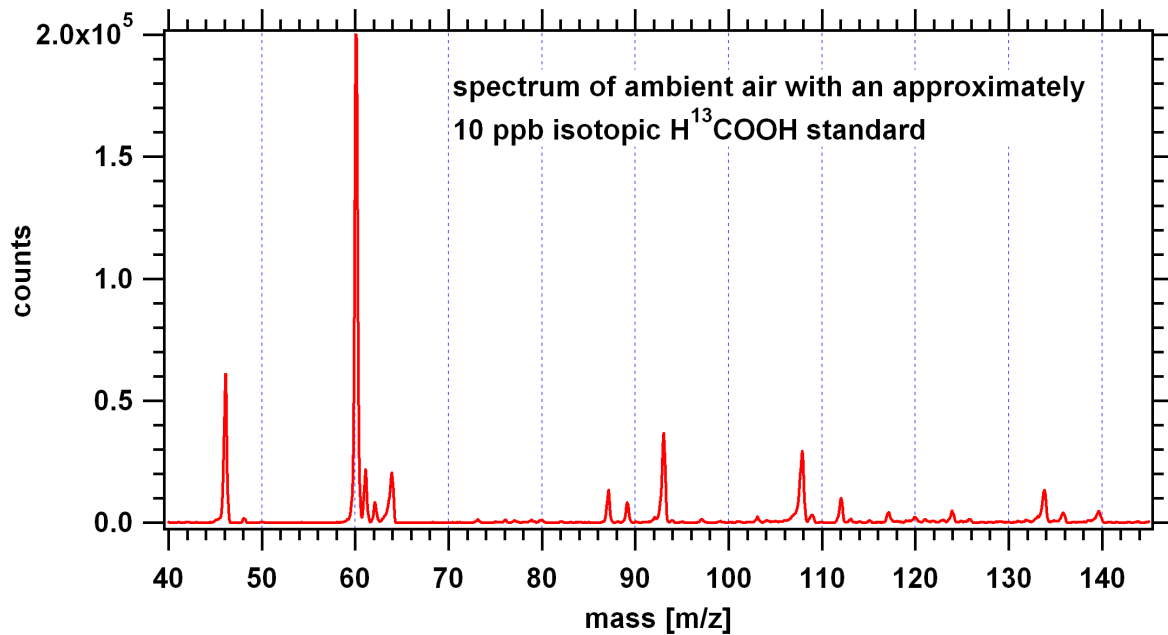


Abbildung 6.35: H^{13}COOH Clusterbildung im Strömungsrohr bei 70 mbar in einer mit 10 ppb HCOOH versetzten Umgebungsluft. Die Cluster $\text{H}^{13}\text{COO}^-(\text{H}^{13}\text{COOH})_{n=1,2}$ sind auf den Massenlinien 93 m/z und 140 m/z zu erkennen.

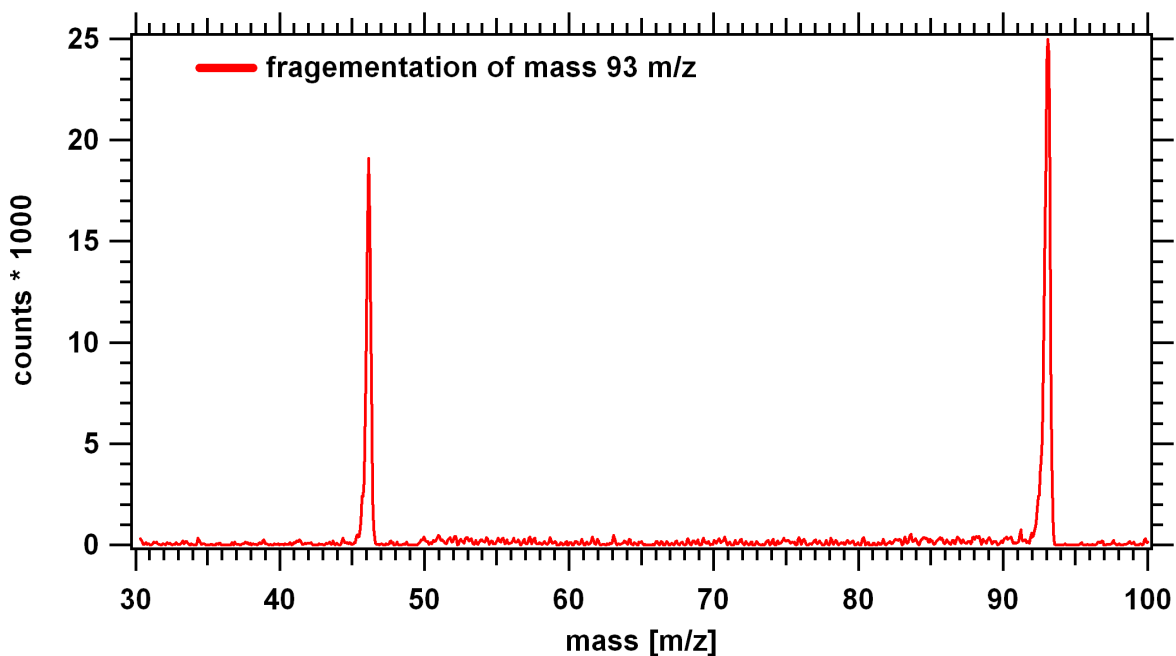


Abbildung 6.36: Die Fragmentierung des H^{13}COOH Clusters $\text{HCOO}^-(\text{HCOOH})$ 93 m/z zeigt dessen Fragment HCOO^- (46 m/z).

lerberechnung ist daher gegenwärtig nicht möglich. Die in dieser Arbeit angegebenen Molfraktionen des HCOOH sind somit nur als ungefähre Werte zu verstehen.

Kapitel 7

Flugzeugmessungen

7.1 Übersicht

INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment B) ist eine von den USA durch das National Center for Atmospheric Research (NCAR) initiierte Kampagne zur Erforschung des interkontinentalen Transports von Spurengasen und Aerosolen. Verschmutzte Luftmassen können durch einen interkontinentalen Transport Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der lokalen Atmosphäre in weit entfernten Zielgebieten nehmen und hierdurch das lokale und globale Klima beeinflussen. Ein Bereich dieser Kampagne beschäftigt sich mit der Untersuchung des Transports verschmutzter Luftmassen von Großstädten des amerikanischen Kontinents wie z.B. Mexiko City in Richtung Europa (Megacity Impacts of Regional and Global Environments – MIRAGE). Ein weiterer Bereich beschäftigt sich mit dem Longrange-Transport asiatischer Luftmassen nach Europa.

Die Transportzeit von nordamerikanischen und asiatischen Luftmassen nach Europa ist mit 3–8 bzw. 7–18 Tagen sehr unterschiedlich und kann auf ihrem Weg je nach Höhe und Position Emissionen von Biomass burning oder der Verbrennung fossiler Energieträger aufnehmen. Die Änderung der Zusammensetzung von Spurengasen wie CO, SO₂ und NO_y tragen hierdurch in Europa unter Umständen zu Verschiebungen der Konzentrationen von Aerosolen und Treibhausgasen wie z. B. Ozon bei.

Ausgehend und koordiniert vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) wurden zusätzlich zu INTEX-B Messflüge zur SHIPS-Kampagne angehängt [Speidel, 2005; Nau, 2004]. Das Ziel der SHIPS-Kampagne war die Erforschung des Einflusses von Schiffsabgasen auf die marine Grenzschicht. Der Ausstoß der Schiffsmotoren enthält unter anderem Wasser, CO₂, CO, SO₂, NO_x und Aerosole. Die Zunahme der Bewölkung über den europäischen Schiffsrouten und dem anrainenden Festland ist bekannt [Abhay Devasthale and Graßl, 2006]. Weitere Untersuchungen dazu, inwieweit Schiffsabgase hiermit zusammenhängen, setzt die Kenntnis über die chemische Zusammensetzung der Spurengase innerhalb des Bereichs des Schiffskorridors voraus.

Teilnehmende Nationen der vom DLR koordinierten INTEX-B Kampagne waren unter anderem die USA mit zwei Forschungsflugzeugen vom Typ DC-8 und C-130, das Norwegian Institute for Air Research (NILU), das Vorhersagen zum Luftmassentransport durch das Flexpartmodell anfertigte. Deutschland war vertreten durch das Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg (MPI-K) und dem IPA (Institute Physik der Atmosphäre) des DLR (Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt) mit dem Forschungsflugzeug Falcon (Typ Dassault 20-E5), stationiert in Oberpfaffenhofen.

7.1.1 Instrumentierung und Teilnehmer auf der Falcon

Neben dem vom MPI-K/DLR auf der Falcon installierten CIMS-Instrument für die Messung von HCOOH, HNO₃ und SO₂ waren die in **Tab. 7.1** aufgezählten Messinstrumente während INTEX-B in dem Forschungsflugzeug eingebaut.

7.2 Messkampagne INTEX–B und SHIPS

Der Anflug des Zielgebietes wurde vom DLR–Flughafen Oberpfaffenhofen (bei München) aus durchgeführt. Es gab sowohl Einzelflüge als auch Mehrfachflüge¹, insgesamt fanden 14 Flüge während der Kampagne statt (s. **Tab. 7.2**).

7.3 Messflug f01b vom 24.03.2006

7.3.1 Asienplume des Fluges f01b vom 24.03.2006

Die Flexpartvorhersage vom 24.03.2006 ergab für nordamerikanische und asiatische Luftmassen eine Möglichkeit zur Sondierung eines Longrange–Transports nach Europa. Die Herkunft der zu dem Messzeitpunkt über Europa ankommenden Luftmassen gibt **Abb. 7.1** wieder. Aufschluss über das Alter und den zeitlich variierenden Verlauf während des Transports nach Europa zeigt **Abb. 7.2**. Die gemessenen

¹Bei Mehrfachflügen wurden i. d. R. je ein Transferflug für Hin- und Rückweg ausgeführt. Zwischen diesen Transferflügen wurde der eigentliche Messflug durchgeführt.

Institut	Spurengas	Art der Messung
DLR IPA	CO	CO–Analysator AL 5001 (Resonanzfluoreszenz)
DLR IPA	CO ₂	CO ₂ Licor 7000 (Infrarot–Absorption)
DLR IPA	NO	NO–O ₃ –Chemilumineszenz
DLR IPA	NO _y	NO–O ₃ –Chemilumineszenz + NO _y –Au–Converter
DLR IPA	O ₃	TE49 (UV–Absorption)
DLR IPA	Aerosole	DMPS
DLR Fl.Abt.	(RH, p, T, alt. ,...)	Falcon std. Instrumente
MPI–K/DLR	SO ₂ , HNO ₃ , HCOOH	CIMS

Tabelle 7.1: Instrumentierung und Teilnehmer von INTEX–B und SHIPS auf der Falcon. Die Messung von HCOOH begann erst ab Flug 04 (22.04.2006).

Flug (fl)	Datum	Ziel und Gebiet
01a	24.03.2006	Transfer nach Santiago de Compostela (Nordspanien)
01b	24.03.2006	Asien und Nordamerikaplume
01c	24.03.2006	Transfer nach Oberpfaffenhofen
02a	25.03.2006	Asienplume
03a	03.04.2006	Transfer nach Brest
03b	03.04.2006	Schiffsemissionen (SHIPS) max. Flughöhe 1 km
03c	03.04.2006	Transfer nach Oberpfaffenhofen
04a	22.04.2006	Transfer nach Brest
04b	22.04.2006	Schiffsemissionen (SHIPS) max. Flughöhe 1 km
04c	22.04.2006	Transfer nach Oberpfaffenhofen
05a	28.04.2006	Schiffsemissionen (SHIPS) + Asienplume
06a	03.05.2006	Transfer nach Brest
06b	03.05.2006	Nordamerikaplume + Asienplume
06c	03.05.2006	Transfer nach Oberpfaffenhofen

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Flüge von INTEX–B und SHIPS. Neben den 8 Transferflügen wurden auf den Flügen f01b, f02a, f05a und f06b Luftmassen mit asiatischen oder nordamerikanischen Einträgen vermessen. Auf den Flügen f03b, f04b und f05a sind Messungen in der marinen Grenzschicht oder Schiffsverfolgungen durchgeführt worden. Die Flüge f01b und f06b werden in dieser Arbeit genauer untersucht.

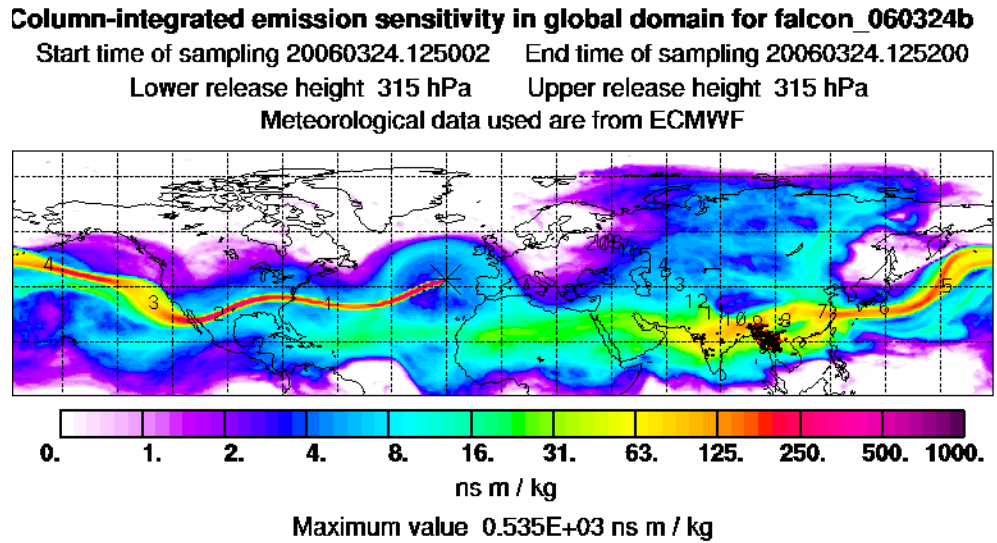


Abbildung 7.1: Flexpartvorhersage der über die Höhe integrierten Herkunftswahrscheinlichkeit der Luftmassen zum Zeitpunkt 12:50 UTC 24.03.2006. Ein Großteil der Luftmasse kommt aus dem asiatischen Bereich um Indien, Myanmar, Thailand und China. Die Zahlen auf den Trajektorien geben die Transportzeit zum Messort (Stern vor Spanien) in Tagen wieder. Die schwarzen und roten Punkte (Myanmar) stellen Biomassenverbrennung dar (s. App. A.1)

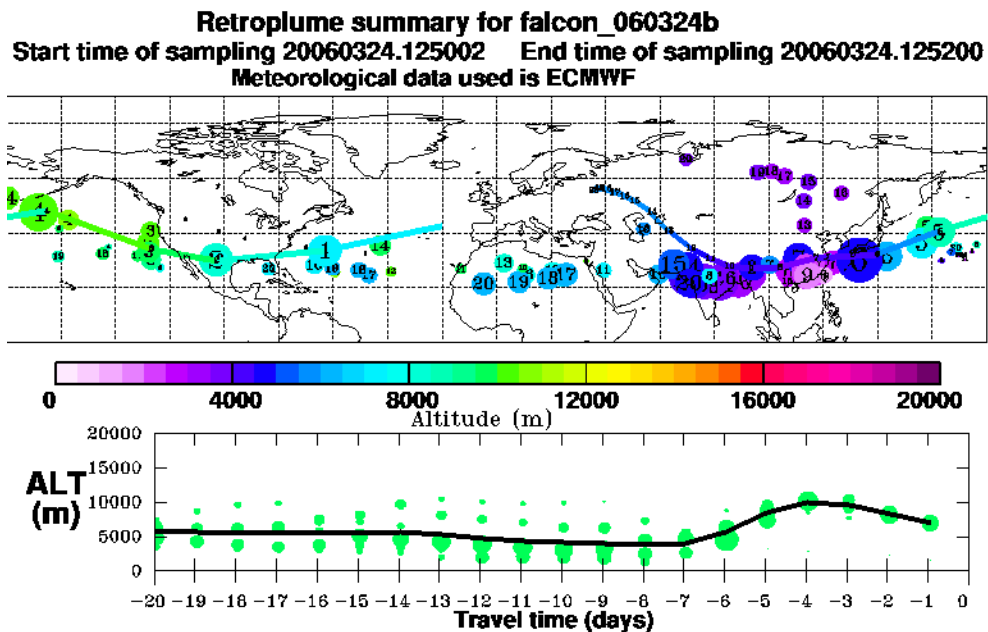


Abbildung 7.2: Der Retroplume von 24.03.2006 um 12:50 UTC zeigt zusätzlich zu den Quellregionen (Größe des Kreises), Höhe des stattgefundenen Eintrags (Farbe des Kreises) und Transportzeit in Tagen (Zahl in Kreis) auch das Höhenprofil (unteres Diagramm) an, welches Rückschlüsse auf den möglichen höhenabhängigen Eintrag wie Aufnahme von Biomassenverbrennung (BB) und die Verbrennung fossiler Brennstoffe (FFC) zulässt (s. App. A.1)

Luftmassen stammten nach Flexpart aus den Gebieten um Indien, Bangladesch, Thailand, Myanmar und China und benötigte für den Transport zwischen 7 und 11 Tagen in das Messgebiet. Zu diesem Zeitpunkt herrschten in Thailand und Myanmar starke Waldbrände, belegt durch die MODIS Messungen in **Abb. 7.7**. Gleichzeitig wurden für Indien, Bangladesch und Ostchina starke Emissionen durch Verbrennung fossiler Energieträger vorausgesagt. Das hierbei in die Luftmassen injizierte SO_2 stammte allerdings nach Flexpart hauptsächlich von ostchinesischen Gebieten, wobei die Transportzeit dieser SO_2 -Einträge ins Messgebiet nur 7 Tagen betrug. SO_2 -Quellen aus anderen Gebieten konnten nach Flexpart vernachlässigt werden (**s. Abb. 7.8**).

Die Vorhersage der Lage und Ausdehnung der asiatischen Luftmasse für 12:00 UTC vor Europa ist durch einer Flexpart-Simulation des CO-Tracers² in **Abb. 7.3** und **Abb. 7.4** dargestellt. Diese geben die CO-Säulendichte in mg CO/m^2 (oben) sowie das vertikale CO-Profil (unten) in ppb der asiatischen Luftmasse im CO-Tracer wieder. Zum Zeitpunkt 12:00 UTC lag der Plume ca. 2000 km vor der spanisch-portugiesischen Atlantikküste und besaß eine horizontale Ausdehnung von 20 Längengraden und 15 Breitengraden. Die vertikale Vorhersage des Plumes ist für den 42.7 Breitengrad wiedergegeben und sagt eine Höhe des Plumes zwischen 8 und 11 km voraus. Das Maximum, das wegen einer Flughöhenbeschränkung nicht erreicht werden konnte, lag bei 9.5 km. Nach Vorhersage hatten weder amerikanische (**s. Abb. 7.10**) noch europäische Luftmassen (**s. Abb. 7.5**) Einfluss auf den asiatischen Plume. Nach der gewählten Flugroute der Falcon sollte der asiatische Plume in der Höhe von 8800 m beim Längengrad -20° angefliegen werden (**s. Abb. 7.6**).

Abb. 7.1 und **Abb. 7.8** des Flexpartmodells geben einen Überblick über die vorausgesagten Einträge durch Biomassenverbrennung (biomass burning, BB) und die Verbrennung anthropogener fossiler Energieträger (FFC), wobei das Eintragsgebiet von FFC in der Flexpartvorhersage bedeutend großflächiger dargestellt wird als das von BB. Während FFC-Einträge durch Emissionskataster annähernd bestimmbar sind, zeigen sich bei BB-Quellen große Unsicherheiten. Die aus diesen Gebieten gestarteten Luftmassen nahmen von Tag -13 bis -7 in 2000 bis 6000 m Höhe verschiedene Einträge aus biomass burning (BB) und durch Verbrennung fossiler Brennstoffe auf. Der Transport über dem Pazifik nach Europa begann mit einer 3 Tage anhaltenden Hebung der Luftmasse durch den WCB³ auf 10000 m Höhe und dauerte insgesamt 7–9 Tage in das zirka 20000 km entfernte Zielgebiet.

7.3.2 Nordamerikaplume des Fluges f01b vom 24.03.2006

Die Vorhersage der geografischen Ausbreitung des nordamerikanischen Plumes geben die Flexpartvorhersagen in **Abb. 7.9** und **Abb. 7.10** wieder. Die vertikale Ausdehnung des Plumes erstreckt sich von 1000 bis zu 10000 m. Das vertikale Zentrum des amerikanischen Plumes ist nicht in dem Maße lokalisiert wie das des Asienplumes und besitzt mehrere lokale Maxima bei 13 Grad West. Ein Einfluss asiatischer und europäischer Luftmassen war nach Flexpart nicht gegeben (**s. Abb. 7.4, 7.5**). Der Plume wurde auf dem Hin- und Rückweg zur Sondierung der asiatischen Luftmasse (**s. Kap. 7.3.1**) in Höhen von 5500 und 7000–6000 m angefliegen.

Die nordamerikanischen Plumes dieses Fluges f01b beinhalteten wie auch die asiatischen Einträge von BB und FFC, wobei die BB-Einträge nach den möglichen flächenmäßigen Einträgen laut Flexpart (nicht dargestellt) eine eher untergeordnete Rolle spielten. Die FFC-Einträge in den Plumes fanden vorwiegend an der Ostküste der USA statt (**s. Abb. 7.13**), BB-Einträge in die Luftmasse hingegen in den Gebieten um Florida und Kuba (**s. Abb. 7.11**). Die gemessenen NA-Luftmassen befanden sich während der BB- und FFC-Aufnahme in Höhen zwischen 1000 und 5000 Metern. Der Transport von Luftmassen aus den südlichen Gebieten wie Florida und Kuba ins Zielgebiet erfolgte tendenziell in tieferen Höhen als der von Luftmassen, ausgehend von der Ostküste (40 Grad Nord) der USA (**vgl. Abb. 7.14 mit 7.12**).

Die Aufenthaltszeit dieser Luftmassen über dem Eintragsgebiet lag zwischen 3 und 8 Tagen, die Transportzeit zum Messort lag zwischen 2 und 5 Tagen.

²Die lange CO-Verweildauer in der Atmosphäre, angefangen von 1 Monat in den Tropen bis zu 4 Monaten im Winter der gemäßigten Breiten, ist ideal für das Lokalisieren von Luftmassen während eines interkontinentalen Transports. Zusätzlich sind die Quellstärken von CO aus Emissionskatastern bestimmbar.

³Der Warm Conveyor Belt ist eine aufsteigende, warme und feuchte Luftströmung, die bevorzugt von Südosten Luftmassen in nördliche Richtungen transportiert.

Total column of species AS-COt for age class 0 - 20.00 DAYS
 Latest analysis time 20060220.-30000 Actual time 20060324.120000
 Mean value 0.466E+02 Maximum value 0.914E+03

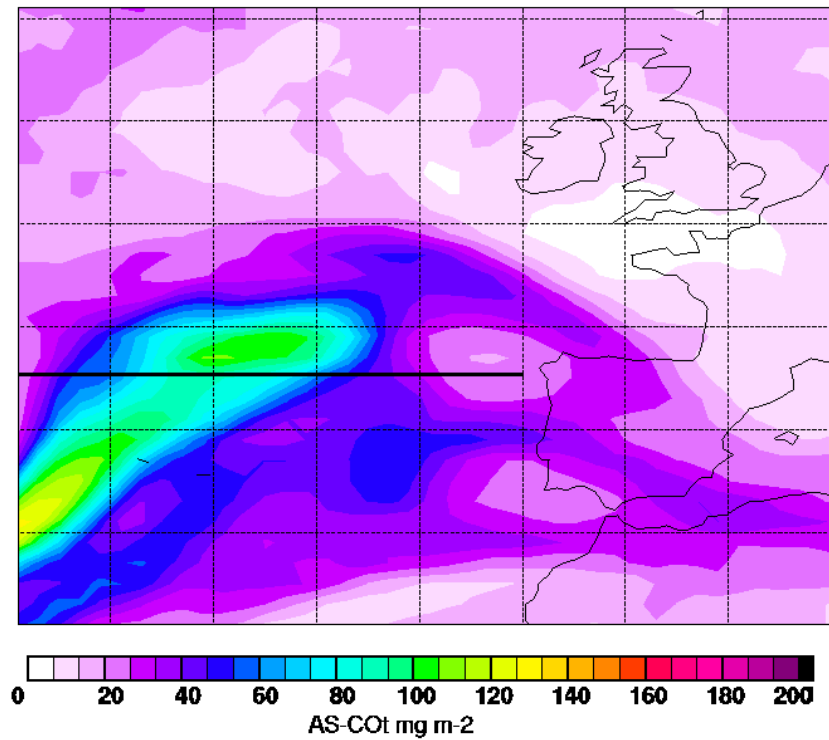


Abbildung 7.3: Vorhersage der CO-Säulendichte des asiatischen CO-Tracers. Ein horizontaler Schnitt auf 8800 m Höhe des Durchfluges markiert das vertikale Profil auf 47.2° nördlicher Breite, dargestellt in Abb. 7.4.

CROSS SECTION FROM 42.7 TO 42.7 LATITUDE AND -35.0 TO -10.0 LONG.
AS-COt MIXING RATIO FOR AGE CLASS 0 - 20.00 DAYS
 LATEST ANALYSIS 20060220.-30000 UTC ACTUAL TIME 20060324 12:00

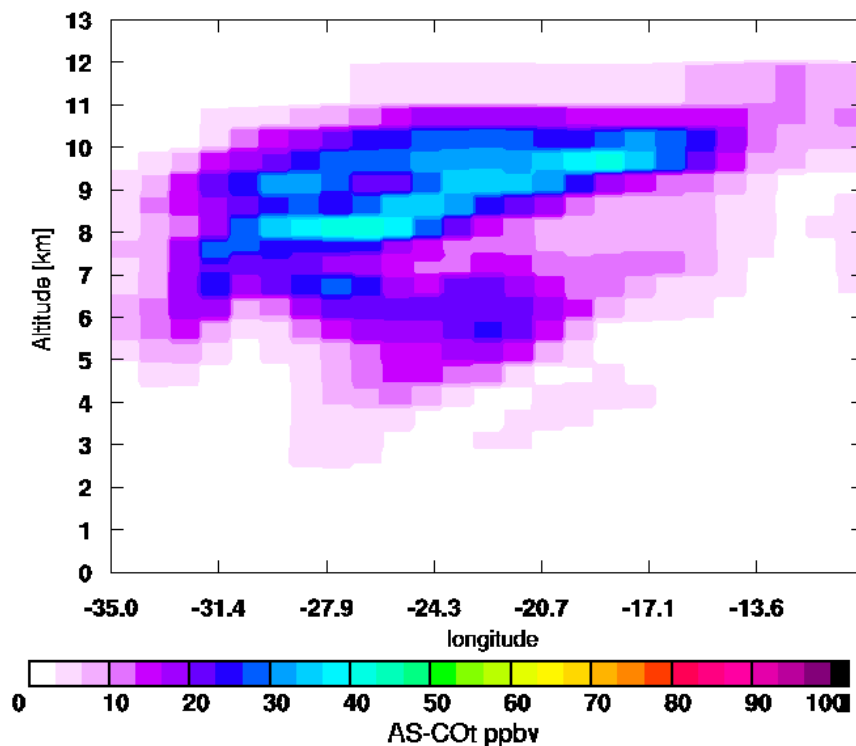


Abbildung 7.4: Flexpartvorhersage der asiatischen CO-Molfraktion als vertikaler Schnitt auf dem 42.7 Breitengrad.

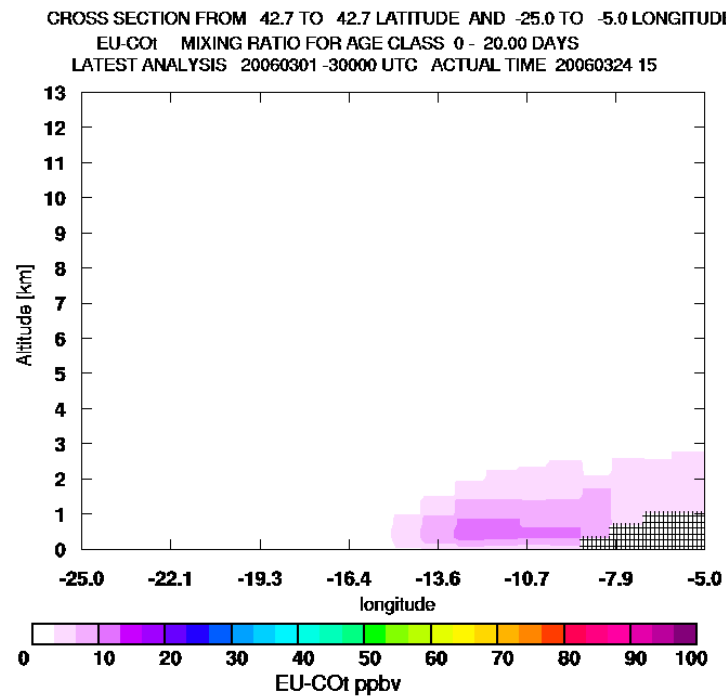


Abbildung 7.5: Vorhersage des europäischen CO-Tracers als Vertikalschnitt entlang des 42.7 Breitengrads. Ein Beitrag des europäischen CO zu amerikanischen oder asiatischen Plumes ist wegen der niedrigen Höhe unwahrscheinlich.

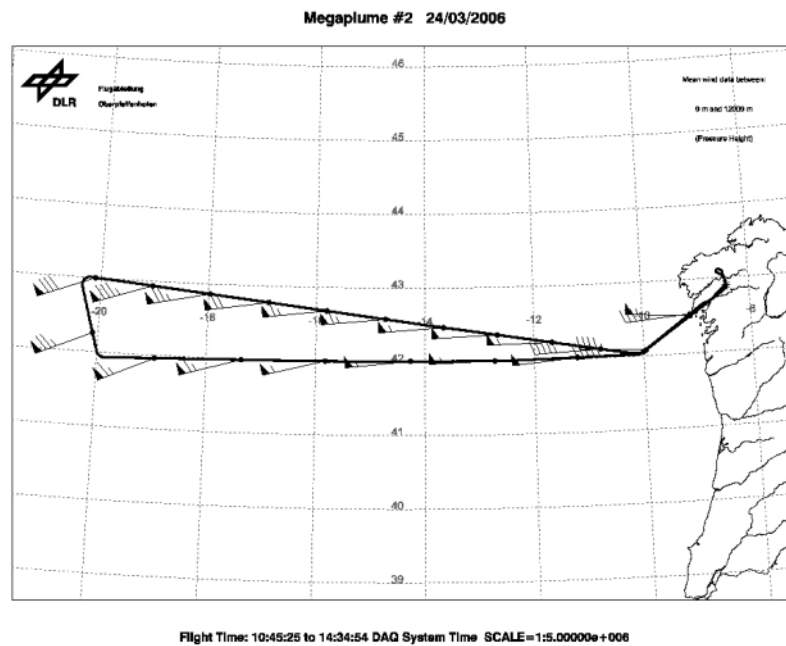


Abbildung 7.6: Flugroute vom 24.03.2006 mit Windrichtung und Geschwindigkeit bevorzugt aus Westen. Start und Landung war in Brest.

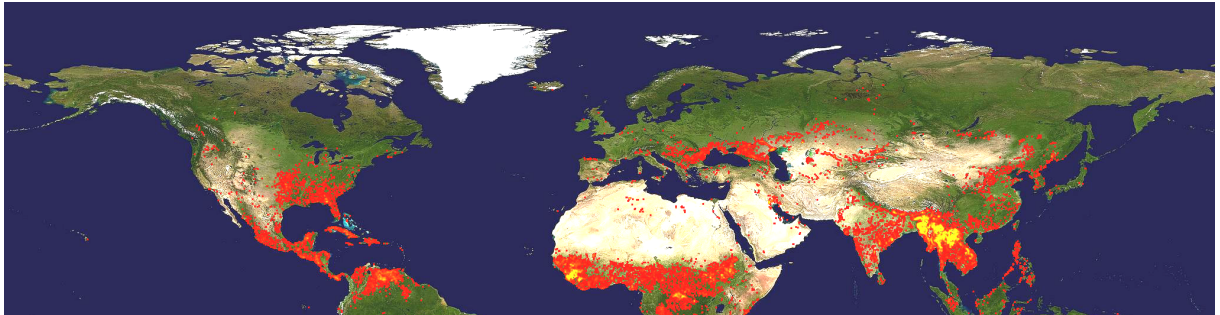


Abbildung 7.7: MODIS Firemap vom 22.03.2006 bis 31.03.2006. Die Quellregion der gemessenen Luftmassen lag über Indien und Myanmar, welche zu dieser Zeit deutlich Brandgebiete enthielten. Die roten und gelben Punkte geben thermisch anormale Orte wieder, die in der Regel Brandstellen verzeichnen. Die Anzahl der möglichen Brandstellen in einer Gitterzelle erhöht sich hierbei von rot nach gelb.

7.3.3 Ergebnisse des Messfluges fl01b vom 24.03.2006

Die Messungen des Fluges fl01b gibt **Abb. 7.18** wieder. CO , O_3 , NO_y und die relative Feuchte wurden vom DLR⁴ gemessen. **Abb. 7.15** und **7.16** zeigt die gemessenen SO_2 - bzw. CO -Molfractionen im Vergleich zu den von Flexpart erwarteten Molfractionen.

Ergebnis des asiatischen Plumes von Flug fl01b vom 24.03.2006

Sowohl das gemessene SO_2 als auch die anderen Spurengase wie CO , Ozon und NO_y geben den von Flexpart vorausgesagten asiatischen Plume zeitlich wieder. Das von Flexpart vorhergesagte Maximum des Asienplumes wurde im Zeitintervall von 12:40 bis 12:55 UTC (**s. Abb. 7.18**) gefunden, wobei der gesamte Bereich von 12:00 bis 13:50 UTC (hellgrün, 4) von asiatischen Einträgen dominiert wurde.

Die Molfraction des SO_2 -Hintergrunds in diesem Bereich lag zwischen 20 und 30 ppt, wodurch sich die SO_2 -Erhöhung durch den asiatischen Plume auf 60 ppt deutlich abhob. Die Vorhersage des SO_2 -Tracers im Bereich von 12:40 bis 12:55 UTC (3) von 6 ppb lag im Vergleich zu der gemessenen Molfraction von 60 ppt deutlich höher (**s. Abb. 7.15**), die beiden Zeitreihen sind im Verlauf annähernd identisch.

Ausschlaggebend für die gemessene SO_2 -Molfraction der Luftmasse ist der eingetragene Anteil und die Senken. Ausgehend hiervon wird durch die Hebung die Luftmasse zusätzlich durchmischt. Ein Abbau durch Gasphasenoxidation sowie feuchter und trockener Deposition wird die SO_2 -Molfraction weiter beeinflussen. Die Hebung der Luftmasse von Plume 3 war in diesem Fall sehr langsam und dauerte 3 bis 4 Tage, wobei die Luftmasse durch den WCB (Warm Conveyor Belt) von 5000 auf 10000 Metern angehoben wurde. Hierbei ist ein zusätzlicher Verlust von SO_2 durch Deposition in Wolken zu erwarten.

Der alleinige Abbau durch Gasphasenoxidation kann durch eine einfache Beispielrechnung dargestellt werden. Unter der Annahme von $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^6 \text{ \# cm}^{-3}$ im 24-Stundenmittel [Logan J. et al., 1999] in einer Höhe von 5000 m auf 30 Grad Nord während des Frühlings und einem Ratenkoeffizienten der Reaktion von SO_2 mit $\text{OH}\cdot$ von $k = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [W.B. DeMore, 1997] ergibt sich eine Abnahme einer Ausgangskonzentration innerhalb von 8 Tagen auf 35 %. Wie stark eine Änderung der $\text{OH}\cdot$ -Konzentration bei diesem Abbau eine Rolle spielt, zeigt **Tab. 7.3**.



Im Bereich 3 (**s. Abb. 7.18**) stieg CO um 50 ppb, Ozon um 22 ppb, SO_2 um 30 ppt und NO_y um 0.25 ppb. Hierbei befindet sich die gemessene CO -Erhöhung von 50 ppb mit den vorhergesagten 46 ppb auf ähnlichem Niveau. Die Verhältnisse der gemessenen Spurengaserhöhungen SO_2 , Ozon und NO_y zu CO des asiatischen Plumes sind in **Tab. 7.4** dargestellt. Im asiatischen Einflussbereich von 12:00 bis 13:45 UTC (Bereich 4) wurden zusätzlich weitere CO -Peaks registriert (12:10, 13:30 UTC), die allerdings vom Modell unterschätzt wurden.

Ländliche Gegenden mit BB-Einträgen haben ein erwartetes Emissionsverhältnis $\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{CO}$ von ca. 0.03 [Wang T. et al., 2002], während in Gegenden mit hohem Anteil von FFC ein höheres $\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{CO}$ -Emissionsverhältnis von 0.14 bis 0.3 erwartet wird [Parrish et al., 1991]. Für einen FFC-Eintrag ist das

⁴ CO , O_3 , NO_y DLR IPA; relative Feuchte DLR Flugabteilung

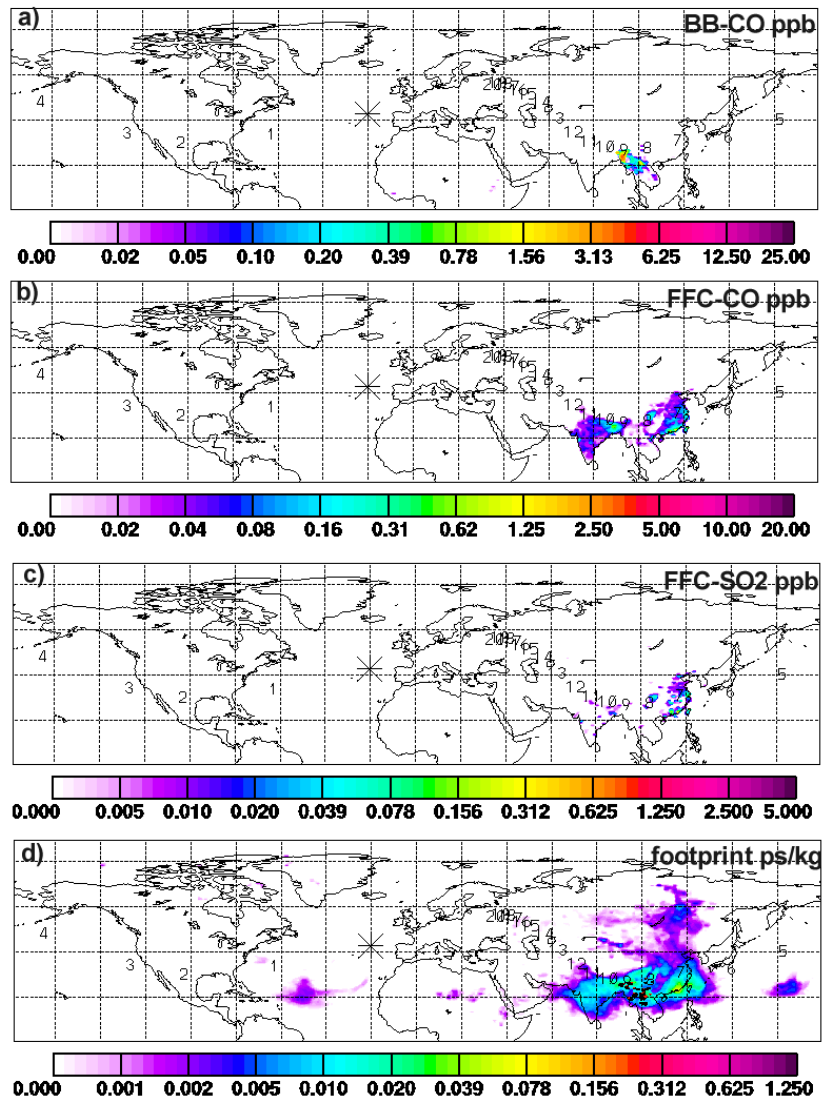


Abbildung 7.8: Übersicht der Flexpartvorhersage für die CO- und SO₂-Einträge und des Footprints des asiatischen Plumes. Aufnahmegebiete (a) aus der Gegend um Myanmar zeigen den möglichen BB-Anteil der Luftmasse. Die Aufnahme von CO durch Verbrennung fossiler Brennstoffe (b) reichen von Indien bis Ostchina. Die SO₂-Einträge aus FFC (c) sind fast gänzlich auf Ostchina beschränkt. Der Footprint (d) (s. App. A.2.5) gibt eine Übersicht über alle regional möglichen Einträge, die die gemessene Luftmasse enthalten könnte

Total column of species NA-CO_t for age class 0 - 20.00 DAYS
 Latest analysis time 20060322.180000 Actual time 20060324.150000
 Mean value 0.384E+02 Maximum value 0.532E+03 Minimum value 0.226E-01
 Distance of grid lines 5.0 deg

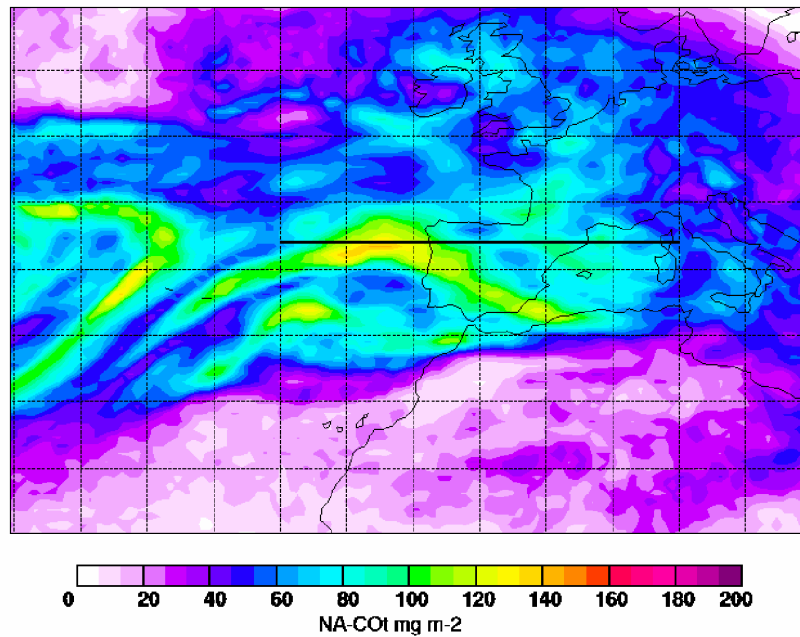


Abbildung 7.9: Vorhersage des nordamerikanischen CO-Tracers, berechnet durch Flexpart. Die integrierte CO-Säulendichte zeigt eine ausgeprägte Erhöhung. Der Ausgangspunkt dieses Plumes liegt im Golf von Mexiko. Der im Diagramm angegebene schwarze Strich zeigt den vertikalen Schnitt auf 42 Grad nördlicher Breite, dargestellt in Abb. 7.10.

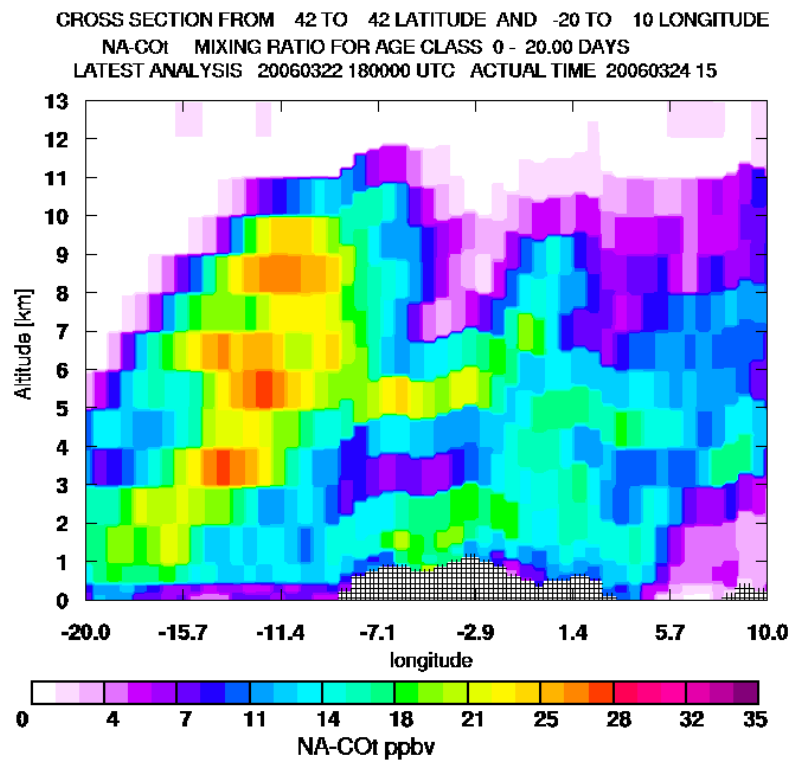


Abbildung 7.10: CO-Tracer-Vorhersage des nordamerikanischen Plumes als vertikaler Schnitt auf dem 42 Breitengrad, berechnet durch das Flexpartmodell. Dieser zeigt mehrere lokale Maxima auf Höhen zwischen 3 und 9 km.

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060324b

Start time of sampling 20060324.112811 End time of sampling 20060324.112958

Lower release height 507 hPa Upper release height 507 hPa

Meteorological data used are from ECMWF

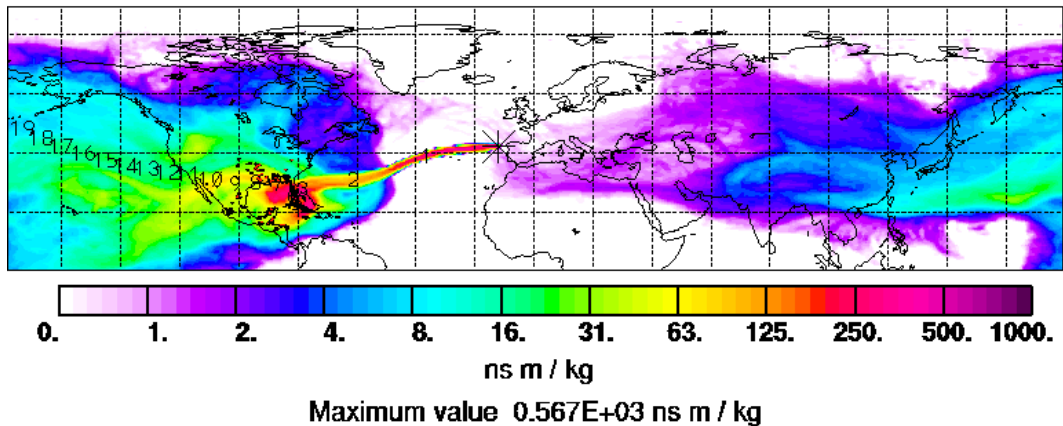


Abbildung 7.11: Flexpartvorhersage der säulenintegrierten Herkunftswahrscheinlichkeit der um 11:28 UTC gemessenen Luftmasse. Der Transport über den Atlantik zum Messort dauerte 2 Tage, wobei der Großteil der gemessenen Luftmasse im Bereich des Golfs von Mexiko lokalisiert war.

Retroplume summary for falcon_060324b

Start time of sampling 20060324.112811 End time of sampling 20060324.112958

Meteorological data used is ECMWF

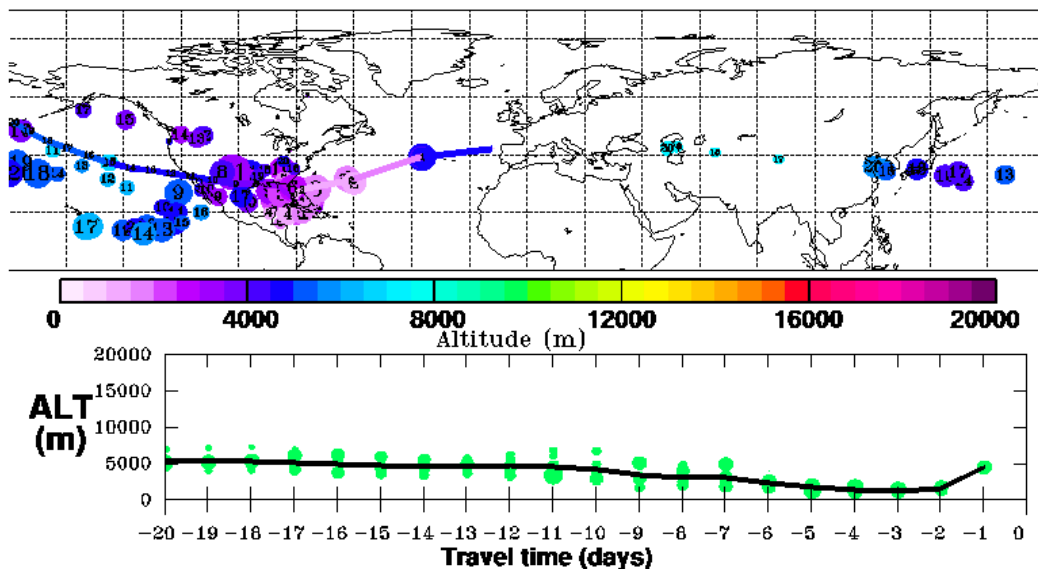


Abbildung 7.12: Der Retroplume gibt die zeitliche Änderung in der Höhe des Plumes wieder und gibt hierdurch Aufschluss über mögliche Einträge in den Plume. Die Aufnahme von Luftmassen vor 2–6 Tagen in Höhen unter 2000 m im Gebiet des Golfs von Mexiko und Florida hat vermutlich zu BB-Einträgen geführt, die innerhalb von nur 2 Tagen ins Messgebiet transportiert wurden.

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060324b

Start time of sampling 20060324.105018 End time of sampling 20060324.105030

Lower release height 665 hPa Upper release height 649 hPa

Meteorological data used are from ECMWF

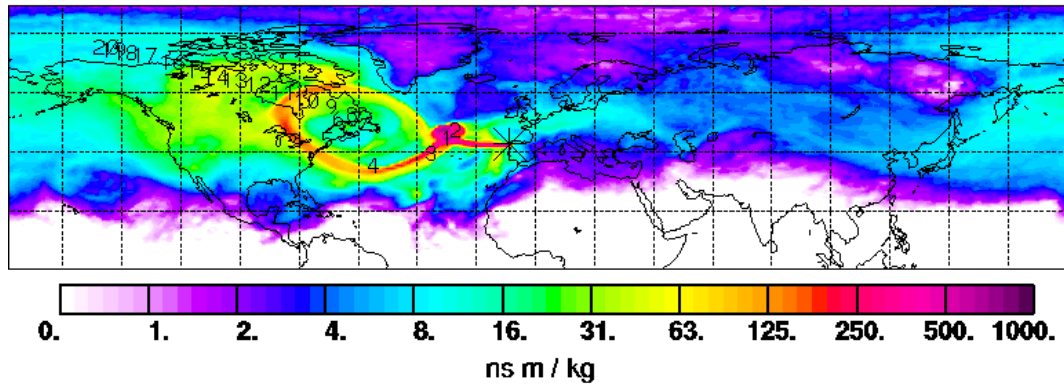


Abbildung 7.13: Flexpartvorhersage der säulenintegrierten Herkunftswahrscheinlichkeit der um 10:50 UTC gemessenen Luftmasse. Teile dieser Luftmasse stammten vor allem von der Ostküste der USA. Das Alter dieser Luftmassen beträgt um die 5 Tage. Der Transport über den Atlantik zum Messort dauerte 4 Tage (s. auch Abb. 7.14).

Retroplume summary for falcon_060324b

Start time of sampling 20060324.105018 End time of sampling 20060324.105030

Meteorological data used is ECMWF

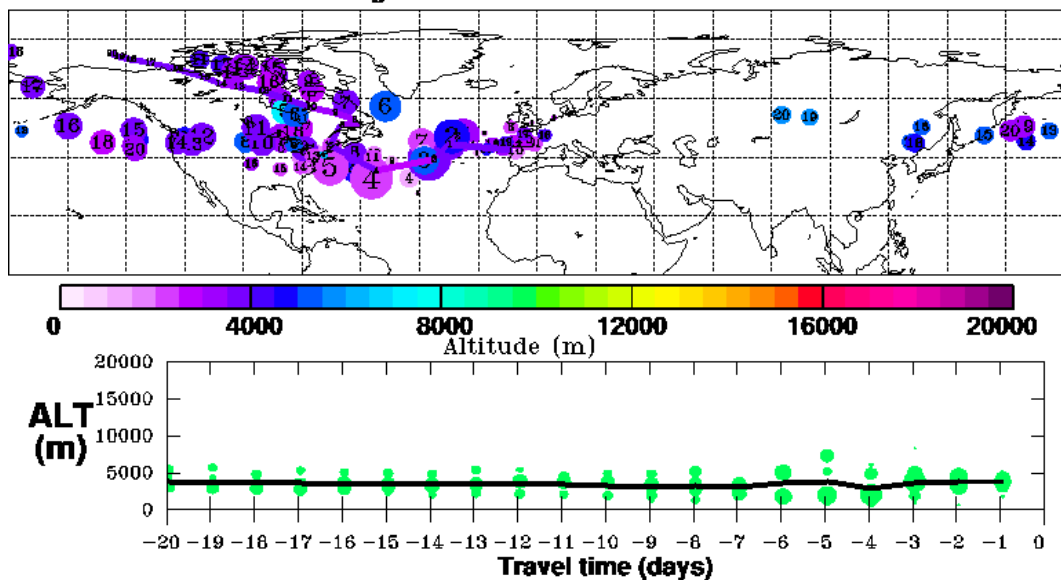


Abbildung 7.14: Die Flexpartvorhersage des Retroplumes der um 10:50 UTC gemessenen Luftmasse. In diese wurden 3–6 Tage vor der Messung im Bereich der Ostküste der USA durch FFC Einträge aus Höhen unter 2000 m injiziert.

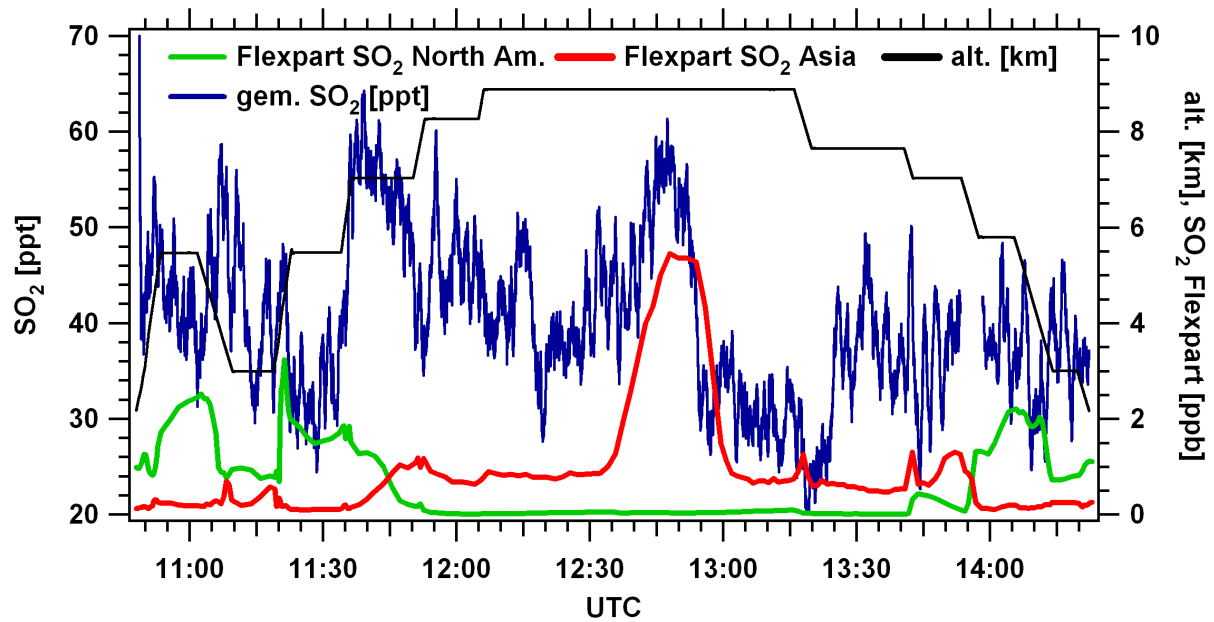


Abbildung 7.15: Flexpart-Vorhersage des asiatischen und amerikanischen SO₂-Tracergases für Flug f01b im Vergleich mit gemessenem SO₂. Die asiatische Luftmasse um 12:45 UTC ist durch einen Anstieg sowohl in den Vorhersagen als auch in den Messungen deutlich zu erkennen. Die Luftmasse benötigte 8 bis 10 Tage für den Transport zum Messort, wobei der in dieser Zeit stattfindende SO₂-Abbau deutliche Unterschiede in den Molfraktionen von Vorhersage und Messung erzeugte. Die Vorhersagen des Flexpartmodells nordamerikanischer SO₂-Tracer um 11:00 und 11:30 UTC sind durch die Messungen nicht bestätigt worden.

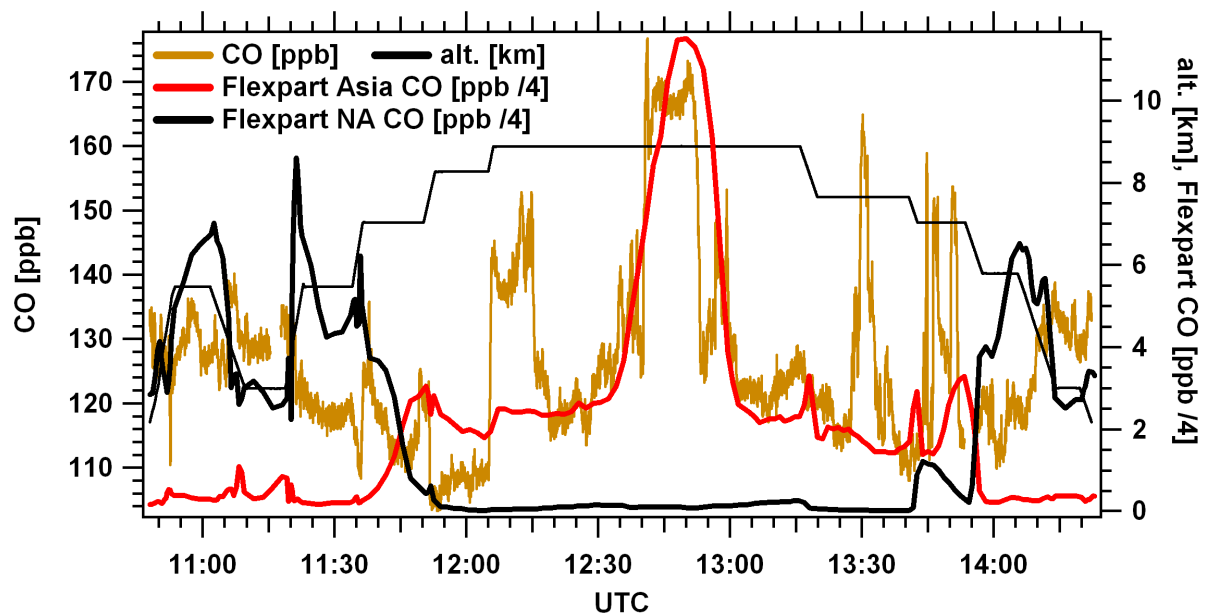


Abbildung 7.16: Flexpart-Vorhersage des asiatischen und amerikanischen CO im Vergleich mit gemessenem CO. Wie beim SO₂ (s. Abb. 7.15) ist die asiatische Luftmasse um 12:45 UTC durch einen Anstieg sowohl in den Vorhersagen als auch in den Messungen deutlich zu erkennen. Weitere gemessene CO-Erhöhungen um 12:15 und 13:30 UTC werden vom Modell unterschätzt bzw. nicht vorhergesagt.

Tage OH· [$10^6/\text{cm}^3$]	1	2	4	8	12	16
0.2	0.97	0.95	0.90	0.81	0.73	0.66
0.5	0.93	0.88	0.77	0.60	0.46	0.35
0.7	0.91	0.83	0.69	0.48	0.34	0.23
1.0	0.87	0.77	0.60	0.35	0.21	0.13
1.2	0.86	0.73	0.53	0.29	0.155	0.083
1.5	0.82	0.67	0.46	0.21	0.097	0.045
2.0	0.77	0.60	0.35	0.13	0.045	0.016
3.0	0.67	0.46	0.21	0.045	0.009	0.002
4.0	0.60	0.35	0.13	0.016	0.002	0.0003
5.0	0.52	0.27	0.075	0.0056	0.00042	0.00003
6.0	0.46	0.21	0.045	0.002	0.0001	-
7.0	0.40	0.16	0.027	0.0007	0.00002	-

Tabelle 7.3: Berechnung des Abbaus einer anfänglichen SO_2 -Molfraktion nach **Reaktion 7.1** mit $k = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [W.B. DeMore, 1997] (**s. App. B.3**) bei einem Druck von 500 mbar und variierender Zeit und OH·-Konzentration.

x	$\Delta x[\text{ppb}]/\Delta \text{CO} [\text{ppb}]$
SO_2	~ 0.0006
NO_y	0.005
Ozon	0.44

Tabelle 7.4: Verhältnisse der gemessenen Spurengaserhöhungen von SO_2 , NO_y und Ozon zu CO des asiatischen Plumes von 12:40 bis 12:55 UTC (Bereich 3) beim Flug fl01b.

gemessene $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis⁵ des Plumes um einen Faktor 50 zu niedrig, für einen BB-Plume um einen Faktor 6. Dies lässt den Schluss zu, dass ein Großteil des NO_x bzw. des daraus entstandenen NO_y schon vor der Messung entfernt wurden. Hierbei spielt die Reaktion von NO_x nach HNO_3 und die darauf folgende Aufnahme durch Wasser und Aerosole eine wichtige Rolle [Takegawa et al., 2003, 2004]. Somit lassen sich bei Luftmassen mit einem Alter von mehr als 2 Tagen über NO_y nur schwer Rückschlüsse auf ihre Herkunft erzielen.

Ein anderes Bild ergibt sich für Ozon. Für ältere nordamerikanische FFC-Plumes werden $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse von 0.25–0.4 angegeben [Price et al., 2004], asiatische zeigen Verhältnisse von 0.2–0.5 [Price et al., 2004]. Ältere BB-Plumes weisen nach [Wotawa and Trainer, 2000] normalerweise niedrigere Verhältnisse von 0.05–0.11 auf. Das im asiatischen Plume gemessene $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis von 0.42 liegt sowohl im Bereich nordamerikanischer Plumes als auch asiatischer, jedoch deutlich über denen von BB-Einträgen.

Das $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis für einen FFC-Plume sollte um 0.2 liegen, während ein BB-Plume ein Verhältnis von unter 1 % aufweisen müsste [Wang T. et al., 2002; Pitts and Pitts, 2000]. Das Verhältnis von 0.0006 würde somit für einen BB-Plume sprechen.

Unter der Einbeziehung von Gasphasenoxidation sowie feuchter und trockener Deposition in den SO_2 -Abbau soll eine vereinfachte Rechnung Rückschlüsse auf das SO_2/CO -Verhältnis zum Eintragszeitpunkt vor durchschnittlich 7 Tagen liefern. Der Abbau von CO durch Gasphasenoxidation einer OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ mit $k = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$ ergibt eine Abnahme der CO-Molfraktion innerhalb von 7 Tagen um 9 %. Bei der Berechnung der SO_2 -Molfraktion ergibt sich nach 7 Tagen für ein 24-Stundenmittel einer OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ mit $k = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$ die Abnahme einer SO_2 -Molfraktion auf nur 40 %. In Rodhe [1978] wird die Abnahme von SO_2 auf $1/e$ der Molfraktion gegenüber Gasphasenoxidation, feuchter und trockener Deposition (80_{GPO} h, 100_{FD} h, 60_{TD} h) abgeschätzt. Hieraus ergibt sich eine effektive mittlere Verweildauer τ_0 von 25.5 Stunden in troposphärischen Luftmassen der mittleren Breiten (European conditions). Durch Saison bedingte Variationen in dem Abbau von SO_2 ist dieser Mittelwert sehr großen Fehlern unterworfen.

Für ein τ_0 von 25.5 Stunden, einer Transportzeit von 7 Tagen und der in Europa gemessenen atmosphärischen Molfraktionserhöhung von 30 ppt ergibt sich hierdurch eine (mit einem sehr großen Fehler behaftete) Ausgangsmolfraktion von 21.8 ppb. Diese und die durch Gasphasenoxidation korrigierte CO-Molfraktion ($\sim 9\%$, 7 Tage, $1.5 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$) mit 55 ppb zum Eintragszeitpunkt ergeben ein SO_2/CO -Ausgangsverhältnis von 0.40, das deutlich auf einen FFC-Plume hindeutet. Denise L. Mauzerall et al. [1998] geben für den CO-Abbau in einer Höhe bis 6 km innerhalb von 7 Tage sogar 30 % an, wodurch sich ein SO_2/CO -Ausgangsverhältnis von 0.31 einstellen würde.

Abgesehen vom $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis, das nicht aussagekräftig ist, liegt das $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis mit 0.42 im Bereich der Erwartungswerte eines FFC-Plumes. Die von Flexpart vorhergesagten Einträge bestanden sowohl aus FFC als auch aus BB, wobei die Gebiete mit möglichen FFC-Einträgen flächenmäßig am größten ausfielen. Voraussichtlich wegen der großen Unsicherheit bezüglich der BB-Einträge ist der Spurengasanteil von diesen durch das Modell überschätzt worden [Stohl, 2007c].

Zusammenfassend weisen die besprochenen Spurengasverhältnisse hauptsächlich auf Einträge aus FFC-Quellen hin, weswegen im Weiteren dieser Plume als asiatischer FFC-Plume bezeichnet wird.

Ergebnis des nordamerikanischen Plumes von Flug f101b vom 24.03.2006

Auf dem ersten Durchflug durch den nordamerikanischen Plume im Zeitintervall 10:50 bis 12:00 UTC wurden Erhöhungen im SO_2 gemessen (s. **Abb. 7.18 [1a,2a]**). Der Ursprung dieser Luftmassen lag an der Ostküste der USA (1,1a) und im Gebiet von Florida bis Kuba (2,2a). Laut Flexpartvorhersage **Abb. 7.15** waren die höchsten nordamerikanischen Einträge in Höhen von 5500 m um 11:00 und 11:30 UTC (Bereich 1 und 2) zu finden. Die SO_2 -Molfraktionen in diesen Bereichen lagen mit 40 und 30 ppt aber auf niedrigem Niveau, die CO-Molfraktionen (s. **Abb. 7.16**) zeigen mit 140 und 130 ppb nur eine geringe Varianz und Erhöhung gegenüber der mittleren Molfraktion von 120 ppb in gemäßigten nördlichen Breiten [Seinfeld and Pandis, 1998].

Die Retroplumes **7.12 und 7.14** und die integrierte Herkunftswahrscheinlichkeit **7.11 und 7.13** geben den nordamerikanischen Einfluss der gemessenen Luftmassen von 10:50 bis 11:50 UTC in **Abb. 7.18** wieder (Bereich 1, 2, 1a, 2a). CO- und SO_2 -Tracer Zeitreihen zeigen **Abb. 7.15** und **Abb. 7.16**.

⁵Da NO_x unter Umständen innerhalb von Stunden in NO_y umgewandelt wird, werden Verhältnisse älterer Plumes durch NO_y zu CO bestimmt.

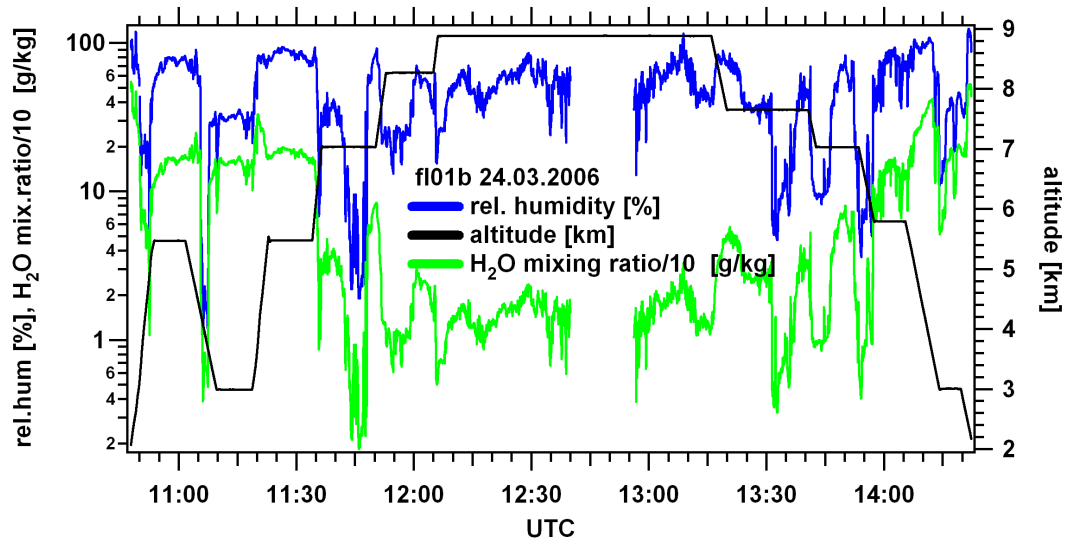


Abbildung 7.17: Relative Feuchte und H₂O-Mischungsverhältnis des Fluges fl01b.

Die Vorhersage der Einträge in die gemessene Luftmasse um 11:00 und 11:30 UTC (Bereich 1 und 2), in der sich die Falcon befand, geht von nordamerikanischem FFC und BB aus.

Gemessen werden SO₂-Erhöhungen um 11:15 und 11:40 UTC (Bereich 1a und 2a), die nach Änderung der Flughöhe auf 3 und 6 km festgestellt wurden. In den Zeitreihen der CO- und SO₂-Tracer sind hierzu nur teilweise Entsprechungen zu finden. Die gemessene SO₂-Erhöhung bei 11:15 UTC (1a) auf 55 ppt wird vom Flexpartmodell durch FFC-Einträge von der Ostküste der USA erklärt. Die Erhöhung auf 60 ppt bei 11:40 UTC (2a) kann dagegen auf BB- und FFC-Einträge um Florida und Kuba zurückgeführt werden.

Die gemessenen Erhöhungen der CO-Molfraktionen von 28 (2a) und 15 ppb (1a) in diesen Bereichen sind mit den SO₂-Messungen im Verlauf nur zu Beginn der Erhöhung vergleichbar. Anders sieht es bei Ozon und NO_y aus. Beide zeigen in diesen Zeiträumen (1a und 2a) deutliche, dem SO₂ folgende Verläufe. Die in beiden Fällen um 250 ppt erhöhte NO_y-Molfraktion spricht genauso wie das $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis von 1.6 um 11:37 UTC für einen FFC-Plume [Wotawa and Trainer, 2000]. Die jeweilige Änderung der relativen und absoluten Luftfeuchte (s. **Abb. 7.17**) vor und nach den Bereichen um 11:15 und 11:40 UTC (1a und 2a) lassen auf einen Wechsel der Luftmassen schließen.

Der zweite Durchflug durch den nordamerikanischen Plume ist in **Abb. 7.18** von 13:55 bis 14:15 UTC dargestellt (nicht markiert) und zeigt mit SO₂-Molfraktionen um 40 ppt keine signifikanten Variationen, wie sie vom Modell vorhergesagt werden.

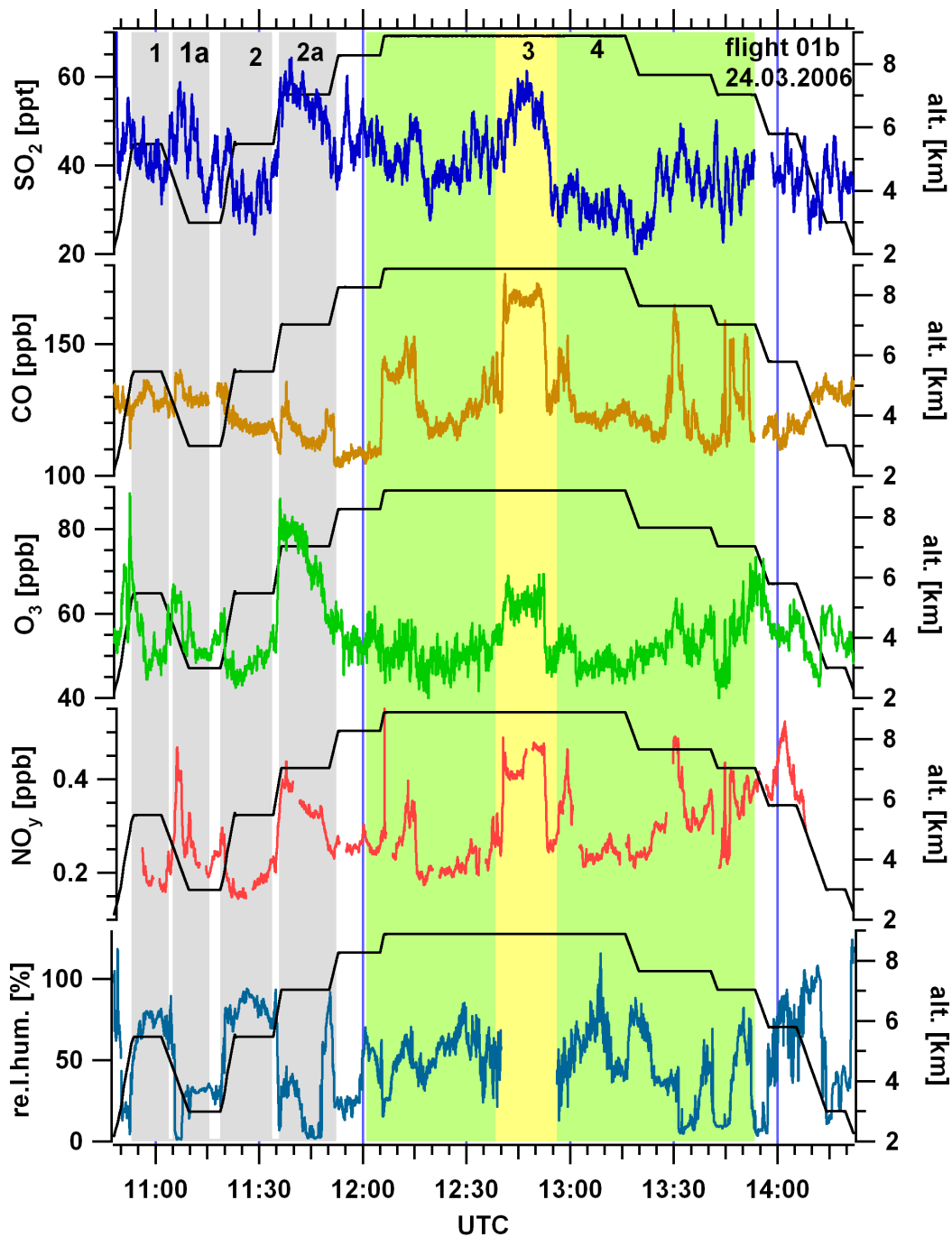


Abbildung 7.18: Spurengasmessungen der Molfraktionen vom 24.03.2006 des Fluges fl01b. Der von Flexpart vorhergesagte amerikanische Plume (grau, 1-2a) wird in den Messungen nicht so gut wiedergegeben wie der asiatische (gelb, 3). Im gesamten Zeitraum des Einflusses asiatischer Luftmassen (grün, 4) sind weitere signifikante Erhöhungen, vor allem im CO, gemessen worden, die von Flexpart unterschätzt wurden.

7.4 Messflug fl06b vom 03.05.2006

Für die Vermessung nordamerikanischer und asiatischer Luftmassen mit einem Alter von 3–6 bzw. 8–10 Tagen wurde ein Messflug (fl06b) am 03.05.2006 von Brest bis vor die Westküste Irlands durchgeführt. Repräsentative Flexpartvorhersagen der Luftmassen für diesen Flug zeigt **Abb. 7.19**. Die Flugroute gibt **Abb. 7.23** wieder. Hierbei wurden u. a. die Molfraktionen von SO_2 , HCOOH , NO , NO_y , Ozon und CO bestimmt. Die Anflughöhe auf die zu messende Luftmasse lag bei 5 km. Weiterhin wurden Flugprofile zwischen 3 und 7 km Höhe durchflogen. Nur zu Beginn und am Ende des Fluges wurden europäische Luftmassen innerhalb der Grenzschicht durchflogen. Die nordamerikanischen Plumes (grau, A–D) und der Plume⁶ (gelb, E) in **Abb. 7.20** und **Abb. 7.21** zeigen große Unterschiede in den Molfraktionen von SO_2 und HCOOH . Während die Erhöhungen der Molfraktionen von HCOOH nach Flexpart Plumes

⁶Die Herkunft dieses Plumes wird in einem späteren Abschnitt erörtert.

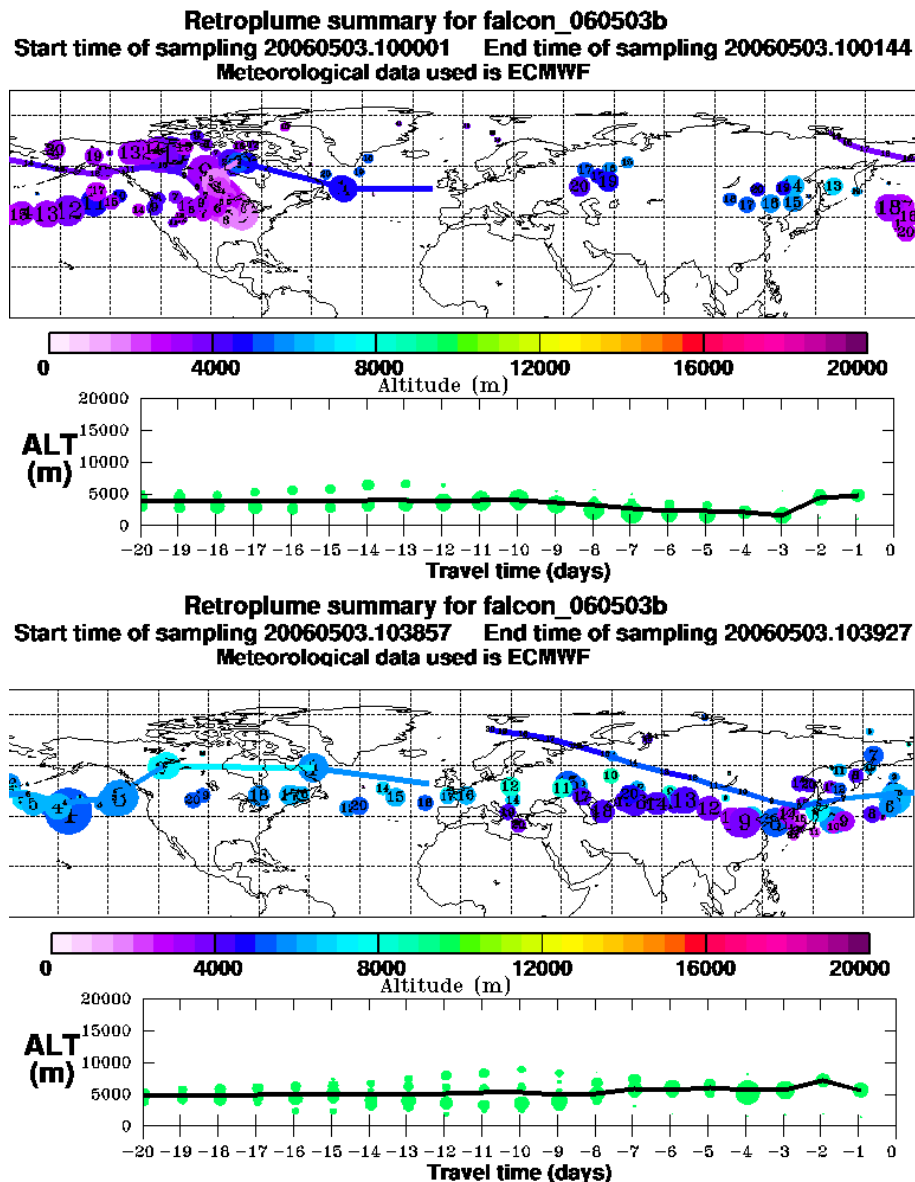


Abbildung 7.19: Übersicht über die Flexpartvorhersage der Herkunft der gemessenen Luftmassen während des Fluges fl06b. Ziel des Fluges war die Vermessung nordamerikanischer (oben) und asiatischer (unten) Luftmassen. Die Bilder geben nach Flexpart die Säulen integrierte Herkunftswahrscheinlichkeit der gemessenen Luftmasse im Zielgebiet wieder (s. App. A.1).

nordamerikanischer Herkunft zuzuordnen sind **Abb. 7.19 (oben)** gibt Flexpart für den SO₂-Plume E keine eindeutige Herkunft wieder (**s. Abb. 7.19, unten**).

7.4.1 Nordamerikaplume von Flug f106b vom 03.05.2006

Die Flexpartvorhersagen⁷ des Messfluges f106b von 03.05.2006 im Vergleich zu den gemessenen Molfraktionen von SO₂ und HCOOH zeigt **Abb. 7.22**

Während des Fluges f106b lagen die Molfraktionen des HCOOH-Hintergrunds zwischen 50 und 100 ppt. In bestimmten Zeiträumen (A–D, grau) (**s. Abb. 7.20 und Abb. 7.21**) wurden Erhöhungen⁸ der HCOOH-Molfraktion um teilweise über 100 ppt festgestellt. Diese Luftmassen (A–D, grau) fallen mit Flexpartvorhersagen nordamerikanischer FFC- und BB-Einträge sowie mit Änderungen der Molfraktionen in den gemessenen Spurengasen SO₂, NO, NO_y, Ozon, gasförmigem Wasser und CO zusammen und werden im Folgenden untersucht. Die Transportzeit dieser nordamerikanischen Luftmassen zum Messort in einer durchschnittlichen Höhe von 3000 bis 5000 m betrug 3–5 Tage ab Eintragsort. Die Aufenthaltszeit der Luftmassen im Eintragsgebiet lag zwischen 2 und 5 Tagen. Die vorausgesagten Einträge bodennaher Spurengase in diese Luftmasse stammten vorwiegend aus Höhen um 1000 bis 2000 m, wobei aber auch Einträge aus Höhen unter 500 m auftraten. Die Höhe des durch Flexpart vorhergesagten Eintrags in die Luftmasse kann an dem Retroplume der Vorhersage abgelesen werden (**s. z.B. Abb. 7.24, unten**).

Innerhalb des Bereichs A wurden auf der Höhe von 5000 m zwei HCOOH-Peaks mit einer Molfraktion von 200 (1. Peak) und 180 (2. Peak)⁹ ppt gemessen. Eine repräsentative Flexpartvorhersage für diesen Zeitraum (09:51 bis 10:05 UTC) zeigt **Abb. 7.24**. Spurengase wie SO₂, CO, Ozon und NO_y¹⁰ weisen in diesem Zeitraum ebenfalls Variationen auf. SO₂ steigt um 30 ppt, CO um 22 ppb (2. Peak) und Ozon um 25 ppb (2. Peak). NO_y erhöht sich ansatzweise (2. Peak) um 0.13 ppb. Der schnelle Wechsel der Luftmasse ab 10:05 UTC wird sowohl von Flexpart (**s. Abb. 7.25**) als auch durch die Änderung der gemessenen Molfraktionen von HCOOH, SO₂ und der relativen und absoluten Feuchte wiedergegeben (**s. Abb. B.3**).

Die HCOOH-Erhöhung um 130 ppt im Zeitraum B wurde während eines Steigfluges auf 4600 m Höhe festgestellt. Dieser Zeitraum weist im SO₂ nur geringe Variationen auf. Ozon erhöht sich von 50 auf 60 ppb, wobei diese Erhöhung schon 10 Minuten vor dem eigentlichen HCOOH-Anstieg startete. Der Anstieg von NO_y um 0.4 ppb ist deutlich vom Hintergrund unterscheidbar. CO fällt zum Ende hin stark ab, wodurch sich ein ΔCO von 15 ppb ergibt.

Die höchsten HCOOH-Molfraktionen von über 300 ppt wurden im Zeitraum C nach 11:30 UTC in 3000 m Höhe gemessen. Die zugehörigen Flexpartvorhersagen der Herkunftswahrscheinlichkeit und des Retroplumes geben **Abb. 7.26** wieder. Nach einer Verweildauer von 2–3 Tagen im Eintragsgebiet wird die Luftmasse innerhalb von 3–4 Tagen zum Messort transportiert. Die Messungen geben eine Erhöhung von NO_y um 0.20 ppb¹¹, SO₂ um 30 ppt und CO um 20 ppb wieder. Während Ozon am Anfang deutlich von 55 auf 70 ppb steigt, fällt es 5 Minuten vor dem eigentlichen Maximum der Spurengase HCOOH, CO und NO_y wieder auf unter 50 ppb ab. Das schnelle Absinken der HCOOH-Molfraktion ab 11:50 UTC steht mit der Flexpartvorhersage um 11:51 UTC (**s. Abb. 7.27**) im Einklang. Hierbei stammten die gemessenen Luftmassen aus asiatischen Gebieten, wodurch die HCOOH-Molfraktion durch die längere Verweildauer in der Atmosphäre einem stärkerem Abbau unterworfen war. Ebenso betroffen waren die Molfraktionen von NO_y, CO und der relativen Luftfeuchtigkeit.

Kurz vor 11:00 UTC in 3000 m Höhe wurde eine weitere Erhöhung um 50 ppt im HCOOH gemessen (Plume D). Diese fiel zeitlich zusammen mit einem SO₂-Anstieg um 25 ppt, im NO_y um 0.1 ppb, im CO um 5 ppb und der Änderung der relativen und absoluten Feuchte (**s. Abb. B.3**). Ozon fiel auf 50 ppb ab und stellte in diesem Plume eine der niedrigsten Ozonmolfraktionen des Fluges f106b dar.

⁷Da für diesen Fall die Flexpartvorhersagen für NO₂ und CO mit denen von SO₂ zeitlich vergleichbar sind, wurden diese nicht dargestellt.

⁸Wegen des hohen Fehlers der Kalibrierung des Permeationsröhrchens sind die angegebenen Molfraktionen nur ungefähre Werte (**s. Kap. 6.3**).

⁹Die gemessenen Spurengase waren im Zeitraum des 2. Peaks gegenüber dem Zeitraum von Peak Nr. 1 stärker ausgeprägt, weswegen die Molfraktionen der Spurengase im Zeitraum des 2. Peak bestimmt und zur weiteren Analyse herangezogen wurden.

¹⁰NO_y wurde alle 15 Minuten kalibriert, wodurch während einer Kalibrationsdauer von 1 Minute keine Messwerte zur Verfügung standen.

¹¹Da NO_y im erwarteten Maximum kalibriert wurde, kann die maximale Molfraktion höher ausfallen als angegeben.

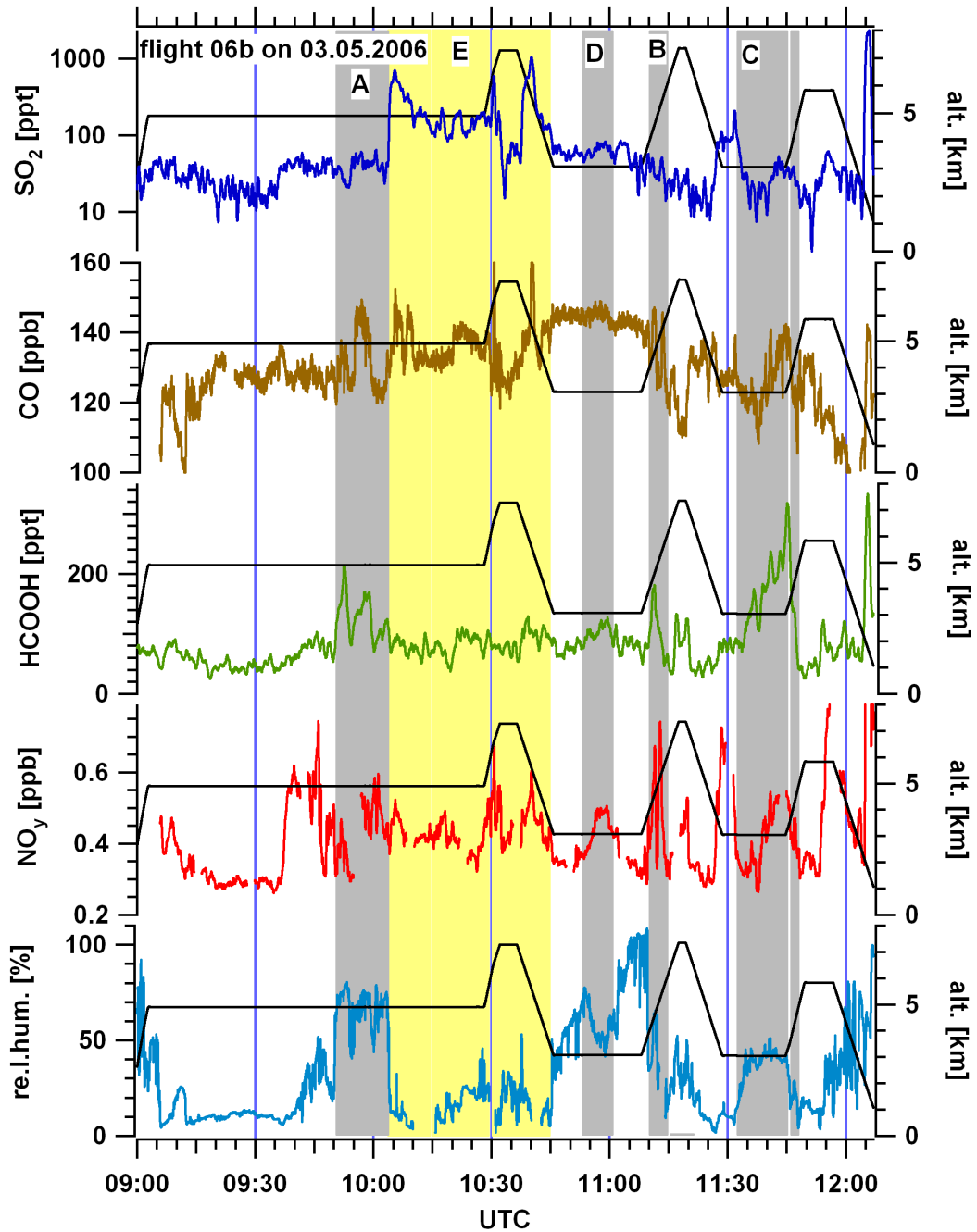


Abbildung 7.20: Gemessene Molfraktionen des Messfluges fl06b vom 03.05.2006, gestartet in Brest vor der Westküste von Irland (s. **Abb. 7.23**). Die hierbei gefundenen nordamerikanischen (A–D, grau unterlegt) Plumes und Plume E (gelb unterlegt) zeigen z. T. starke Unterschiede in den gemessenen Spurengasen wie SO₂ und HCOOH. Während Plume E von ca. 10:05 bis 10:45 UTC hohe SO₂-Molfraktionen um 1 ppb aufwies, zeigten die nordamerikanischen Plumes (A–D) weniger SO₂, dafür aber erhöhte HCOOH-Molfraktionen.

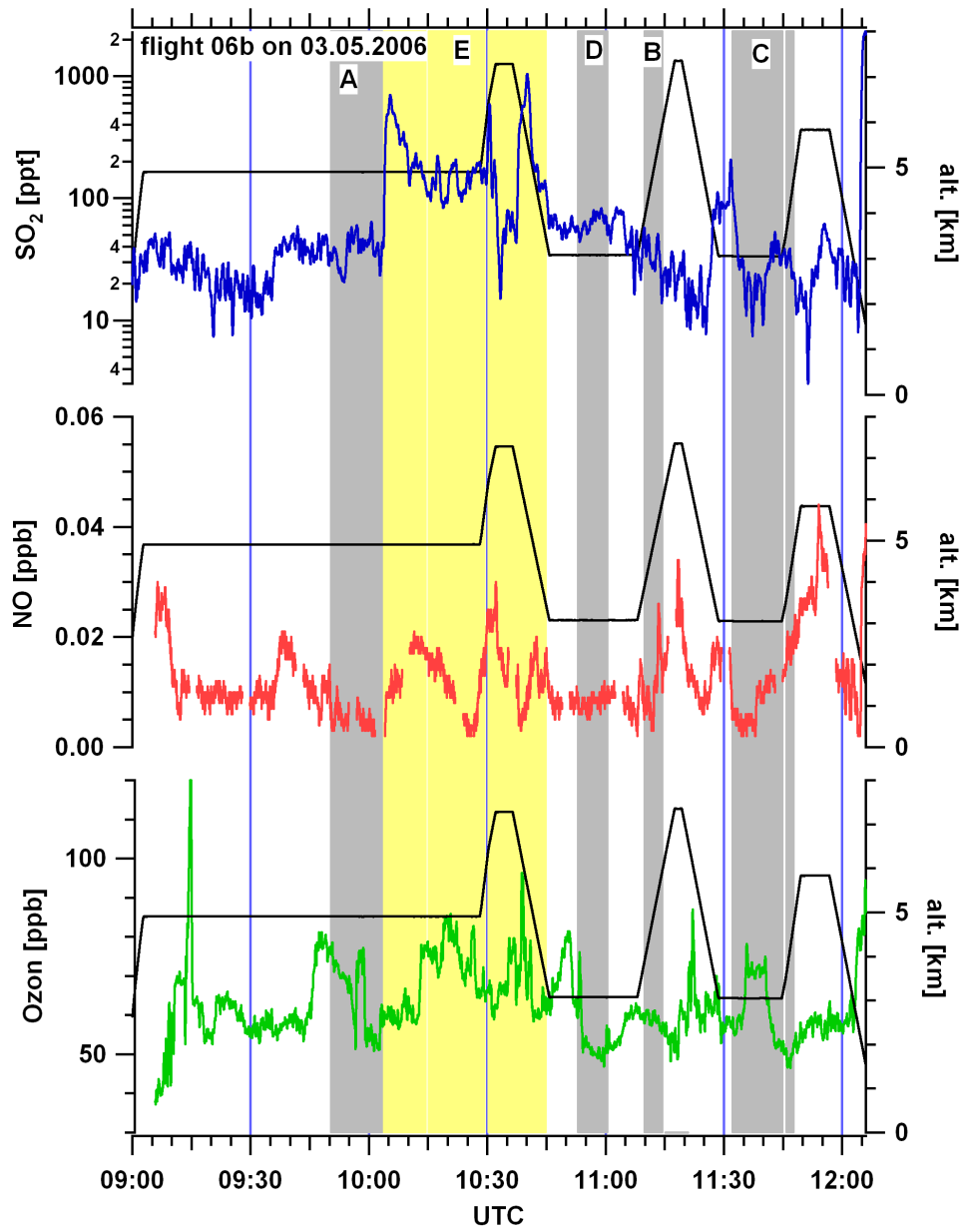


Abbildung 7.21: Wie Abb. 7.20 aber zusätzliche Spurengase NO und Ozon (beide DLR) im Vergleich zu SO₂.

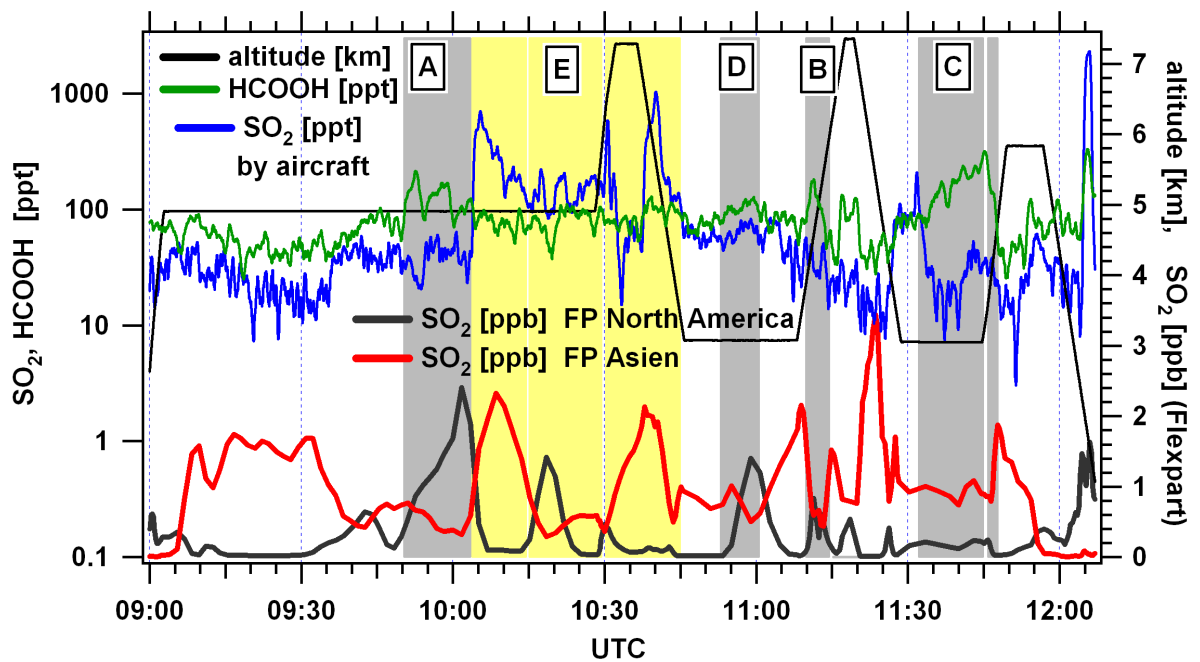


Abbildung 7.22: Flexpartvorhersage des asiatischen und amerikanischen SO_2 -Tracergases im Vergleich zu den gemessenen SO_2 - und HCOOH -Molfraktionen des Fluges f06b vom 03.05.2006. Die Variationen der HCOOH -Molfraktionen in den Zeiträumen A–D weisen ähnliche Verläufe wie die der nordamerikanischen SO_2 -Tracer (graue Kurve) auf. (s. Abb. 7.24 und Abb. 7.26). Die vorhergesagten SO_2 -Erhöhungen im Bereich um 1 ppb liegen deutlich über den gemessenen von maximal 35 ppt. Im Bereich gemessener SO_2 -Einträge (gelb, E) um 1 ppb gibt die asiatische SO_2 -Vorhersage (rote Kurve) zu den Zeiten 10:07 und 10:37 UTC einen ähnlichen Verlauf wieder. Die Vorhersage des amerikanischen SO_2 -Tracer hingegen weist weniger hohe SO_2 -Molfraktionen auf. Europäische Luftmassen hatten bis zum Eintritt in die Grenzschicht bei ca. 2000 m um 12:07 UTC keinen Einfluss auf die Messungen.

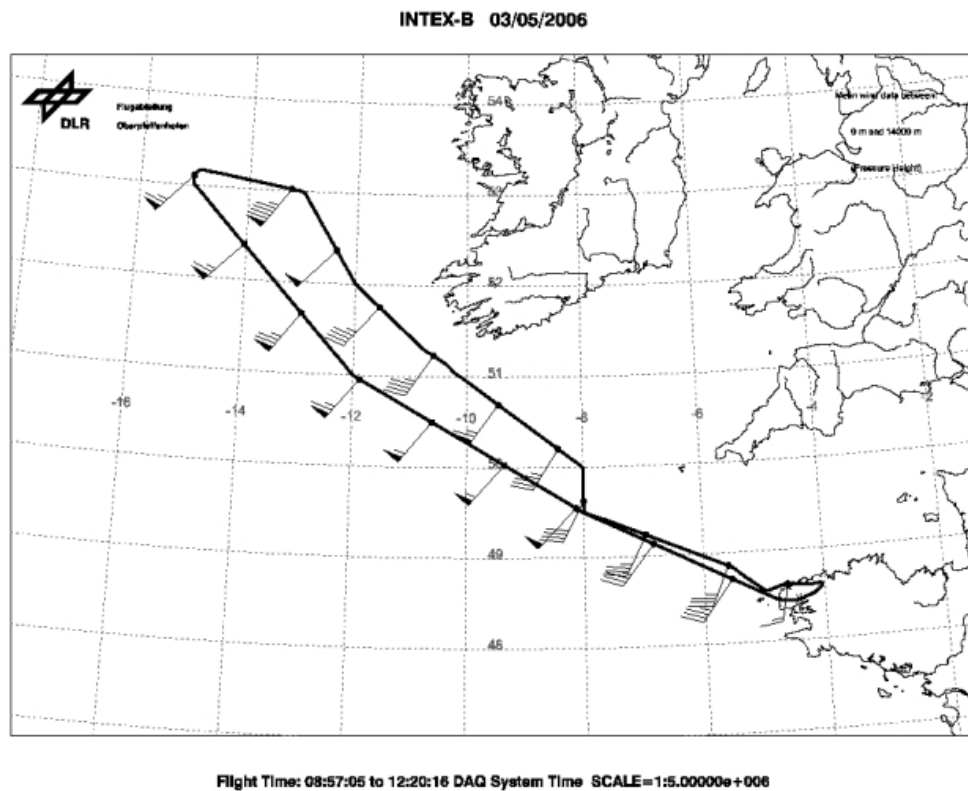


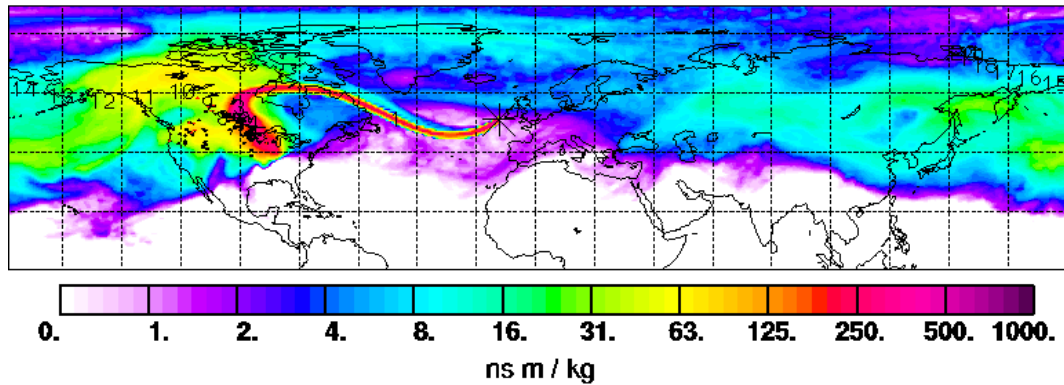
Abbildung 7.23: Flugroute vom 03.05.2006 mit eingetragenen Windrichtungen, bevorzugt aus Westen. Start und Landung war in Brest, Ziel war die Vermessung von Ferntransporten nordamerikanischer und asiatischer Luftmassen vor der Westküste Irlands.

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.100001 End time of sampling 20060503.100144

Lower release height 550 hPa Upper release height 550 hPa

Meteorological data used are from ECMWF

**Retroplume summary for falcon_060503b**

Start time of sampling 20060503.100001 End time of sampling 20060503.100144

Meteorological data used is ECMWF

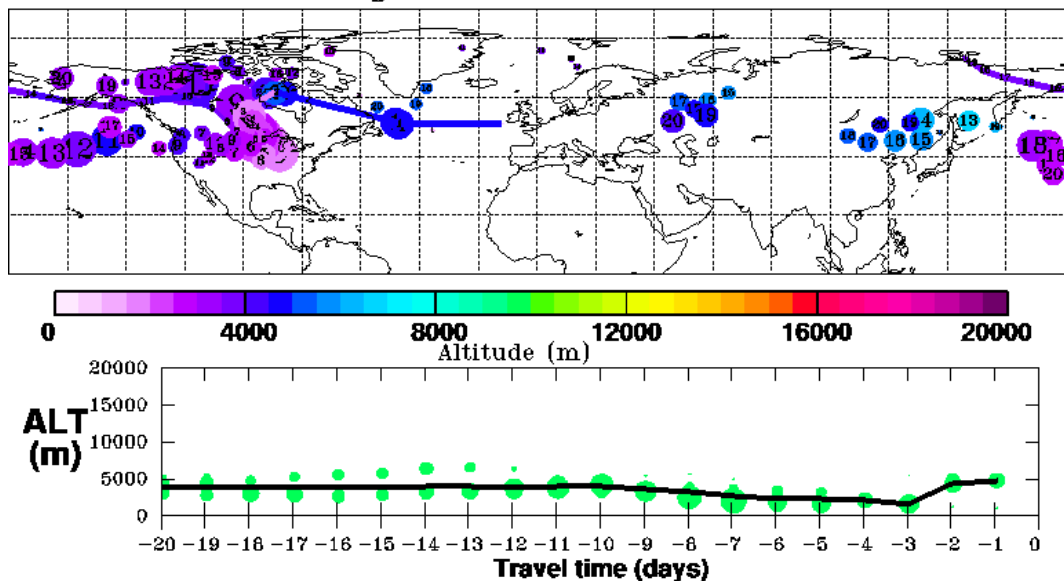


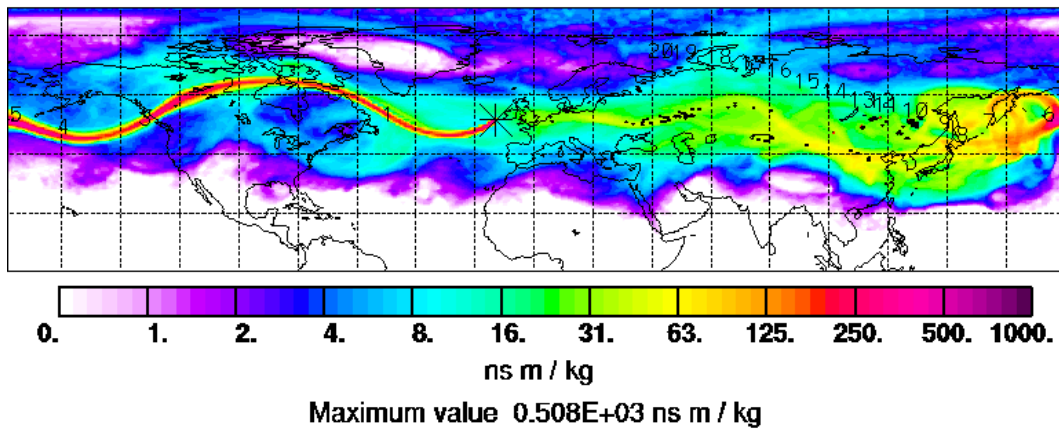
Abbildung 7.24: Repräsentative Herkunftswahrscheinlichkeit und Retroplume der gemessenen Luftmasse um 10:00 UTC für Plume A, berechnet durch das Flexpartmodell. Ein Großteil der gemessenen Luftmasse war 4 bis 8 Tage vor der Messung dem Grenzgebiet und dem Gebiet der Großen Seen zwischen Kanada und den USA ausgesetzt. Der Retroplume gibt das Absinken der Luftmasse auf unter 2000 m und die Aufnahme bodennaher Anteile ab Tag -8 bis -3 wieder. Mögliche Einträge durch BB in die gemessene Luftmasse belegen die MODIS-Messungen in **Abb. 7.28**. Ebenso sind FFC-Einträge aus den Industriegebieten Detroit, Chicago und Minneapolis (Große Seen) wahrscheinlich. Während des Transports über den Atlantik zum Messort innerhalb von 3-4 Tagen stieg die Luftmasse auf 5000 m an.

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.100508 End time of sampling 20060503.100650

Lower release height 550 hPa Upper release height 550 hPa

Meteorological data used are from ECMWF



Retroplume summary for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.100508 End time of sampling 20060503.100650

Meteorological data used is ECMWF

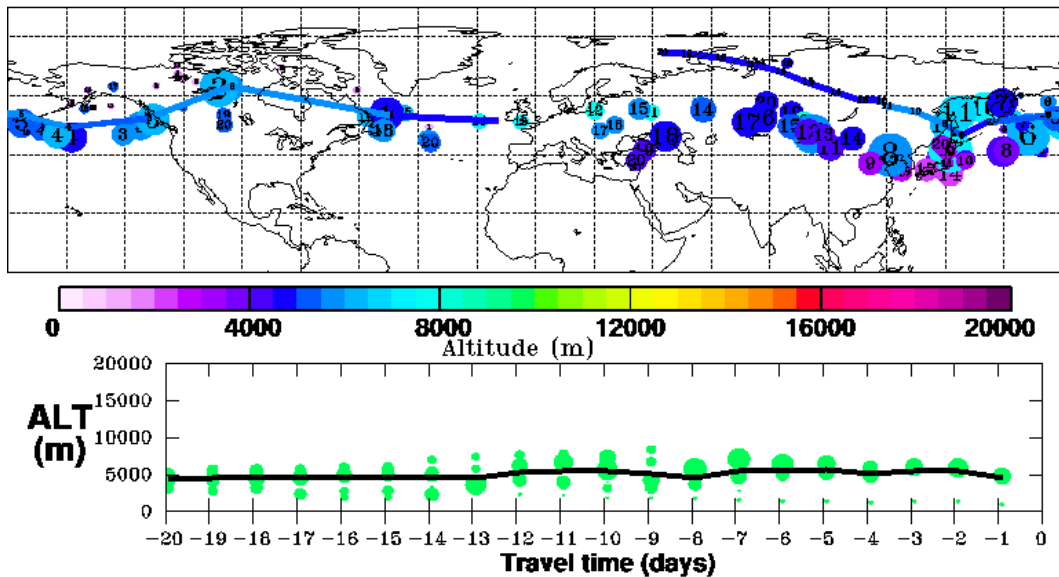


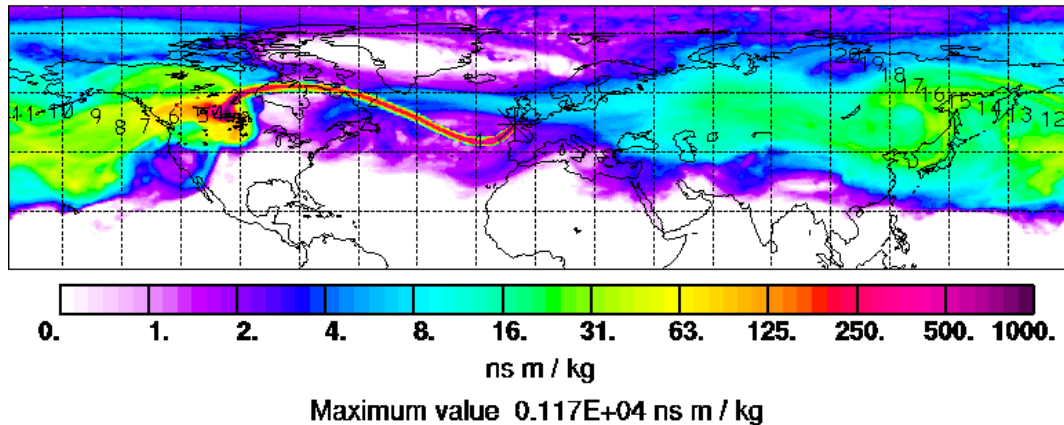
Abbildung 7.25: Flexpartmodellrechnung der Luftmasse um 10:05. Die Herkunftswahrscheinlichkeit dieser Luftmasse kurz nach dem Plume A zeigt Einträge aus Ost- und Mittelasien sowie aus Nordamerika und dem pazifischen Ozean. Der Retroplume (unten) gibt die durchschnittlich konstante Höhe von 5000 m der Luftmasse während des Transports wieder. Diese Luftmasse ist der Beginn eines Plumes mit SO_2 -Molfractionen um 1 ppb, der in Kap. 7.4.2 besprochen wird.

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.114528 End time of sampling 20060503.114550

Lower release height 667 hPa Upper release height 652 hPa

Meteorological data used are from ECMWF



Retroplume summary for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.114528 End time of sampling 20060503.114550

Meteorological data used is ECMWF

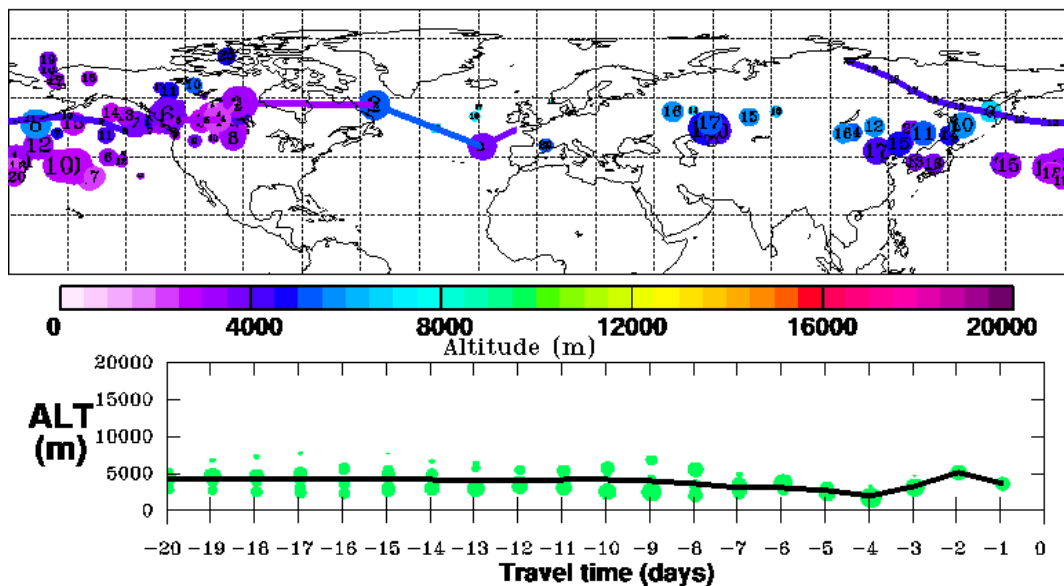


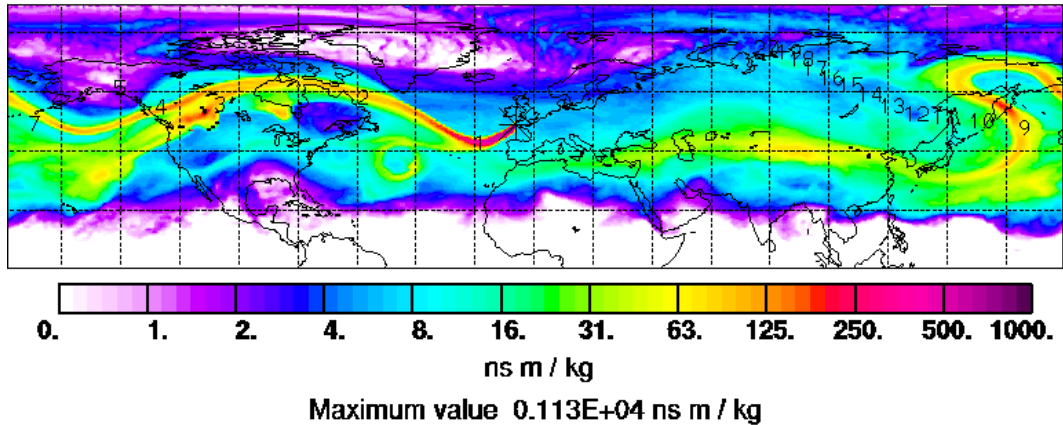
Abbildung 7.26: Herkunftswahrscheinlichkeit und Retroplume der gemessenen Luftmasse um 11:45 UTC (Teil von Plume C), berechnet durch das Flexpartmodell. Ein Großteil der gemessenen Luftmasse war 2 Tage vor dem Transport zum Messort dem Bereich des Grenzgebiets zwischen Kanada und den USA ausgesetzt. Der Retroplume zeigt, wie die Luftmasse zwischen dem Tag -6 und -4 auf unter 2000 m abstieg und sich mit bodennahen Luftmassen vermischte. Da in diesem Gebiet Waldbrände herrschten, ist ein Eintrag durch BB wahrscheinlich (s. Abb. 7.28). Der Transport über den Atlantik zum Messort dauerte 3-4 Tage.

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.115148 End time of sampling 20060503.115306

Lower release height 487 hPa Upper release height 486 hPa

Meteorological data used are from ECMWF



Retroplume summary for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.115148 End time of sampling 20060503.115306

Meteorological data used is ECMWF

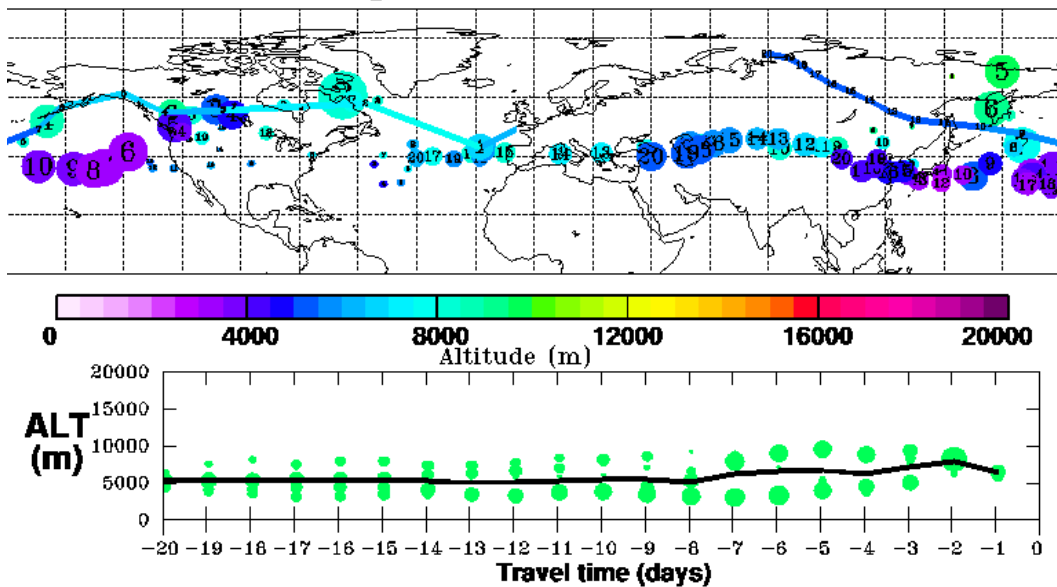


Abbildung 7.27: Flexpartmodellrechnung der Luftmasse um 11:51 UTC. Die Herkunftswahrscheinlichkeit der Luftmasse kurz nach Plume C zeigt Einträge aus Nordamerika, dem pazifischen Ozean und Teile von Ostasien. Der Retroplume (unten) gibt die durchschnittlich konstante Höhe von 5000 m der Luftmasse während des Transports wieder. Mögliche Einträge aus niedrigeren Höhen unter 3000 m sind hierbei nur an den Tagen -13, -12 sowie -7 und -6 aus maritimen pazifischen Gegenden möglich und erklären den starken Abfällen der Molfraktionen von HCOOH , CO und NO_y nach 11:45 UTC (s. Abb. 7.20).

Zeitraum	$\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$	$\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$	$\Delta\text{Ozon}/\Delta\text{CO}$	$\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$
A	0.0013	0.004	2.5	~ 0.006
B	<0.001	0.0086	0.66	0.04
C	0.0015	0.012	-	~ 0.01
D	0.005	0.01	<0	0.02

Zeitraum	Tz. FFC [Tagen]	Tz. BB [Tagen]	Quelle n. FP
A	4	3	FFC + (BB)
B	5	3.5	FFC + (BB)
C	4	3.5	BB + (FFC)
D	5	-	FFC

Tabelle 7.5: Die Tabelle gibt die Verhältnisse der gemessenen Erhöhungen der Molfraktionen von SO_2 , HCOOH , Ozon und NO_y in den Plumes A–D zu ΔCO wieder (s. **Abb. 7.20 und 7.21**). Weiter sind die wahrscheinlichsten von Flexpart vorhergesagten Quellen der Einträge aufgezählt. Die Klammern um einzelne Quellen (FFC, BB) weisen nach Flexpart auf einen flächenmäßig kleineres Eintragsgebiet hin. Die Transportzeiten (Tz.) in Tagen der BB- und FFC-Einträge wurden von den Flexpartvorhersagen übernommen, wobei die FFC-Einträge wegen ihrer geografischen Lage eine tendenziell längere Transportzeit zum Messort benötigten.

NO ist in allen Bereichen (A–D) mit Werten zwischen 10 und 30 ppt nur wenig aussagekräftig. Eine erwartete Korrelation zwischen HCOOH und Ozon, wie in **Kap. 2.4** beschrieben, liegt in keinem der Zeiträume (A–D) vor. **Tab. 7.5** gibt eine Übersicht von den Verhältnissen der gemessenen Erhöhungen der Molfraktionen SO_2 , HCOOH , Ozon und NO_y zu CO wieder. Weiterhin sind die Transportzeiten (Tz.) möglicher BB- und FFC-Einträge zum Messort in Tagen sowie die wahrscheinlichsten Quellen der CO -Tracer nach Flexpart dargestellt.

Das Verhältnis $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ in allen Zeiträumen (A–D) liegt zwischen 0.1 und 0.5 %. Für eine Transportzeit von 3–5 Tagen muss der SO_2 -Abbau berücksichtigt werden. Wird für den Abbau eine Verweildauer mit einem $\tau_0 = 25.5$ h (Abfall auf 1/e) (s. **Kap. 7.3.3**) verwendet, ergeben sich geschätzte $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse am Eintragsort für Plume A (3.5 Tage Tz.) und C (3.5 Tage Tz.) von 4 %, wobei für BB eine molare Emissionsrate $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ von etwa 1–2 % erwartet wird [Andreae and Merlet, 2001]. Die $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse von Plume B und D sind durch die niedrigen Molfraktionen der Spurengase sehr unsicher und ergeben für Plume B ein geschätztes $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ am Eintragsort von 11 % (ausgehend von 5 Tagen und $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO} = 0.1$ %) und für Plume D ein geschätztes $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ von 56 % (5 Tage Tz.). Ein Abbau von CO wurde in diesen Abschätzungen nicht berücksichtigt.

Die gemessenen $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse der Plumes (A–D) liegen zwischen 0.4 % bis 1 %, die der gemessenen $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse zwischen 0.6 % bis 4 % (4–8 % bei Andreae and Merlet [2001]). Das $\Delta\text{Ozon}/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis 0.6 (Plume B) für Plume B deutet als einziges auf einen FFC-Plume hin. Das Verhältnis von 2.5 (Plume A) ist nicht sehr aussagekräftig und die Verhältnisse der Plumes C und D sind nicht ermittelbar bzw. es traten negative Werte bei der Berechnung auf.

Das Flexpartmodell gibt für Plume A und C als Quelle des CO -Tracers sowohl FFC- als auch BB-Einträge wieder, wobei Plume A nach Flexpart großflächiger von FFC-Einträgen beeinflusst wurde als von BB-Einträgen (s. **Abb. 7.29**). Plume C hingegen wird nach Flexpart von BB-Einträgen dominiert (s. **Abb. 7.30**). Die CO -Verhältnisse aus **Tab. 7.5** von $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ und $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ liegen sowohl in Plume A als auch in Plume C auf ähnlich niedrigem Niveau. Die geschätzten $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse um 4 % am Eintragsort weisen auf eine Vermischung von FFC- und BB-Einträgen hin.

Das $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis liegt in den beiden Plumes A und C mit 0.6 und 1 % ähnlich niedrig und deutet auf BB hin. Aus dem $\Delta\text{Ozon}/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis der Plumes A, C und D konnten keine Informationen gewonnen werden, weswegen diese im Weiteren unberücksichtigt bleiben.

Die gemessenen $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse der Bereiche (A–D) reichen von 0.004 für Plume A bis 0.012 für Plume C. Die Verhältnisse der Plumes B und D mit einem vorausgesagten höheren FFC-Anteil in der Luftmasse weisen vergleichbare $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse auf.

Die Verhältnisse für Plume B aus **Tab. 7.5** von 0.04 für $\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{CO}$ und 0.66 für $\Delta\text{Ozon}/\Delta\text{CO}$

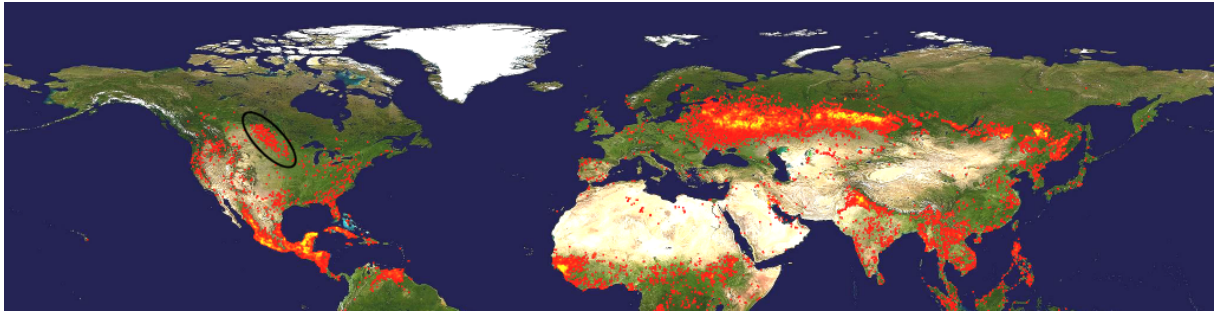


Abbildung 7.28: MODIS Firemap [MODIS, 2007] vom 01.05.2006 bis 10.05.2006. Die Einträge der Plumes A und C (s. **Abb. 7.22**) stammten hauptsächlich aus Gebieten in der Mitte Nordamerikas (schwarz umrandet), wodurch die Einträge in diese Luftmassen zum großen Teil von Waldbränden bestimmt wurden. Die Einträge der Plumes B und D stammten vorzugsweise aus den Industriegebieten unterhalb der Großen Seen.

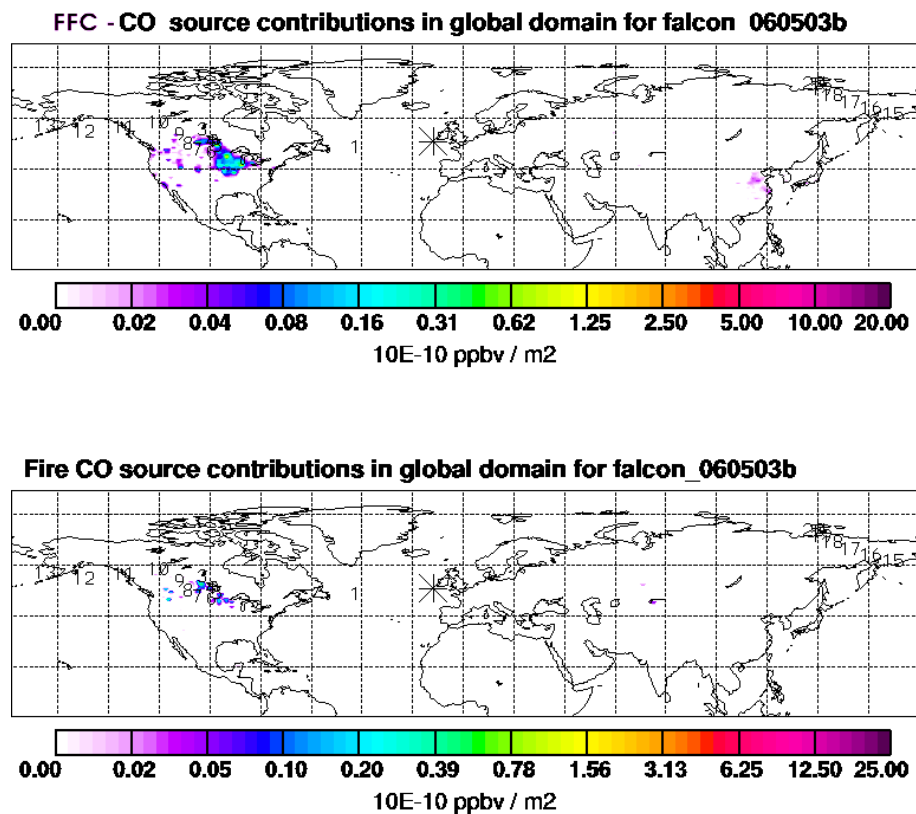


Abbildung 7.29: Die durch Flexpart berechneten Einträge des CO-Tracers in die Luftmasse für einen repräsentativen Zeitpunkt des Plumes A zeigen sowohl FFC- (oben) als auch BB-Quellregionen (unten). Die FFC-Quellregionen (oben) sind hierbei flächenmäßig eindeutig größer als die der BB-Regionen (unten).

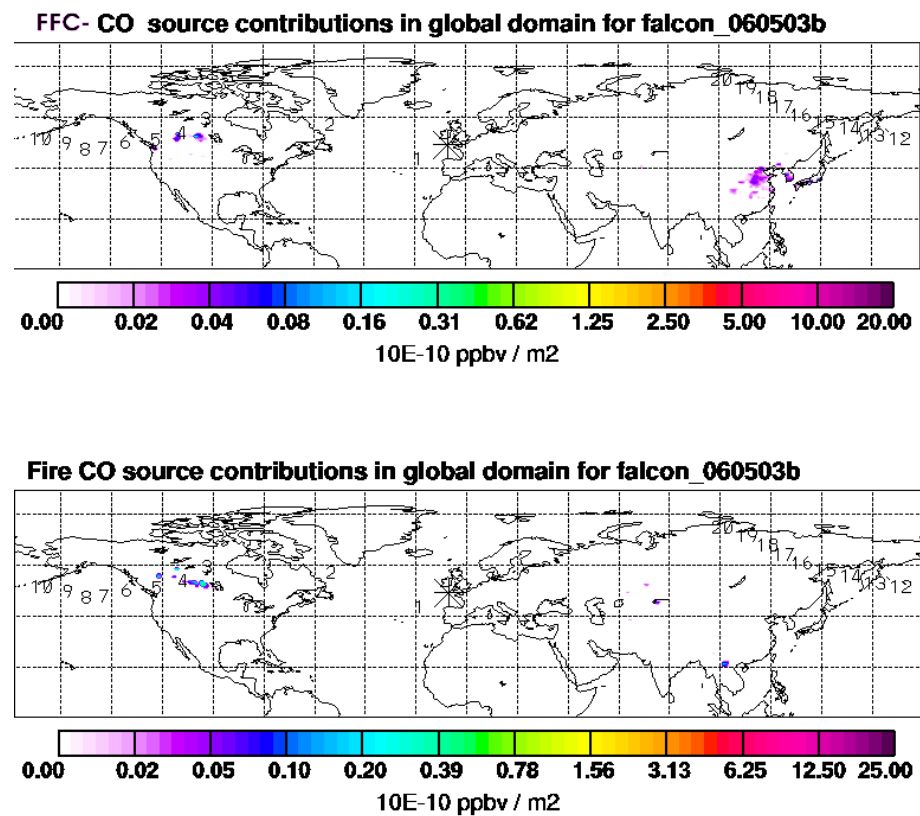


Abbildung 7.30: Das Flexpartmodell des CO-Tracers für einen repräsentativen Zeitpunkt des Plumes C zeigt sowohl FFC- (oben) als auch BB-Quellregionen (unten). Die BB-Quellregionen (oben) sind in diesem Fall großflächiger als in Plume A.

weisen auf einen FFC-Plume hin. Die Transportzeit von 5 Tagen ergibt für Plume B und D ein mit hohen Unsicherheiten behaftetes $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis am Eintragsort von 0.11 bis 0.56, wobei 0.11 für Plume B den oberen Grenzwert darstellt und Plume D mit 0.56 ungewöhnlich hoch liegt. Diese Verhältnisse weisen im Gegensatz zu den $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnissen von Plume A und C (0.04) auf einen dominierenden FFC-Eintrag in die Luftmasse hin.

Abb. 7.31 zeigt einen Scatterplot der Molfraktionen von HCOOH und CO. Die Plumes A–D, farblich markiert, zeigen Unterschiede sowohl in der Korrelation als auch in den Streuungen der Molfraktionen zueinander. Während die Molfraktionen von HCOOH und CO der Plumes A und C, die wahrscheinlich einen größeren Anteil von BB-Einträge beinhalten, deutlich korreliert sind, weisen die Molfraktionen von Plume B (FFC dominiert) keine so gute Korrelation auf und streuen stark. Die Molfraktionen von Plume D streuen wenig, sind aber wegen der niedrigen CO-Erhöhung nur schlecht korreliert und im Mittel mit den Molfraktionen von Plume B vergleichbar.

Abb. 7.32 zeigt HCOOH-Höhenprofile aller mit Onlineeichung durchgeführten Flüge während der INTEX-B- (grün) und SHIPS-Kampagne (blau). Die hohen HCOOH-Molfraktionen von über 400 ppt sind vorzugsweise bei Eintritt in die Grenzschicht erreicht worden. Die Messungen während SHIPS (blau) über 400 ppt in Höhen unter 1 km geben Molfraktionen im Schiffskanal wieder. HCOOH-Molfraktionen zwischen 100 und 200 ppt in Höhen von 4000 bis 7000 m wurden in Plumes¹² der freien Troposphäre gemessen. Flughöhen oberhalb von 8000 m wurden nur während einiger Transferflüge erreicht und geben einen Hintergrundwert der freien Troposphäre von 30 bis 60 ppt wieder. Flugzeuggetragene Messungen im Jahr 1991 mit einem Linear-Quadrupol-Massenspektrometer der Gruppe Atmosphärische Spurengase des MPI-K [Reiner et al., 1999] geben für Flughöhen ab 7 km HCOOH-Molfraktionen von 215 ppt bis zu 59 ppt in 11.5 km wieder.

Da HCOOH sowohl durch FFC als auch BB gebildet wird, kann alleine aus den gemessenen HCOOH-Molfraktion nicht auf den Quelltyp geschlossen werden. Die Transportzeiten nordamerikanischer Plumes vom Entstehungsort über den Atlantik zum Messort in 3–5 Tagen lagen hierbei innerhalb der in **Kap. 2.4** angegebenen HCOOH-Verweildauer für feuchte und trockene Deposition von wenigen Tagen.

Die von Flexpart vorausgesagten, vorwiegenden FFC-Einträge in die Plumes D und B konnten durch die Messungen bestätigt werden. Plume C besaß nach Flexpart einen stärkeren BB-Anteil, was durch die Messungen ebenfalls belegt werden konnte. Während Plume A nach Flexpart von FFC-Einträgen dominiert wurde, ergaben die Messungen einen nicht zu vernachlässigen BB-Anteil. Da ein BB-Tracer wie Acetonitril [Brioude et al., 2007] während INTEX-B nicht gemessen wurde, können keine näheren Aussagen über die Quellen der Plumes (A–D) gemacht werden.

7.4.2 SO₂-Plume von Flug f06b vom 03.05.2006

Während des Fluges f06b am 03.05.2006 wurde in der Höhe von 5 bis 6.5 km SO₂-Molfraktionen (**s. Abb. 7.36**) im Zeitraum von 10:05–10:45 UTC bis zu 1 ppb gemessenen (**s. Abb. 7.21**), wobei diese Schicht durch scharfe Übergänge in den gemessenen Spurengasmolfraktionen von SO₂ und der Feuchte sehr ausgeprägt war. Die von Flexpart vorhergesagten Einträge (**s. Abb. 7.22**) in die gemessene Luftmasse innerhalb des Zeitraums maximaler SO₂-Molfraktionen reichen von Nordkanada bis in Gebiete chinesischer Großindustrie (Nordostchina) und der westsibirischen Taiga (**s. Abb. 7.33 und Abb. 7.34**), die zu diesem Zeitpunkt durch starke Brandherde, vermutlich Biomass burning, auffiel (**s. Abb. 7.28**). Die Transportzeit zum Messort betrug nach Flexpart 13–17 Tagen von der sibirischen Taiga, 8–10 Tage von Ostchina und 2–5 Tage von Nordamerika. **Abb. 7.35** zeigt den Footprint (**s. Kap. A.2.5**) für den möglichen Eintrag nordamerikanischer Luftmassen in den gemessenen Plume E. Da in diesem Gebiet das von Flexpart verwendete Kataster keine SO₂-Quellen beinhaltet, ist ein Beitrag zum vorhergesagtem SO₂-Tracer¹³ (**s. Abb. 7.22**) aus diesem Gebiet nicht zu erwarten.

Ebenso sind Einträge aus Gebieten vulkanischer Aktivität in Alaska möglich, die von Flexpart nicht berücksichtigt werden. Die NO_y-Messung weist wegen der feuchte Deposition [Takegawa et al., 2003, 2004] innerhalb des Plumes nur geringe Molfraktionen von unter 0.6 ppb auf, dennoch ist eine Korrelation von

¹²Hierbei sind zu dem beschriebenen Flug f06b auch Ergebnisse weiterer Messflüge in dem Graphen aufgenommen worden.

¹³Das Gleiche gilt für den nicht dargestellten CO-Tracer.

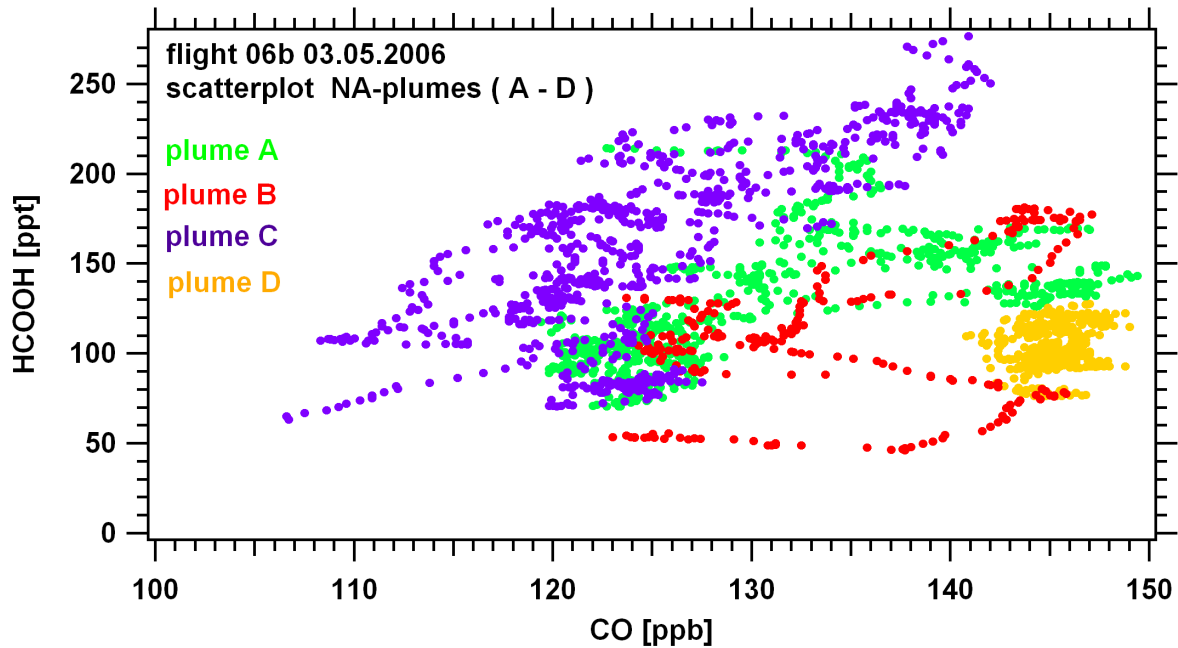


Abbildung 7.31: Scatterplot der HCOOH-Molfraktionen der Plumes A–D über CO des Fluges fl06b vom 03.05.2006. Die Plumes sind farblich markiert und weisen unterschiedliche Korrelationen und Streuungen auf. Während die Molfraktionen von Plume A und C mit möglichen BB-Einträgen besser korreliert sind, weist Plume B mit FFC-Einträgen eine schlechtere Korrelation und stärkere Streuung auf. Die Molfraktionen von Plume D mit dominierenden FFC-Einträgen sind nicht sehr aussagekräftig, aber in den Messwerten mit denen von Plume B vergleichbar.

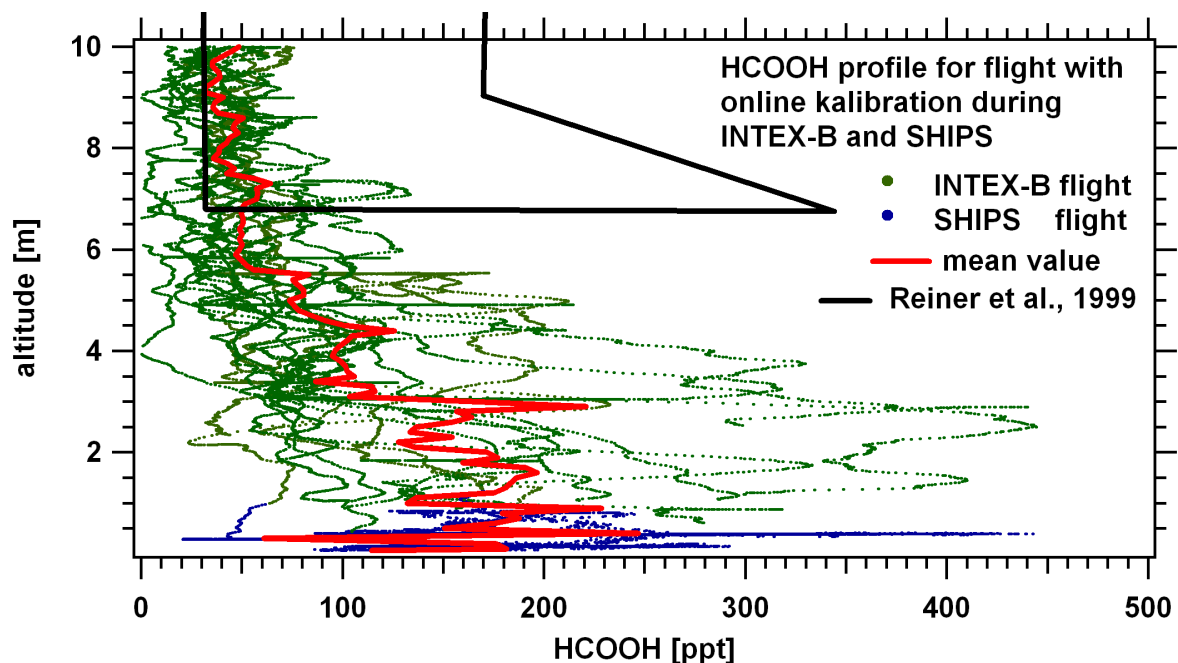


Abbildung 7.32: Höhenprofil der Molfraktion von HCOOH der mit Onlineeichung durchgeführten Flüge. Hierbei wurden HCOOH-Molfraktionen von 100 bis 200 ppt in Höhen von 4000 bis 7000 m gemessen. Molfraktionen über 400 ppt gehen auf den Eintritt in die Grenzschicht oder in den Schiffskorridor während eines SHIPS-Fluges zurück. Teilweise sind SHIPS-Flüge und INTEX-B-Flüge kombiniert durchgeführt worden. Die Umrandung (schwarz) gibt die HCOOH-Molfraktionen der Messung aus Reiner et al. [1999] wieder.

NO_y und SO_2 erkennbar (s. **Abb. 7.37**), weswegen ein vulkanischer Einfluss ausgeschlossen werden kann.

Auch als Quelle ausgeschlossen ist die Biomassenverbrennung, bei welcher die SO_2 -Emissionen bei 1–2 % vom CO liegen [Andreae and Merlet, 2001]. Die maximale CO-Erhöhung liegt bei 25 ppb (nicht abgebildet), wodurch das SO_2/CO -Verhältnis von ca. 0.04 für einen BB-Eintrag zu hoch liegt. Somit kommt für diesen Plume mit 1 ppb SO_2 nur eine Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe in Frage.

Die Herkunft dieser Luftmassen, gemessen in Plume E, ist schwer einzugrenzen. Die hohen SO_2 -Molfaktionen und nicht so ausgeprägte Korrelation mit Ozon (s. u.) weisen auf jüngere amerikanische Luftmassen hin. Die niedrigen NO_y -Molfaktionen, vermutlich bedingt durch Deposition, geben einen Hinweis auf das Alter der Luftmassen von über 2 Tagen [Takegawa et al., 2004], was sowohl für amerikanische als für asiatische Plumes zutrifft. Einträge in den Plume werden von Flexpart sowohl aus dem asiatischen als auch aus dem amerikanischen Kontinent vorhergesagt (s. **Abb. 7.34**). Die von Flexpart vorausgesagte CO-Erhöhung von 16 ppb der nordamerikanischen Einträge und 20 ppb für asiatische werden durch den CO-Anstieg während der Messungen von 25 ppb noch übertroffen.

Mit der Annahme, dass der nordamerikanische CO-Tracer vom Flexpartmodell fast immer überschätzt und der asiatische unterschätzt wird [Stohl, 2007a], gibt dies sowohl einen Hinweis auf Quellregionen in Asien als auch auf eine mögliche zusätzliche Überlagerung durch weitere Quellgebiete. Um diesen Plume genauer zu charakterisieren, wird im Folgenden ein Vergleich zwischen dem oben erwähnten Plume E, dem asiatischen Plume (3) von Flug f01b und einem einige Stunden alten FFC-Plume, der während der ITOP-Kampagne (Intercontinental Transport of Ozone and Precursors) im Juli 2004 [Speidel, 2005; Nau, 2004] gemessen wurde, durchgeführt.

7.4.3 Vergleich von O_3 - und SO_2 -Erhöhungen aus den Flügen f01b, f06b und ITOP

Die Transportzeit des hauptsächlich an der Ostküste Chinas eingetragenen SO_2 des asiatischen FFC-Plumes 3 von Flug f01b betrug nach Flexpart 7 Tage. Während des Transports wurde die Luftmasse durch den WCB von 5000 auf 10000 m angehoben (s. **Abb. 7.2**), die Luftmasse von Flug f06b verblieb während des Transports auf annähernd 5 km und benötigte im Fall nordamerikanischer Herkunft 2 bis 4 Tage zum Messort.

Der im Folgenden benannte London-Plume wurde während der ITOP-Kampagne im Ersteininsatz der CIMS-Messapparatur mit isotopischer SO_2 -Onlineeichung des MPI-K/DLR gemessen. Die Messwerte von Ozon, NO, NO_y und CO wurden vom IPA des DLR erhoben. Die Messapparatur für relative und absolute Luftfeuchte sind Bestandteile der Falcon-Standardmessinstrumente und werden vom Flugbetrieb des DLR unterhalten. **Abb. 7.38** zeigt den Ausschnitt der während des London-Plumes gemessenen Molfaktionen. Das Fluggebiet lag im Ärmelkanal an der Grenze zu Frankreich. Die herrschende Windrichtung war Nordwest. Der Großraumbereich um London wurde in [Speidel, 2005] als Quelle des Plumes eruiert. Das Verhältnis der gemessenen NO zu NO_y -Molfaktionen von 2 zu 8 ppb in 2 km Höhe belegt nach [J. Bradshaw et al., 2000] das junge Alter der Luftmasse von weniger als 6 Stunden. **Abb. 7.39** gibt die annähernd konstante relative und absolute Feuchte während der Messung wieder.

Um weitere Rückschlüsse auf die Herkunft von Plume E aus Flug f06b stellen zu können, sollen die Verhältnisse der Erhöhungen von Ozon und SO_2 zu CO dieser Luftmassen verglichen werden. Das Verhältnis von NO_y zu CO der beiden INTEX-Plumes ist wegen des Alters der Transportzeit von mehr als 2 Tagen nicht aussagekräftig und wird nicht weiter berücksichtigt [Takegawa et al., 2004].

Vergleich der Ozon/CO-Verhältnisse

Ozon selber wird weder in BB noch in FFC direkt gebildet. Vielmehr entsteht es durch Reaktion der im Plume vorhandenen Spurengase. Die Erzeugung von troposphärischem Ozon, teilweise in **Kap. 2.3** beschrieben, geht einher mit dem Abbau von CO, wodurch das Verhältnis $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ stärker steigen könnte als würde CO als konstant betrachtet. Eine weitere Unsicherheit der $\Delta\text{X}/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse tritt durch die Reaktion von CO mit $\text{OH}\cdot$ auf [Denise L. Mauzerall et al., 1998]. Der druckabhängige Ratenkoeffizient ist hierbei von der Größenordnung $1\cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$

Column-integrated emission sensitivity in global domain for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.103826 End time of sampling 20060503.103857

Lower release height 462 hPa Upper release height 447 hPa

Meteorological data used are from ECMWF

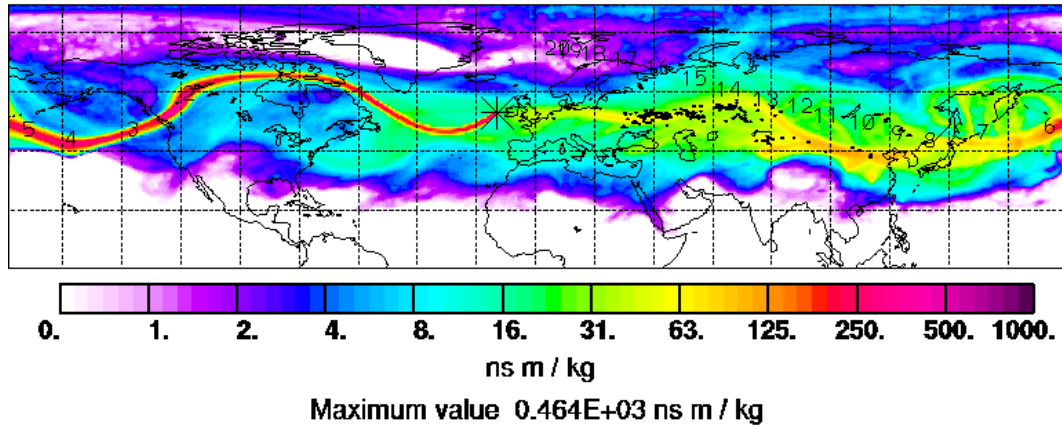


Abbildung 7.33: Die mögliche Herkunft der Luftmassen im Bereich von 10:05 bis 10:45 UTC (s. Abb. 7.20) dargestellt, durch eine Flexpartberechnung von 10:38 UTC. Der Hauptteil der gemessenen Luftmasse mit bodennahem Einfluss kommt aus Sibirien und Ostchina. Die Transportzeit zum Messort lag bei 8–10 Tagen für FFC-Einträge aus Ostchina und über 13 Tage für BB-Einträge aus der sibirischen Taiga.

Retroplume summary for falcon_060503b

Start time of sampling 20060503.103857 End time of sampling 20060503.103927

Meteorological data used is ECMWF

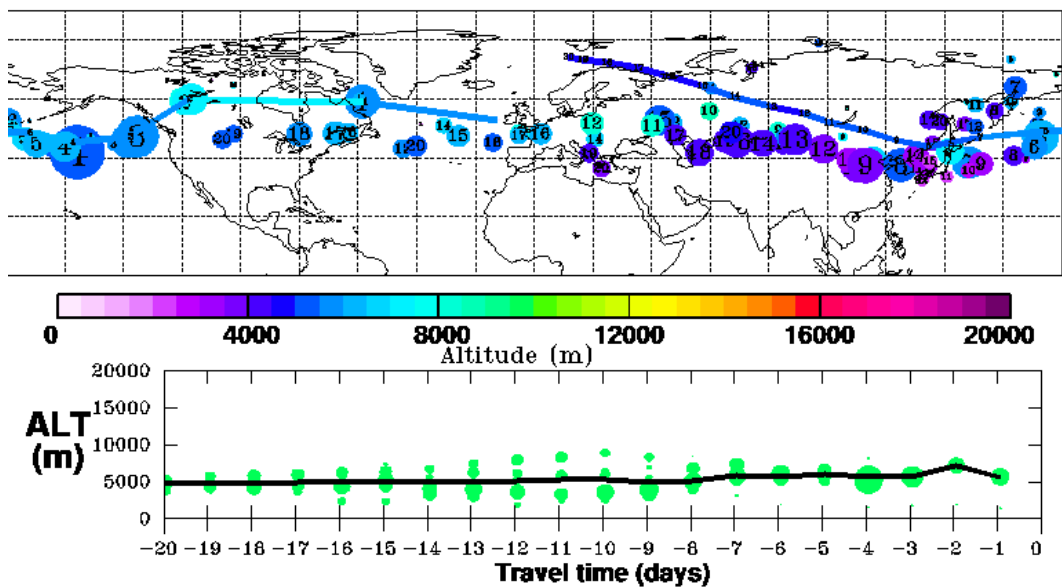


Abbildung 7.34: Die Modellrechnung des Retroplumes für den Zeitpunkt 10:38 UTC gibt eine konstante Höhe von 5000 m der Luftmasse während des Transports zum Messort wieder. Einträge bodennaher Spurengase in die Luftmasse sind im Zeitraum von Tag -9 bis -15 in Höhen zwischen 2000 und 3000 m und von Tag -4 bis -2 im Höhen um 2000 m möglich gewesen. Diese liegen vorzugsweise in Ostchina, der sibirischen Taiga und Nordkanada. Die durchschnittliche Höhe der Luftmasse lag während des gesamten Zeitraums von Plume E um 5000 m.

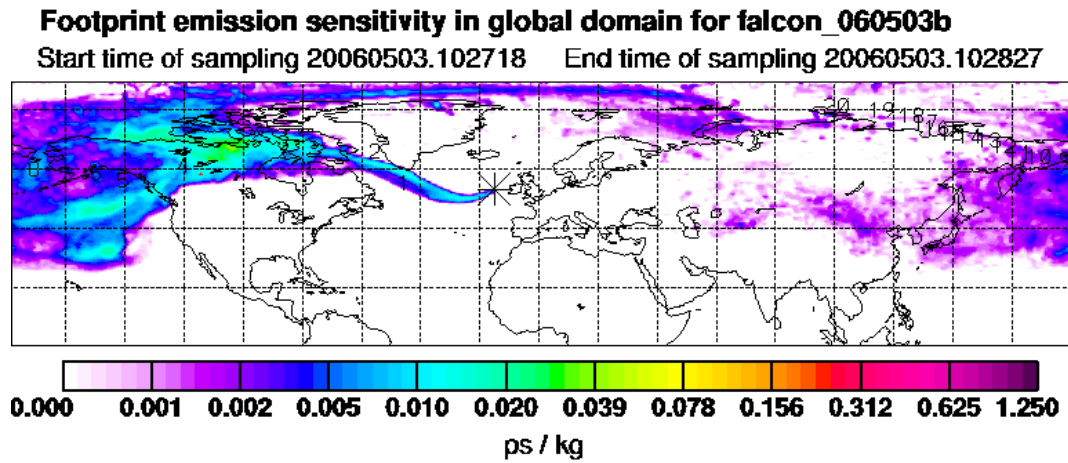


Abbildung 7.35: Mögliche bodennahe Einträge (Footprint, s. App. A.2.5) der gemessenen Luftmasse für Plume E zeigt die Flexpartvorhersage um 10:27 UTC. Diese gibt als Einzugsgebiete den Bereich um Nordkanada wieder. Nach Flexpart und dem verwendeten Emissionskataster liefern diese Gebiete keine Erhöhungen in den Tracergasen CO und SO₂.

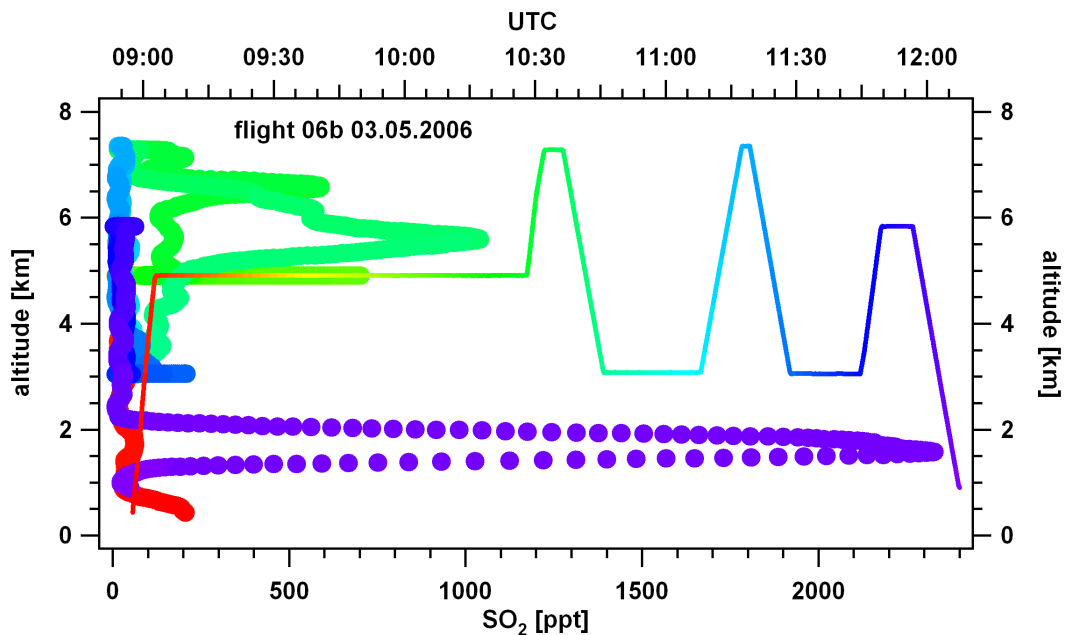


Abbildung 7.36: Höhenprofil der Molfraktion von SO₂ des Fluges fl06b. Die UT-Zeit (oben) gilt für das Höhenprofil des Fluges. Durch den farblichen Vergleich des Höhenprofils und der SO₂-Molfraktionen kann auf den Zeitpunkt der Messwerte geschlossen werden. Plume E mit 1 ppt SO₂ liegt in einer Höhe von 5000 bis 6500 m. Die Molfraktionen oberhalb (7000 m) und unterhalb (3000 m) der Schicht liegen zwischen 20 ppt und 200 ppt. Die Herkunftswahrscheinlichkeit der von Flexpart vorhergesagten Luftmassen der SO₂-Erhöhung in 6000 m zeigt Abb. 7.33 und 7.35.

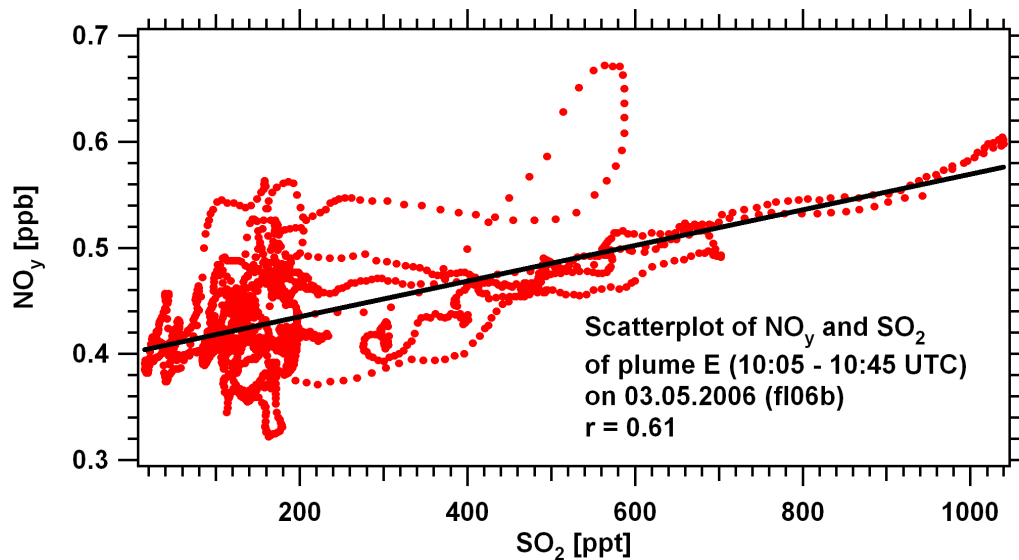


Abbildung 7.37: Scatterplot der Molfraktionen von NO_y und SO_2 des Plumes (E) in der Zeit von 10:05 bis 10:45 UTC des Fluges fl06b vom 03.05.2006. Die NO_y - und SO_2 -Molfraktionen weisen eine Korrelation auf.

Die Produktion von Ozon innerhalb eines Plumes sollte in einem Zeitrahmen von 10 bis 48 Stunden, abhängig von den Molfraktionen der Spurengase durch den Abbau des NO_x -Reservoir beendet werden. [Denise L. Mauzerall et al., 1998; T. B. Ryerson et al., 2001].

Ein Vergleich der $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse zwischen den 3 gemessenen Plumes zeigt **Abb. 7.40**. Der London-Plume mit einem Alter unter 6 Stunden weist keine ausgeprägte Korrelation zwischen Ozon und CO auf, wobei das Ozon mit maximal 54 ppb sowohl gegenüber den niedrigsten Molfraktionen von 45 ppb, gemessen während des Fluges, als auch gegenüber normalen troposphärischen Molfraktionen nur leicht erhöht ist.

Die $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse des Asien-Plumes 3 aus Flug fl01b hingegen (**s. Abb. 7.40, unten**) geben eine eindeutige Abhängigkeit von Ozon zu CO wieder. Die Ozonmolfraktion steigt von 50 auf ca. 70 ppb an, wobei das Verhältnis $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ von 0.42 des eines gealterten FFC-Plumes ähnelt (**s. Kap. 7.3**).

Die Verhältnisse von $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ des Plumes E aus Flug fl06b weisen dagegen keine Korrelation auf. Die teilweise hohen gemessenen Ozonmolfraktionen von 60 bis 90 ppb (**s. Abb. 7.40, Mitte**) treten unabhängig von der CO-Molfraktion auf. Die Ozonbildung sollte, wie oben erwähnt, nach spätestens 48 Stunden abgeschlossen sein, wodurch ersichtlich wird, dass der Plume nicht das gleiche Alter haben kann, wie der asiatische Plume aus Flug fl01b.

Vergleich der SO_2/CO -Verhältnisse

Das Verhältnis $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ eines FFC-Plumes hängt von verschiedenen Parametern ab. Hierbei wäre an erster Stelle der Schwefelgehalt des Brennstoffs zu nennen, welcher vom Herstellungsprozess abhängt. Der maximale Schwefelgehalt ist in vielen Ländern gesetzlich verankert, aber nicht einheitlich. Der zur elektrischen oder mechanischen Energiegewinnung verwendete Aufbau (Motor, Generator) wird Unterschiede sowohl im CO- als auch im SO_2 -Ausstoß hervorrufen (unterschiedliche Verbrennungseffizienz). Der Abbau von SO_2 über Gasphasenoxidation mit $\text{OH}\cdot$ und feuchter Deposition ist im Vergleich zu CO mit einem Ratenkoeffizient von $k(\text{CO} + \text{OH}\cdot) = \sim 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ und der Henry Konstante $k_H^0 = \sim 0.00095 \text{ mol/kg}\cdot\text{bar}$ [NIST, 2007] effektiver. Durch eine Hebung oder Senkung mit SO_2 belasteter Luftmasse kann ein zusätzlicher SO_2 -Abbau durch Deposition in Wolken eintreten. Ebenfalls wird die Abbaurate von SO_2 in verschiedenen Höhen durch eine Änderung der Aerosolkonzentrationen und Feuchte beeinflusst.

Ein Vergleich der $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse unterschiedlicher Plumes ist hierdurch problematisch und mit Vorsicht zu behandeln. **Abb. 7.42** zeigt die gemessenen $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisse dieser unterschiedlich alten Plumes.

Das für den wenige Stunden alte ermittelte $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis des London-Plumes von 0.28

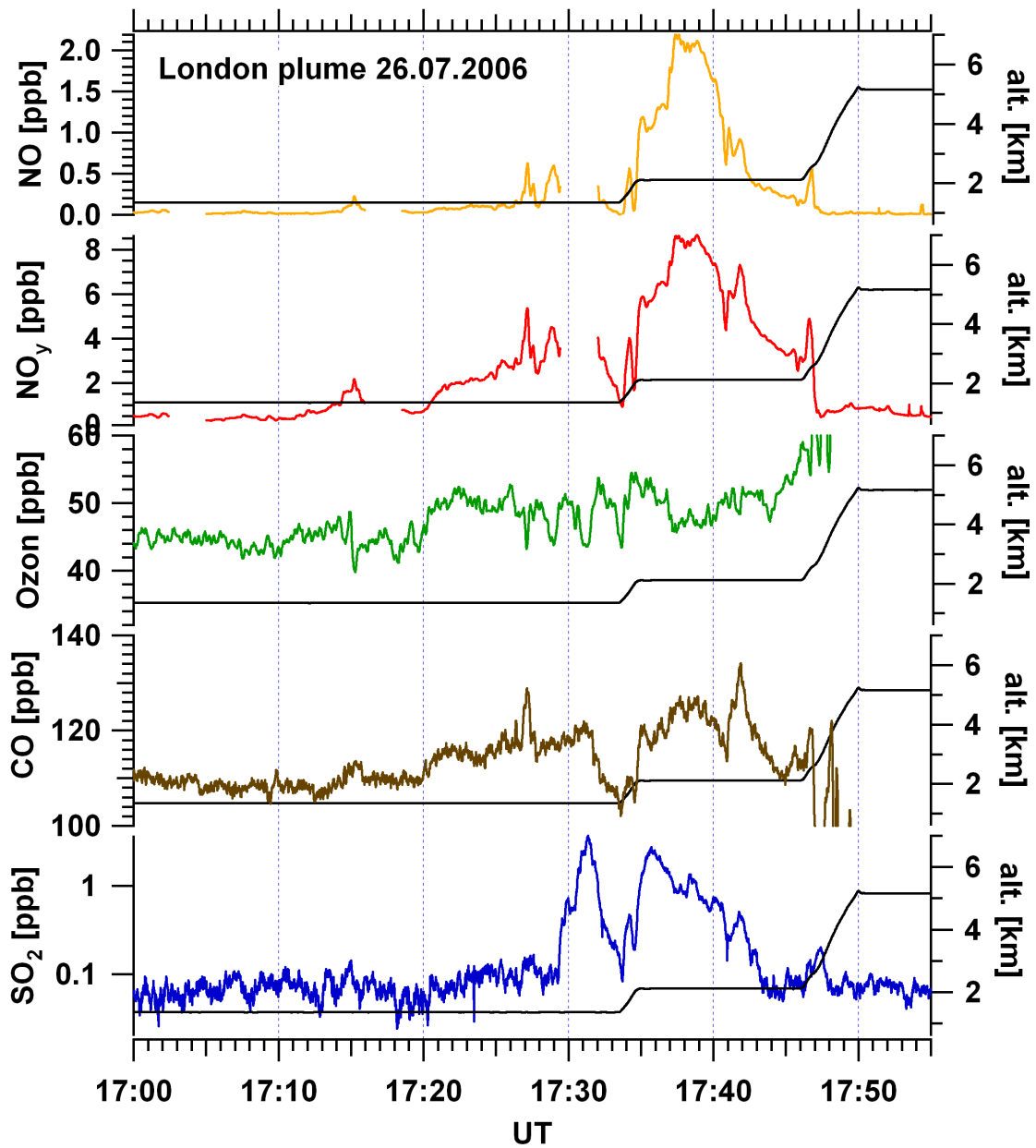


Abbildung 7.38: Spurengasmessung des London-Plumes während der ITOP-Kampagne vom 26.4.2004. Die hohen SO_2 -Molfraktionen von bis 3 ppb gehen einher mit Erhöhungen in NO_y und NO . Das NO/NO_y -Verhältnis von 0.25 weist nach J. Bradshaw et al. [2000] auf ein Alter dieser Luftmasse von ungefähr 6 Stunden hin.

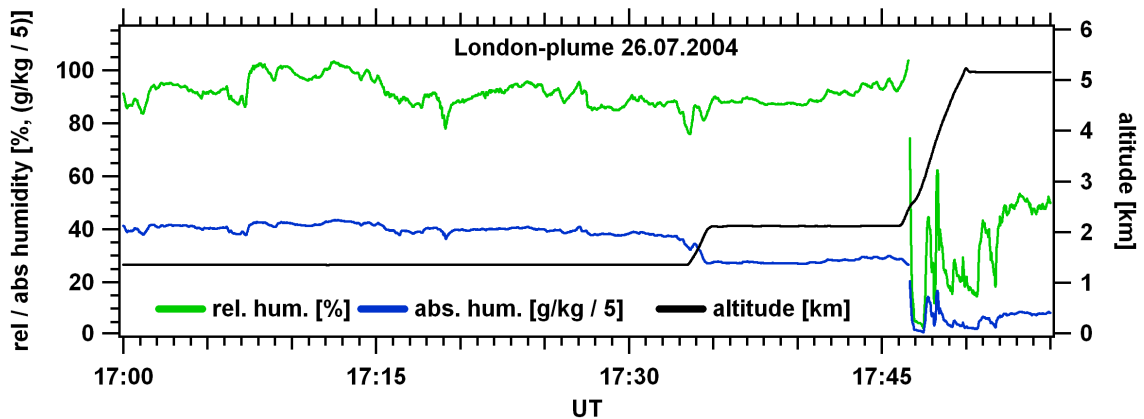


Abbildung 7.39: Relative und absolute Feuchte des London-Plumes vom 26.7.2004, gemessen während der ITOP-Kampagne. Diese geben bis 17:45 UTC für die Flughöhe zwischen 1 um 2,5 km keine Änderungen wieder, die auf einen Luftmassenwechsel schließen lassen könnten.

erscheint sehr hoch, liegt aber mit Wang T. et al. [2002], die Verhältnisse um 0,1 angeben und mit Pitts and Pitts [2000] sowie mit eigenen Messungen von Schiffsemissionen während INTEX-B im Bereich um 0,2, auf ähnlichem Niveau (s. Abb. 7.41). Wegen der geringen Korrelation von CO und SO₂ ($r = 0,46$) mit SO₂-Molfraktionen über 1 ppb wurde unter Vernachlässigung dieser eine weitere Ausgleichsgerade (blau) mit $r = 0,63$ eingefügt, wodurch das Verhältnis $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ auf 0,11 fällt.

Der asiatische FFC-Plume (3) von Flug fl01b zeigt deutlich eine Korrelation von SO₂ zu CO (s. Abb. 7.42, unten). Das $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis liegt mit 0,0006 wegen des SO₂-Abbaus innerhalb der Transportzeit von 7 Tagen erwartungsgemäß sehr niedrig.

Plume E in Abb. 7.42 (Mitte) liegt mit einem $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis von 0,04 im mittleren Bereich zwischen dem London-Plume und dem asiatischen FFC-Plume (3). Die geringe Streuung der Verhältnisse und die hohen SO₂-Molfraktionen von bis zu 1 ppb im Vergleich zu dem asiatischen Plume deuten auf ein jüngeres Alter der Luftmasse im Vergleich zu den Transportzeiten von 7 Tagen des asiatische Plumes hin.

Ein weiterer Vergleich der unterschiedlichen Transportzeiten und der daraus resultierenden Änderung der SO₂/CO-Verhältnisse der Plumes soll weiter Aufschluss über das Alter von Plume E geben und das mögliche Entstehungsgebiet eingrenzen. Bei einer Annahme eines $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnisses von 0,2 einer wenige Stunden alten Luftmasse ergibt sich ein Verhältnis von 0,2 : 0,04 : 0,0006 oder mit einem Faktor 500 multipliziert, 100 : 20 : 0,3. Wird als Abbaumethode während des Transports nur die Gasphasenoxidation von SO₂ mit OH· berücksichtigt und CO als konstant betrachtet, kann die Molfraktion im Zielgebiet in Anlehnung an Tab. 7.3 nach der Rechnung in App. B.3 bestimmt werden.

Die Annahme einer mittleren konstanten OH·-Konzentration der Hintergrundatmosphäre von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ergibt zum Startzeitpunkt sowie 2 (Annahme für Plume E) und 7 (Flexpartvorhersage für asiatischen Plume 3) Tage später ein Verhältnis von 100 : 77 : 44 (a). Für die unrealistische Annahme einer mittleren konstanten OH·-Konzentration der Hintergrundatmosphäre von $6,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich ein Verhältnis von 100 : 18,5 : 0,27 (b), wobei diese Annahme einer OH·-Konzentration von $6,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ innerhalb eines FFC-Plumes nicht unrealistisch ist [Stephen R. Springston et al., 2005]. Eine weitere Rechnung mit einem $\tau_0 = 25,5 \text{ h}$ (Abfall auf 1/e) [Rodhe, 1978] für den Abbau der SO₂-Molfraktion durch Gasphasenoxidation, feuchter und trockener Deposition berechnet, ergibt ein Verhältnis von 100 : 15 : 0,14 (c).

Diese Abschätzung macht deutlich, dass die Quelle von Plume E eher auf dem amerikanischen Kontinent zu suchen ist und eine Transportzeit zwischen 1–3 Tagen aufwies.

Herkunft des SO₂-Plumes von Flug fl06b vom 03.05.2005

Um Einträge in die gemessene Luftmasse durch Konvektion besser lokalisieren zu können, wurde das Flexpartmodell für Flug fl06b (auch für fl01b) erneut berechnet, jedoch ohne Konvektionsschema. Die Differenzdiagramme mit und ohne Konvektionsschema von Flug fl06b geben einen Hinweis auf Einträge aus konvektiven Gebieten.

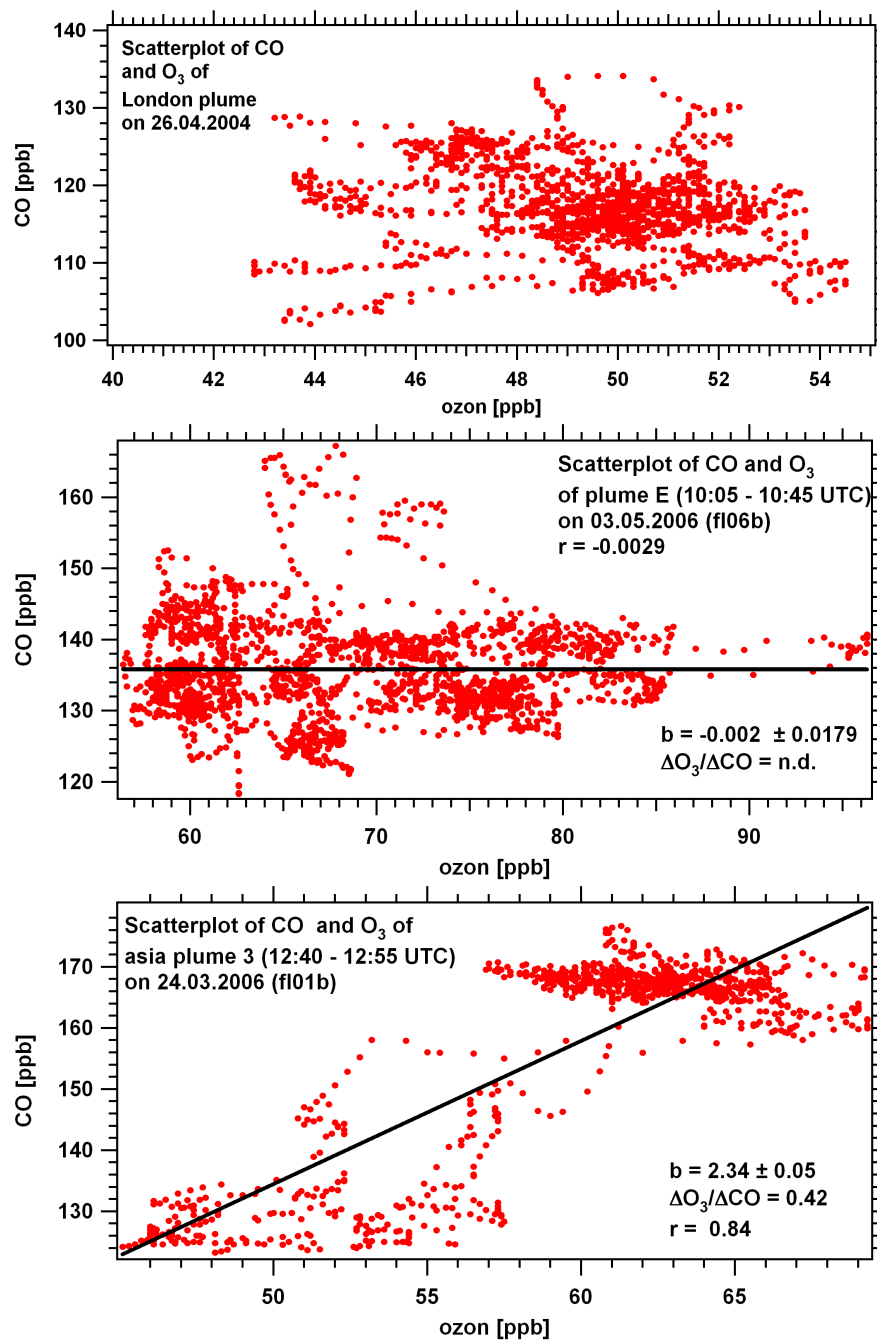


Abbildung 7.40: Scatterplot der Molfraktionen von CO und Ozon der 3 verschiedenen Plumes. Die Ozonmolfraktionen des London-Plumes (oben) geben keine systematische Variation zu CO wieder, während die Ozonmolfraktionen des Asien-Plumes (fl01b) eine Korrelation zu CO wiedergeben. Plume E von fl06b hingegen weist zwar erhöhte Ozonmolfraktionen auf, diese scheinen aber von der CO-Molfraktion unabhängig zu sein.

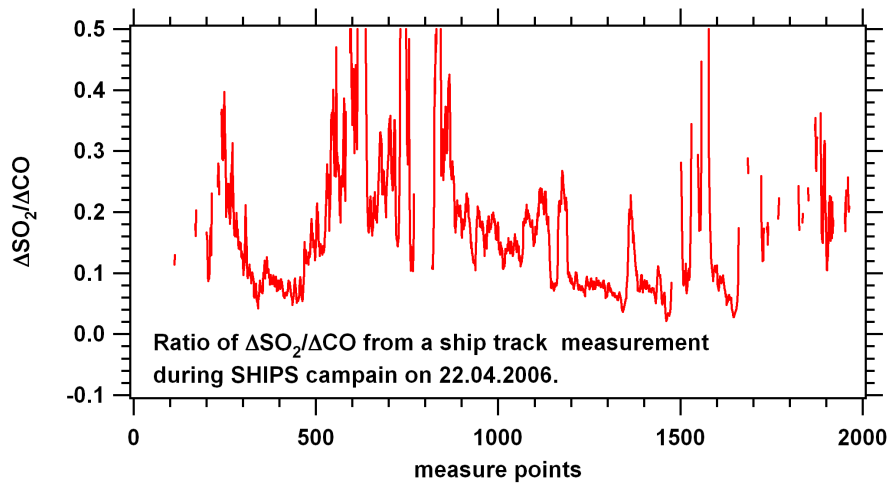


Abbildung 7.41: $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis während eines Schiffsverfolgungsfluges am 22.4.2006. Die gemessenen Verhältnisse sind teilweise bei direktem Durchflug durch das Abgas des Schiffs gemessen und weisen in der Regel sehr junge Abgasfahnen auf.

Abb. 7.43 zeigt die Flexpartberechnung des Fluges fl06b um 10:42 mit (oben) und ohne Konvektionsschema (unten). Die Differenz dieser beiden Abbildungen weisen im Bereich um Nordkanada starke konvektive Gebiete auf, die Tracergase aus bodennahen Quellen in die Luftmasse hätten eintragen können. Der asiatischen Kontinent dagegen wies über den Transportzeitraum des gemessenen Plumes keine großflächige Konvektion auf. Zwar sind im Norden Kanadas verschiedene Smelter¹⁴ vorhanden, die einen möglichen erhöhten SO_2 -Ausstoß besitzen, doch sollten diese in dem von Flexpart verwendeten SO_2 -Kataster inventarisiert sein.

¹⁴Smelter ist ein Hochofen für die Gewinnung von Reinstmetallen wie z.B. Kupfer und Eisen.

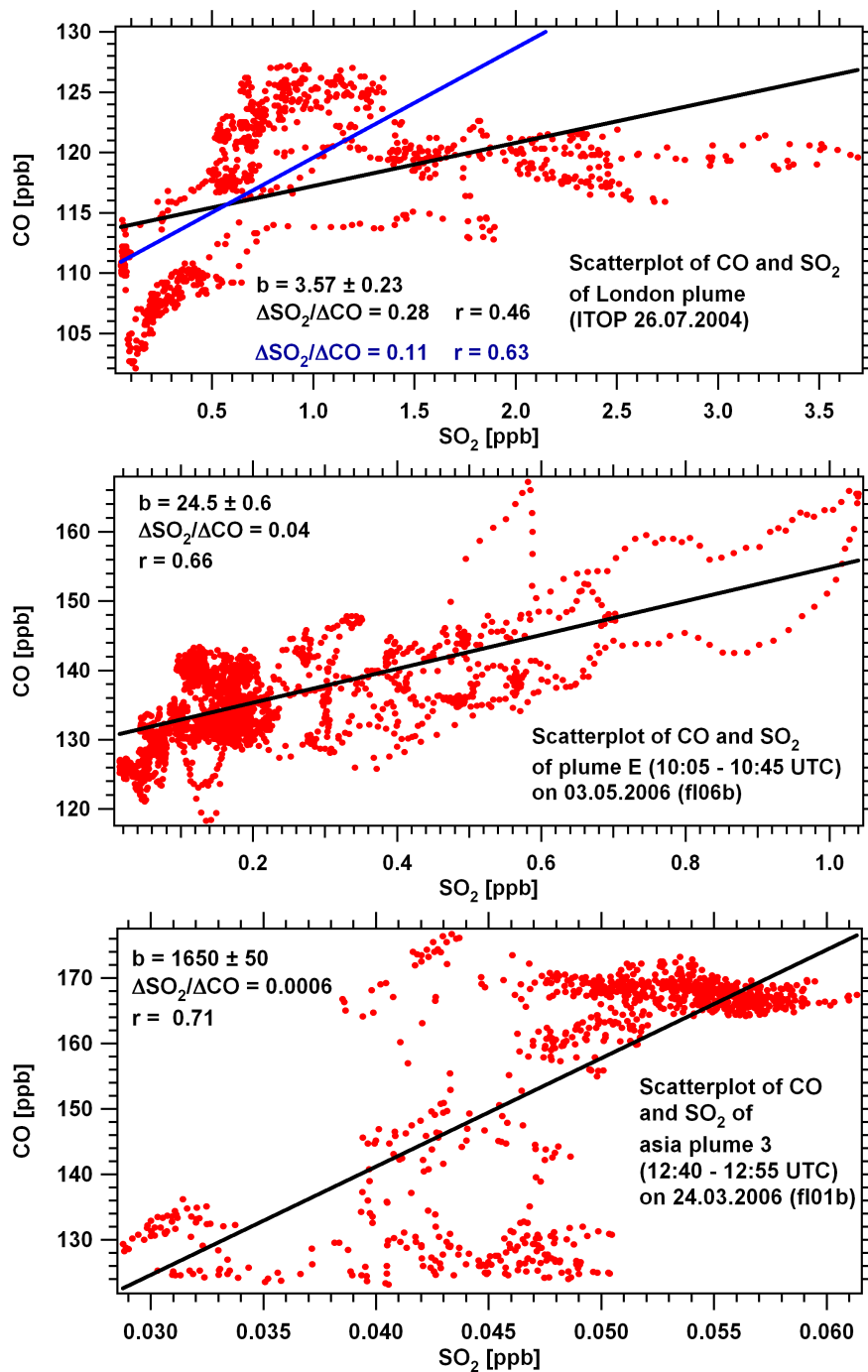


Abbildung 7.42: Scatterplots der Molfraktionen von CO und SO₂ der 3 verschiedenen Plumes. Der London-Plume mit einem Alter von wenigen Stunden zeigt ein $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis von 0.28 an, während der Asienplume mit einem Alter von 7 Tagen ein Verhältnis von nur 0.0006 besitzt. Plume E auf Flug f106b weist ein $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis von 0.04 auf.

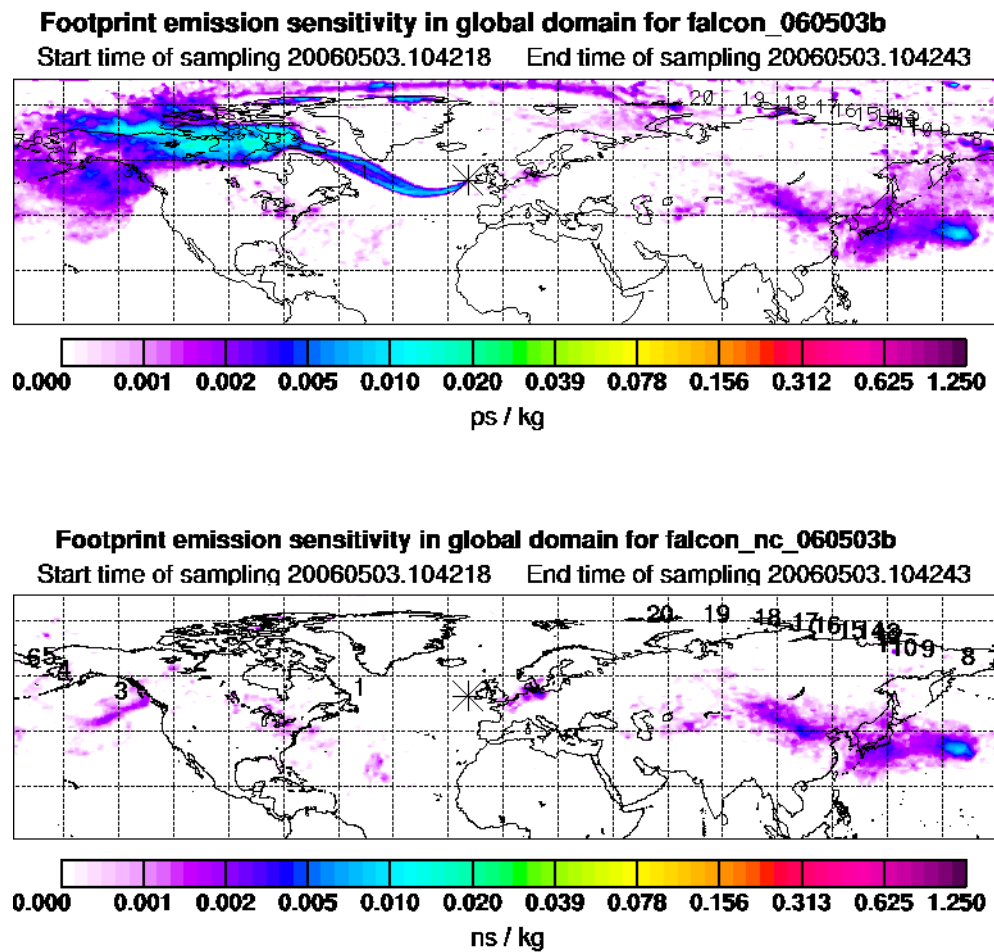


Abbildung 7.43: Das Flexpartmodell mit (oben) und ohne Konvektionsschema (unten) für fl06b um 10:42 UTC. Die Differenz dieser beiden Abbildungen gibt im Bereich um Nordkanada starke konvektive Gebiete wieder, die möglicherweise von bodennahen Quellen Spurengase in die Luftmasse hätten eintragen können. In diesem Zeitraum kann ein Eintrag durch Konvektion vom asiatischen Kontinent vernachlässigt werden.

7.4.4 Vergleich der SO₂-Höhenprofile von INTEX-B und ITOP

Ein Vergleich der SHIPS-SO₂-Messungen in der freien Troposphäre und im Schiffskanal vor Brest während ITOP (07/2004) und INTEX-B (03-05/2006) soll einen Überblick über die gemessenen SO₂-Molfraktionen des westlichen Europa geben.

Zum besseren Vergleich der Schiffsmessungen sind die Routen der Schiffsverfolgungsflüge während ITOP und INTEX-B in **Abb. 7.44** dargestellt. Das während ITOP vermessene Gebiet im Jahr 2004 wurde in INTEX-B durch 2 Flüge (f104b und f103b, rot) im Jahr 2006 vor der Küste von Brest abgedeckt (wobei das annähernd identische Gebiet vermessen wurde). Bei SHIPS 2004 und 2006 wurden sowohl Abgasfahnen von Schiffen gezielt vermessen als auch der Hintergrund des Schiffskorridors. Die Vermessung von durch Flexpart vorhergesagten Plumes in der freien Troposphäre umfassten in INTEX-B und ITOP ähnliche Regionen zwischen Irland und Nordspanien.

Die SO₂-Höhenprofile der Kampagnen INTEX-B und ITOP sind in **Abb. 7.45** dargestellt. Die SHIPS-Flüge während der Kampagnen (blau) zeigen SO₂-Spitzenwerte von über 10 ppb. Sie sind durch den direkten Durchflug der Abgasfahne von Schiffen zu Stande gekommen. Gegenüber INTEX-B (2006) lagen die in ITOP (2004) während einer Schiffsverfolgung gemessenen SO₂-Molfraktionen im Allgemeinen auf höherem Niveau. Ebenso deutlich erkennbar ist während ITOP (2004) der erhöhte SO₂-Hintergrund von ~ 1.6 ppb im Schiffskanal gegenüber dem von ~ 0.6 ppb in INTEX-B (2006). Die maritime Grenzschicht über dem Meer lag in beiden Fällen mit ca. 400 m auf ähnlichem Niveau.

Der SO₂-Hintergrund in der freien Troposphäre liegt in beiden Fällen zwischen 40 und 50 ppt, wobei die SO₂-Molfraktionen des Hintergrundes von INTEX-B (2006) tendenziell tiefere und weniger gestreute Werte aufweisen. Große Erhöhungen der SO₂-Molfraktionen in der freien Troposphäre durch interkontinentalen Ferntransport lagen während INTEX-B (2006) deutlich über denen von ITOP (2004). SO₂-Erhöhungen in Flughöhen über 3 km während ITOP (2004) befanden sich im Bereich von 200 bis 300 ppt, während bei den INTEX-B-Flügen (2006) Molfraktionen in dieser Höhe bis zu 1 ppb gemessen wurden. Generell zeigten sich bei INTEX-B (2006) höhere SO₂-Molfraktionen oberhalb von 3 km als bei ITOP (2004). Sowohl in ITOP als auch in INTEX-B sind Anstiege von SO₂ im Bereich von 8 bis 9 km festgestellt worden.

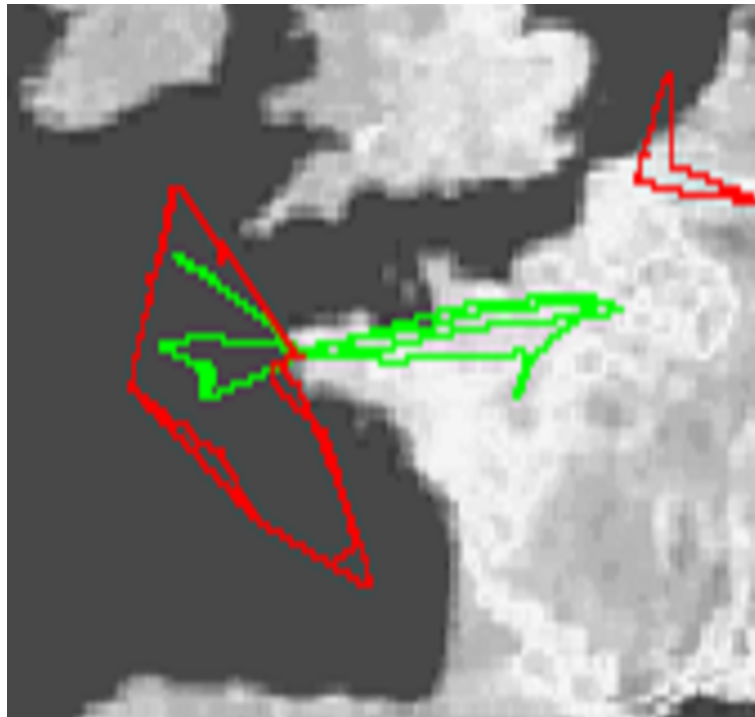


Abbildung 7.44: Die Flugrouten der Schiffsverfolgungsflüge während INTEX-B (rot) und ITOP (grün).

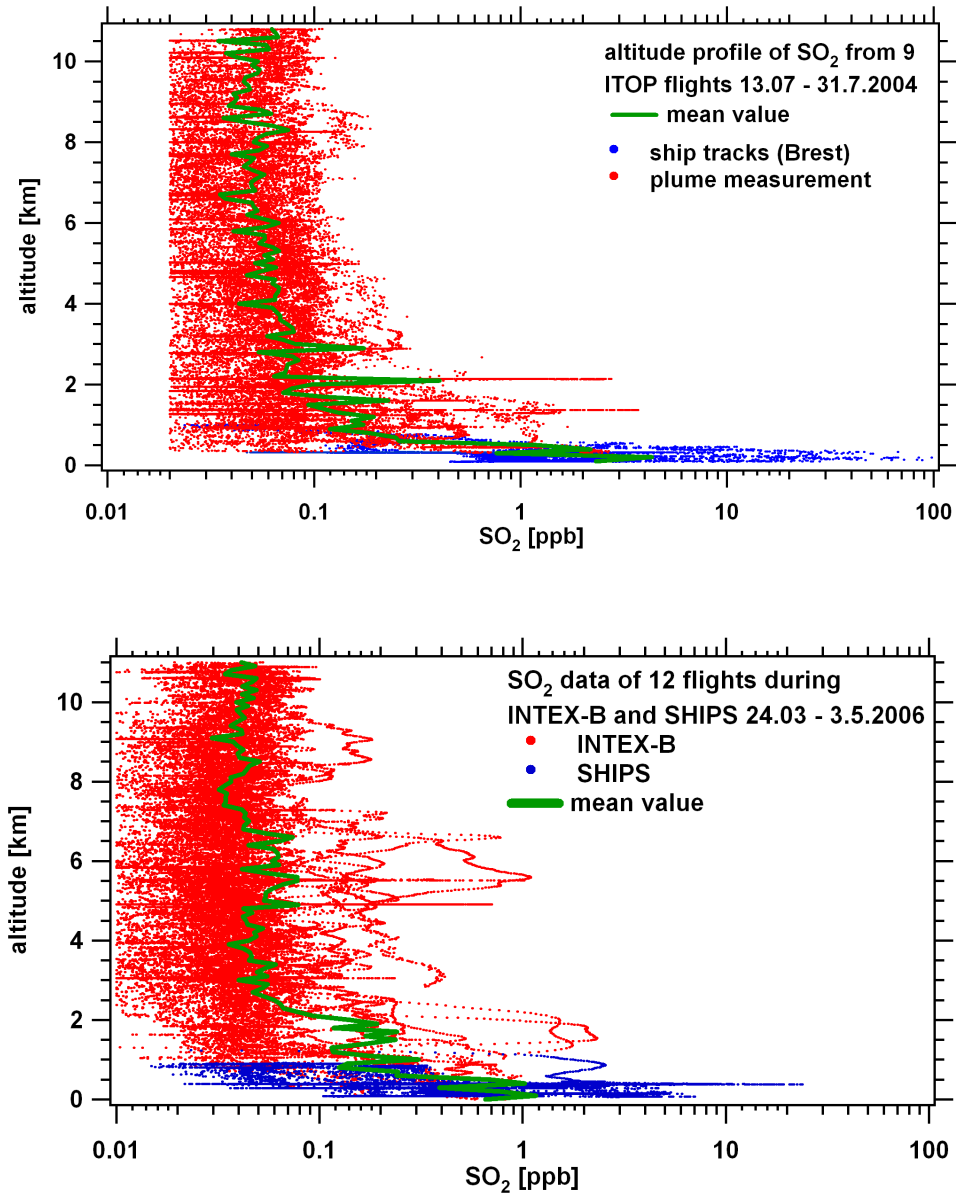


Abbildung 7.45: Das Höhenprofil der Molfraktion von SO₂ der ITOP-Kampagne (oben) und INTEX-B (unten) (beide inkl. SHIPS-Flügen). Die SHIPS-Flüge (blau) erreichen im Durchflug durch die Abgasfahnen der Schiffe die höchsten SO₂-Molfraktionen von über 10 ppb in INTEX-B-SHIPS und über 30 ppb während ITOP-SHIPS. Der durchschnittliche Hintergrund in einer Flughöhe über 8 km von 40 ppt in INTEX-B liegt mit den 50 ppt in ITOP auf ähnlichen Niveau. Der gemessene Hintergrund der maritimen Grenzschicht in ITOP mit 1.6 ppb lag gegenüber INTEX-B mit 0.6 ppb durchschnittlich höher. Die gemessenen SO₂-Molfraktionen der freien Troposphäre in INTEX-B lagen deutlich über denen von ITOP.

7.5 Vergleich der HNO_3 -Messungen

Die während der INTEX-B Kampagne gemessene HNO_3 -Molfraktionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre wurden noch über die ACIMS-Formel berechnet. Nachteilig wirkte sich hierbei die teilweise hohe Feuchte in niedrigen Flughöhen auf das Ergebnis aus (**s. Kap. 6.2**).

Für die Erprobung verschiedener Aufbauten und eines weiteren, in einem Flugzeug einsatzfähigen Massenspektrometers wurden im Dezember 2006 Testflüge durchgeführt. Hierbei wurde der Einsatz von isotopisch markiertem HNO_3 zur Onlineeichung zum ersten Mal eingesetzt. H^{15}NO_3 , eingebracht in das Strömungsrohr durch ein Permeationsröhrchen, sollte hierbei den Fehler von Wandverlusten und effektivem Ratenkoeffizienten innerhalb des Reaktors verringern (**s. Kap. 6.2.1**).

Der Fehler, hervorgerufen durch Wandverluste im Ansaugstutzen, konnte durch diesen für die Testflüge vorgesehenen Aufbau nicht beseitigt werden. Bei diesen Flügen wurde ein identisches Massenspektrometer mit dem isotopisch markierten H^{15}NO_3 -Permeationsröhrchen bestückt und in die Haltevorrichtung im Strömungsrohr integriert (**s. Kap. 6.2.1**). Der Außendruck auf das Permeationsröhrchen innerhalb des Strömungsrohrs lag bei 70 mbar, die Temperatur wurde über Heizbänder zwischen 313 und 318 K gehalten. Das DLR-Forschungsflugzeug startete um 8:00 UTC vom Flughafen in Oberpfaffenhofen mit dem Ziel, Südfinnland gegen 11:00 UTC zu erreichen. Der Rückflug 30 Minuten später endete um 14:00 UTC. Die Tropopause sank an diesem Tag mit steigendem Breitengrad (48 Grad Nord nach 60 Grad Nord) von 12 km auf bis zu 10 km Höhe ab, wodurch bei maximalen Flughöhen bis 12.5 km deutlich die Stratosphäre erreicht werden sollte (**s. Abb. 7.46 und 7.47**).

Die Ozonmessung des DLR gibt Molfraktionen von 50 bis 250 ppb in Höhen über 10 km mit steigendem Breitengrad wieder. Hierbei ist eine eindeutige Korrelation (**s. Abb. 7.48**) mit den HNO_3 -Molfraktionen zu erkennen. Die niedrigen Ozon- und HNO_3 -Molfraktionen in der Höhe bis 12 km überraschten, da während der INTEX-B-Kampagne von März bis April 2006 HNO_3 -Werte bis 2.5 ppb gemessen wurden. Anscheinend reichte die Tropopause während des Fluges am 05.12.2006 (Spätherbst) nicht tief genug, um ähnlich hohe Ozon- und HNO_3 -Molfraktionen wie während INTEX-B zu erreichen (**vgl. App. B.1**).

Die gemessenen HNO_3 -Molfraktionen in der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre lagen zwischen 100 und 600 ppt, wobei das Absinken der Stratosphäre mit steigendem Breitengrad auf konstantem Fluglevel deutlich zu erkennen war.

Ein Vergleich zwischen der HNO_3 -Berechnung mit isotopischer Onlinekalibrierung und der ACIMS-Formel geben **Abb. 7.48** und **Abb. 7.49** wieder. Sie zeigen Scatterplots der Molfraktionen von HNO_3 und Ozon der beiden Testflüge und von zwei INTEX-B-Transferflügen vom 22.04.2006. Die Scatterplots geben die Molfraktionen von Ozon und HNO_3 der oberen Troposphäre bis in die unteren Stratosphäre wieder. Beide Scatterplot weisen eine Korrelation zwischen Ozon und HNO_3 auf. Das Verhältnis von Ozon zu HNO_3 beider Scatterplots ist mit 0.35 und 0.51 ppb Ozon/ppt HNO_3 ähnlich. Der Vergleich zwischen den HNO_3 -Messungen von INTEX-B und den Testflügen zeigt **Abb. 7.50**. Hieraus wird deutlich, dass beide Varianten für die HNO_3 -Messung in der Stratosphäre geeignet sind, wobei die isotopische Eichung aufgrund der in **Kap. 6.2.4** beschriebenen Eigenschaften bevorzugt werden sollte.

Die Höhenprofile der Molfraktion von HNO_3 aller INTEX-B-Flüge zeigt **Abb. 7.51**. Hierbei ergeben sich in der Stratosphäre HNO_3 -Molfraktionen von ~ 1 ppb in 8 km bis hin zu 2.5 ppb in 11 km Höhe. Die niedrigen Molfraktionen um 1 ppb in Höhen von 12 km sind durch das rasche Steigen der Stratosphäre von Ende März bis Anfang Mai entstanden. Signifikante HNO_3 -Erhöhungen unter 8 km wurden nicht gemessen. Die HNO_3 -Molfraktionen erreichen in diesen Höhen Werte um 300 ppt.

7.5.1 Anmerkungen zu den Testflügen, Dezember 2006

Die Massenabgabe des isotopischen Permeationsröhrchen zur Onlineeichung fiel durch das Herstellungsverfahren niedriger aus als erwartet (**s. Kap. 6.2.4**). Die hohe statistische Schwankung der Eichmassenlinie weist je nach Zählrate einen Fehler von 20 bis 40 % auf und erklärt die starken Variationen in den Molfraktionen von 50 bis 100 ppt.

Die Kombination von Druckregler und Magnetventil, die sowohl bei den Testflügen als auch während INTEX-B zum Einsatz gekommen sind, konnten im Inneren nicht mit PFA ausgekleidet werden. Wegen des kleinen Querschnitts des Magnetventils war die Transmission von HNO_3 verringert, solange dessen Oberfläche noch nicht passiviert war. Deshalb kam es am Anfang der Messung zu Unterschätzungen der HNO_3 -Molfraktionen. Zu erkennen ist dieser Effekt in den Testflügen durch Vergleich der Ozon- und HNO_3 -Molfraktionen während eines Steigfluges durch die Tropopause. Hier läuft die HNO_3 -Messung der Ozonmessung im Fall eines HNO_3 -Anstiegs um 5 bis 10 Minuten nach. Im Fall des Sinkfluges von der

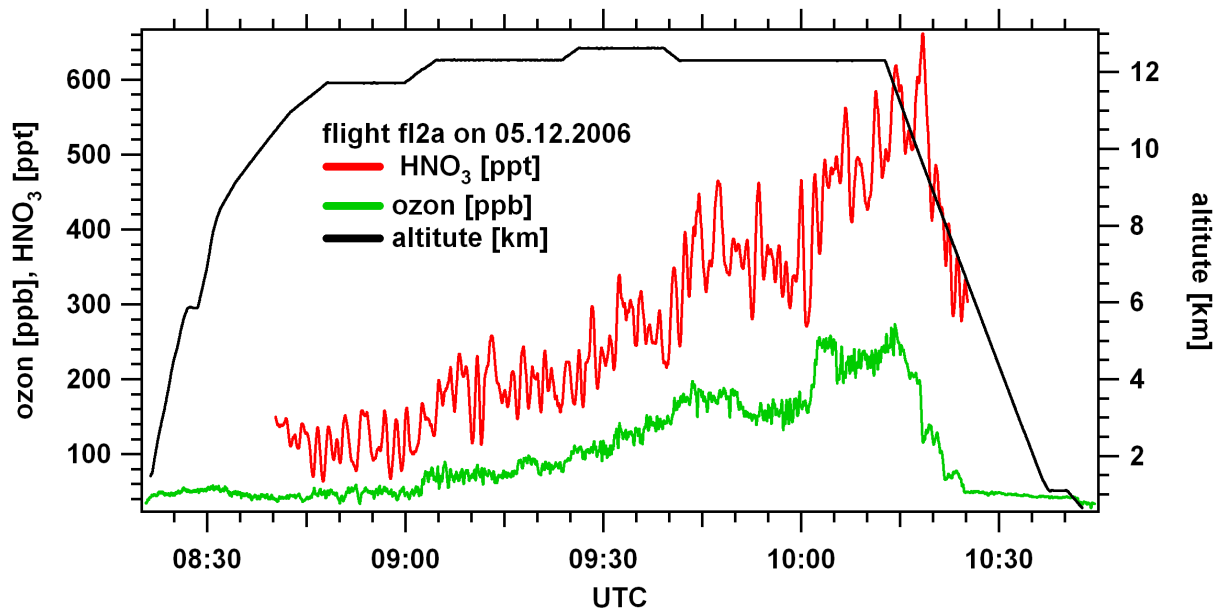


Abbildung 7.46: Messflug von 5.12.2006 von Oberpfaffenhofen nach Südfinnland. Mithilfe eines isotopisch markierten H¹⁵NO₃-Permeationsröhrchens wurde ein isotopischer Standard zur Onlineeichung von HNO₃ in der Stratosphäre verwendet. Durch die Flughöhe bis zu 12.5 km lag ein großer Teil der Strecke innerhalb der Stratosphäre. Die HNO₃-Molfraktion stieg erwartungsgemäß auf identischem Fluglevel nach höheren Breiten an und korreliert mit der Ozonmessung des DLR (s. Abb. 7.48). Hierbei wurden HNO₃-Molfraktionen von 100 ppt in der oberen Troposphäre bis hin zu 600 ppt in der unteren Stratosphäre gemessen.

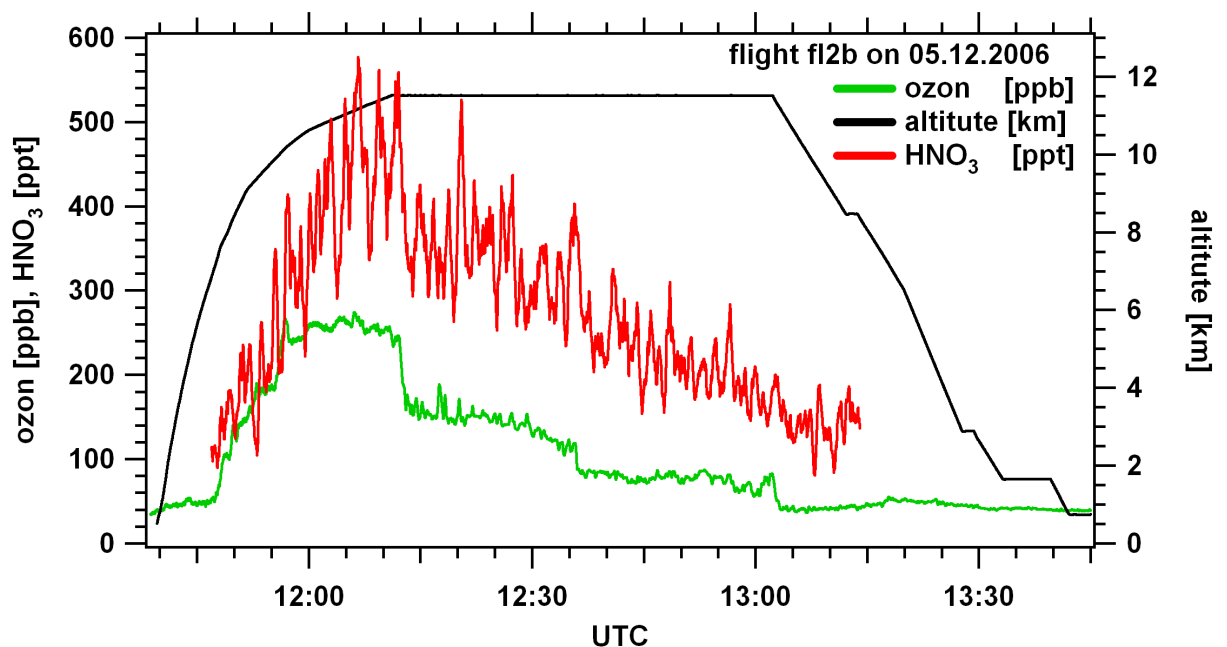


Abbildung 7.47: Der Rückflug von Südfinnland nach Oberpfaffenhofen zeigt in den Molfraktionen ein ähnliches Verhalten. In hohen Breiten wird auf 11 km in der unteren Stratosphäre eine Molfraktion von ~ 500 ppt HNO₃ gemessen. Mit fallendem Breitengrad (während des Fluges nach Süden) ist ein Absinken der HNO₃-Molfraktion auf 150 ppt bei konstantem Fluglevel zu beobachten.

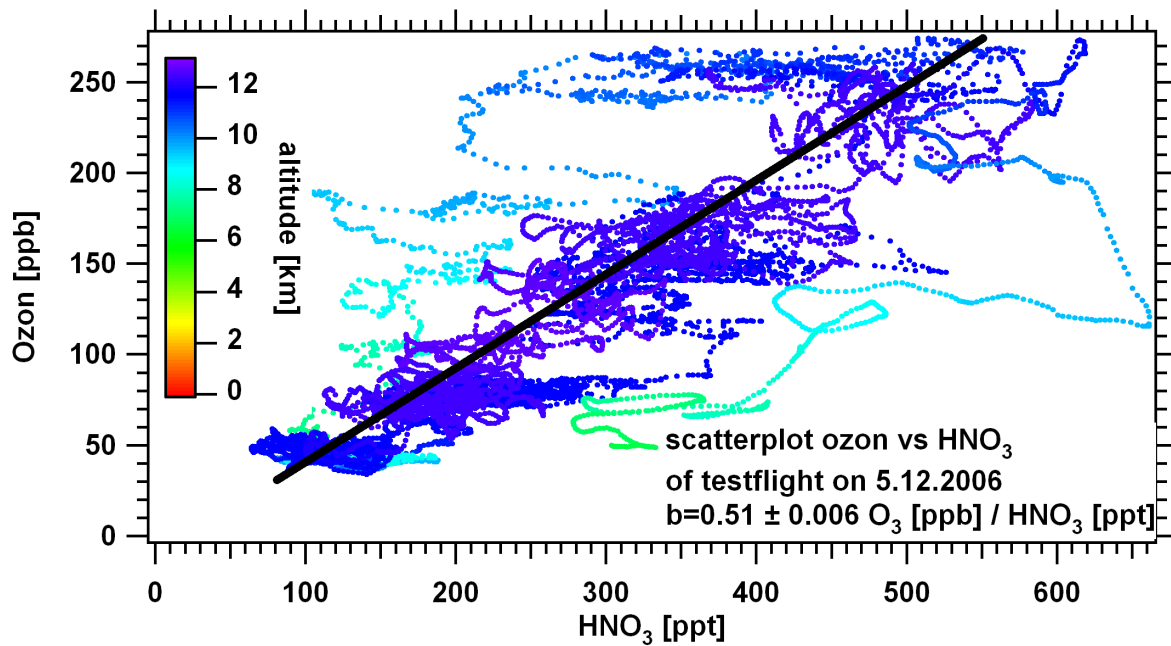


Abbildung 7.48: Scatterplot, der bei zwei Testflügen am 05.12.2006 gewonnene Molfraktionen von Ozon und HNO₃ in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre zeigt.

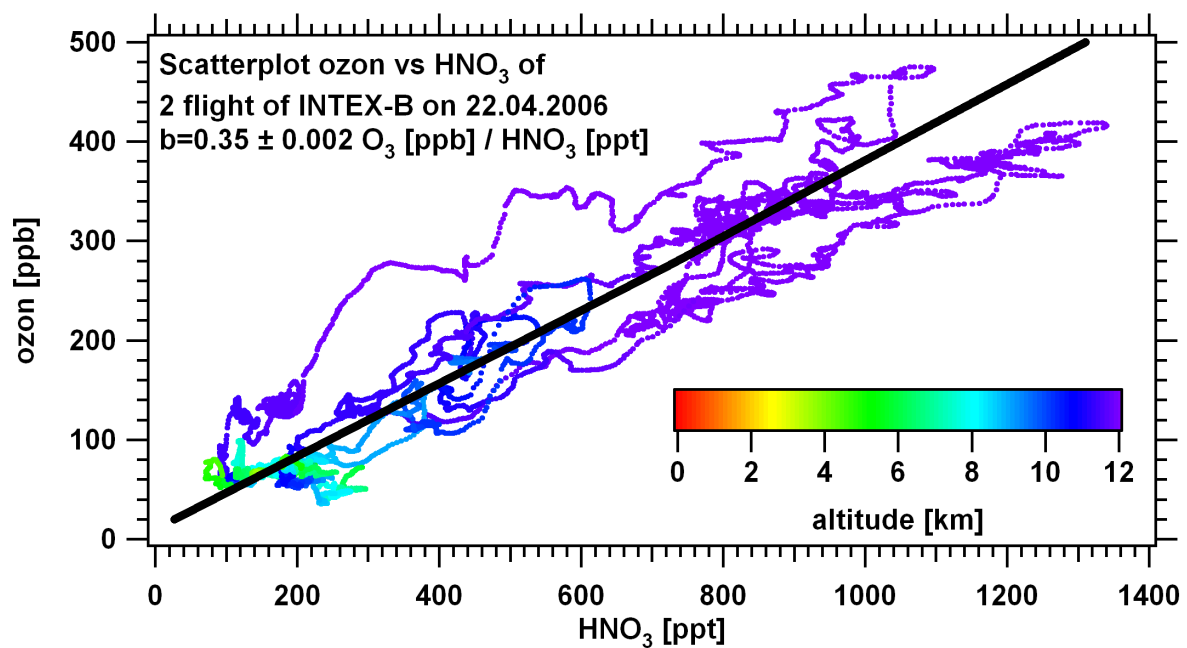


Abbildung 7.49: Scatterplot der Molfraktionen von Ozon und HNO₃ zweier ausgewählter Flüge (04a, 04c) gegen Ende der INTEX-B-Kampagne (22.4), bei welchen mit den Testflügen vergleichbare HNO₃-Molfraktionen auftraten. Dargestellt sind nur die HNO₃-Molfraktionen aus der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre.

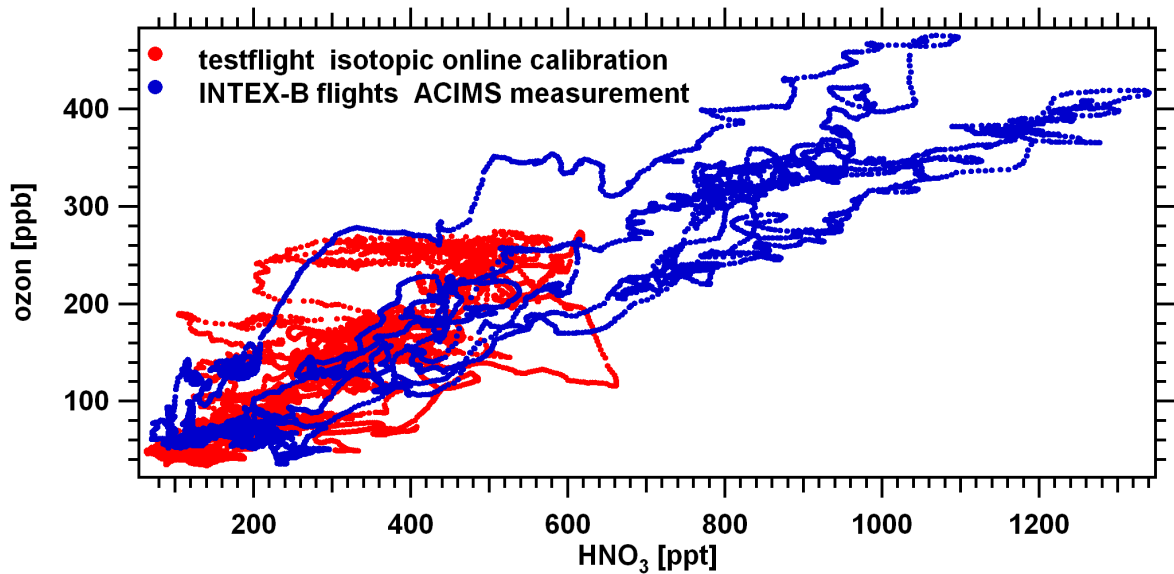


Abbildung 7.50: Vergleich der Scatterplots der Molfraktionen von Ozon zu HNO₃ von den Testflügen und 2 INTEX-B Flügen.

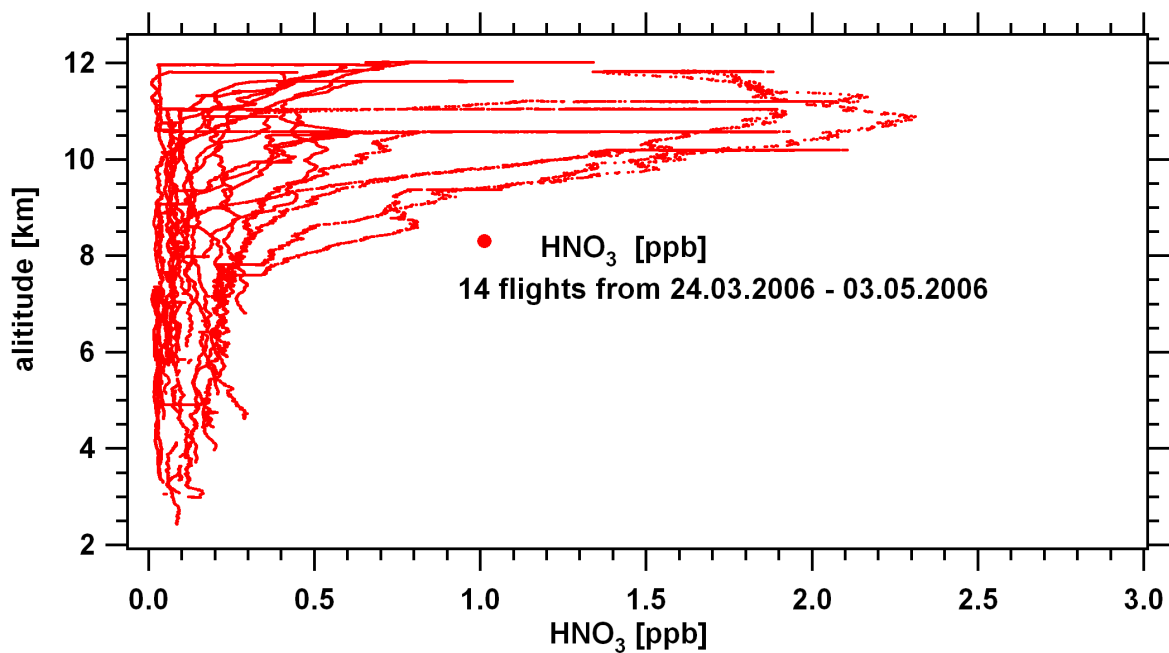


Abbildung 7.51: Höhenprofile der Molfraktionen von HNO₃ aller 14 INTEX-B-Flüge. Der Anstieg der Tropopause im Zeitraum von Ende März bis Anfang Mai ist verantwortlich für das in 11 km Höhe ausgeprägte Maximum der HNO₃-Molfraktionen.

Stratosphäre in die Troposphäre verringert sich dieser Effekt auf unter 1–2 Minuten. Dieser Passivierungseffekt trat ebenso während der INTEX–B Kampagne auf.

7.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen der INTEX–B Kampagne, die als Ziel die Vermessung von interkontinental transportierten Luftmassen aus Asien und Nordamerika vorsah, wurde erstmalig eine CIMS–Apparatur für die gleichzeitige Messung von HNO_3 , HCOOH und SO_2 eingesetzt. Hierbei wurde die Eichung von SO_2 und HCOOH mittels eines schweren Isotopomers online durchgeführt. HNO_3 wurde über die ACIMS–Formel berechnet.

Während des Fluges f01b vom 24.03.2006 wurde der von Flexpart vorausgesagte asiatische Plume angeflogen und vermessen. Es ergaben sich deutliche Signalerhöhungen der Spurengase CO , NO_y , SO_2 und Ozon. Das Alter dieses Plumes lag nach Flexpart zwischen 7 bis 10 Tagen und beinhaltete sowohl FFC als auch im geringen Maße BB–Einträge aus Gebieten von Indien bis China.

Während eines weiteren Messfluges f06b vom 03.05.2006 wurde den Flexpartvorhersagen entsprechend Luftmassen amerikanischer und asiatischer Herkunft angeflogen und untersucht. Die hierbei eingesetzte isotopische Onlineeichung von HCOOH zeigte in den amerikanischen, 2–5 Tagen alten Plumes (Grenzgebiet USA–Kanada, Karibik) deutliche Signalerhöhungen, während SO_2 –Molfraktionen nur eine untergeordnete Rolle spielten. Die untersuchten Luftmassen konnten unterschiedlich starken BB– und FFC–Einflüssen zugeordnet werden. Ein weiterer Plume mit einer SO_2 –Molfraktion von bis zu 1 ppb, dessen Herkunft durch Flexpart nicht genau bestimmt werden konnte, wurde mit dem asiatischen FFC–Plume aus Flug f01b und einem sehr jungen FFC–Plume der ITOP–Kampagne verglichen, wobei das Alter der Luftmasse auf 1–3 Tage geschätzt und die Herkunft dem amerikanischen Kontinent zugeordnet werden konnte.

Ein Ziel dieser Arbeit, die Messung von atmosphärischen Molfraktionen der Spurengasen SO_2 und HCOOH während der INTEX–B, belegt den interkontinentalen Transport klimarelevanter Spurengase nach Europa. HCOOH wurde in nordamerikanischen, 2–5 Tage alten Luftmassen in Höhen von 3–5 km über Europa mit einer Erhöhung von bis zu 200 % nachgewiesen. SO_2 konnte sowohl in nordamerikanischen Plumes mit bis zu 1 ppb als auch in asiatischen mit 60 ppt ermittelt werden.

Ein Vergleich der SO_2 –Messergebnisse der Kampagnen ITOP und INTEX–B wurde sowohl für die Schiffsvermessungen als auch für interkontinentalen Transport von Luftmassen durchgeführt. Hierbei lagen die SO_2 –Molfraktionen des Hintergrundes in beiden Kampagnen zwischen 40 und 50 ppt auf ähnlichem Niveau. Während bei INTEX (2004) eine höhere Verschmutzung der maritimen Grenzschicht beobachtet wurde, lagen die SO_2 –Molfraktion, entstanden durch Ferntransport, in der freien Troposphäre bei INTEX–B auf höherem Niveau.

Die Testflüge für die Erprobung zur isotopischen Onlineeichung von HNO_3 im Dezember 2006 waren erfolgreich. Sie belegen die Möglichkeit der HNO_3 –Messung mittels der modifizierten CIMS–Apparatur, die gegenüber einer Bestimmung der Molfraktion nur über die ACIMS–Formel bevorzugt eingesetzt werden sollte.

Kapitel 8

Elektrische Entladungen

8.1 Natürliche Blitze

Eine spezielle natürliche elektrische Entladung in der Atmosphäre, auch Blitz genannt, tritt in der Regel während eines Gewitters infolge einer Aufladung von Wolken auf. Erste Versuche hierzu wurden von Benjamin Franklin im 18. Jahrhundert durchgeführt. Nach heutigem Stand der Forschung ist die Aufladung von Wolken durch Reibung zwischen Eisteilchen, Regentropfen und Graupel innerhalb der Wolke für die Aufladung verantwortlich, wobei die Bewegung der Teilchen je nach Größe u. a. durch Sedimentation und Konvektion angetrieben werden kann. Die Initiierung des Blitzes durch die vorhandenen elektrischen Potenzialdifferenzen ist noch weitgehend ungeklärt. Einer Blitzentladung gehen Vorentladungen voraus, die den eigentlichen Blitzkanal erzeugen. Durch diesen laufen typischerweise 3–5 Hauptentladungen mit $< \sim 1$ ms Länge und Pausen von 30–60 ms, wodurch sich das natürliche Flackern eines Blitzes und die Gesamtzeit von 200–300 ms ergeben. Spannungen um 50 MV sind üblich und Ströme von 30000 kA können erreicht werden, wobei der Kanal auf bis zu 30000 K erhitzt wird und die einsetzende Druckwelle als akustisches Signal wahrzunehmen ist: dem Donner [Vladimir A. Rakov, 2003]. Blitzentladungen werden nach verschiedenen visuellen Mustern unterschiedlich benannt. Hierbei wären u. a. der Linienblitz ohne Verzweigungen und der Flächenblitz mit vielen Verzweigungen zu nennen. Schätzungen gehen von täglich 4 bis 30 Millionen Blitzen aus, wobei die tropischen und subtropischen Breiten gegenüber den gemäßigten nördlichen Breiten deutlich mehr Blitze aufweisen (**s. Abb. 8.1**).

Wegen der Bildung von NO und NO₂ (s. u.) besitzen Gewitterentladungen einen bedeutenden Beitrag zum NO_x-Haushalt der Atmosphäre [D. Z. Stockwell, 1999; Kumar P. P. and S., 1995; C. Price and Prather, 1997; L. Labrador and Lawrence, 2004; Schumann and Huntrieser, 2007; H. Huntrieser et al., 2007]. Dieser globale Beitrag ist wegen der Unbestimmtheit der Zustandsgrößen der Blitze starken Schwankungen unterworfen und nur schwer bestimmbar [W.L. Chameides, 1977; Franzblau and Popp, 1989].

NO_x ist schwer wasserlöslich (NO $k_H^0 = 0.0019$ mol/kg·bar, 298.15 K, NO₂ $k_H^0 = \sim 0.01$ – 0.04 mol/kg·bar, 298.15 K) [NIST, 2007] und trägt nicht direkt zum Wachstum von Aerosolen bei. Indirekt nimmt NO_x durch die Reaktion mit z. B. OH· zu löslichen Spurengasen wie HNO₃ und HONO ($k_H^0 = 50$) Einfluss auf die Aerosole. Auch gehört NO_x nicht in die Gruppe der Treibhausgase, wirkt aber unter Umständen auf Bildung und Abbau des Treibhausgases Ozon ein (**s. Kap. 2.3**).

Die Bildung von HNO_x in Entladungen, wie bei einem Messflug während SCOUT-O3 (**s. Kap. 8.6**) gemessen, ist im Gegensatz zu NO_x weit weniger erforscht, was als Anlass für die Laborversuche (**s. Kap. 8.7**) an der TU-München am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik diente.

8.2 NO-Produktion

Elektrische Entladungen können Luftmassen auf Temperaturen von mehreren 1000 K aufheizen, wobei die molekularen Bindungen der in der erhitzten Luft vorkommenden Gase wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf aufbrechen. Hierdurch entsteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen atomaren und molekularen Spezies [Ya. B. Zeldovich, 1966]. Wegen der niedrigeren Bindungsenergie eines Sauerstoffmoleküls ($\Delta_f H^0 = 249$ kJ/mol für atomaren Sauerstoff, $\Delta_f H^0 = 472$ kJ/mol für atomaren Stickstoff) im Verhältnis zum Stickstoff nimmt die O₂-Molfraktion schon bei Temperaturen von 4000 K deutlich ab und formt atomaren Sauerstoff (**s. Tab. 8.1**).

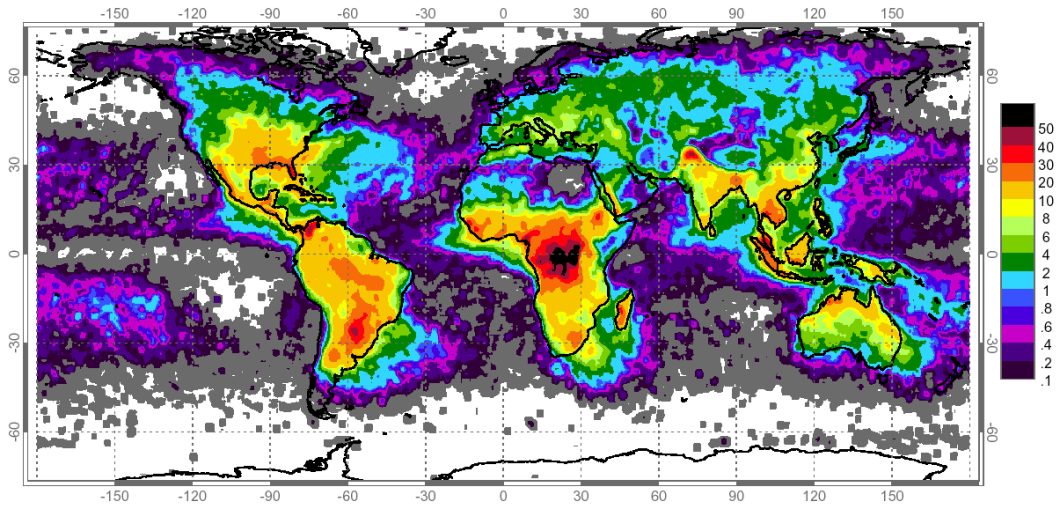


Abbildung 8.1: Blitzentladungen auf der Erde in Blitzen /km²/year [Nasa, 2007]. Während Europa nur eine geringe Anzahl an Blitzen pro Jahr und km aufweist, steigen die Blitzerscheinungen in Zentralafrika auf über 50 pro Jahr und km an.

Temp.[K]	N ₂	N	O ₂	O	NO
2000	0.788	–	0.205	–	0.007
4000	0.749	0.0004	0.100	0.134	0.084
6000	0.744	0.044	0.006	0.356	0.050
8000	0.571	0.416	0.007	0.393	0.024
10000	0.222	1.124	–	0.407	0.009
12000	0.050	1.458	–	0.411	0.003

Tabelle 8.1: Verhältnis der Hauptspezies erhitzter Luft bei verschiedenen Temperaturen und einer atmosphärischen Dichte von $p_0=1.29$ g/l [Ya. B. Zeldovich, 1966]. Da Ionen erst ab 10000 K einen signifikanten Anteil bilden, wurden diese nicht mit aufgenommen.

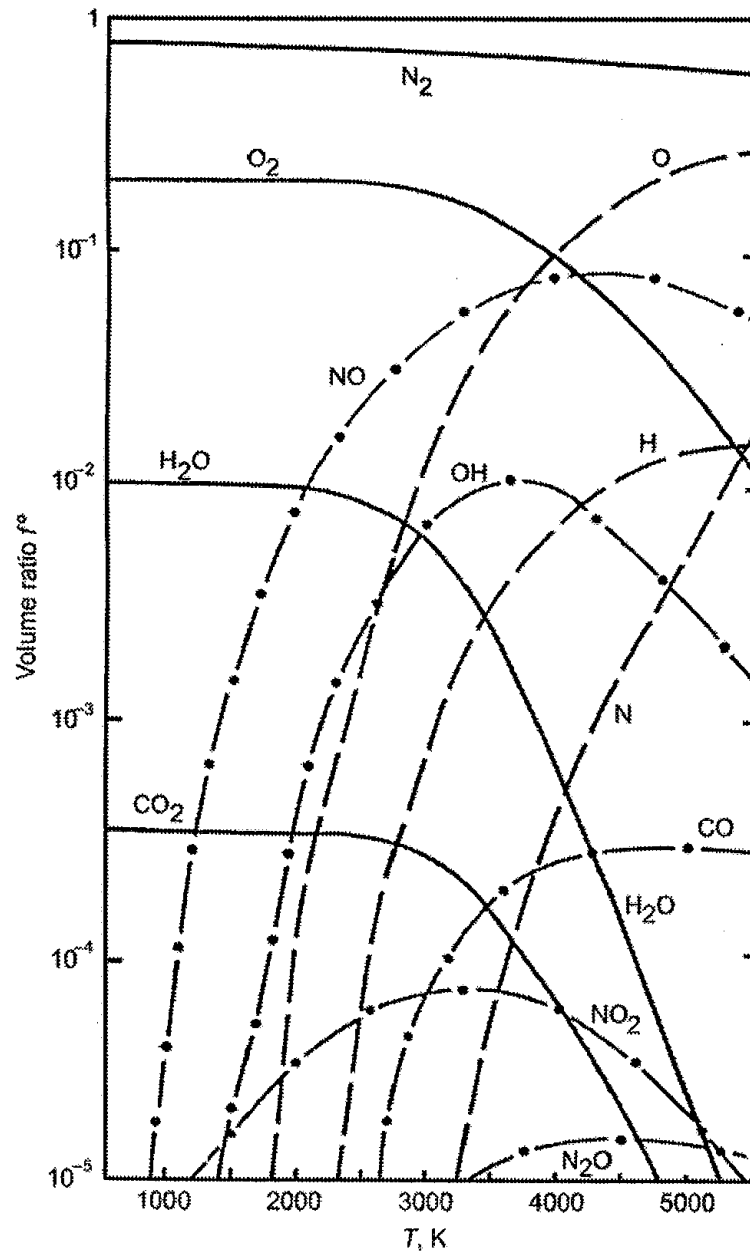
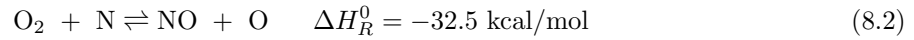
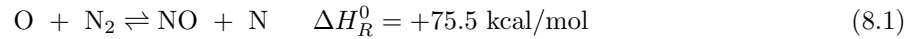


Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewicht-Molfraktion verschiedener Gase in einer erhitzten Luftmasse [Vladimir A. Rakov, 2003]. Die häufigsten Spezies sind temperaturbedingt NO und atomarer Sauerstoff, gefolgt von dem um eine Größenordnung niedrigeren OH-, atomaren Wasserstoff und Stickstoff. Das Maximum der NO-Molfraktion liegt bei einer Temperatur von ca. 4000 K und beträgt in etwa 10 %. Die kritische Temperatur, bei der das Gleichgewicht der NO-Molfraktion sich mit dem Abkühlen des Gases durch zu hohe Relaxationszeiten nicht mehr ändert, kann aus **Tab. 8.2** abgeschätzt werden und liegt vermutlich zwischen 2000 (1 s) und 2300 K ($5 \cdot 10^{-3}$ s), wodurch sich eine theoretische NO-Molfraktion um 1 % einstellen könnte.

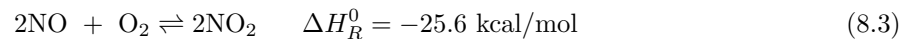
Dieser atomare Sauerstoff reagiert über **Gl. 8.1** nach NO und ist verantwortlich für die Bildung der NO-Molfraktion.



Die Molfraktion des atomaren Stickstoffs steigt nur langsam an und erreicht erst ab 4000 K einen erwähnenswerten Beitrag. **Gl. 8.2** ist exotherm, weswegen atomarer Stickstoff praktisch instantan mit molekularem Sauerstoff reagiert und dabei den zuvor benötigten atomaren Sauerstoff wieder freigibt [Ya. B. Zeldovich, 1966]. Das Maximum der NO-Molfraktion liegt bei einer Temperatur von ca. 4000 K und beträgt in etwa 10 %. Die kritische Temperatur, bei der sich die NO-Molfraktion im Gleichgewicht mit dem Abkühlen des Gases durch zu hohe Relaxationszeiten nicht mehr ändert, kann aus **Tab. 8.2** abgeschätzt werden. Sie liegt vermutlich zwischen 2000 (1 s) und 2300 K ($5 \cdot 10^{-3}$ s). Hierbei könnte sich eine theoretische NO-Molfraktion um 1 % einstellen (s. **Abb. 8.2**).

8.3 NO₂-Produktion

Die in Ya. B. Zeldovich [1966] beschriebene Reaktion zur Produktion von NO₂ (s. **Gl. 8.3**) innerhalb einer erhitzten Luftmasse benötigt 2 NO Moleküle, wodurch sich die um bis zu drei Größenordnungen niedrigere NO₂-Molfraktion (im Vergleich zu NO) im Temperaturgleichgewicht zwischen 3000 und 4000 K erklärt.



Die Zeit, die dieses Gleichgewicht zur Einstellung benötigt, gibt **Tab. 8.2** wieder. Hierbei ist zu erken-

Temp.[K]	NO ₂ τ_1 [s] p=1 atm	NO ₂ τ_5 [s] p=5 atm	Temp.[K]	NO τ_1 [s] p=1 atm
1600	$0.9 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	1000	$2.2 \cdot 10^{12}$
1800	$0.4 \cdot 10^{-1}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1700	140
2000	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	2000	1
2300	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	2300	$5.3 \cdot 10^{-3}$
2600	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$	2600	$1.4 \cdot 10^{-3}$
3000	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$4.75 \cdot 10^{-5}$	3000	$7.8 \cdot 10^{-5}$
4000	$1.05 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	4000	$7.2 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.2: Relaxationszeiten für das Einstellen des NO- und NO₂-Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temperatur des Gasgemisches nach **Abb. 8.2**. [Ya. B. Zeldovich, 1966].

nen, dass eine Absenkung des Umgebungsdrucks gegenüber Normaldruck wegen der druckabhängigen Relaxationszeiten (NO₂-Molfraktion) einer erhitzten Luftmassen in Flughöhen über 10 km die effektive NO₂-Molfraktion verändert.

Bei der Reaktion von atomarem Sauerstoff mit NO innerhalb einer erhitzten Luftmasse entsteht durch die vorhandenen hohen Temperaturen N \cdot , welcher wieder mit Sauerstoff zu NO reagiert, wodurch der atomare Sauerstoff innerhalb einer elektrischen Entladung (erhitzten Luftmasse) nicht zur Bildung von NO₂ beiträgt.

8.4 OH-Radikal

Durch den vorhandenen Wasserdampf in der Luftmasse werden während einer Entladung unter anderem atomarer Wasserstoff und OH-Radikale gebildet. Die Molfraktion von OH \cdot erreicht bei 3500 K mit 10000 ppm ein Maximum [Vladimir A. Rakov, 2003]. Fällt die Temperatur schneller als die Relaxationszeit des OH-Gleichgewichts, verbleiben wie beim NO die OH \cdot zu einem großen Teil in der Atmosphäre. Der weitere Verlauf der OH-Molfraktion wird nun durch die Reaktionen mit weiteren Spurengasen wie z.B. NO und NO₂ bestimmt. Durch die anfänglich hohen OH-Molfraktionen (s. **Abb. 8.3**) und die Ratenkoeffizienten in Größenordnungen von 10^{-11} cm³/s für OH-Reaktionen bilden sich hieraus nach kurzer Zeit weitere Spurengase (z. B. OH \cdot + HNO₃ + M \rightarrow HNO₃ + M)

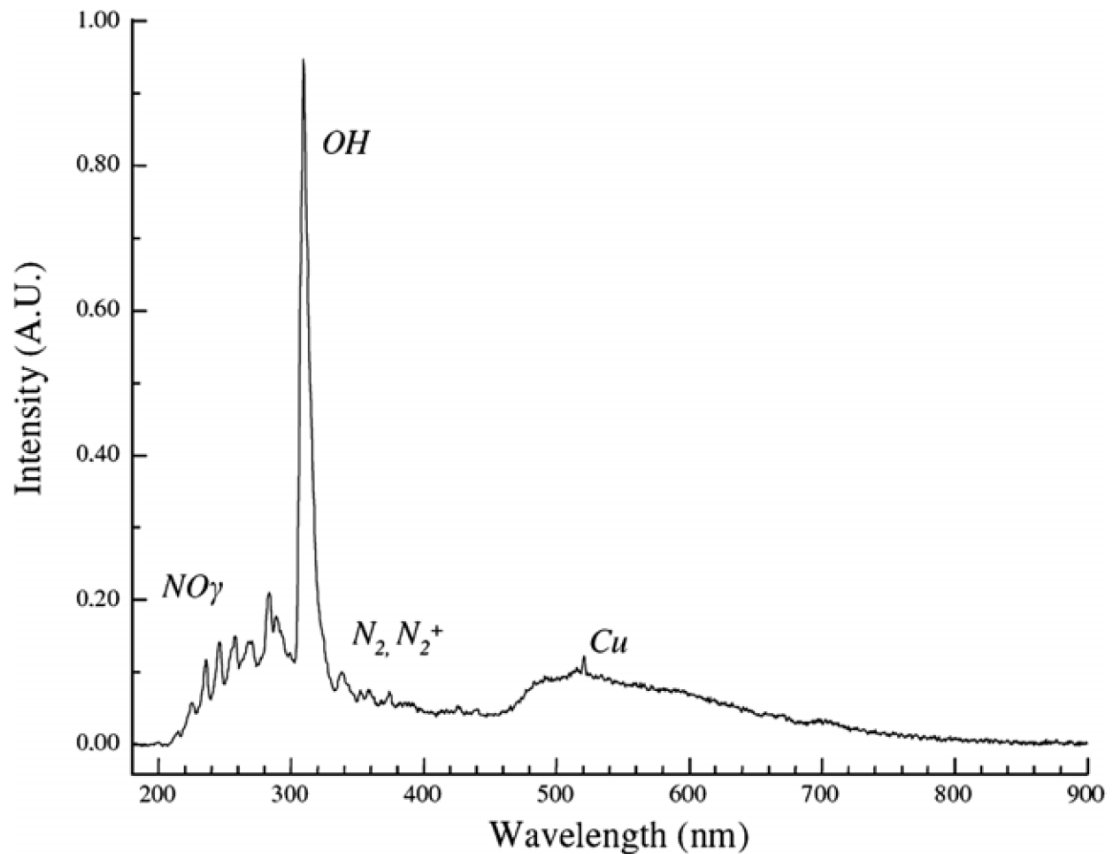
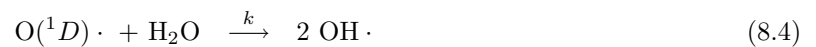


Abbildung 8.3: Optisches Spektrum einer Lichtbogenentladung mit $I = 250$ mA [A. Risacher, 2007]. Hierbei ist deutlich die erhöhte Intensität, hervorgerufen durch OH-Radikale, zu erkennen.

Das Gleiche gilt für atomaren Sauerstoff und Wasserstoff. Der atomare Sauerstoff reagiert mit gasförmigem Wasser weiter zu OH-Radikalen (nur $O(^1D)$) (s. Gl. 8.4), Ozon (s. Gl. 8.5) oder rekombiniert zu O_2 . Atomarer Wasserstoff reagiert mit O_2 zu HO_2 oder mit Wasserdampf in einer erhitzten Luftmasse zu OH.



8.5 Entstehung von Stickstoffverbindungen im Blitz

Die von verschiedenen Gruppen geschätzte NO_x -Produktion durch Blitze weist große Unterschiede auf [Labrador, 2005; Vladimir A. Rakov, 2003; H. Huntrieser et al., 2007]. Eine gute Schätzung ist 5 Tg pro Jahr. (Stickstoffmasse) [H. Huntrieser et al., 2007]. Mit den geschätzten 50 Tg/a NO_x (Stickstoffmasse) [H. Huntrieser et al., 2007] aus anthropogenen Quellen, Biomassenverbrennung und biologischem Abbau ergibt das Blitz- NO_x ein Beitrag von ca. 10 % zum globalen NO_x -Haushalt. In Kombination mit Konvektion wird NO_x aus bodennahen Blitzen zusammen mit weiteren Spurengasen in die obere Troposphäre oder bisweilen auch untere Stratosphäre eingebracht [Huntrieser H. et al., 2002]. Um diesen NO_x -Transport von starken konvektiven Gebieten in den Bereich oberhalb der Troposphäre zu untersuchen, wurden Flugzeug-Messkampagnen in tropischen und subtropischen Breiten in Brasilien, Afrika und Australien durchgeführt.



Abbildung 8.4: Bild eines Hektorsystems über Nordaustralien während der SCOUT–O3-Kampagne.

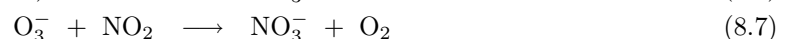
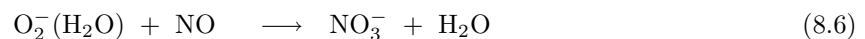
8.6 Messkampagne SCOUT–O3

Die von deutscher Seite aus vom Forschungszentrum Jülich koordinierte EU-Kampagne SCOUT–O3 besteht aus über 100 Teams aus 19 Ländern (Stratosphere-Climate Links with Emphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere). Eine der Aktivitäten ist hierbei das SCOUT–O3 Tropical-Thema. Hierbei werden Untersuchungen über den Eintrag klimarelevanter Gase durch Konvektion großflächiger und hochreichender Gewitterzonen durchgeführt. Diese konvektiven Gebiete erreichen teilweise Durchmesser von mehreren 100 km und Höhen bis an die tropische Stratosphäre. Die starken Aufwinde in diesen Gebieten transportieren verschiedenste bodennahe Spurengas und Aerosole aus der Grenzschicht in die oberen Troposphäre und untere Stratosphäre. Für die Sondierung der Luftmassen in Flughöhen bis 13 km während der SCOUT–O3-Kampagne war das DLR–Forschungsflugzeug ausgerüstet mit Messinstrumenten für Aerosolpartikel, Ozon, NO, NO_y, CO₂ (alle DLR), Wasserdampf (Forschungszentrum Jülich) und dem in **Kap. 5.1.1** beschriebenen Massenspektrometeraufbau des MPI–K/DLR für SO₂.

8.6.1 Messflug 25.11.2006

Während der Sondierung eines Hektors¹ am 25.11.2006 in einer Höhe von 11 bis 12 km kam es zu einer koronaähnlichen Entladung in den Nasenmast des DLR–Forschungsflugzeugs Falcon.

Abb. 8.5 stellt die zeitliche Änderung der gemessenen Zählraten zwischen 55 und 145 amu dar, hervorgerufen durch die atmosphärische Entladung, dar. Durch den hohen Anteil an NO_x und der im Vergleich zum CO₂ hohen Elektronenaffinität von NO₂ reagieren die in der Ionenquelle erzeugten O_x[–]-Ionen im Strömungsrohr nicht weiter zu CO₃[–], sondern zu NO₃[–] (**s. Gl. 8.6, 8.7**).



Das Eduktion NO₃[–] mit Masse 62 m/z ist vermutlich der Vorläufer der charakteristischen Massenlinien 109, 125, (93²) und 141 m/z [Möhler and Arnold, 1991].

Auffällig ist die Massendifferenz von 16 amu zwischen den Massenlinien 93, 109, 125 und 141, welche stark auf Sauerstoff hindeuten. Die Massenlinie 125 m/z wurde schon in Möhler and Arnold [1991] als

¹Hektor ist eine Bezeichnung für eine Gewitterzone mit teilweise starken Konvektionszellen (**s. Abb. 8.4**) und großer vertikalen (0–15 km) und horizontalen (teilweise mehrere 100 km) Ausdehnung, wie sie vorzugsweise nur in tropischen und subtropischen Breiten vorkommt.

²Die Masse 93 stellt möglicherweise eine Ausnahme dar und wird in **Kap. 8.8.8** beschrieben.

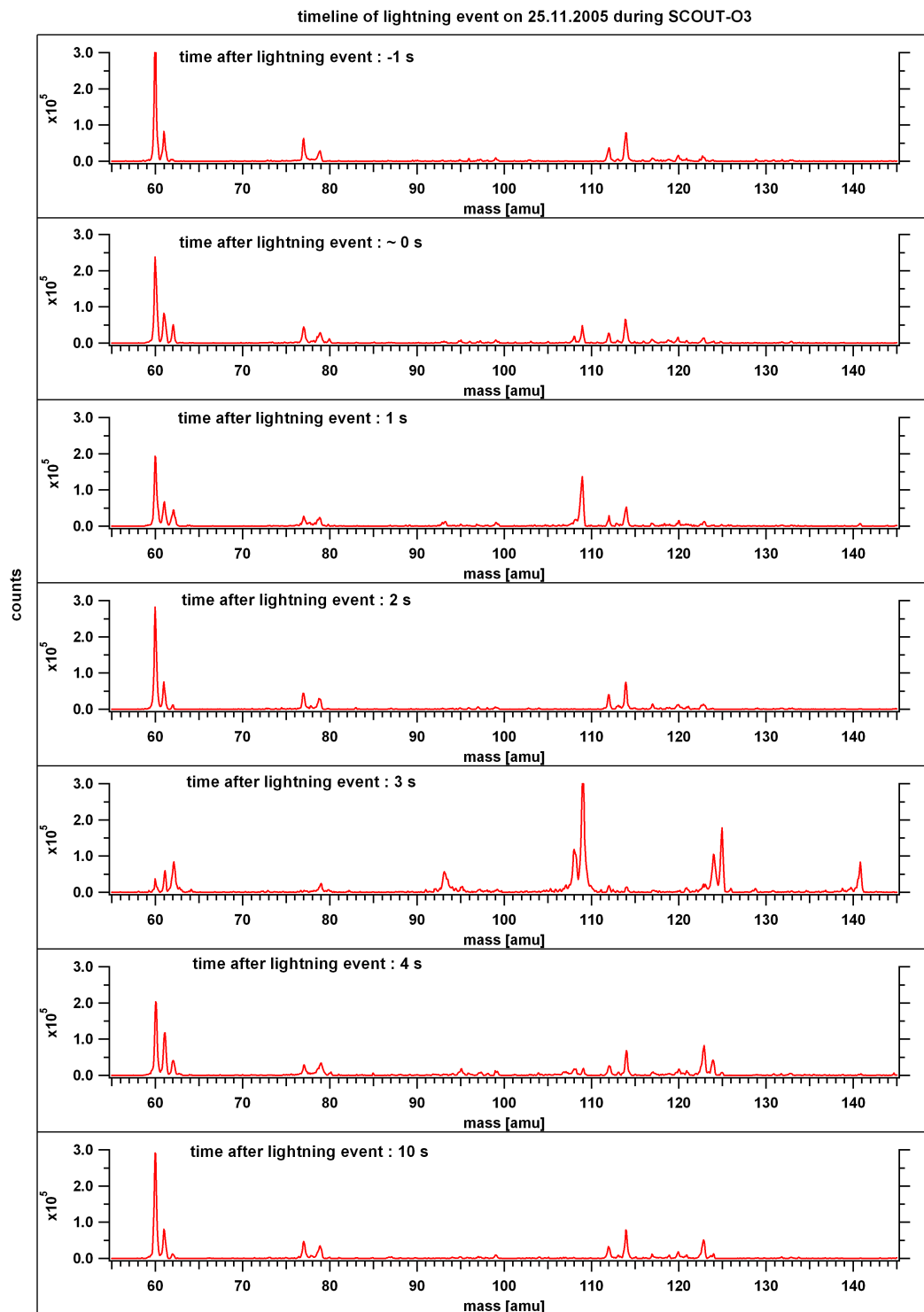


Abbildung 8.5: Zeitlich aufeinanderfolgende CIMS-Massenspektren einer koronaähnlichen Entladung während eines SCOUT-O3-Messfluges. Die Entladung in der Höhe von 11.7 km erzeugte deutliche Signaturen in den CIMS-Spektren. Die hohe NO_x -Molfraktion (s. **Abb. 8.6**) bildete im Strömungsrohr wegen der hohen Elektronenaffinität von NO_2 das Eduktion NO_3^- , welches mit HNO_x für $x=(1,2,3,4)$, die Massenlinien (93,) 109, 125 und 141 m/z bildet. Der Blitz einschlag konnte zeitlich nicht genau rekonstruiert werden. Aus diesem Grund ist die erste durch den Blitz erzeugte signifikante Veränderung der Zählraten als Startpunkt der Zeitreihe verwendet worden.

HNO₃-Signatur identifiziert. Zusätzlich erzeugt ein Blitz große Mengen NO und NO₂, wodurch der Schluss nahelegt, dass die gemessenen Massenlinien alle Komponenten des NO_y darstellen. Nach Subtraktion der Eduktionenmasse (62 amu) von den gemessenen Produkten ergeben sich die in **Tab. 8.3** möglichen Spurengase.

Masse [amu]	Formel
31	HNO
47	HNO ₂
63	HNO ₃
79	HNO ₄
62	NO ₃
46	NO ₂
30	NO

Tabelle 8.3: Mögliche Spurengase, die während der koronaähnlichen Entladung in den Nasenmast des Forschungsflugzeugs erzeugt wurden. Für den Sonderfall HNO s. **Kap. 8.8.8**

Vorläufer der HNO_x-Spurengase ist Blitz-NO_x. Dieses reagiert vorzugsweise mit OH·, HO₂, Ozon und H· nach den in **Tab. 8.4** dargestellten Gleichungen. Ausnahmen hierbei sind die Massen 108 und 124 m/z, die kein Produktion von HNO_x darstellen können. Eine Möglichkeit für Masse 108 m/z ist eine Anlagerungsreaktion von NO₂ an NO₃⁻ (s. **Gl. 8.8**).



Hierdurch würde sich ebenfalls Masse 124 m/z erklären lassen, die möglicherweise eine Anlagerung von im Blitz entstandenem Nitrat (NO₃⁻) darstellt. Mit einer Photolyserate (Sonne im Zenith, wolkenfrei) von 0.17–0.19 s⁻¹ für **Reaktionen 8.16** (0.016–0.020 s⁻¹, für **Reaktionen 8.17**) [Pitts and Pitts, 2000] was einem Zeitrahmen von ~ 6 Sekunden entspricht, ist ein vollständiger Zerfall der erzeugten NO₃⁻ bei einer Verweilzeit vom Ansaugstutzen (Flugzeug) bis zur Ionenfalle des Massenspektrometers von unter 1 Sekunde unwahrscheinlich (zusätzlich hinzu kommt noch das innerhalb des Gewitters die Lichtintensität stark vermindert war). Der Abbau durch thermischen Zerfall bei 1013 mbar und Raumtemperatur dauert mit 6 min (Ratenkonstante: 3 ± 2·10⁻³s⁻¹) bedeutend länger [Pitts and Pitts, 2000].

Diese Masse 124 m/z darf nicht mit Masse 124 m/z aus **Kap. 6.2** verwechselt werden, wobei HNO₃ mit dem Eduktion HCO₃⁻ ebenfalls ein Ion mit Masse 124 m/z bildet. Die Zählrate der Eduktionen auf Massenlinie 61 m/z (HCO₃⁻) während einer Entladung ist im Verhältnis zur Zählrate des Eduktions NO₃⁻ (Masse 62 m/z) vernachlässigbar, weshalb eine Überlagerung dieser beiden Spezies nicht ausgeschlossen, aber unbedeutend ist.

Die gemessenen Spurengase könnten sowohl in der Atmosphäre als auch im Strömungsrohr des Messaufbaus gebildet worden sein. Ein Laborversuch, bei dem zur Validierung dieser Ergebnisse verschiedene

HNO _x	Reaktion			
HNO*	NO	+	H· + M	→ HNO
HNO ₂ *	NO	+	OH· + M	→ HNO ₂
HNO ₂	H·	+	HNO ₃	→ HNO ₂ + OH·
HNO ₃ *	NO ₂	+	OH· + M	→ HNO ₃
HNO ₃	HNO ₄	+	OH·	→ HNO ₃ + HO ₂
HNO ₃	NO	+	HO ₂ + M	→ HNO ₃
HNO ₄ *	NO ₂	+	HO ₂ + M	→ HNO ₄
NO ₃ *	NO ₂	+	O ₃	→ NO ₃ · + O ₂

Tabelle 8.4: Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung von HNO_x, wobei die vermutlich bestimmenden Reaktionswege mit einem * gekennzeichnet sind. Die Reaktion zu HNO₂ und HNO₃ wird durch das OH· dominiert. Für HNO (s. **Kap. 8.8.8**) und HNO₄ kommen nur Reaktionen über H· bzw. HO₂ infrage.

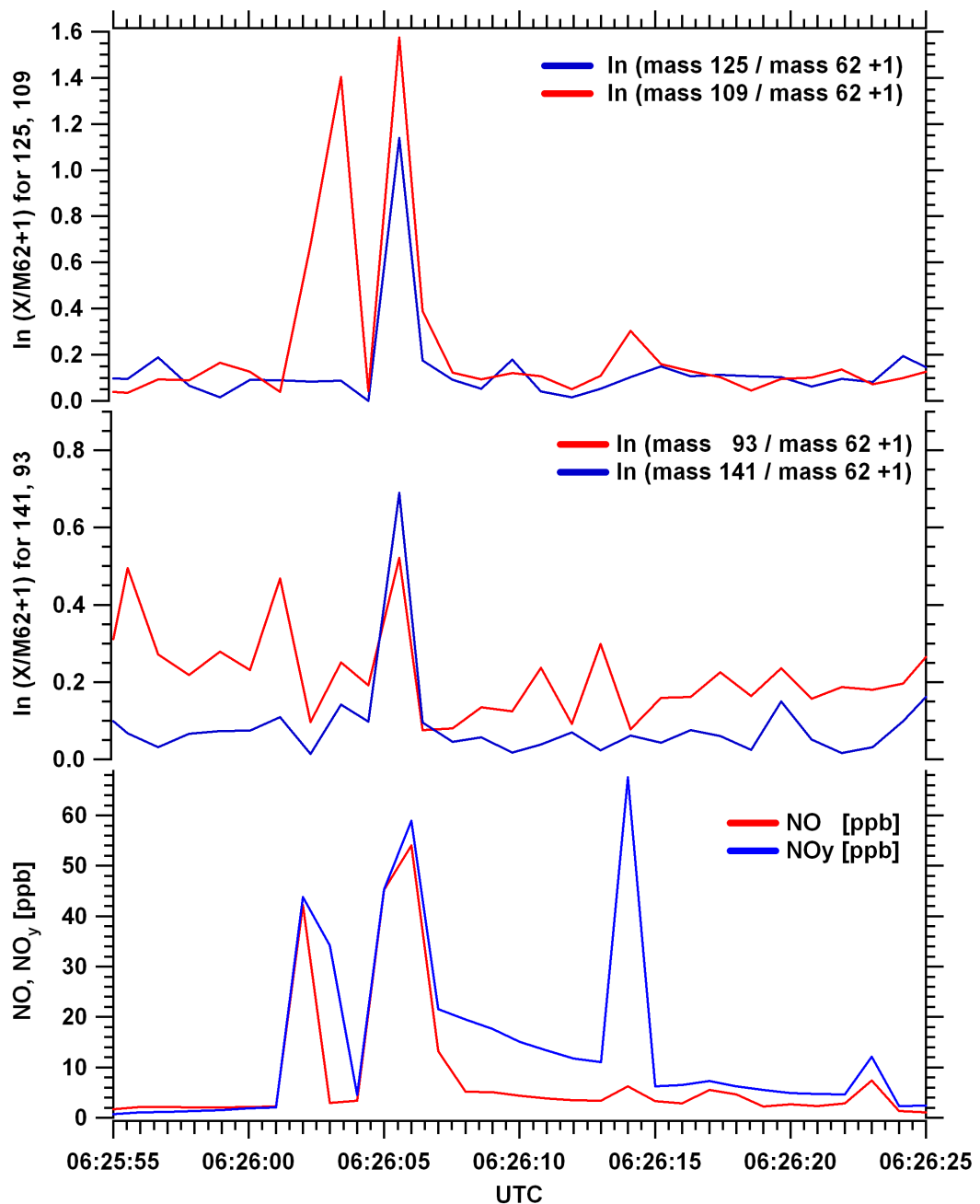


Abbildung 8.6: Ein Vergleich der gemessenen NO, NO_y-Molfraktion und $\ln(R + 1)$ der Massenzahlen 93, 109, 125 und 141 (HNO_x für $x=(1),2,3,4$) gebildet durch die koronaähnliche Entladung während SCOUT-O3. Die NO-Molfraktion im Flug erreichte 40 (06:26:02 UTC) bis 50 ppb (06:26:06 UTC), wobei gleichzeitig Signaturen von HNO_x festgestellt wurden. Die Signatur von HONO (Masse 109 m/z) stieg zeitgleich mit NO als Erstes an. 2 Sekunden später wurden die Massenzahlen (93,) 125 und 141 erkennbar. Eine Erhöhung im Flug auf 60 ppb im NO_y gegen 06:26:14 UTC zeigte in den HNO_x-Massenzahlen keine signifikanten Ausschläge.

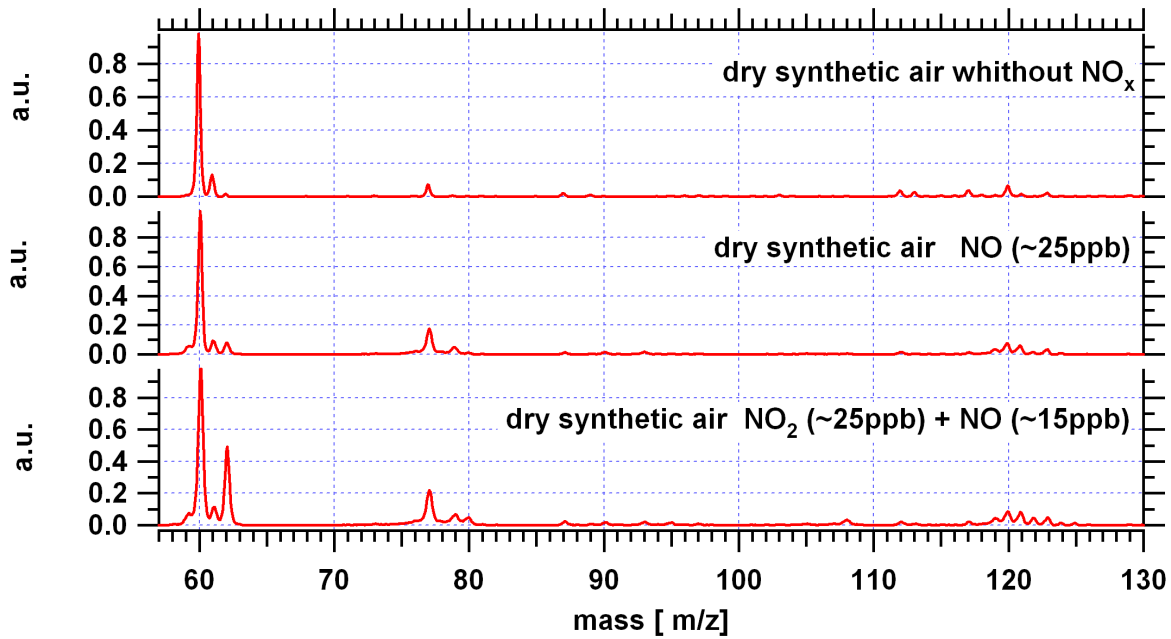


Abbildung 8.7: Spektrum der CIMS-Apparatur von trockener synthetischer Luft, versetzt mit verschiedenen NO_x -Molfraktionen. Der Laborversuch sollte klären, inwieweit die in **Abb. 8.6** dargestellten $\text{NO}_3^- \text{HNO}_x$ -Ionen im Strömungssystem oder in der Atmosphäre erzeugt wurden. Sowohl eine Molfraktion von 25 ppb NO als auch ein NO (15 ppb) NO_2 (25 ppb) Gemisch wurde hierzu in synthetischer Luft analysiert. $\text{NO}_3^- \text{HNO}_x$ -Ionen lagen dabei im Vergleich zu reiner synthetischer Luft (ohne NO_x) nur in sehr geringen Mengen von weniger als 10 % der Eduktlinie vor. Die Ionenverhältnisse bei der Entladung während der SCOUT-O3-Kampagne wiesen unter ähnlichen Bedingungen viel höhere Zählraten der HNO_x repräsentierenden Ionen auf, was auf eine Bildung von HNO_x in der Atmosphäre schließen lässt.

Molfraktionen von NO_x dem Messinstrument zugeführt wurden, zeigt **Abb. 8.7**. Ein NO_x -Gemisch aus 25 ppb NO_2 und 15 ppb NO in trockener synthetischer Luft ergab hierbei den größten Effekt auf das gemessene CIMS-Spektrum. Die Zählrate der Massenlinie 62 m/z stieg durch die Reaktion von NO_2 mit O_x^- nach NO_3^- auf 50 % der Zählrate des Eduktion CO_3^- an. Bei einer Zugabe von 25 ppb NO erreichte die Zählrate der Massenlinie 62 m/z nur etwa 1/5 wie bei Zugabe des NO_x -Gemischs. Dennoch sind in beiden Versuchen mit NO bzw. NO und NO_2 gegenüber reiner synthetischer Luft Erhöhungen auf der Massenlinie 123 m/z ($\text{CO}_3^- \text{HNO}_3$) zu erkennen, was auch auf die Bildung von HNO_3 im Strömungsrohr hindeutet. Das Verhältnis der Zählraten dieser Massenlinien zur Zählrate von Massenlinie 60 m/z ist im Vergleich zu den gemessenen HNO_3 -Signaturen während der koronaähnlichen Entladung in SCOUT-O3 (**s. Abb. 8.6**) um einen Faktor 30 niedriger und belegen die natürliche Bildung der Spurengase während der koronaähnlichen Entladung innerhalb der Atmosphäre. Die Ionen (SCOUT-O3-Entladung) ergaben sich somit aus der Anlagerung der Spurengasen (HNO), HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 und NO_3 an das Eduktion NO_3^- .

8.7 Messungen im Labor der TU-München

Um weitere Informationen über die Erzeugung von Spurengase in der Atmosphäre zu gewinnen, wurden vom 11. bis 15. Dezember 2006 an der TU-München im Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik Entladungs-Experimente durchgeführt. Das Ziel bestand in der quantitativen Bestimmung der durch Laborentladung erzeugten Stickstoffverbindungen wie HNO_x , NO_x und NO_3 . Zusätzlich wurden quantitativ SO_2 und gasförmiger Schwefelsäure bestimmt. Die von den beteiligten Gruppen MPI-K, TU-München und DLR untersuchten Spurengasen und Messgrößen gibt **Tab. 8.5** wieder.

8.7.1 Messaufbau

Ein Messcontainer³ des MPI-K wurde in der Laborhalle der TU-München am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik aufgebaut. Auf dem Containerdach befand sich ein Einlass mit einem Durchmesser von 35 cm. Ein eingebautes Gebläse mit einer Leistung von 1000 m³/h transportierte über PVC-Rohre mit 2 m Länge das für die Messungen von HNO_x, Ozon, SO₂, NO und NO_y erstehende Gasgemisch zu den Messapparaturen (s. **Abb. 8.8**). Ein weiterer Einlass von 20 cm Durchmesser diente für die Messung von Schwefelsäure. Die Halle selbst war geschlossen. Ein Ansteigen des Hintergrunds der zu messenden Spurengasen während der Experimente in der Halle wurde zum einen durch die Lüftungsanlage zum anderen in den Pausen durch das Öffnen der Hallentore teilweise unterdrückt, aber nicht vollständig behoben. In der Halle gab es während der Versuche keine direkte Sonneneinstrahlung, wodurch auf natürliche Weise kein OH· über O(¹D) gebildet werden konnte. Zusätzlich wurde während der Versuche die Beleuchtung im Laborraum abgeschaltet oder verringert.

Der Aufbau der CIMS-Apparatur ist ähnlich dem der Flugzeugmessung (s. **Kap. 5.1.1**). Durch den während der Kampagne annähernd konstanten Druck von 960 mbar (München) am Boden wurde die Kombination von Druckregler und Magnetventil überflüssig und durch einen 1/2 Zoll PFA-Schlauch ersetzt. Der Einlass besaß zu Beginn eine Düse mit 1 mm Durchmesser. Diese und die kritische Düse vor der Pumpe von 3.8 mm erzeugten in dem Strömungsrohr konstante Druckverhältnisse von 80 ± 2 mbar. Das erzeugte einen Fluss von 8.5 slpm durch das Massenspektrometer. Der Sauerstoff und der isotopische Standard ³⁴SO₂ wurden über einen MFC zugegeben. Der Sauerstofffluss in die Ionenquelle betrug 0.8 slpm. Bei einer Ansaugleistung des Gebläses von 1000 m³/h ergaben sich Verweildauern von ca. 0.7 Sekunden der Probenluft bei Atmosphärendruck innerhalb des Ansaugrohrs und weiteren 0.2 Sekunden im Strömungsrohr (80 mbar, 8.5 slpm, 30 cm, 4 cm Durchmesser, Edelstahl KF-40).

8.7.2 SO₂-Messung

Um eine Überlagerung des Eichsignals infolge des in der Stadt zu erwartenden höheren atmosphärischen SO₂-Hintergrunds zu verhindern, wurde ein erhöhter Fluss von 17 smlpm des 497 ppb (± 10 %) SO₂-Standards (Westfalen AG) eingelassen. Dies ergab mit einem Fluss von 8.5 slpm im Strömungsrohr einen konstanten SO₂-Standard mit einer Molfraktion von 1 ppb. Der Gesamtfehler, hervorgerufen durch die MFCs (Flüsse), den Druck und die kritischen Düsen, betrug ± 8 %. Mit dem Fehler der statistischen Schwankung der Massenlinie 112 und 114 m/z ergibt sich für einen Messpunkt im Bereich von 100 bis 400 ppt ein Gesamtfehler von ± 25 % und ± 20 % bei einer Mittelung der Messergebnisse über 11 Punkte. Ab Molfraktionen über 1000 ppt ergibt sich der Fehler fast ausschließlich aus der Toleranz des isotopischen SO₂-Standards von ± 10 % und den Fluss- und Druckvariationen zu ± 13 %. Die Nachweisgrenze (s.

³Der Messcontainer ist ein extra für Bodenkampagnen angepasster 20 Fuß-Seecontainer. Dieser wurde während der Kampagne geerdet und der Innenraum elektrisch abgeschirmt, wobei bis auf die Einlassöffnungen in alle Zugänge Stahlgitter eingesetzt wurden.

Spurengas	Messinstrument	Institut
SO ₂	IT-CIMS	MPI-K/DLR
H ₂ SO ₄	IT-CIMS	MPI-K/DLR
HNO ₃	IT-CIMS	MPI-K/DLR
HONO*	IT-CIMS	MPI-K/DLR
HNO ₄ *	IT-CIMS	MPI-K/DLR
NO	NO-O ₃ -Chemilumineszenz	DLR
NO _y	NO-O ₃ -Chemilumineszenz + NO _y -Au-Konverter	DLR
O ₃	TE49 (UV-Absorption)	DLR
Spannung/Strom		TUM
Zeitdauer		TUM

Tabelle 8.5: Die verschiedenen Spurengase und Messgrößen, gemessen während der Blitzkampagne an der TU-München, sowie die dazu verwendeten Messinstrumente (* Die in der Arbeit angegebenen Molfraktionen dieser Spurengase sind als Tendenz zu verstehen.).

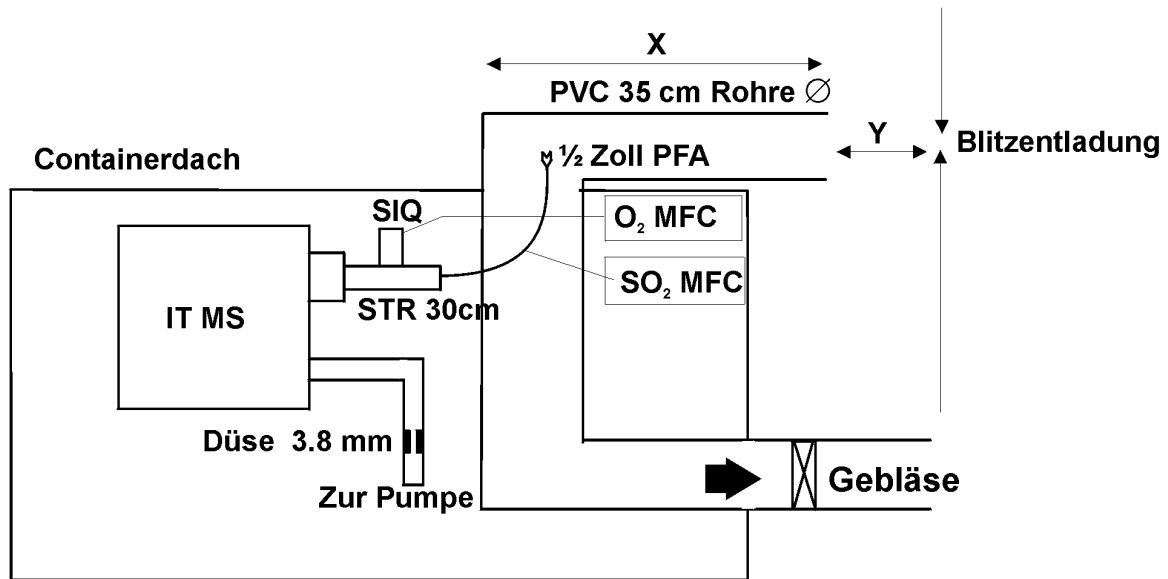


Abbildung 8.8: Schema des Messaufbaus der SO_2 - und HNO_x -Messung während der Blitzkampagne an der TU-München. Die Rohrlänge (X) betrug 2 m. Die Entfernung (Y) zur Entladungsspitze betrug 0.8 m.

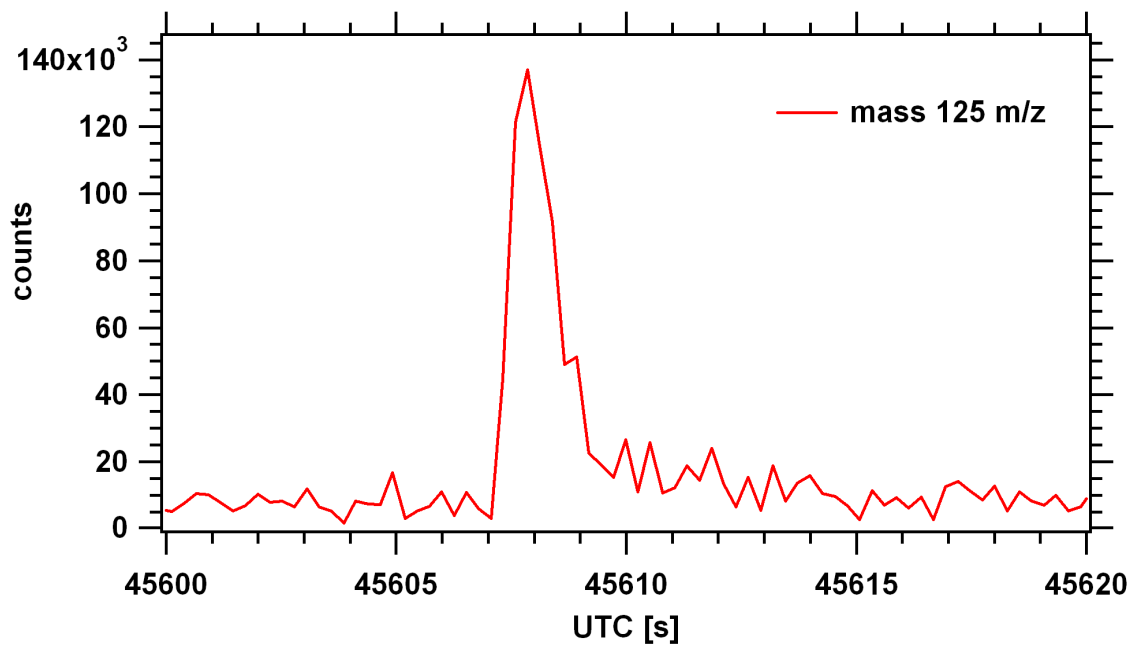


Abbildung 8.9: Typische Zeitreihe der Zählrate von Masselinie 125 ($\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$) m/z, gebildet durch HNO_3 während einer Blitzstoßentladung. Ein Memoryeffekt wird durch den Aufbau des Einlasssystems aus PFA fast völlig vermieden. Die Zählrate erreicht nach nur ca. 5 Sekunden den Wert des Hintergrunds.

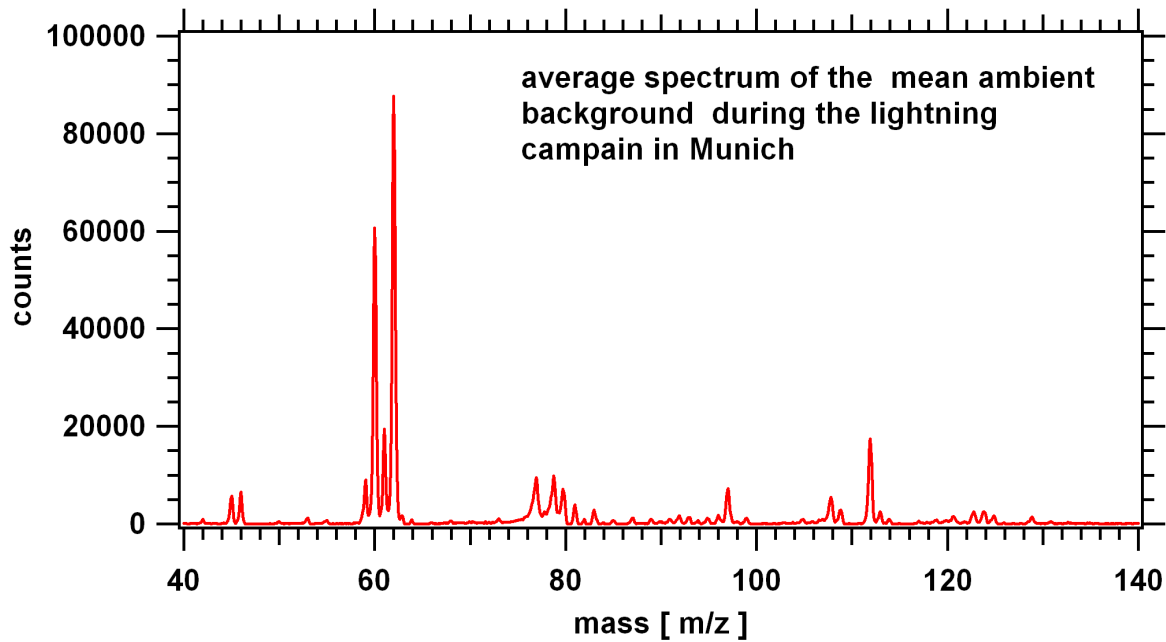


Abbildung 8.10: Beispiel eines typischen CIMS-Massenspektrums der Hallenluft während der Messungen an der TU-München. Die zur Zeit der Laborversuche stark variierende Hintergrundmolfraktion von NO_y im Bereich von 10 bis 100 ppb ist verantwortlich für die verringerte CO_3^- -Zählrate. Aus NO_x gebildetes NO_3^- dient als effektives Eduktion für die Bildung der Ionen mit den Massen 93, 109, 123 und 141 m/z.

Kap. 6.1.5) wurde mit den durchschnittlich gemessenen SO_2 -Molfraktionen von 200–700 ppt nicht erreicht.

8.7.3 HNO_3 -Messung

Aufgrund der hohen Temperatur im Messcontainer von über 20 Grad und dem Aufbau des kompletten Einlasses aus PFA ohne Metallkomponenten konnten Wandverluste und Memoryeffekte der HNO_3 -Messung vernachlässigt werden [J. A. Neumann, 1999]. Dies macht der Verlauf der Zählrate von $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ auf Massenslinie 125 m/z deutlich, gemessen während der Kampagne. Die Zählrate erreicht in der Regel innerhalb von 5 Sekunden wieder den vor der Entladung herrschenden Hintergrund (s. **Abb. 8.9**). Die Berechnung der HNO_3 -Molfraktion aus den gemessenen Zählraten wurde — soweit möglich — mit der ACIMS-Formel durchgeführt. Eine Berechnung der Molfraktionen über den isotopischen Standard wie bei den Testflügen würde wegen dessen niedriger Molfraktion von nur 780 ppt in Kombination mit dem hohen Hintergrund der Umgebungsluft auf Massenslinie 62 m/z (s. **Abb. 8.10**) zu hohe Fehler liefern. Durch das verstärkte Auftreten von NO_2 und dem daraus gebildeten NO_3^- reagierten die erzeugten Spurengase vorzugsweise mit NO_3^- -Ionen, weshalb für die Berechnung der HNO_3 -Molfraktionen mit der ACIMS-Formel nicht ausschließlich die CO_3^- -Eduktlinie herangezogen werden konnte. In einigen Fällen dominierte NO_3^- derart, dass keine von CO_3^- abhängenden Linien zu erkennen waren. Hierdurch ist eine Berechnung der Molfraktionen nur über das NO_3^- -Ion durchführbar.

Wegen der niedrigen Temperaturunterschiede von 10 K (305–315 K) im Strömungsrohr und der relativen Feuchte von 22–25 % in der Halle⁴ während der Labormessung wurden die effektiven Ratenkoeffizienten der Reaktionen von Spurengasen mit NO_3^- und CO_3^- als konstant angenommen.

Um den Ratenkoeffizienten für die Reaktion von HNO_3 mit CO_3^- zu bestimmen, wurde ein Kalibrier- gas, bestehend aus synthetischer Luft, mit 1 ppb HNO_3 unterschiedlich befeuchtet und die Massenslinien über die Parallel-ACIMS-Formel ausgewertet. Für einen Taupunkt von 243 K bei 70 mbar im Strömungs- rohr ergab sich für **Gl. 8.10** ein effektiver Ratenkoeffizient von $1.7 (\pm 0.1) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Die Berechnung des Ratenkoeffizienten erfolgte durch die Produktionen mit Masse 123 und 62 m/z sowie den Massen 112, 114, 98 und 77 m/z, die ebenfalls von dem Eduktion auf Masse 60 m/z abhängen.

⁴Dies entspricht einem Taupunkt von 241 bis 245 K im Strömungsrohr bei 80 mbar.

Der Fehler des Ratenkoeffizienten durch den Aufbau, die Schwankungen der Zählraten und durch den konstant gehaltenen Taupunkt von -243 K liegt bei $\pm 15\%$.



Der effektive Ratenkoeffizient für die **Reaktion 8.9** mit NO_3^- wurde im Labor nicht bestimmt, weshalb Spektren der Laborversuche von einer AC-Koronaentladungen (s. **Kap. 8.7.4**) zur Bestimmung des effektiven Ratenkoeffizienten k_1 (s. **Gl. 8.9**) herangezogen wurden. Da während dieser AC-Koronaentladung sowohl die Eduktionen CO_3^- als auch NO_3^- in ausreichendem Maß vorhanden waren (s. **Abb. 8.13** und **8.14**), kann von **Gl. 8.10** auf den Ratenkoeffizienten der **Gl. 8.9** geschlossen werden. Sämtliche Größen wie Druck, Temperatur und Feuchte waren während den Reaktionen **8.9** und **8.10** dieselben, weswegen der Ratenkoeffizient von **Gl. 8.9** über **Gl. 8.11** berechnet wurde, wobei $R_{\text{CO}_3, \text{NO}_3}$ das Verhältnis der Zählraten von Produktlinie zu Eduktlinie (CO_3^- , NO_3^-), k_{CO_3} den oben bestimmten Ratenkoeffizienten von **Reaktion 8.10** und k_{NO_3} den von **Reaktion 8.9** darstellt.

$$k_{\text{NO}_3} = k_{\text{CO}_3} \cdot \frac{\ln(R_{\text{NO}_3} + 1)}{\ln(R_{\text{CO}_3} + 1)} \quad (8.11)$$

Die Berechnung des Ratenkoeffizienten über die AC-Korona-Messung ergab $0.45 (\pm 0.1) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ im Bereich von 307 bis 316 K bei einem Taupunkt von 240 bis 245 K im Strömungsrohr. Die Berechnung der HNO_3 -Molfraktionen mittels dieses Ratenkoeffizienten wurde über Parallel-ACIMS durchgeführt. Als Produktionen wurde Masse 125 m/z verwendet und die Massen 93, 108, 109, 124, und 141 m/z abhängig von der Eduktlinie 62 m/z angenommen. Der Teil der Zählrate von Massenspektrometer entstand, wurde für einen Taupunkt von 243 K bestimmt und vor der Berechnung der HNO_3 -Molfraktion von der Zählrate des Eduktion NO_3^- abgezogen (s. **Abb. 8.11**). Der Gesamtfehler der Berechnung der HNO_3 -Molfraktion betrug $\pm 31\%$.

8.7.4 Entladungstypen und Aufbauparameter

Während der Kampagne wurden verschiedene Entladungsarten vermessen. Da sowohl der Flammbogen als auch der Schaltstoß (s. u.) keine oder nur sehr geringe Auswirkungen auf die gemessenen Spurengase zeigten, fanden keine weiteren Untersuchungen dieser Arten der Entladung statt. Die Koronaentladung, der Lichtbogen und der Blitzstoß zeigten dagegen zum Teil starke Auswirkungen auf die Zählraten des gemessenen Spektrums. Die für die Erzeugung der elektrischen Entladungen verwendeten Aufbauten der TUM-München werden nur kurz angesprochen, weitergehende Informationen hierzu stehen in [Prinz, 1965].

Koronaentladung

Die Koronaentladung wurde mit einer Wechsellspannungskaskade von 50 Hz über eine Einweggleichrichterschaltung erzeugt. Das anliegende elektrische Potenzial einer Koronaentladung baut ein teilweise ionisiertes Gas um mindestens eine der Elektroden auf, wobei ein permanenter Stromfluss aufrechterhalten werden kann, ohne dass es zu einem Überschlag auf die zweite Elektrode kommt. In der Regel ist eine der Elektroden eine Spitze, die andere eine Platte, um die Überschlagswahrscheinlichkeit zu verringern bzw. hohe Spannungen wie im Experiment zu erreichen. Im Bereich von Hochspannungsleitungen kommen Koronaerscheinungen häufig vor. Neben dem hierdurch entstehenden Energieverlust kann es weiter zu Funkstörungen und Geräuschbildung kommen.

In den durchgeführten Experimenten wurden Koronaentladungen bei Spannungen von 40 bis 260 kV untersucht. Die Elektroden, eine Spitze und eine Platte, hatten eine Schlagweite (Abstand) von 90 cm. Es wurden sowohl Wechselstrom- (AC-) als auch Gleichstrom- (DC-) Koronaentladungen mit identischem Versuchsaufbau untersucht. Zu Temperatur und Ausdehnung der blauschimmernden Raumladungswolke um die Spitze sind keine Angaben vorhanden.

Lichtbogen oder Wechsellspannungsentladung

Der im Experiment untersuchte Lichtbogen (auch Bogenentladung) wurde wie auch die Korona über die 50 Hz Wechsellspannungskaskade erzeugt und ist vergleichbar mit einem Schaltlichtbogen, bei dem nach Öffnen der Kontakte durch die anliegende Spannung ein Überschlag von bis zu mehreren Sekunden

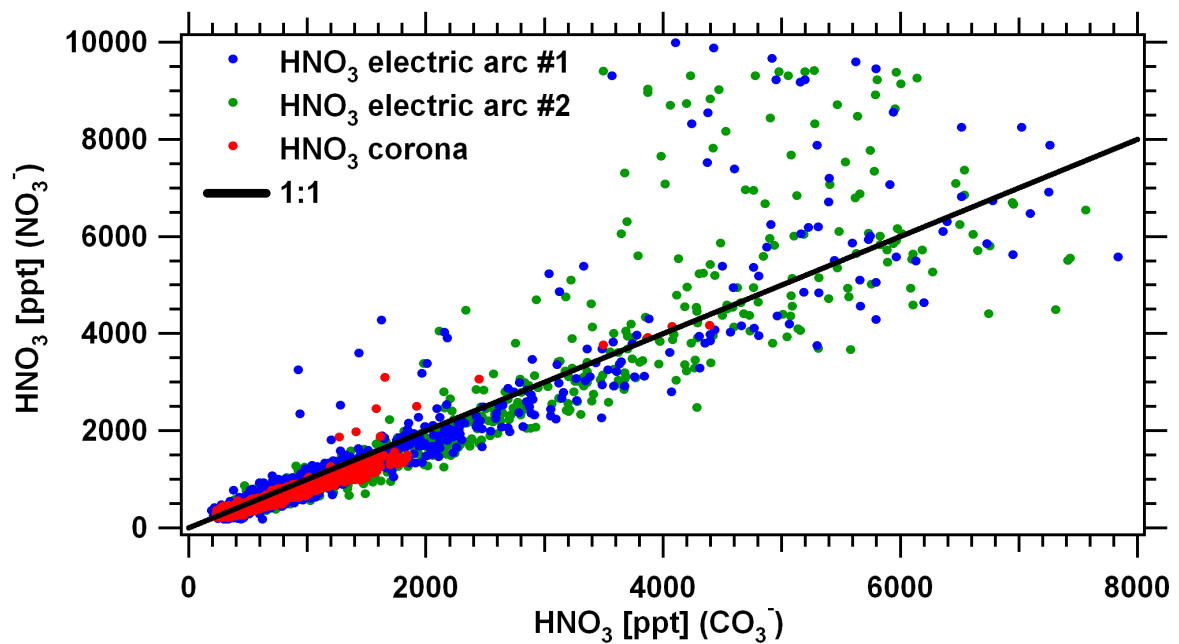


Abbildung 8.11: Vergleich der Berechnung von HNO₃-Molfraktionen mit verschiedenen Eduktionen erzeugt durch Lichtbogen- und Koronaentladungen. Verwendet wurden hierbei die Eduktionen CO₃⁻ ($k = 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) und NO₃⁻ ($k = 0.45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$). Die HNO₃-Molfraktionen, gemessen über die Eduktionen CO₃⁻ und NO₃⁻, weisen große Schwankungen während der eigentlichen Entladung auf. Die Zählrate der CO₃⁻-Eduktlinie (Masse 60 m/z) fällt hierbei auf Werte nahe dem Untergrund ab, wodurch das Verhältnis der Zählraten von Masse 123 zu 60 m/z nur noch von der Zählrate auf Masselinie 123 m/z abhängt. Die statistische Schwankung des CO₃⁻-Untergrunds erzeugt in diesem Fall die hohen Schwankungen der Molfraktionen (berechnet über CO₃⁻).

Dauer an den Elektroden stattfindet. Diese in der Regel unerwünschte Entladung entsteht an verschiedenen hochspannungsführenden Stellen auf Grund der geringen Durchschlagsfestigkeit von Luft. Der Lichtbogen im Experiment wurde zwischen zwei Elektrodenspitzen mit einer Schlagweite von 40 bis 90 cm und Spannungen von 120 bis 155 kV untersucht und konnte ca. 3 Sekunden lang gehalten werden, wobei ein Strom von 0.13 Ampere floss. Die Temperaturen im Inneren reichen von 6000 bis 12000 K und fallen nach außen exponentiell schnell ab [A. Risacher, 2007]. Wird die Spannung des Lichtbogens erhöht, kann es zu einem Flammbogen kommen, dessen Hauptkanal durch das Erhitzen der Luftmassen aufsteigt. Da die Variation der Schlagweite des Lichtbogens und der Flammbogen selber keinen messbaren Einfluss auf die Molfraktionen bzw. Zählraten des Spektrums zeigten, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

Blitz- und Schaltstoß

Der Blitzstoß wird über eine Stoßentladung erzeugt. Diese, aufgebaut durch einen Stoßgenerator, wird von einem vorbestimmten Potenzial in einer extrem kurzen Zeit entladen. Hierbei wird durch die Variation der Entladewiderstände zwischen einem Schalt- und Blitzstoß unterschieden. Der vorliegende Stoßgenerator mit einer Gesamtkapazität (Reihenschaltung) von 11 nF wurde im Fall des Blitzstoßes mit einem Dämpfungswiderstand von 108 Ω und einem Entladewiderstand von 890 Ω versehen. Die hierbei angelegten Potenziale reichten von 50 bis 200 kV. Dabei floss ein Strom von bis zu 3000 Ampere. Die Zeit des Spannungsanstiegs bis zum Maximum lag bei 1.2 μ s. Die Gesamtzeit eines Blitzstoßes ist sehr kurz und lag während der Versuche mit ca. 20 μ s wesentlich niedriger als die eines durchschnittlichen Gewitterblitzes. Die Versuche wurden mit zwei Spitzen als Elektroden oder einer Spitze und einer Platte durchgeführt. Bei weiteren Versuchen wurde das Elektrodenmaterial und die Schlagweite geändert (Messing und Aluminium, 40 und 90 cm), worauf nicht weiter eingegangen wird, da kein Einfluss auf die Messungen festgestellt werden konnte.

8.7.5 Vergleich mit real auftretenden Entladungen

Sowohl die Korona als auch der Lichtbogen sind in der Hochspannungstechnik alltäglich. Diese treten vor allem an Umspannwerken und Hochspannungsüberlandmasten in variierenden Zeiten und Spannungen auf, welche in den durchgeführten Versuchen vergleichbare Größen aufwiesen. Anders verhält es sich bei den Blitzstößen, die natürliche Blitze während eines Gewitters am ehesten wiedergeben. Hauptsächlich existieren in den verwendeten Spannungen und der Stromstärke, die bei natürlichen Blitzen eine Größenordnung höher liegen. Ein natürlicher Blitz besteht aus Vorentladungen und Hauptentladungen, die während eines einzelnen Blitzes mehrfach auftreten können, was sich optisch in einem länger anstehenden flackernden Lichtkanal bemerkbar macht und mit einer typischen Ausbreitung von einigen Kilometern üblicherweise auch Verzweigungen aufweist. Hierdurch ist ein Vergleich zwischen natürlichen erdnahen Gewitterblitzen und denen im Versuch erzeugten nicht unbedingt durchführbar. Einfacher ist der Vergleich zwischen Lichtbogen und Koronaentladungen an Isolatoren von Umspann- und Schaltwerken.

8.8 Messergebnisse der Laborversuche

Die Experimente im Labor der TU-München mit verschiedenen Entladungsformen wie Korona, Lichtbogen und Blitzstoß zeigen deutliche Einflüsse auf die Zählraten der gemessenen Spektren und weisen damit auf die Bildung von HNO_3 und anderer Spezies hin. Im folgenden Teil werden zuerst die gemessenen, durch Entladungen erzeugten Molfraktionen von HNO_3 mit NO und NO_y verglichen. Weiterhin werden Vergleiche der gemessenen Molfraktionen von HNO_x und NO_3 durchgeführt und verschiedene Nebeneffekte während den Messungen interpretiert.

8.8.1 Korona

Die gemessenen Molfraktionen von HNO_3 während einer Koronaentladung zeigten Unterschiede zwischen Wechselstrom und Gleichstrom. Während AC-Koronaentladungen bei Spannungen von 260 kV HNO_3 -Molfraktionen von bis 1200 ppt erzeugten, zeigten DC-Entladungen nur ein von der Hintergrundatmosphäre (~ 400 ppt HNO_3) erhöhtes Signal von 50–100 ppt (s. **Abb. 8.12**). Dieser Unterschied in den erzeugten HNO_3 -Molfraktionen durch AC- und DC-Spannungen wurde zusätzlich gestützt von der H_2SO_4 -Messung, bei der während der AC-Korona Entladung gegenüber der DC-Korona signifikant höhere Molfraktionen von Schwefelsäure gemessen wurden [Muschik, 2007], wobei die AC/DC-Unterschiede

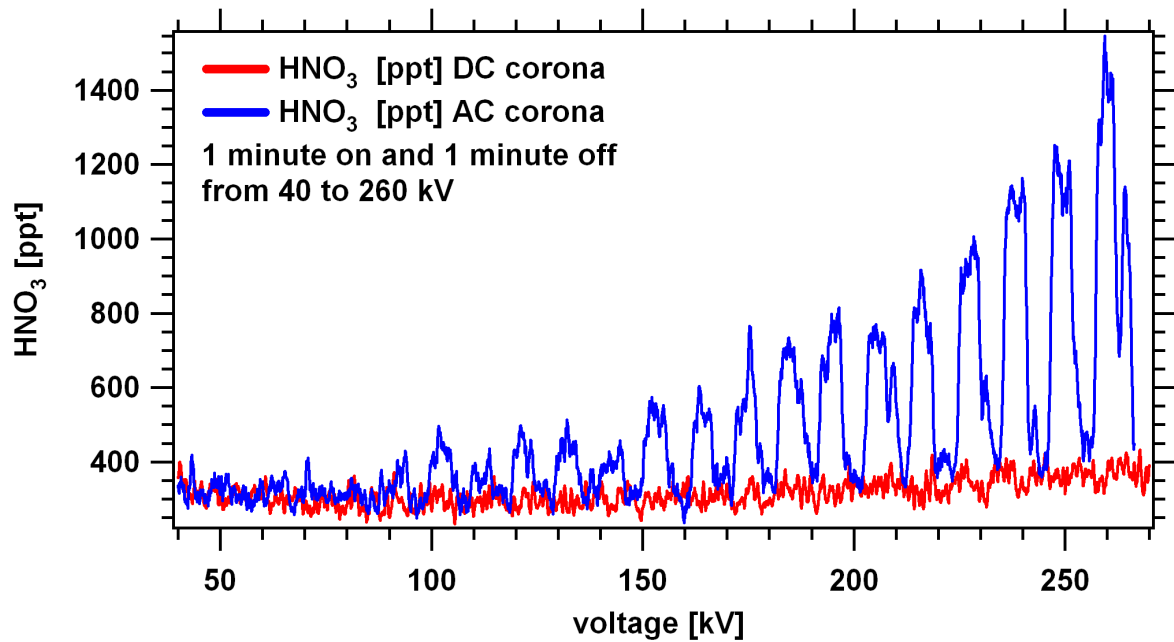


Abbildung 8.12: Vergleich der HNO_3 -Messung einer AC- und DC-Koronaentladung mit identischem Aufbau. Der Hintergrund lag bei 400 ppt. Ab Spannungen von 100 kV ergab die Koronaentladung signifikante Anstiege der HNO_3 -Molfraktion von bis zu 1200 ppt (260 kV). Die HNO_3 -Messwerte für eine AC-Koronaentladung liegen damit deutlich über der einer DC-Korona, die erstmals signifikante Anstiege der Molfraktionen ab Spannungen von 200 kV aufwies. Die Molfraktionen einer DC-Korona unterscheiden sich nicht zwischen Nulldurchgängen ohne Spannung und Durchgängen mit angelegter Spannung.

in den Molfraktionen von H_2SO_4 geringer ausfielen. **Abb. 8.13** zeigt das Massenspektrum einer AC-Korona bei einer angelegten Spannung von 260 kV, wobei im Vergleich zu **Abb. 8.14**, welche das Hintergrundspektrum während eines Nulldurchgangs der AC-Korona wiedergibt, eine deutliche Erhöhung der Massenlinien 123, 124, 125, 141 m/z zu erkennen ist.

NO und NO_y während der Koronamessung sind dargestellt in **Abb. 8.15** und zeigen ein ähnliches Verhalten wie die HNO_3 -Molfraktionen. Während bei der DC-Korona ein NO_y -Hintergrund aufgebaut wird und Zeiträume zwischen den Durchgängen ohne und mit Spannung nicht unterschieden werden können, fallen sowohl die NO_y - als auch die NO -Molfraktionen der AC-Korona während den Nulldurchgängen auf Hintergrundniveau ab.

Die Erhöhung (ΔNO_y) der NO_y -Molfraktion ist sowohl während der AC-Korona (35 ppb) als auch während der DC-Korona (40 ppb) im Gegensatz zu ΔHNO_3 (100 ppt zu 1200 ppt) annähernd identisch, die NO -Molfraktion hingegen steigt während der DC-Korona ($\Delta\text{NO} = 50$ ppb, AC-Korona $\Delta\text{NO} < 10$ ppb) viel stärker. Das Verhältnis NO zu NO_y (Untergrund korrigiert) bleibt bei der AC-Korona mit 0,3, wie auch das der DC-Korona mit 0,7 bei einer Zunahme der Spannung, nahezu konstant.

Der Unterschied in den gemessenen Molfraktionen von HNO_3 , NO und NO_y zwischen der AC- und DC-Korona könnte durch die isolierende Wirkung der Ladungswolke um die Spitze der Koronaentladung hervorgerufen werden. Bei einer DC-Korona in positiver Richtung — wie im Aufbau verwendet — wird an der Stelle der höchsten Feldstärke (an der Spitze) eine stabile Raumladungswolke aus positiven Ionen erzeugt. Nachfolgende Ladungen werden hierdurch bei der DC-Korona in ihrer Wirkung behindert. Die AC-Korona besitzt somit ein größeres Volumen für die Bildung verschiedener Spurengase. Des Weiteren fällt die Spannung der DC-Koronaentladung während eines Nulldurchgangs sehr viel langsamer ab als bei einer AC-Koronaentladung, wodurch die DC-Korona⁵ effektiv länger als eine AC-Korona anliegt. Dies würde die konstant steigenden NO - und NO_y -Molfraktionen der DC-Korona erklären. Die niedrigen HNO_3 -Molfraktionen bei der DC-Korona stehen allerdings zu den hohen gemessenen NO/NO_y -Molfraktionen einer DC-Korona im Widerspruch. Erklärbar würde dies durch den Unterschied zwischen den gebildeten NO -Molfraktionen während der AC- (< 10 ppb) und DC-Korona (50 ppb), welcher auf

⁵Das Abfallen der Spannung einer DC-Korona kann bei sehr hohen Spannungen mehrere Minuten dauern und daher zeitlich gesehen die Pausen überdauern.

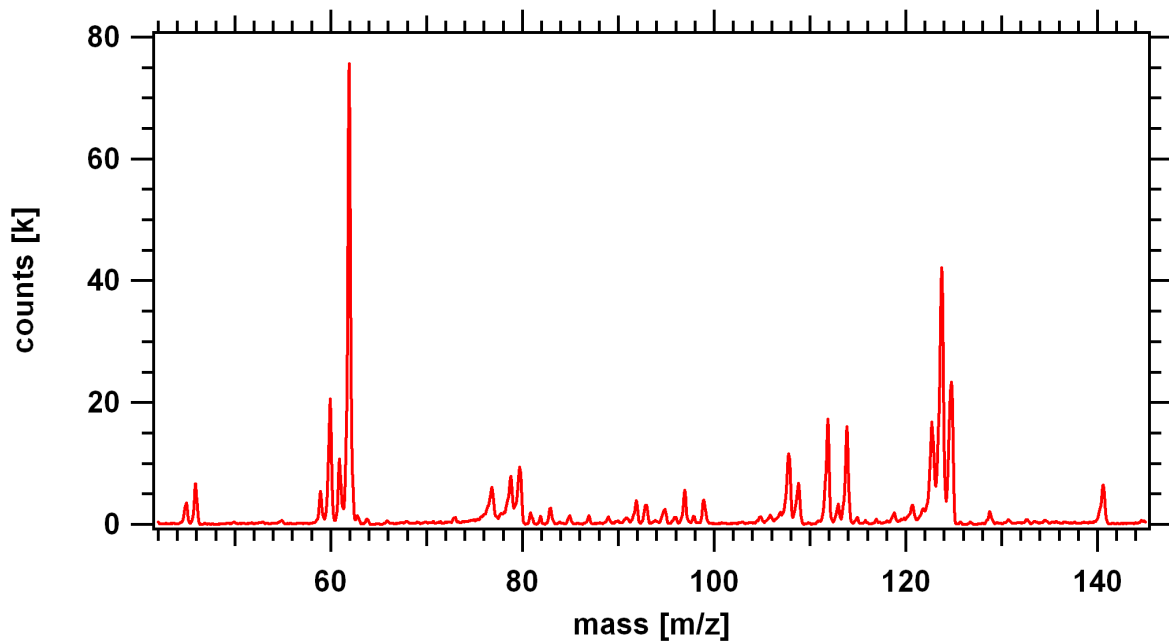


Abbildung 8.13: Typisches Massenspektrum einer AC-Koronaentladung bei 260 kV.

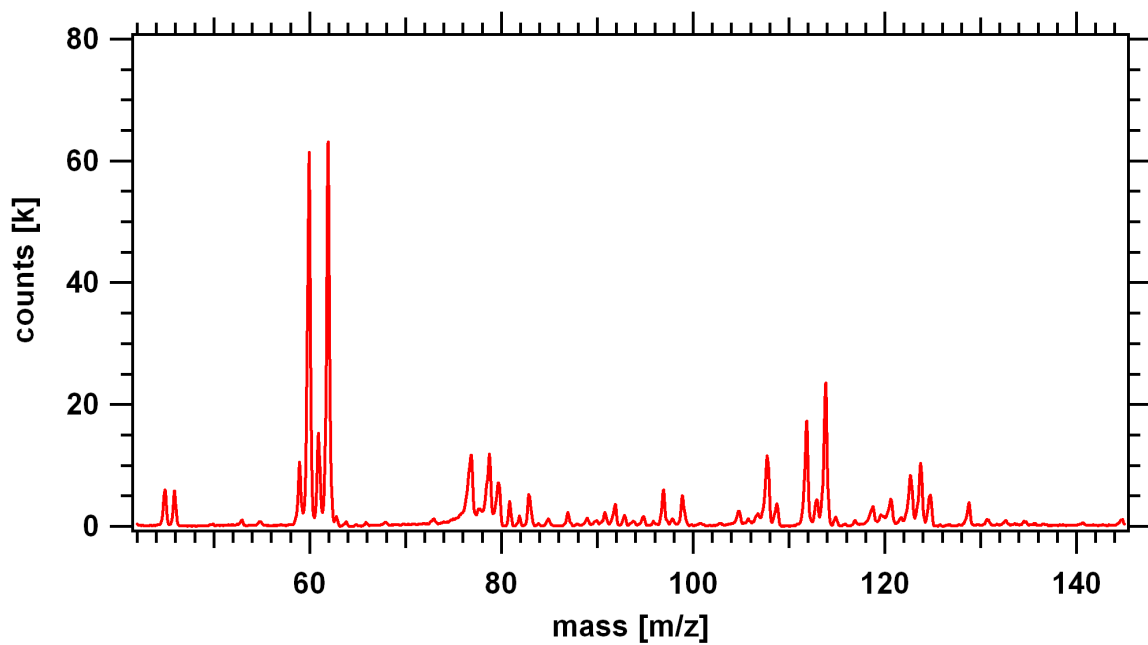


Abbildung 8.14: Zu der AC-Koronaentladung (oben) gehörendes Massenspektrum der Hintergrundluft in der Halle.

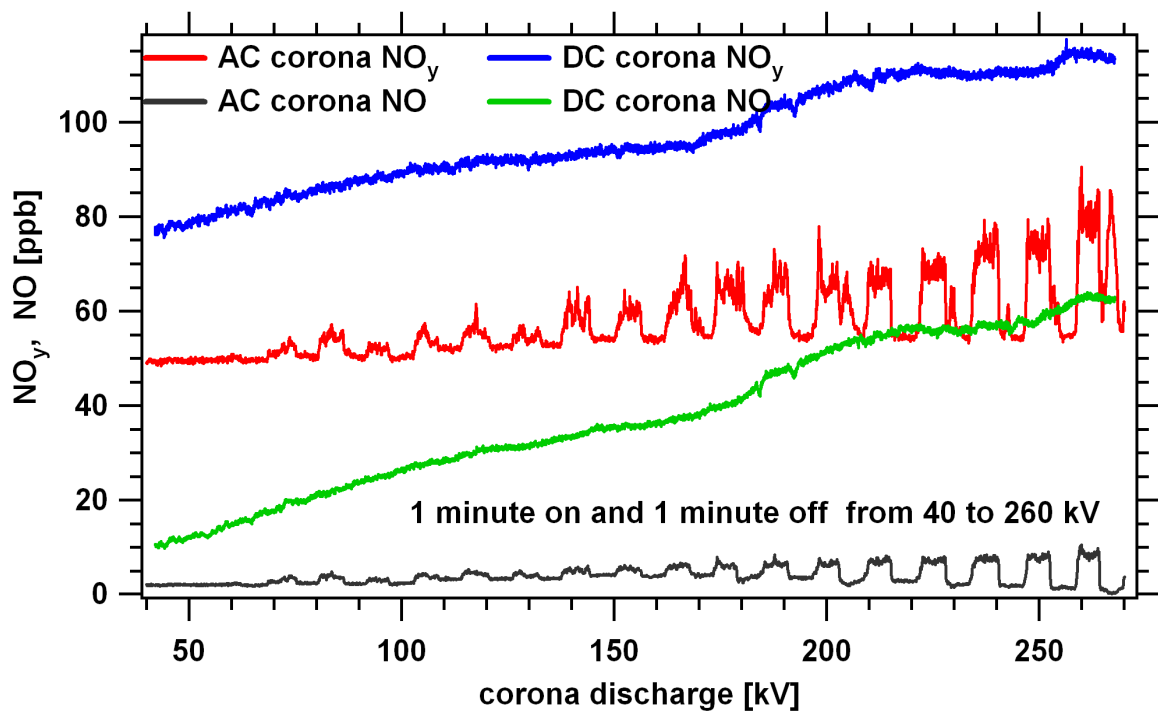


Abbildung 8.15: NO/NO_y-Messung einer AC/DC-Koronaentladung. Zu erkennen ist der Anstieg im NO_y (rot) und NO (schwarz) bei jeder AC-Spannungssteigerung. Während der Nulldurchgänge fallen die Messwerte auf das Hintergrundniveau ab. Die DC-Messung zeigt eine kontinuierliche Steigerung der Molfraktion von NO und NO_y. Hierbei sind die Zeiten mit angelegter Spannung von den Nulldurchgängen nicht zu unterscheiden.

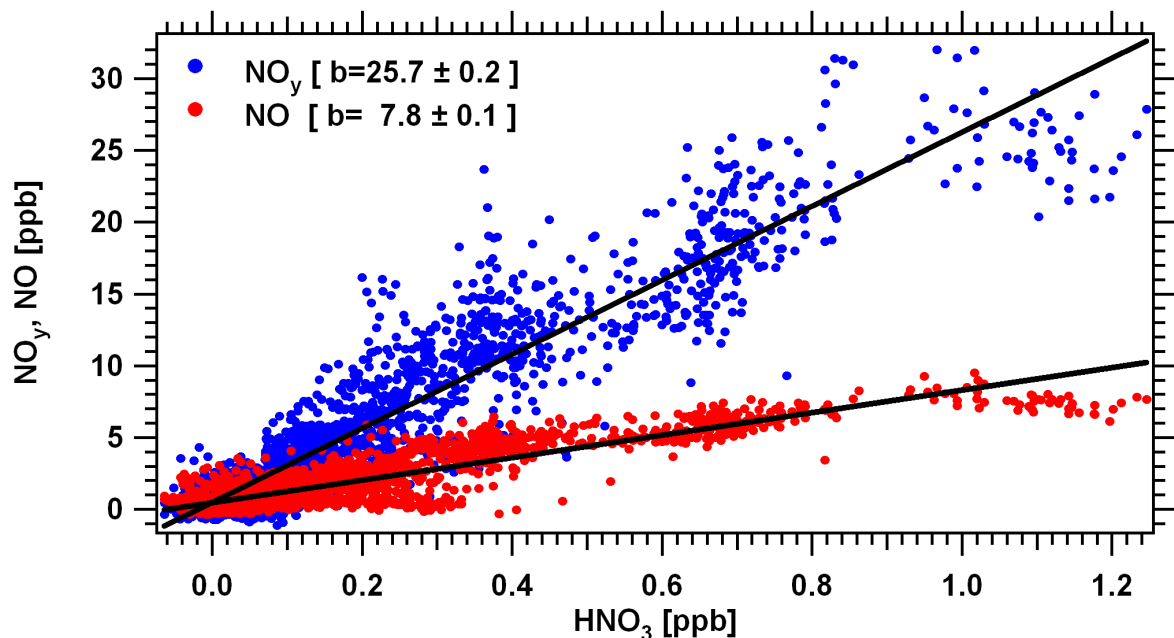


Abbildung 8.16: NO- und NO_y-Molfraktion der AC-Koronaentladung, aufgetragen über HNO₃. Die Versuche geben ein konstantes Verhältnis von 13 % für HNO₃/NO und 4 % für HNO₃/NO_y wieder. Die AC-Korona zeigte von den vermessenen Entladungstypen das höchste HNO₃/NO_y-Verhältnis.

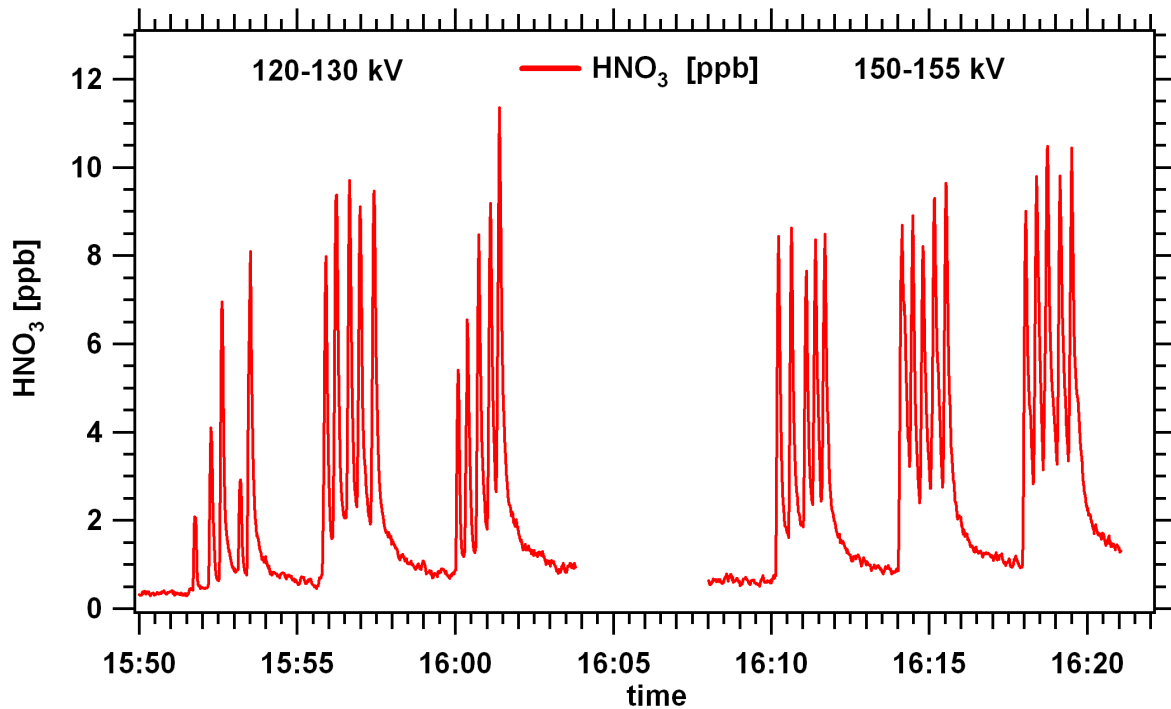


Abbildung 8.17: HNO_3 -Molfraktionen der Lichtbogenversuche mit unterschiedlichen Spannungen zwischen 120 und 155 kV und einem Entladestrom von 0.13 A. Der Lichtbogen stand ca. 3 Sekunden lang an. Die hierbei gemessenen HNO_3 -Molfraktionen lagen alle um 8–10 ppb und zeigten innerhalb der angelegten Spannungen kaum Variationen.

eine Verringerung der Radikale wie $\text{OH}\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ hindeutet, die für die Bildung von HNO_x notwendig sind.

Abb. 8.16 zeigt die gemessenen NO - (blau) und NO_y -Molfraktionen (rot) der AC-Korona, aufgetragen über die HNO_3 -Molfraktion. Die Steigung der Ausgleichsgerade gibt ein HNO_3/NO_y -Verhältnis von $4 (\pm 0.1) \%$ wieder.

8.8.2 Lichtbogen

Entladungsversuche mit Lichtbögen wurden mit einem konstant gehaltenen Entladungsstrom von 0.13 A und einer durch den Aufbau bedingte nahezu konstante Spannung von 120–155 kV durchgeführt. Diese Versuche ergaben die höchsten HNO_3 -Molfraktionen im Bereich von 10 ppb (s. **Abb. 8.17**). Während eines Lichtbogens wurden im Mittel 20 bis 80 ppb Ozon und 600 ppb NO_y gemessen (s. **Abb. 8.18**). Das Verhältnis von HNO_3 zu NO_y ist hierdurch mit $1.6 (\pm 0.5) \%$ niedriger als das der Korona, liegt aber über dem des Blitzstoßes (s. u.).

8.8.3 Blitzstoß

Der Blitzstoß zeigt in der Bildung von HNO_3 eine Abhängigkeit von den verwendeten Zustandsgrößen der Blitzstoßentladung. Der verwendete Spannungsbereich reichte von 50 bis 200 kV, wobei Stromstärken von 2100 bis 3000 A auftraten. Die hierbei gemessenen Molfraktionen lagen im Bereich von 2 bis 6 ppb (s. **Abb. 8.19**).

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Anstieg der HNO_3 -Molfraktionen (Faktor 3, 2–6 ppb) sowohl von dem Spannungsbereich von 50–200 kV (Faktor 4) als auch von dem Stromstärkebereich (Faktor 1.4, 2100–3100 A) abhängig war.

Die HNO_3 -Molfraktion beim Blitzstoß war im Verhältnis zum Lichtbogen deutlich niedriger. Hierbei kann auch die kurze Entladungszeit von $20 \mu\text{s}$ des Blitzstoßes beigetragen haben. Bei der Aufnahme eines Messwertes innerhalb einer Sekunde wird über 5 Microscans gemittelt, wobei während der Auslesezeit (etwa 50 % der Messzeit) keine Ionen gesammelt werden. Der Blitzstoß mit einer Dauer von $20 \mu\text{s}$ wird dabei

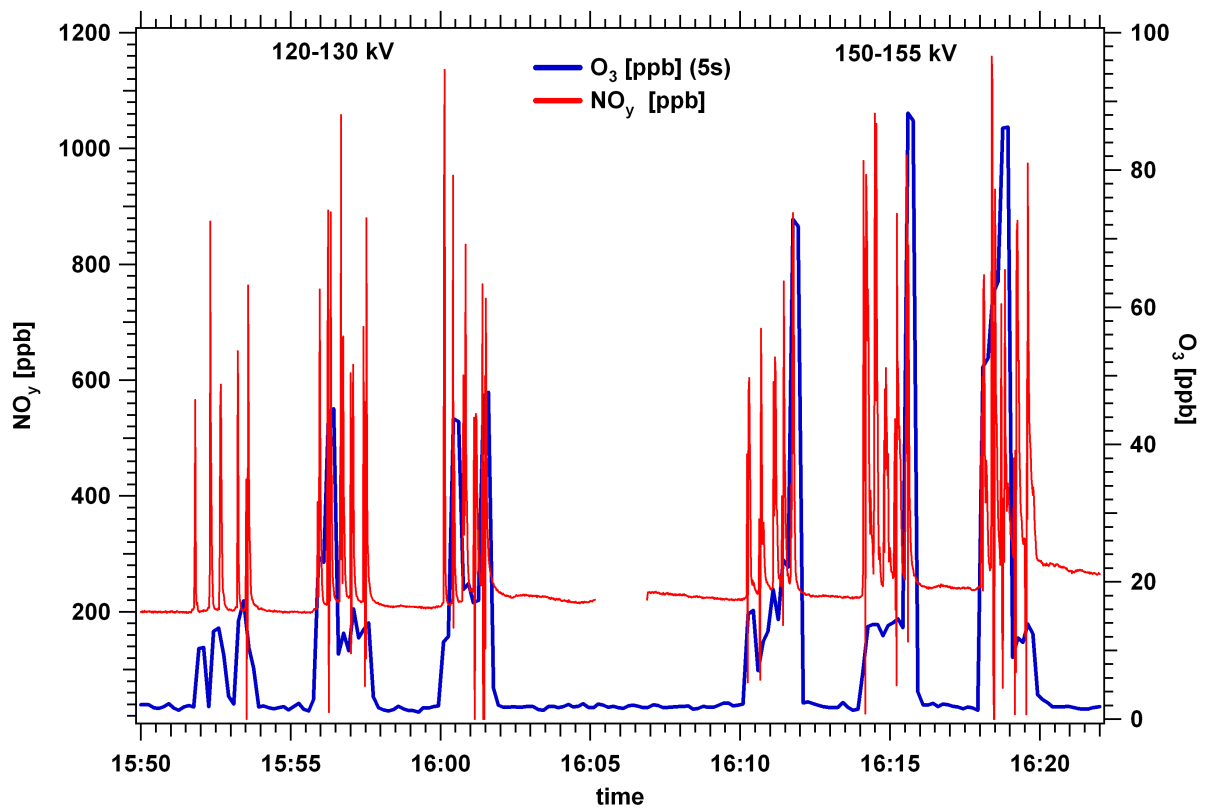


Abbildung 8.18: Gemessene Molfraktionen von NO_y und Ozon im Lichtbogen. Der Hintergrund von NO_y lag bei 200 ppb, der von Ozon bei 2 ppb. Während einer Lichtbogenentladung erhöhte sich das NO_y im Mittel um 600 ppb. Ozon stieg deutlich von 2 auf bis zu 80 ppb, wobei durch die Mittelung der Ozonmolfraktion über 5 Sekunden diese vermutlich zu niedrig ausfiel.

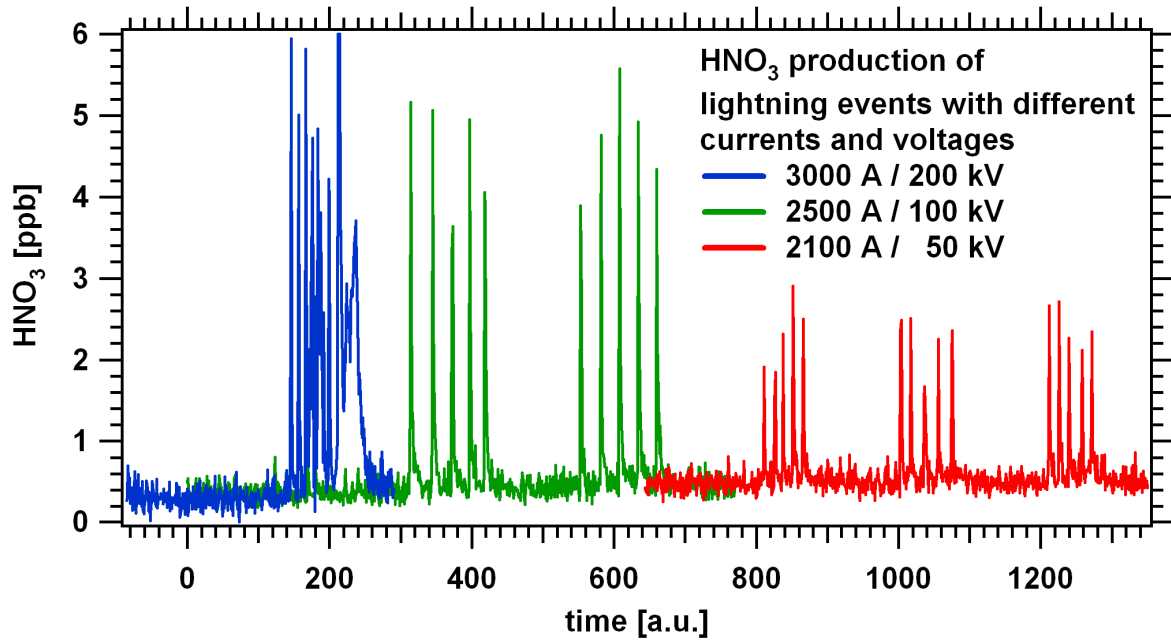


Abbildung 8.19: HNO_3 -Molfraktionen der Blitzstoßmessungen im Spannungsbereich von 50 kV bis 200 kV. Zur besseren Veranschaulichung sind die Hintergründe der dargestellten HNO_3 -Molfraktionen verschiedener Versuche auf identisches Niveau gelegt und übereinander geschoben worden. Die Stromstärke während der Blitzereignisse lag zwischen 2.1 und 3 kA. Die Molfraktionen liegen mit 2 bis 6 ppb niedriger als beim Lichtbogen. Vermutlich ist hierfür die durchschnittliche Messzeit von einer Sekunde ausschlaggebend, welche die Anstehzeit des Blitzstoßes von $20 \mu\text{s}$ um ein Vielfaches überschreitet. Die Versuchsreihen mit unterschiedlicher Spannung und Stromstärke zeigen deutlich einen Einfluss auf die gemessenen HNO_3 -Molfraktionen. Das HNO_3 - zu NO_y -Verhältnis von $0.8 (\pm 0.4) \%$ ist wegen der großen Schwankungen in den Molfraktionen von HNO_3 und NO_y einem großem Fehler unterworfen und kann wegen der nicht berücksichtigten Mittelung der Messung höher liegen. Das gemessene HNO_3/NO_y -Verhältnis mit einer Auflösung von 1 Sekunde ist im Verhältnis geringer als das der Korona und des Lichtbogens.

im Gegensatz zu einer Korona- oder Lichtbogenentladung mit Anstehzeiten über 3 Sekunden durch die Mittelung der CIMS-Apparatur stärker beeinflusst, was möglicherweise zu unterschätzten Molfraktionen in den Versuchen mit Blitzstößen geführt hat.

Das HNO_3/NO_y -Verhältnis von $0.8 (\pm 0.4) \%$ ist wegen der großen Schwankungen in den Molfraktionen von HNO_3 und NO_y einem großem Fehler unterworfen und kann wegen der nicht berücksichtigten Mittelung der Messung höher liegen. Das gemessene HNO_3/NO_y -Verhältnis mit einer Auflösung von 1 Sekunde ist geringer als das der Korona und des Lichtbogens.

8.8.4 Vergleich der HNO_x -Produkte zwischen SCOUT-O3- und Labormessungen

Das Blitzereignis der SCOUT-O3-Kampagne zeigte im Vergleich zu den Blitzen im Labor eine stark erhöhte Massenlinie 109 m/z ($\text{NO}_3^- \text{HNO}_2$) (s. **Abb. 8.5**), während bei Laborblitzen die Massenlinie 125 m/z ($\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$) dominierte. Ausschlaggebend für die Bildung von HNO_3 ist die **Reaktion 8.12**, wogegen HNO_2 über **Reaktion 8.13** gebildet wird.



Während der Ratenkoeffizient k_1 bei einem Temperaturabfall von 300 K auf 225 K um die Hälfte fällt, steigt k_2 um den Faktor 2 an [NIST, 2007]. Des Weiteren steigt die Relaxationszeit der temperaturabhängigen NO_2 -Molfraktion im Gleichgewicht mit fallendem Druck (s. **Tab. 8.1**), wodurch möglicherweise bei einer kurzen Entladungszeit von 40 bis 200 ms die effektive NO_2 -Molfraktion verändert werden

könnte. Zusätzlich wird die Bildung von NO_2 durch die Reaktion von NO mit Ozon in der unteren Troposphäre durch die druckbedingte geringere Ozonkonzentration verlangsamt. Diese Annahmen könnten die Produktionsrate von salpetriger Säure durch Blitze in höheren atmosphärischen Schichten gegenüber Salpetersäure begünstigen.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch die hohe NO_2^- - und NO_3^- -Molfraktion des Hintergrunds während der Labormessung in München, die eine Bildung von HNO_3 gegenüber HNO_2 begünstigt und in der oberen Troposphäre nicht vorhanden ist. Hierdurch könnten zum Zeitpunkt der Labormessungen die eigentlichen durch die Entladung entstandenen HNO_x -Verhältnisse nicht mehr nachweisbar sein, zumal die Verweildauer der Spurengase bis zur eigentlichen Messung 1 Sekunde beträgt.

8.8.5 HNO_x -Produkte

Das Massenspektrum der koronaähnliche Entladung während SCOUT-O3 (s. **Abb. 8.5**) wies neben der Massenlinie 125 m/z für HNO_3 auch Massenlinien 93, 109, 124 und 141 m/z auf. Hierbei wurde in **Kap. 8.6.1** vermutet, die Signaturen repräsentieren (HNO_3)⁶ HONO , NO_3 und HNO_4 (s. **Tab. 8.3**).

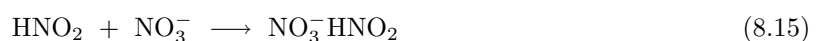
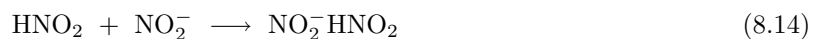
Eine etwas andere Sicht der Massenlinien 93, 109 und 125 m/z ergibt sich unter der Annahme, dass NO_3^- nicht die einzige Eduktlinie in nennenswerter Zählrate darstellt. Möglicherweise reagiert NO_2 ungeachtet der kleineren Elektronenaffinität von 2.2 eV gegenüber 3.9 eV des NO_3 nicht nur zu NO_3^- , sondern auch teilweise zu NO_2^- mit Masse 46 m/z. Durch einen hohen Hintergrund von zeitweise über 200 ppb NO_y und der im Massenspektrum signifikant auftretenden Massenlinie 46 m/z kann nicht ausgeschlossen werden, dass Ionen einen $\text{NO}_2^- \text{HNO}_x$ -Komplex bilden. Hierdurch würden die in **Tab. 8.3** angegebenen Spurengase zusätzlich auf einer 16 amu niedrigeren Massenlinie die NO_3^- -Massenlinien überlagern. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass Masse 93 m/z auch $\text{NO}_2^- \text{HNO}_2$ und nicht HNO darstellt (s. **Kap. 8.8.8**).

Die Massenlinie 46 m/z, welche NO_2^- repräsentieren könnte, ist in allen Spektren vorhanden. Die Zählrate dieser Massenlinie ist aber im Verhältnis zur Zählrate von NO_3^- während einer Entladung vernachlässigbar, weshalb in den weiteren Vergleichen der Produktionen Ionen, die durch NO_2^- entstanden sind, unberücksichtigt bleiben.

8.8.6 Vergleich der HNO_x -Produkte in unterschiedlichen Entladungen

Die Molfraktionen von HNO_x , erzeugt während den Labormessungen durch eine AC-Korona-Entladung, sind in **Abb. 8.20** über die gemessene HNO_3 -Molfraktion⁷ aufgetragen. Diese wurden über die ACIMS-Formel mit dem für HNO_3 bestimmten Ratenkoeffizienten von $k = 0.45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ berechnet, wodurch die berechneten Molfraktionen (auch für die weiteren besprochenen Entladungen) nur Näherungen darstellen. Qualitativ sind diese wegen denselben Zustandsgrößen (u. a. Feuchte, Temperatur, Druck) während der HNO_x -Bildung vergleichbar. NO_3^- und HNO_4 geben einen parallelen Verlauf der Molfraktionen zu HNO_3 wieder, während die Molfraktionen von HNO_2 und HNO einen in der Steigung geänderten, zueinander aber ähnlichen Verlauf aufweisen. Ursache ist vermutlich die Art der Bildung von HNO_2 und HNO durch den identischen Vorläufer NO (s. **Tab. 8.4**), wogegen HNO_4 , HNO_3 und NO_3^- über den Vorläufer NO_2 gebildet werden. Während die von NO_2 abhängen Spezies kontinuierlich steigen, bleiben die von NO abhängenden ab einer Molfraktion von 600 ppt HNO_3 nach einem geringeren Anstieg auf gleichem Niveau, was konform mit dem sinkenden Verhältnis von NO/NO_y einer AC-Korona ist (s. **Abb. 8.21**).

In dem Fall, dass Masse 93 m/z nicht $\text{NO}_3^- \text{HNO}$ sondern $\text{NO}_2^- \text{HNO}_2$ darstellt, werden Masse 93 und 109 m/z (s. **Gl. 8.14, 8.15**) von der HNO_2 -Molfraktion abhängen, wodurch ebenfalls der ähnliche Verlauf von HNO_2 und HNO erklärt würde (s. **Kap. 8.8.8**).



Die zeitliche Verteilung der HNO_x -Molfraktionen mehrerer Blitzstöße sind in **Abb. 8.22** dargestellt und weisen Ähnlichkeiten mit einer AC-Korona auf. Sowohl die Molfraktionen von HNO_3 und HNO_4 als auch von HNO_2 und HNO geben in beiden Entladungstypen einen ähnlich parallelen Kurvenverlauf wie während der AC-Korona wieder. Der zeitliche Verlauf der NO_3^- -Molfraktion passt sich während des

⁶s. **Kap. 8.8.8**

⁷Da die HNO_3 -Molfraktion mit der Entladungsspannung anstieg, ist die Molfraktion auf der X-Achse somit auch ein Maß für die angelegte Spannung von 40 bis 260 kV

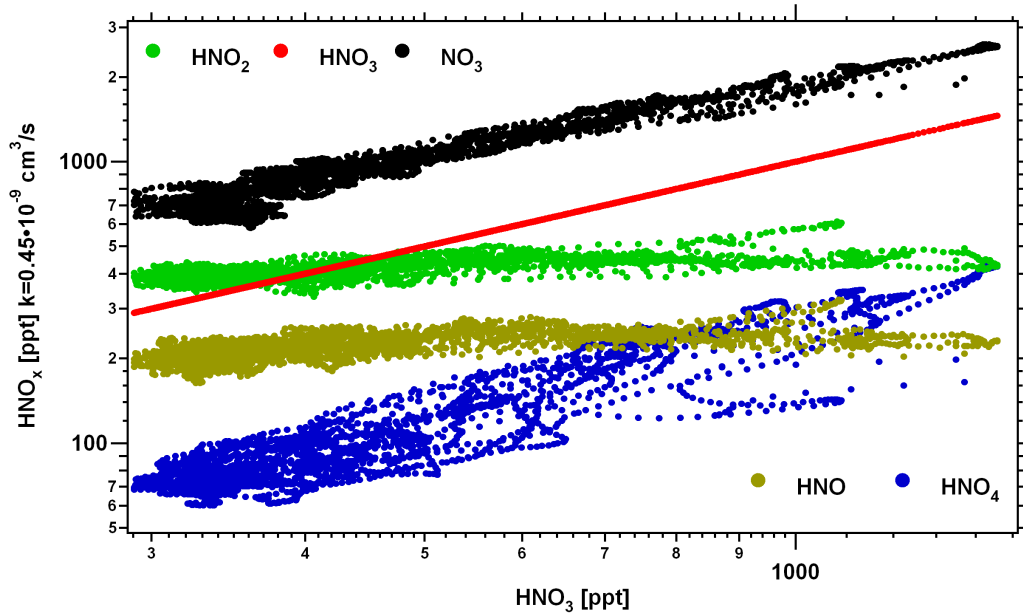


Abbildung 8.20: Gemessene HNO_x -Molfraktionen einer AC-Korona, aufgetragen über die HNO_3 -Molfraktion. Hierbei wurde die Entladespannung der AC-Korona von 40 bis 260 kV variiert. Für die Berechnung der HNO_x -Molfraktionen wurde der Ratenkoeffizient aus Gl. 8.9 des HNO_3 -Nachweises mit NO_3^- -Eduktionen verwendet. Sowohl die Molfraktionen von HNO_4 , HNO_3 und $\text{NO}_3\cdot$ als auch HNO_2 und HNO weisen ähnliche Steigungen auf, sind aber vermutlich wegen der unterschiedlichen Vorläufer NO und NO_2 im Verlauf verschieden.

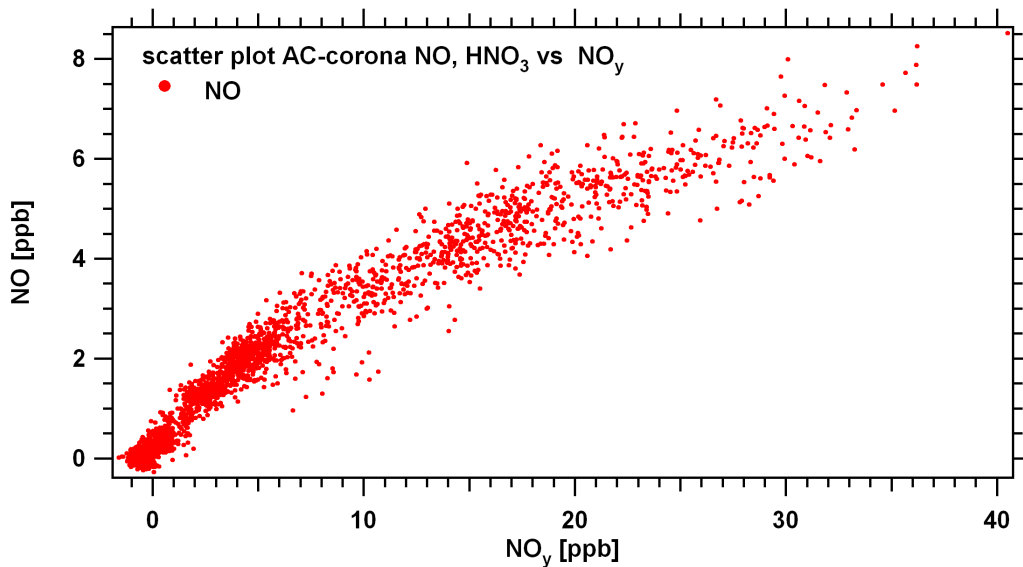
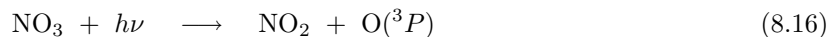


Abbildung 8.21: Scatterplot von NO über NO_y einer AC-Korona. Hierbei ist zu erkennen, dass das Verhältnis von NO/NO_y mit steigender NO_y -Molfraktion (Spannungssteigerung der Korona) sinkt, wodurch die Reaktionen von Radikalen wie $\text{OH}\cdot$ mit NO im Verhältnis zu anderen Stickstoffverbindungen (möglicherweise NO_2) abnehmen.

Blitzstoßes dem Verlauf der HONO- und HNO-Molfraktionen an — im Gegensatz zu der AC-Korona wo NO_3 sich dem Verlauf von HNO_3 und HNO_4 anpasst.

Die im Lichtbogen erzeugten HNO_x -Molfraktionen zeigt **Abb. 8.23**. HNO_4 , HNO_2 und HNO weisen einen stark fallenden Verlauf der Molfraktionen bis auf die Nachweisgrenze⁸ von etwa 40 ppt auf. Ein Sonderfall scheint hier $\text{NO}_3\cdot$ (124 m/z) zu sein, das zu Beginn der Entladung mit HNO_3 kurz ansteigt, dann aber wieder abfällt und im Maximum von HNO_3 ein lokales Minimum besitzt. Ab diesem Zeitpunkt steigt NO_3 wieder an, während HNO_3 abfällt. 4 Sekunden später erreichen beide Spurengase identische Molfraktionen.

Eine Möglichkeit für den Verlauf der NO_3 -Molfraktion sind die Photolyse-Reaktionen **8.16** und **8.17**,



wobei die **Reaktion 8.16** bei Strahlung unter 585 nm [Pitts and Pitts, 2000] effizient wird (**s. Abb. 8.24**).

Der Abfall der NO_3 -Molfraktion in **Abb. 8.23** ab der 6. Sekunde deutet auf das Einsetzen der photolytischen Spaltung von $\text{NO}_3\cdot$ hin, wobei der Lichtbogen zwischen der 3. und 4. Sekunde einsetzte.

Die violett-blaue Emission des durch den Lichtbogen erhitzten Gases (**s. Abb. 8.25**) deutet dabei auf einen schwarzen Strahler im Wellenlängenbereich des Emissionsmaximums um 350 nm hin. Hierdurch erklärt sich nicht nur die Abnahme von $\text{NO}_3\cdot$ durch Photolyse, ebenso wird der fallende Verlauf der Molfraktion von HNO_2 während der Entladung erklärbar, welcher ebenfalls durch Photolyse mit Strahlung von Wellenlängen unter 400 nm nach **Gl. 8.18** verringert wird [Pitts and Pitts, 2000].



Da HNO_3 erst ab Wellenlängen um die 230 nm [Pitts and Pitts, 2000] effektiv gespalten wird, kann davon ausgegangen werden, dass der Lichtbogen die entsprechende Temperatur nicht erreicht. Diese Erklärung durch Photolyse steht auch im Einklang mit den Blitzstoß- und Koronaversuchen. Bei den Blitzstößen war die Zeitspanne der Photolyse mit 20 μs zu kurz für einen messbaren Einfluss auf die HNO_x -Molfraktionen, wogegen bei den Koronaentladungen die Lichtintensität zu schwach war.

HNO_4 wird durch Photolyse mit UV-Strahlung unter 280 nm Wellenlängen gespalten und liegt somit den notwendigen 230 nm für eine Photolyse von HNO_3 näher als HONO. Dass die Molfraktion von HNO_4 während der Lichtbogenentladung trotzdem auf die Nachweisgrenze abfällt, könnte an der effektiven Temperatur des Lichtbogens liegen, die möglicherweise eine ausreichende UV-Strahlung von 280 nm liefert, aber den Fluss der UV-Strahlung von 230 nm vernachlässigbar werden lässt. Die effektive Temperatur eines Lichtbogens gibt das Verhältnis der spezifischen Ausstrahlung ($I_{230,T}/I_{280,T}$) bei 230 und 280 nm vor. Das Verhältnis ist umso niedriger, je tiefer die Temperatur⁹ des Schwarzen Strahlers liegt. $I_{230,T}/I_{280,T}$ liegt bei Temperaturen von 2000 bis 3000 K im Bereich von 0.002 bis 0.03 und steigt bei 5000 bis 6000 K auf 0.19 bis 0.31 an, wodurch die effektive Temperatur des Lichtbogens möglicherweise zwischen 2000 und 5000 K zu finden ist (**s. Abb. C.1**).

Im Widerspruch zu diesen Ausführungen steht das Ansteigen der NO_3 -Molfraktionen ab der 6. Sekunde in **Abb. 8.25**, während die Molfraktionen von HONO, HNO und HNO_4 weiter abfallen. Warum gerade NO_3 , mit einer einsetzenden Photolyse schon ab Wellenlängen von 585 nm als Erstes wieder gebildet wird, kann durch die abgegebene UV-Strahlung nicht erklärt werden. **Abb. 2.7** gibt für die Bildung von NO_3 weitere Möglichkeiten wieder. Die abgebildete Photolyse von HNO_4 nach NO_3 ist zwar wahrscheinlich, kann aber wegen der niedrigen Molfraktionen von HNO_4 die Molfraktionen von NO_3 nicht erklären.

Eine andere spekulative Möglichkeit¹⁰ ergibt sich aus der Bildung von NO_3 über NO_2 mit Ozon und die Reaktion von $\text{OH}\cdot$ mit HNO_3 . Sowohl Ozon als auch $\text{OH}\cdot$ werden während eines Lichtbogens erzeugt. Die Bildung von NO_3 über $\text{OH}\cdot$ und HNO_3 wird bei hohen Temperaturen bevorzugt [NIST, 2007]. Um eine stabile NO_3 -Molfraktion über die Reaktion von Ozon mit NO_2 im Beisein von UV-Strahlung unter 350 nm zu erreichen, ist eine hohe Ozonmolfraktion erforderlich. Dies könnte im Einklang mit dem Anstieg der Molfraktion von NO_3 vor denen von HNO, HONO und HNO_4 stehen. Möglicherweise benötigt der

⁸Die HNO_x -Nachweisgrenze von etwa 40 ppt wurde nachträglich aus den Massenspektren der Laborversuche bei der TU-München abgeschätzt.

⁹Gilt für einen Temperaturbereich von 1000 bis 12000 K.

¹⁰Die Annahme dieser NO_3 -Bildung ist reine Spekulation des Verfassers.

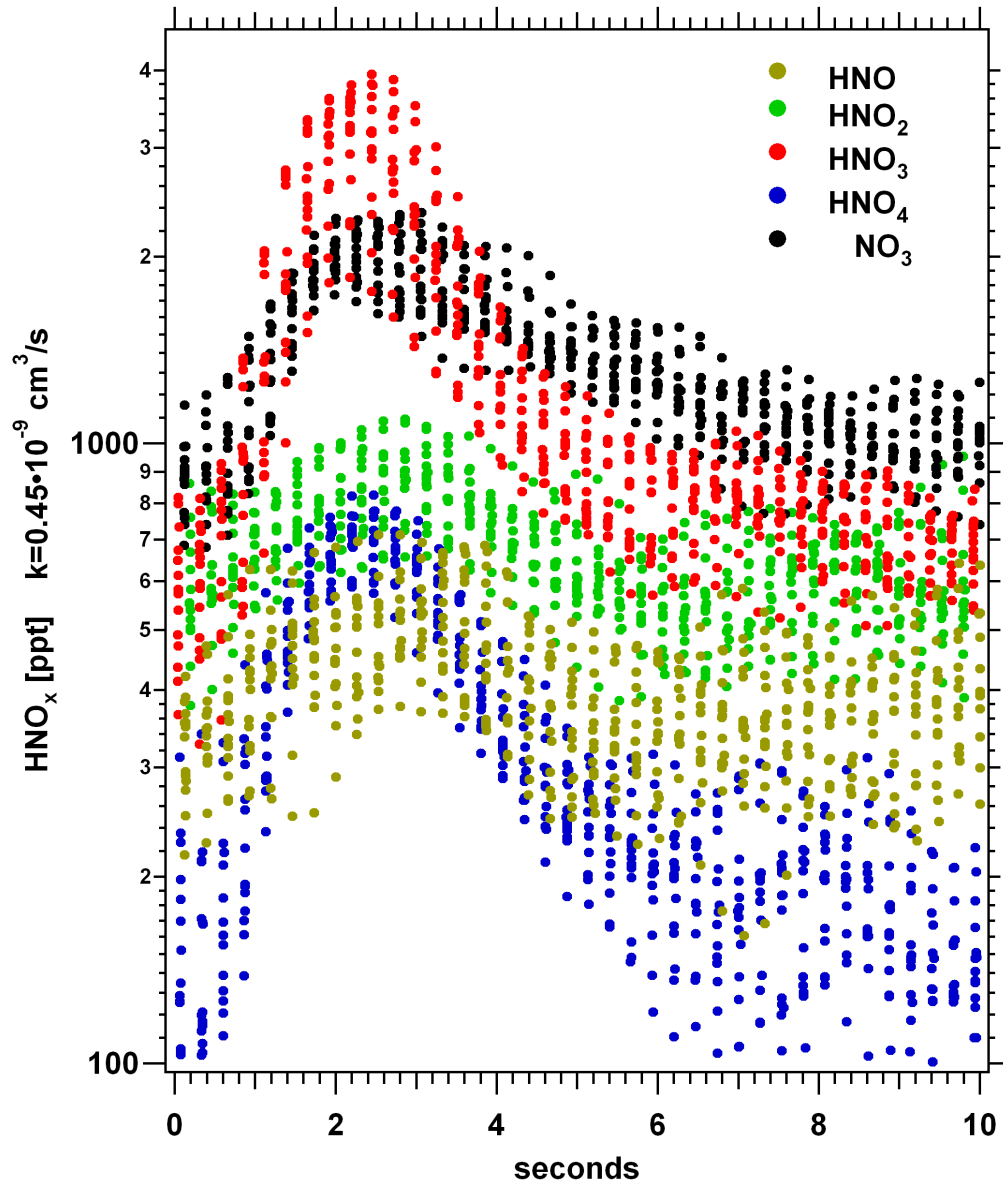


Abbildung 8.22: HNO_x -Zeitreihe mehrerer Blitzstöße von 75–100 kV und 2000–3000 A bis 10 s nach der Entladung. Zusätzlich ist noch Masse 124 m/z ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_3$) dargestellt. Die Werte sind alle der Übersicht halber gemittelt (4-mal jeweils über laufendes Mittel über 3 Punkte). Erkennbar sind ein Anstieg der HNO_x -Molfraktionen während des Blitzstoßereignisses und der jeweils annähernd identische Verlauf sowohl von HNO_3 zu HNO_4 als auch von HNO_2 zu HNO während der Entladung im Vergleich zu einer AC-Korona (s. Abb. 8.20)

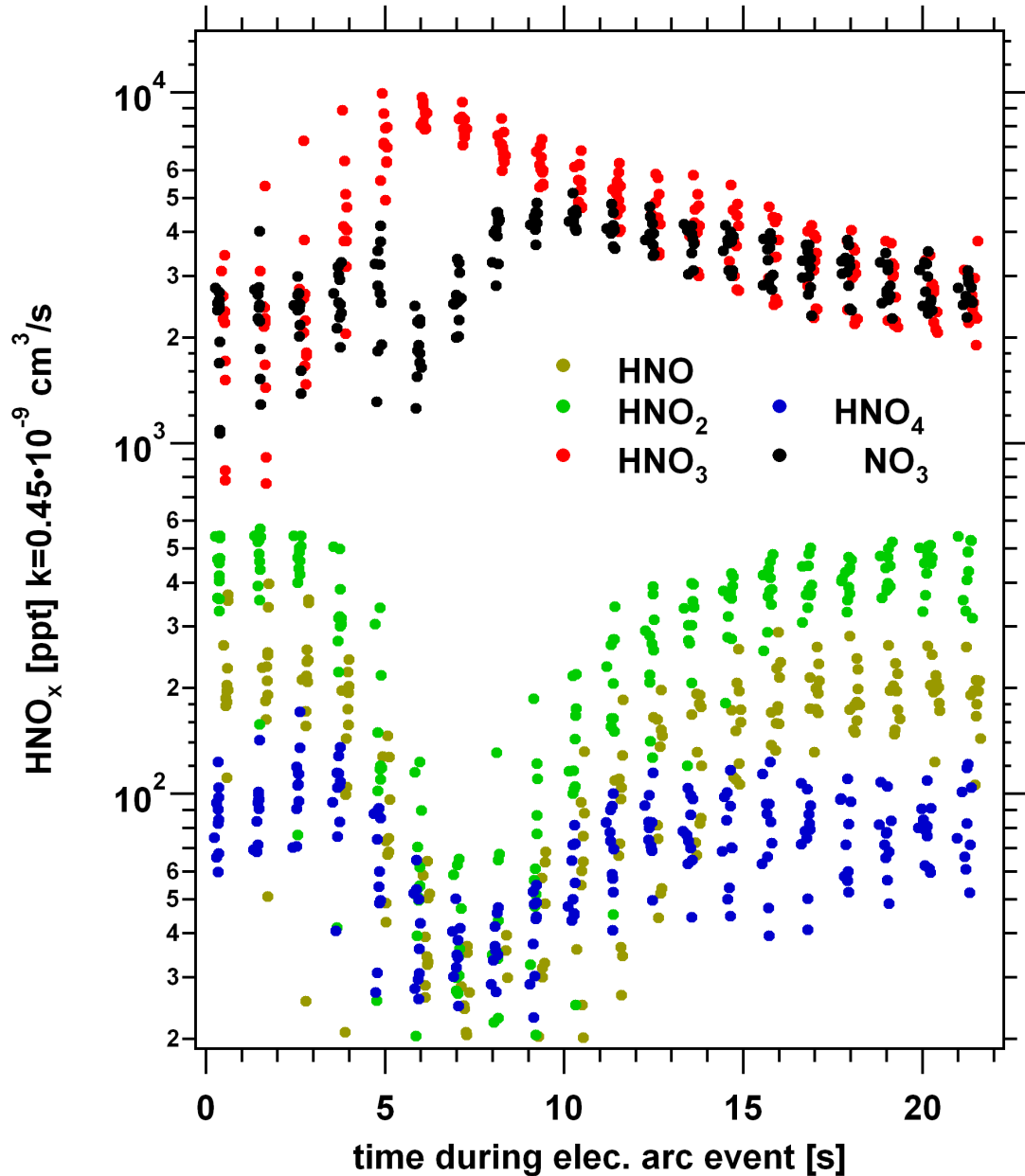


Abbildung 8.23: HNO_x -Molfractionen mehrerer Lichtbogen bei Spannungen von 120–155 kV und einem Strom von 0.13 A. Bei den Lichtbogen fallen die Molfractionen von HNO, HNO₂ und HNO₄ unter die Nachweisgrenze von etwa 40 ppt ab, während die Molfraction von HNO₃ ein Maximum erreicht. Die NO₃-Molfraction fällt kurz nach Beginn der Entladung auf ein Minimum und steigt gegen Ende der Entladung wieder an. Alle Werte sind der Übersicht halber über ein laufendes Mittel von 3 Punkten gemittelt.

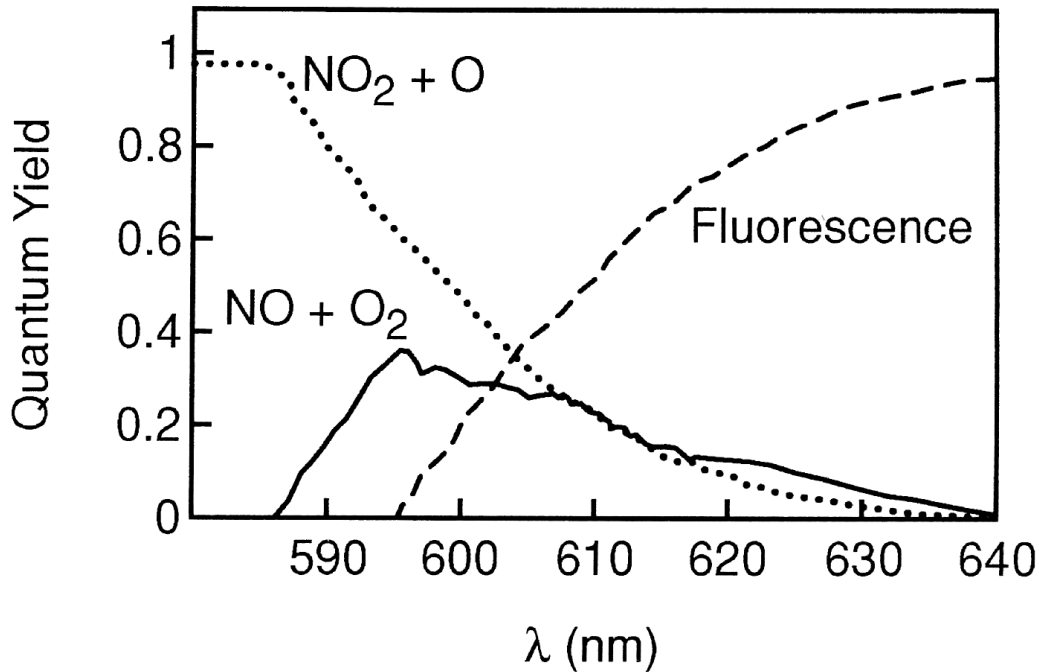


Abbildung 8.24: Quantenausbeute für NO_3 -Photolyse [Pitts and Pitts, 2000].

Aufbau der notwendigen OH- und Ozonmolfraktionen für die Reaktion von HNO_3 nach NO_3 eine gewisse Zeit, um den Anstieg in der NO_3 -Molfraktion umzusetzen.

8.8.7 Abnormales NO/Ozon-Verhalten im Blitzstoßversuch

Die gemessene NO_y -Molfraktion stieg während der Versuche in der Regel mit der Entladungsspannung an. Am letzten Tag wurde morgens zu Beginn der Versuche mit Blitzstößen ein ungewöhnlich hoher Hintergrund von zirka 120 ppb NO in der Halle gemessen. Dieses hohe Hintergrundniveau konnte vorher während den Messungen nicht beobachtet werden und lässt sich auch im Nachhinein nicht erklären. In diesem Umfeld brachen die NO-Molfraktion bei den gemessenen Blitzstoßentladungen von zirka 120 ppb auf bis unter 40 ppb ein, während die NO_y -Molfraktion (nicht dargestellt) keiner Änderung unterlag (s. Abb. 8.26). Anscheinend erzeugten in dieser Situation die Blitzstoßversuche kein zusätzliches NO, sondern verringerten dieses.

Ein mögliches reaktives Gas in ausreichender Molfraktion, welches hierfür verantwortlich sein könnte, wäre Ozon, obwohl der Ratenkoeffizient k der **Reaktion 8.19** mit $\sim 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ bei 300 K [NIST, 2007] verhältnismäßig niedrig ausfällt. Da der Temperaturverlauf im Blitzereignis einer erhitzten Luftmasse nicht bekannt ist und großen Gradienten unterliegt, kann der temperaturabhängige Ratenkoeffizient dieser Reaktion stark variieren. Die stabile NO_y -Molfraktion während dieser Blitzstöße würde hierdurch ebenfalls erklärt.



Ein Hinweis auf diesen Reaktionsmechanismus könnte die NO-Messreihe der AC- und DC-Korona wiedergeben (s. Abb. 8.27). Während der AC/DC-Korona steigt die Molfraktion des NO-Hintergrunds zunächst an. Während die DC-Korona diesen Hintergrund bis zum Ende der Messreihe aufbaut, stellt sich ab einer Ozonmolfraktion von ca. 70 ppb (50300 s) bei der AC-Korona ein Absinken des Hintergrunds ein. Diese 70 ppb Ozon könnten unter den im Laborraum herrschenden Bedingungen eine Grenze für das verstärkte Einsetzen der **Reaktion 8.19** darstellen. Bei der DC-Korona tritt dieser Effekt vermutlich wegen der nur geringen Ozonmolfraktion von unter 10 ppb, hervorgerufen durch den Raumladungseffekt (s. Kap. 8.7.4), nicht auf. Die Ozonmolfraktionen wurden über 5 Sekunden gemittelt, wohingegen bei den gemessenen Blitzstößen im μs -Bereich starke Schwankungen des Ozons zu erwarten sind, die auch ein Einbrechen von NO bei durchschnittlichen Ozonmolfraktionen unter 40 ppb erklären würden. Weitere



Abbildung 8.25: Lichtbogenaufnahme während der Kampagne im Versuchslabor der TU-München. Ebenfalls zu sehen sind der Messcontainer des MPI-K, das Einlasssystem und die Elektroden für die Entladung.

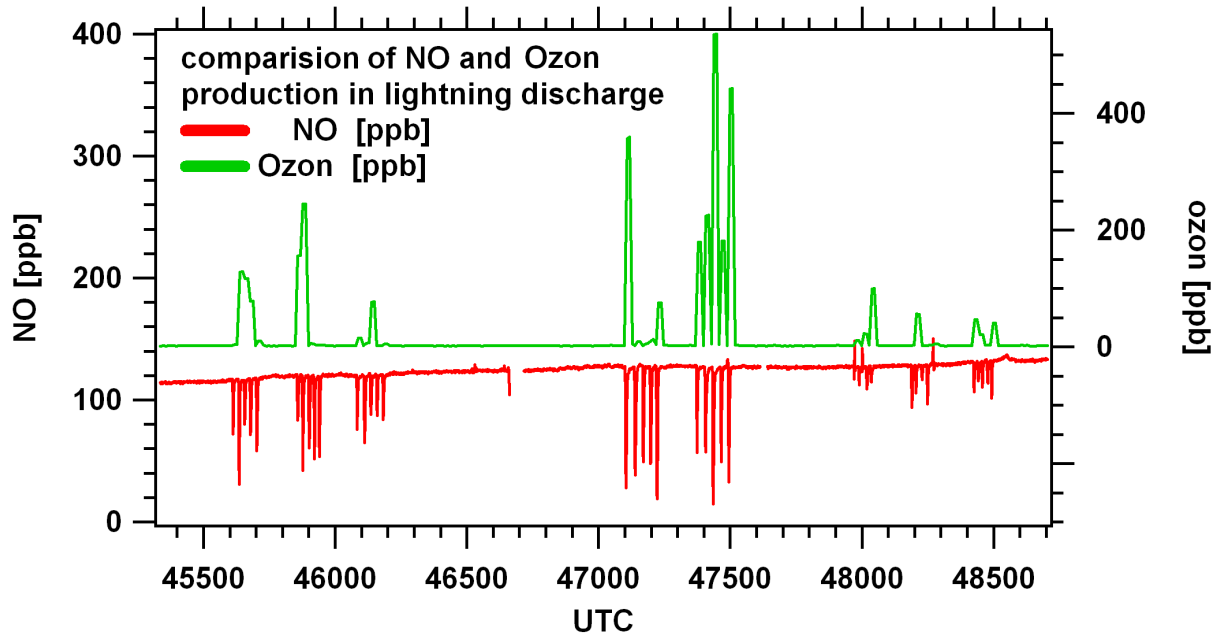


Abbildung 8.26: Vergleich von NO- und Ozonmolfraktion während Blitzstoßentladungen von 75 kV (bis 46500 UTC), 100 (47000 bis 47500 UTC) und 50 kV (ab 47900 UTC). In diesem Umfeld brachen die NO-Molfraktionen bei den gemessenen Blitzstoßentladungen von zirka 120 ppb auf bis unter 40 ppb ein, während die NO_y -Molfraktion (nicht dargestellt) keiner Änderung unterlag.

Reaktanten wie $\text{O}\cdot$ müssen in dieser Situation auch berücksichtigt werden. Da diese aber weder theoretisch noch praktisch bestimmt worden sind, kann zu diesen Reaktionen im Zusammenhang mit NO keine Aussage getroffen werden.

8.8.8 $\text{HNO} \leftrightarrow \text{HNO}_2$

Die Laborversuche an der TU-München ergaben keine Möglichkeit dem Produktion auf 93 m/z, welches sowohl durch HNO mit NO_3^- als auch durch HNO_2 mit NO_2^- gebildet werden kann, eindeutig eine der beiden Ionen-Molekül-Reaktionen (s. Gl. 8.20, 8.21) zuzuordnen.

Durch Entladungen erzeugtes HNO ist nur in wenigen Veröffentlichungen erwähnt, wie in Campbell and Handy [1975] und Sheehy [2005], bei dem mit einer Entladungsquelle HNO erzeugt und über Spektroskopie¹¹ nachgewiesen wird.



Die Produktion von HNO nach Gl. 8.20 setzt neben Wasserstoffradikalen auch ein sehr kleines Verhältnis NO_2/NO voraus [Sheehy, 2005]. Ein größeres Verhältnis würde durch Reaktion 8.21 mit dem 2 Größenordnungen höheren Ratenkoeffizient k_m (gegenüber k_n) die Bildung von HNO stark unterdrücken. Wasserstoffradikale werden bei einer Blitzentladung (s. Abb. 8.2) im prozentualen Bereich durch die Zerlegung von Wasserdampf erzeugt. Neben O_2 , N_2 , $\text{OH}\cdot$ und $\text{O}\cdot$ sind damit NO und $\text{H}\cdot$ die am häufigsten vorhandenen Spezies, wodurch die oben genannte Reaktion zu HNO nicht ausgeschlossen ist. Die berechneten Molfraktionen von HONO und HNO verschiedener Entladungen (s. Abb. 8.20, 8.22 und 8.23) zeigen ähnlich identische Verläufe, die durch einen konstanten Faktor von ~ 2 ineinander übergehen würden. Hierdurch kann sowohl auf die Abhängigkeit der Bildung von HONO und HNO durch den Vorläufer NO als auch auf die alleinige Reaktion von HONO mit NO_2^- und NO_3^- geschlossen werden. Eine Überlagerung von HNO und HONO über die Eduktmassen NO_3^- und NO_2^- auf der Massenlinie 109 m/z ist ebenso möglich. Die NO_2 -Molfraktion während der Entladungsversuche wurde nicht bestimmt, wobei

¹¹IntraCavity Laser Absorption Spectroscopy.

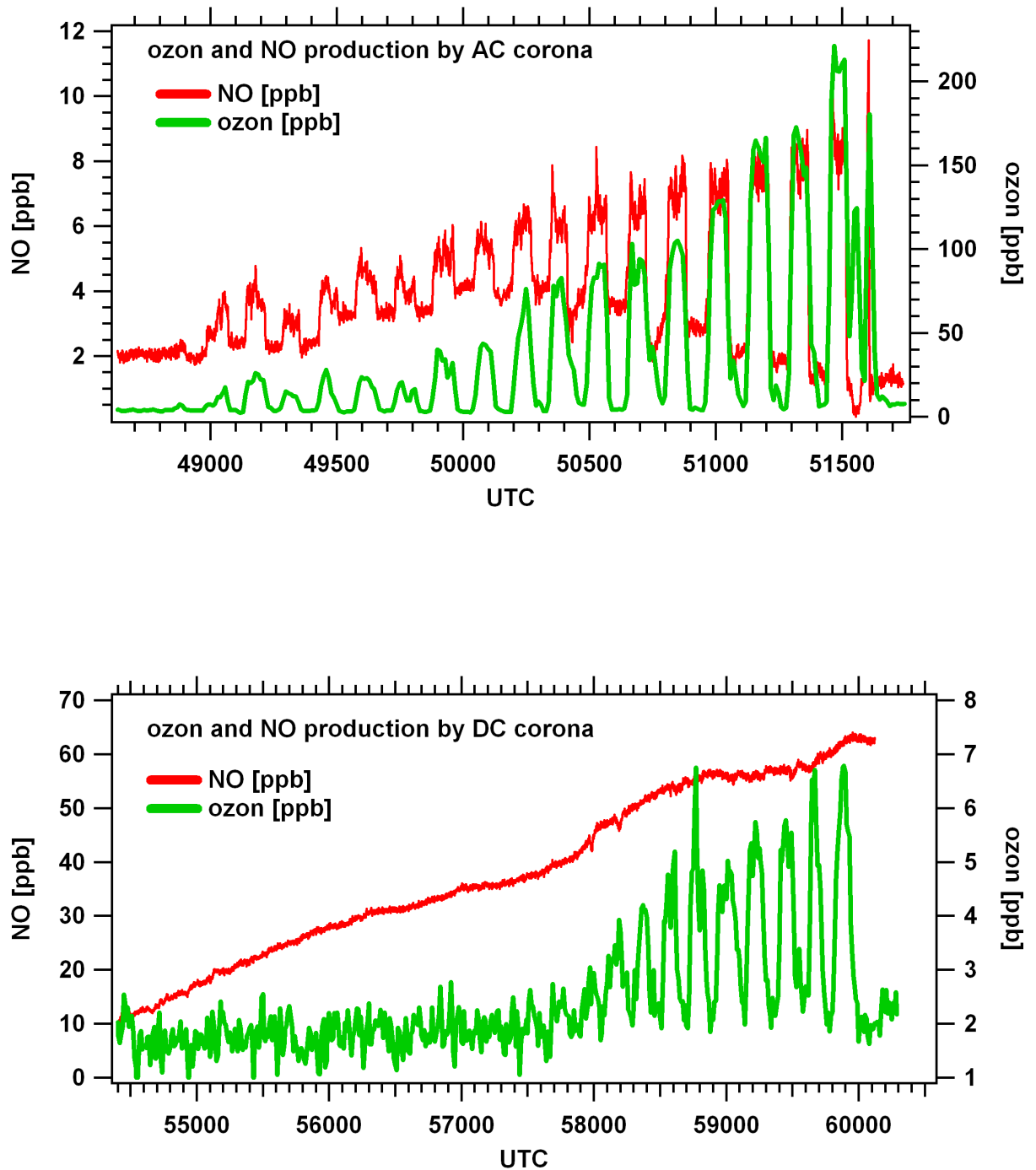


Abbildung 8.27: NO-Messreihe der AC- (oben) und DC-Korona (unten). Im Gegensatz zu dem kontinuierlichen Ansteigen der NO-Molfraktion während der DC-Korona ist bei der AC-Korona ab einer Ozonmolfraktion von 70 ppb ein Abfallen der NO-Molfraktion festzustellen. Möglicherweise reagiert NO unter der ansteigenden Ozonmolfraktion verstärkt zu NO_2 . Dieser Effekt tritt während der DC-Korona nicht auf, wodurch für die Reaktion auf eine Ozonuntergrenze für die im Laborraum herrschenden Umgebungsbedingungen geschlossen werden kann.

die während einer Entladung auftretende hohe HNO_3 -Molfraktion auf ein erhöhtes NO_2 -Vorkommen schließen lässt und damit die Bildung von HNO unterbunden werden sollte. Dennoch wurde die Masse 93 von 109 m/z unabhängig als HNO behandelt. Sollte sich dies als falsch herausstellen, müssen die berechneten Molfraktionen von HNO zu denen von HONO hinzugefügt werden.

8.9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In den Laborversuchen wurde die Produktion von Spurengasen wie NO, NO_y , HNO_x und H_2SO_4 von verschiedenen Entladungstypen (AC/DC-Korona, Lichtbogen und Blitzstoß) an der TU-München untersucht. Hierbei gehen aus den Messungen Erhöhungen von HNO_x (HNO_2 , HNO_3 und HNO_4), Schwefelsäure und NO hervor. Das in den Entladungstypen gebildete HNO_3/NO_y -Verhältnis wurde bestimmt. Es ergaben sich verschiedene HNO_3/NO_y -Verhältnisse von 4 % (AC-Korona), 1.6 % (Lichtbogen) und 0.8 % (Blitzstoß).

Die Berechnung der Molfraktionen von HONO, HNO_4 und HNO_3 wurden mit der ACIMS-Formel und einem Ratenkoeffizienten von $0.45 (\pm 0.1) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ (ermittelt für HNO_3) durchgeführt, weswegen die Molfraktionen von HONO und HNO_4 als ungefähre Werte zu verstehen sind. Bei allen Entladungstypen sind HNO_3 und NO_3 am häufigsten vertreten, wogegen HONO und HNO_4 je nach Entladungstyp um einen Faktor 10 niedriger sind. Ein Sonderfall ist der Lichtbogen, bei dessen Entladung die Molfraktionen von NO_3 , HONO und HNO_4 wegen der langanhaltenden Emission von kurzwelliger Strahlung ($\sim 3 \text{ s}$) unter 400 nm stark abfallen, im Gegensatz zu Entladungen wie Blitzstoß und Korona. Ein Anstieg der NO_3 -Molfraktion wird vermutlich schon vor Ende des Lichtbogens durch das Bereitstellen großer Mengen von OH- und Ozon realisiert.

Die CIMS-Messung einer koronaähnlichen Entladung während eines Messfluges innerhalb der SCOUT-O3 Kampagne in ca. 10 km Höhe zeigte signifikante HNO_x -Molfraktionen. Im Gegensatz zu den Labormessungen mit elektrischen Entladungen an der TU-München in denen HNO_3 das dominierende Spurengas darstellte, war die HONO-Molfraktion während der flugzeuggetragenen Messung in SCOUT-O3 das vorherrschende Spurengas. Grund hierfür ist möglicherweise der niedrigere Außendruck in der Flughöhe, der eine erhöhte Relaxationszeit des effektiven NO_2 -Mischungsverhältnis zur Folge hat. Die Ratenkoeffizienten für die Reaktion nach HNO_3 und HONO besitzen eine gegenläufige Abhängigkeit von der Temperatur (s. Kap. 8.8.4). Die hohe Temperaturdifferenz zwischen Labor (300 K) und oberer Troposphäre von $\sim \Delta T = 50 \text{ K}$ beeinflusst somit das durch eine elektrische Entladung entstandene HNO_3/HONO -Verhältnis. Ein hoher NO_x -Hintergrund im Laborraum könnte die Reaktion von NO_x nach HNO_3 ebenso begünstigt haben.

Für weitere Aussagen zur Bildung von HNO_x in Entladungen oberhalb der Grenzschicht wären Entladungsversuche in simulierten Luftmassen der mittleren und oberen Troposphäre (niedrigere Drücke, Temperaturen und Luftfeuchtigkeit) notwendig.

Kapitel 9

Astar Kampagne 2007

Eine weitere Flugzeugkampagne mit dem beschriebenen CIMS-Messaufbau, ASTAR-2007 (Arctic Study of Tropospheric Aerosols, Clouds and Radiation), fand vom 19.03.2007 bis 17.4.2007 in Spitzbergen (Longyearbyen) statt. Ziel von ASTAR der Jahre 2000, 2004 und 2007 lag in der flugzeuggetragenen Messung von Aerosol- und Wolkeneigenschaften in der polaren Troposphäre. Das spezielle Ziel der ASTAR-Kampagne 2007 ist die Untersuchung des Transports von Spurengasen und Aerosolen während des Arctic Haze in und aus der Arktis sowie die Halogen-Chemie in der oberen Troposphäre. Arctic Haze bezeichnet eine besondere, vorzugsweise im Frühjahr auftretende Smogsituation in den nördlichen polaren Breiten. Die Verschmutzung wird hauptsächlich in den mittleren Breiten durch Verbrennung fossiler Brennstoffe auf der Nordhalbkugel erzeugt. Die für den Haze verantwortlichen Aerosole enthalten hierdurch einen großen Anteil an Kohlenstoff und Schwefel. Hohe Aerosolkonzentrationen werden die in der Regel hohe Erdalbedo für Eis und Schnee bedeckte Gebiete vermutlich verringern, was zu einer Erwärmung der polaren Breiten führen könnte.

Diese Kampagne wurde vom Operationsgebiet Longyearbyen (Spitzbergen) durchgeführt. Zusätzlich ergänzten Satelliten-Validierungen des Calipso-Lidar-Systems die Messungen [DLR, 2007]. Teilnehmer waren das DLR mit dem Forschungsflugzeug Falcon, das AWI (Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung Bremerhaven) mit dem Forschungsflugzeug Polar 2 (Typ Do-228), das MPI-K, die Universität Stockholm, das Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, das Institut für Physik der Atmosphäre der Universität Mainz, das Laboratoire De Meteorologie Physique der Universite Blaise Pascal und das NILU (Norwegian Institute for Air Research) [DLR, 2007].

Die Flüge mit dem Forschungsflugzeug Falcon wurden vom 26.3.2007 bis zum 17.04.2007 von Longyearbyen/Svalbard auf 78° Nord durchgeführt. Neben verschiedenen Aerosolmessgeräten und den auch in INTEX-B für die Messung der Spurengase NO, NO_y, CO, Ozon und Wasserdampf (CR-2) eingesetzten Geräten war die CIMS-Apparatur des MPI-K/DLR für die Bestimmung von HNO₃ und SO₂ eingebaut (s. Kap. 7). Zusätzlich an Bord befand sich ein von der Universität Heidelberg aufgebautes Mini-DOAS für die Messung von Halogenen.

Es wurden 4 Transferflüge (mit Messungen), ein Testflug und 12 Messflüge in Höhen bis zu 11 km im Umkreis von 700 km um Longyearbyen durchgeführt. Aufgrund technischer Probleme, bedingt durch Temperaturen von -30 Grad Celsius, stand das CIMS-Instrument nicht während aller Messflüge zur Verfügung. Die vorläufigen (preliminary) Messergebnisse, die während zweier Messflüge vom 03.04. und 08.04.2007 gewonnen wurden, stellen einen Überblick über die während der Kampagne gemessenen SO₂-Molfraktionen dar.

9.1 Ergebnisse der SO₂-Messungen in ASTAR 2007

Ziel des Fluges von 03.04.2007 war sowohl ein vertikales Flugprofil innerhalb der Grenzschicht in der Gegend von Ny Alesund, einer ehemaligen Bergwerkstadt und heutigen Forschungseinrichtung, zu ermitteln als auch ein Profil während des Abstiegs von der oberen Troposphäre durch die hoch liegende Zirrusbewölkung anzufertigen (s. Abb. 9.1 und 9.2). Hierbei wurden unerwartet hohe Molfraktionen von bis zu 2 ppb zwischen 0 und 1 km gemessen, wobei dieser Layer eine deutliche Abgrenzung nach oben hin aufwies. Das vertikale Profil mit dem Abstieg durch die Zirrusbewölkung am Ende des Fluges ergab bis zum Eintauchen in die Grenzschicht keine Erhöhungen in den Molfraktionen. Das Höhenprofil von SO₂ (s. Abb. 9.2) zeigt weitere Layer in 3 und 5 km Flughöhe innerhalb der freien Troposphäre, wobei

die Molfraktion von 300 und 100 ppt deutlich unter denen innerhalb der Grenzschicht liegen. Technische Probleme im Vorfeld dieses Fluges führten dazu, dass die gemessenen Werte (vor allem die niedrige Molfraktion unter 100 ppt) noch Unsicherheiten und einen zu diesem Zeitpunkt noch nicht korrigierten Untergrund aufweisen.

Ziel des Fluges vom 08.04.2007, mit Start und Landung in Longyearbyen, war die Messung der Spurengas- und Aerosolverteilung über der Schelfeiskante innerhalb der Grenzschicht und reiner polarer Luftmassen. Hierbei wurden Flugprofile zwischen 0 und 4 km Höhen durchflogen. Ein gegen Ende des Fluges erstelltes vertikales Profil von 8 bis 10 km ergab vereinzelte SO_2 -Erhöhungen, die aber nicht mit den SO_2 -Layern in den Höhen von 1.5 und 4 km mit Molfraktionen von 1 bis 5 ppb vergleichbar waren. Der Layer in etwa 4 km Höhe besaß eine scharfe Untergrenze bei 3.5 km. Die obere Grenze wurde wegen des vorgegebenen Flugprofils nicht eruiert. Der Layer in 1.5 km war zu der Schicht in 4 km durch eine deutlich geringer mit SO_2 belastete Luftschicht getrennt. Das Höhenprofil (s. **Abb. 9.4**) dieses Fluges zeigt, dass der SO_2 -Layer in 1.5 km nur bis 600 m über Meereshöhe reicht. Während der Messung wurden Luftschichten auf niedriger Höhe (14:15 UT, < 200 m) durchflogen, die aufgrund ihrer geringen SO_2 -Molfraktionen um 10 ppt auf reine polare Luftmassen hindeuteten. Dieser Hintergrund lag deutlich unter denen vom MPI-K/DLR gemessenen in INTEX-B, ITOP (40–50 ppt) (s. **Kap. 7**), TROCCINOX und SCOUT-O3 (50–100 ppt) [Schuck, 2006; Fiedler, 2007].

Abb. 9.7 gibt das während ASTAR gemessene SO_2 -Höhenprofil und die daraus berechnete mittlere SO_2 -Molfraktion wieder. Deutlich zu erkennen sind die auf 1 ppb erhöhten SO_2 -Molfraktionen in Flughöhen über 3 km. Die höchsten Molfraktionen von 5 ppb wurden innerhalb der Grenzschicht am 08.04.2007 (s. **Abb. 9.3**) gemessen. Die mittleren Molfraktionen in Flughöhen von 4 km lagen um 100 ppt und nahmen mit steigender Flughöhe bis 11 km auf 60 ppt ab.

Die während der gesamten Kampagne gemessenen SO_2 -Molfraktionen lagen überraschenderweise auf einem hohen Niveau, obwohl die Arctic Haze-Situation während des Kampagnenzeitraums im Jahr 2007 nicht die gleichen Dimensionen wie in den Jahren zuvor annahm, in denen die für einen Arctic Haze üblichen Dunstschichten deutlich zu erkennen waren. Während der ASTAR-Kampagne 2007 konnte eine solche Dunstschicht nicht festgestellt werden. Da die Messungen und Auswertungen dieser Kampagne in den Zeitraum des Endes dieser Arbeit fielen, bestehen die dargestellten Zeitreihen aus vorläufigen Daten und unterliegen möglicherweise noch kleineren Änderungen. Zu der Herkunft dieser Verschmutzungen können zu diesem Zeitpunkt wegen nicht vorhandenen Trajektorien der Luftmassen keine weiteren Angaben gemacht werden.

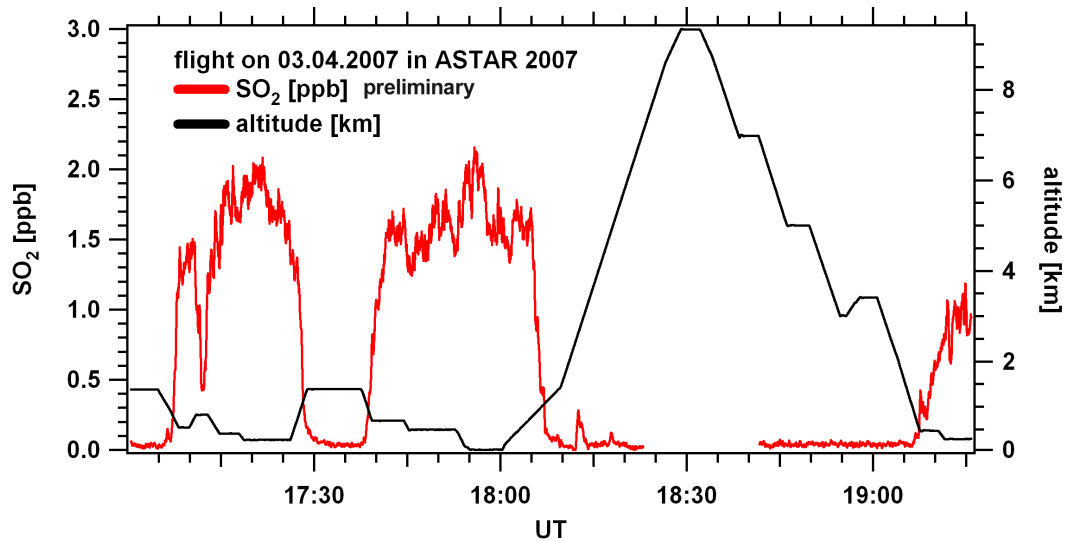


Abbildung 9.1: Die gemessenen SO₂-Molfraktionen während eines ASTAR-Fluges am 03.04.2007. Ziel dieses Fluges war ein vertikales Flugprofil innerhalb der Grenzschicht in der Gegend von Ny Alesund und ein Profil während des Abstiegs von der oberen Troposphäre durch die hoch liegende Zirkusbewölkung. Während innerhalb der Grenzschicht bei Ny Alesund SO₂-Molfraktion von über 2 ppb gemessen wurden, zeigten sich während des Abstiegs keine signifikanten Erhöhungen.

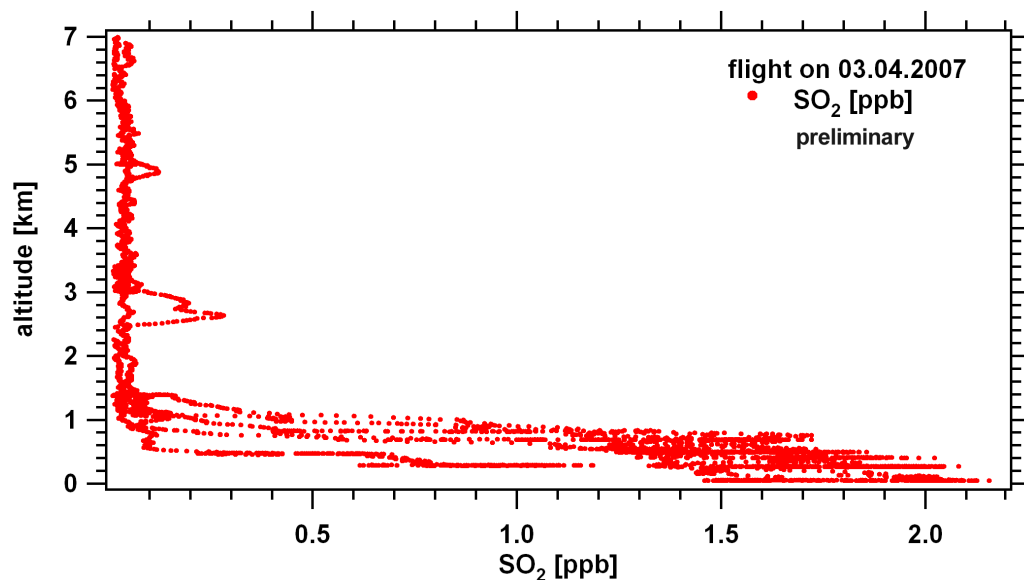


Abbildung 9.2: Das Vertikalprofil gibt die SO₂-Erhöhungen in der Gegend um Ny Alesund zwischen 0 und 1 km deutlich wieder, wobei die maximalen Molfraktionen unterhalb von 800 m Höhe liegen. Zusätzlich werden auf 3 und 5 km kleine Erhöhungen im SO₂ sichtbar.

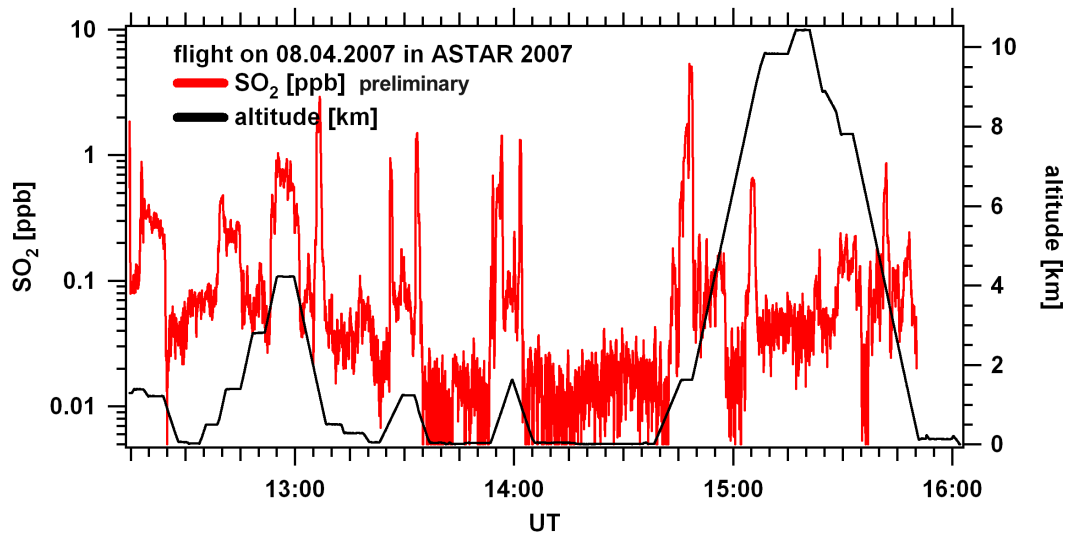


Abbildung 9.3: Die gemessenen SO₂-Molfraktionen während eines ASTAR-Fluges am 08.04.2007. Ziel dieses Fluges mit Start und Landung in Longyearbyen war die Messung der Spurengas- und Aerosolverteilung über der Schelfeiskante innerhalb der Grenzschicht und reiner polarer Luftmassen. Hierbei wurden Flugprofile zwischen 0 und 4 km Höhen durchflogen. Gegen Ende des Fluges wurde ein vertikales Profil in Höhen zwischen 8 um 10 km erstellt. Die SO₂-Molfraktionen reichten von 10 ppt in den reinen polaren Luftmassen bis zu 5 ppb in stark verschmutzten Luftmassen.

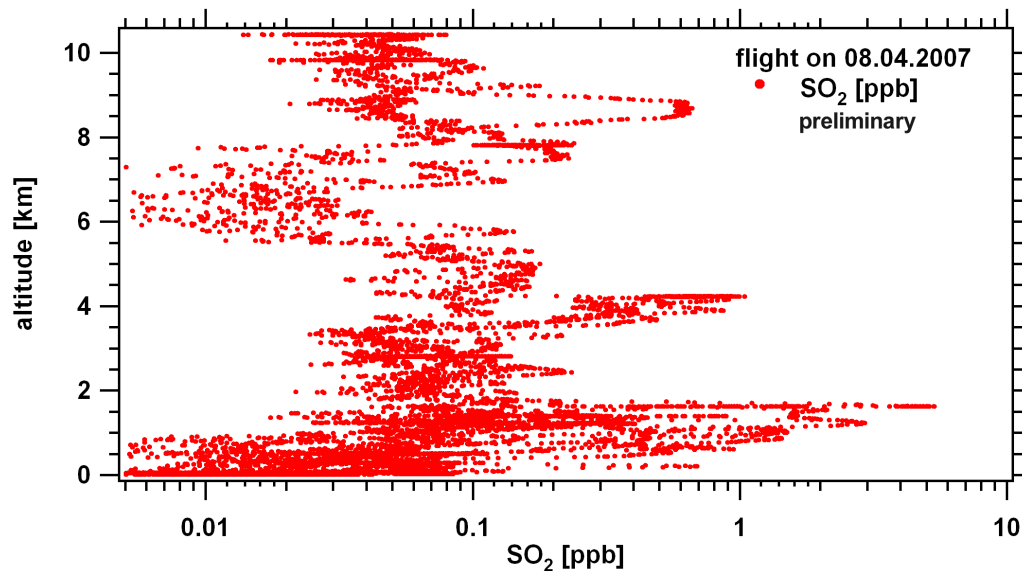


Abbildung 9.4: Das Vertikalprofil zeigt deutliche Erhöhungen der SO₂-Molfraktionen innerhalb der freien Troposphäre zwischen 2 und 10 km. Die Luftschicht in 1.5 km Höhe ist mit SO₂-Molfraktionen bis 5 ppb deutlich belastet.

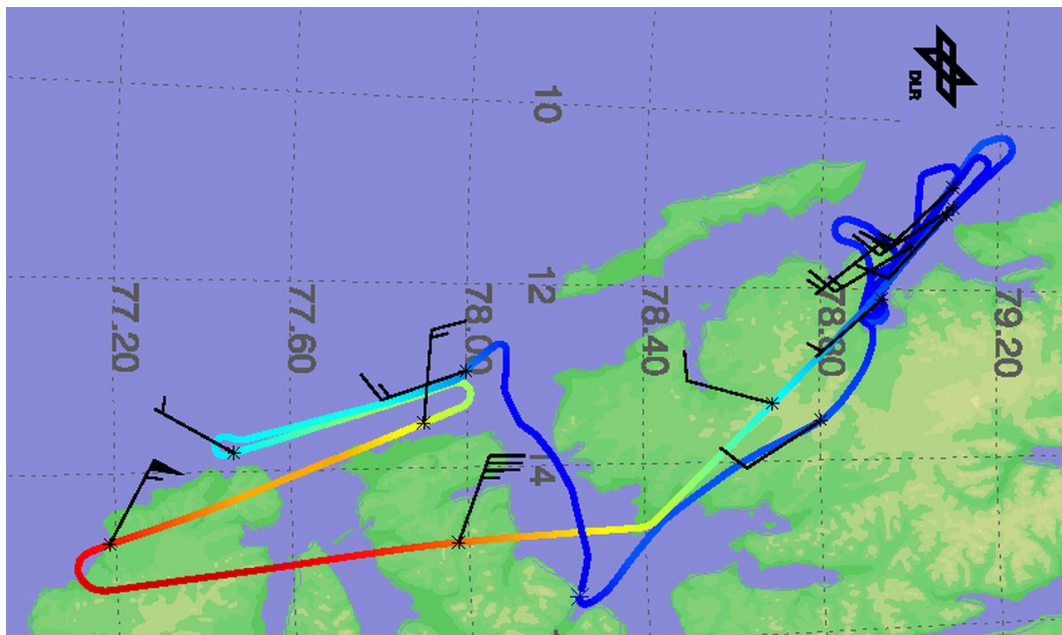


Abbildung 9.5: Die Flugroute des ASTAR-Fluges vom 03.04.2007. Hierbei wurde die Gegend um Ny Alesund angefliegen und vermessen. Die Farben geben die Höhe während des Fluges wieder (blau-rot, 0–8.5 km).

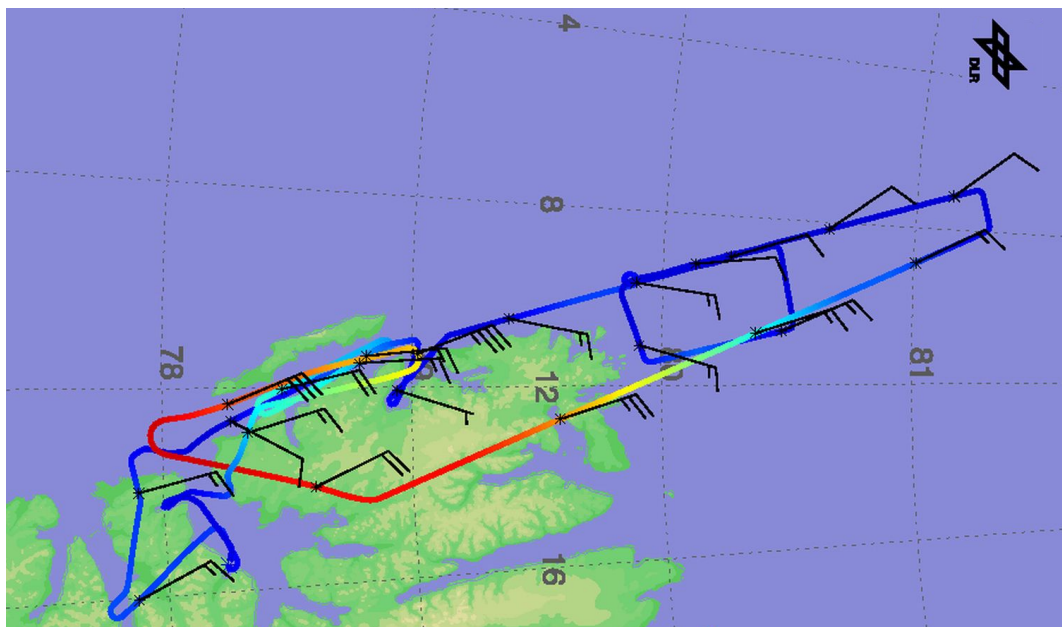


Abbildung 9.6: Die Flugroute des ASTAR-Fluges vom 08.04.2007. Hierbei wurde die Grenzschicht in der Gegend um das Schelfeis im Norden Spitzbergen durchgeführt. Die Farben geben die Höhe während des Fluges wieder (blau-rot, 0–10 km).

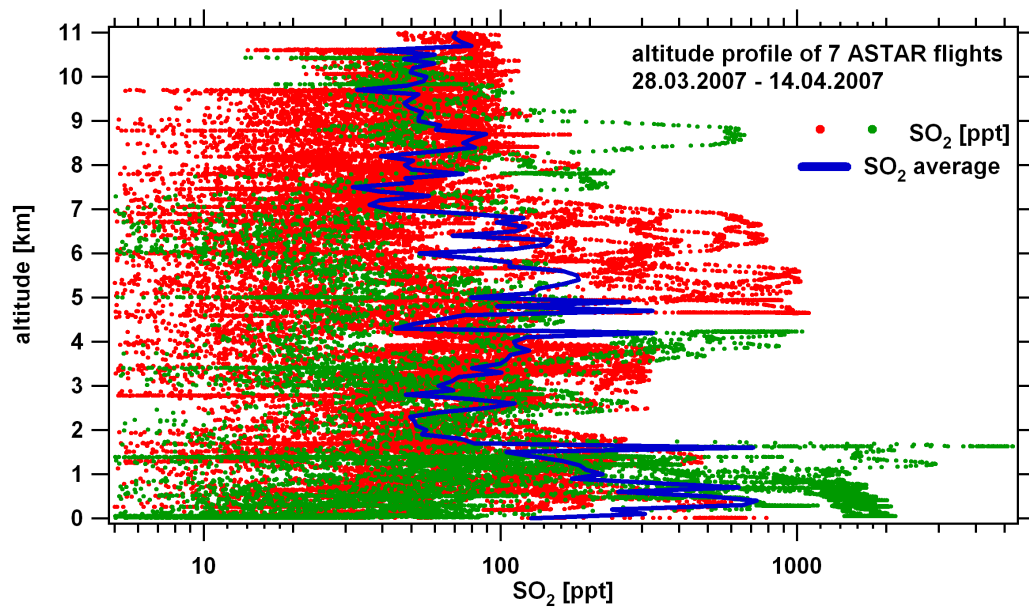


Abbildung 9.7: SO₂-Höhenprofil von 7 Flügen mit OP-Spitzbergen während ASTAR. Die schon in **Abb. 9.1** und **9.3** dargestellten Flüge (grün) geben mit den anderen 5 Flügen (rot) die großen gemessenen Unterschiede der SO₂-Molfraktionen wieder. Hierbei wurden in Höhen über 3 km Molfraktionen von über 1 ppt gemessen. Der Hintergrund während den Messungen lag zwischen 10 und 40 ppt. Die mittlere SO₂-Molfraktion innerhalb der Grenzschicht lag zwischen 100 und 400 ppt, während in Höhen zwischen 3 und 7 km die Mittelwerte um 100 ppt lagen. In Höhen über 7 km fielen die durchschnittlichen Molfraktionen auf 40 bis 80 ppt.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Vorbereitung, Umsetzung und Auswertung der in dieser Arbeit gewonnenen Daten und der Interpretation der Messungen und Messwerte im Rahmen der Messkampagne INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment B). Laborversuche zu elektrischen Entladungen im Hinblick auf die an der Technischen Universität München (TUM) durchgeführten Experimente werden ebenso aufgezeigt.

Das Ziel der internationalen INTEX-B Kampagne ist die Erforschung des interkontinentalen Transports von Spurengasen und Aerosolen und dem sich hieraus entstehenden Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der lokalen Atmosphäre in weit entfernten Gebieten. Ziel der Laborversuche am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der TUM war die Messung der Bildung von HNO_x , motiviert durch atmosphärische elektrische Entladungen, wie sie innerhalb der Grenzschicht häufig vorkommen.

Für die Messung der Spurengase SO_2 , HNO_3 und HCOOH während INTEX-B wurde ein IT-CIMS-Massenspektrometer eingesetzt, welches innerhalb dieser Arbeit weiterentwickelt und für die vorgesehene isotopische in situ Kalibration gemessener Spurengase charakterisiert wurde. Dies umfasst auch die Berechnung der Konzentrationen mithilfe der so genannten ACIMS-Formel.

Einlasssystem und Strömungsrohr wurden bis auf ein Magnetventil und den dazugehörigen Drucksensor mit Teflon/PFA ausgekleidet, um die Beeinträchtigung der HNO_3 -Messung durch eine Passivierung der Edelstahlkomponenten auszuschließen. Die Zugabe isotopischer Spurengase wie H^{15}NO_3 , $\text{H}^{13}\text{HCOOH}$ und $^{14}\text{SO}_2$ zu einem Gesamtfluss von 7.45 slpm durch das Strömungsrohr sollte die Berechnung der gemessenen Molfraktion von der Feuchte und von Wandverlusten unabhängig werden lassen. Aus Platz- und Gewichtsgründen sowie der von Außendruck abhängenden Emissionsrate des isotopischen HNO_3 -Permeationsröhrchen wurden diese in das Strömungsrohr integriert, wodurch die oben genannten Abhängigkeiten der Wandverluste von HCOOH und HNO_3 nur auf das Strömungsrohrsystem beschränkt wurden. Für die SO_2 -Eichung wurde ein isotopisches Gasgemisch aus 1 ppm $^{34}\text{SO}_2$ in N_2 6.0 eingesetzt, welches über einen Massenflussregler in das Einlasssystem injiziert wurde. Die zeitliche Auflösung des Messaufbaus ergibt sich für SO_2 zu einer Sekunde, bei einem relativen Fehler von 15 % bei 100 ppt. Für HNO_3 ergeben sich Fehler je nach Messmethode zwischen 30 (ACIMS-Formel) und 50 % (Isotopische Onlineeichung). Die Bestimmung der relativen Fehler der Methansäure war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich, da eine in Auftrag gegebene kommerziellen Eichung fehlschlug. Die SO_2 -Kalibrierung des CIMS-Gerätes ergab eine Querempfindlichkeit gegenüber Ozon, die vermutlich auf dem im Stahl vorhandenen Schwefel beruhte.

In 14 Messflügen wurden nordamerikanische und asiatische Luftmassen über Westeuropa vermessen, deren exaktes Zielgebiet wie auch zu erwartende Spurengasmolfraktionen durch das Tracer Modell Flexpart vorhergesagt wurden. Das Ergebnis zweier dieser Messflüge wurde in dieser Arbeit vorgestellt. Flug f01b am 24.03.2006 hatte als Ziel die Sondierung eines nordamerikanischen und asiatischen Plumes. Während die gemessenen Molfraktionen des nordamerikanischen Plumes hinter dem vom Modell vorausgesagten Molfraktionen zurückblieben und nur unzureichend ermittelt werden konnten, gaben die Messungen des asiatische Plumes vorhergesagte zeitliche Übereinstimmungen von CO und SO_2 wieder. Die Quelleinträge des asiatischen Plumes konnten über die Verhältnisse der Spurengase Ozon, SO_2 und NO_y zu CO als FCC-Einträge mit Teilen von BB bestimmt werden.

Während des Fluges f06b vom 03.05.2006 wurden mehrere nordamerikanische Plumes mit BB- und FCC-Einträgen sondiert und ihre Spurengasverhältnisse zu CO untersucht. Die HCOOH -Messungen dieses Fluges ergaben in den nordamerikanischen Plumes deutliche HCOOH -Erhöhungen um 100 bis 200 %. Die zeitlichen CO/ SO_2 -Tracer-Voraussagen des Flexpartmodells dieser Plumes stimmen zeitlich

mit den HCOOH-Messungen überein. Durch eine einfache Berechnung der Spurengasverhältnisse wie $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ und $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{NO}_y$ im Entstehungsgebiet des Plumes konnten Hinweise auf den Quelltyp ermittelt werden.

Innerhalb des Fluges f106b wurde ein Plume mit einer extrem hohen SO_2 -Molfraktion von 1 ppb eruiert. Die Flexpartsimulation gab für diesen Plume keine einheitliche Quellregion wieder, weswegen für die Bestimmung seiner Herkunft dieser mit einem sehr jungen FFC-Plume aus der ITOP-Kampagne und dem 7 Tage alten asiatischen FFC-Plume aus Flug f101b verglichen wurde. Das u. a. hierbei verwendete Verhältnis von SO_2/CO wurde durch eine einfache Abschätzung, welche den SO_2 -Abbau gemäß Deposition und Gasphasenoxidation berücksichtigt, korrigiert. Das Alter des unbestimmten Plumes konnte damit auf 1–3 Tage abgeschätzt werden, was die Quellregion auf den nordamerikanischen Kontinent einschränkt.

Die Kampagne INTEX-B belegt die möglichen Transporte von erhöhten atmosphärischen SO_2 - und HCOOH-Molfraktionen vom nordamerikanischen Kontinent nach Europa in 2–5 Tagen. Hierbei wurden SO_2 -Molfraktionen von 1 ppb und HCOOH-Molfraktionen zwischen 100 und 300 ppt gemessen. Asiatische Luftmassen wiesen mit SO_2 -Molfraktionen um 60 ppt nur geringe Erhöhungen auf.

Die Berechnung von HNO_3 während der INTEX-B Kampagne durch die ACIMS-Formel innerhalb der Stratosphäre ergab Molfraktionen von bis zu 2.5 ppb. Ein Vergleich der Ozon/ HNO_3 -Verhältnisse zu Berechnungen über eine isotopische Onlineeichung während weiterer Testflüge ergab vergleichbar gute Ergebnisse. Beide Methoden weisen allerdings einen Passivierungseffekt durch das Magnetventil auf, wodurch anfängliche HNO_3 -Molfraktionen zu niedrig ausfallen. Die auffallend hohen Fehler der isotopischen Eichung bis 50 % entstanden überwiegend durch die niedrige Molfraktion des isotopischen Standards. Zukünftige HNO_3 -Messungen in feuchten Luftmassen können durch das Einlassen des isotopischen HNO_3 -Standards in den Ansaugstutzen die Wandverluste des CIMS-Gerätes vollständig berücksichtigen.

Die Laborversuche an der TU-München dienen der Untersuchung der Bildung von HNO_x , hinsichtlich unterschiedlicher Entladungstypen wie Korona, Lichtbogen und Blitzstoß. Die HNO_3 -Molfraktionen wurden über die ACIMS-Formel mit dem Eduktion NO_3^- berechnet. Der effektive Ratenkoeffizient dieser Reaktion wurde über den Vergleich mit CO_3^- -Ionen zu $0.45 (\pm 0.1) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt. Hierbei ergaben sich HNO_3/NO_y -Verhältnisse von bis zu 4 % für AC-Korona, < 1 % den Blitzstoß und 1.6 % im Falle eines Lichtbogens. Für den Blitzstoß und die AC-Korona konnte mit steigender Spannung ein Anstieg der HNO_3 -Molfraktion beobachtet werden.

Während den Blitzstoßentladungen wurde ein starker Einbruch in der NO -Molfraktion festgestellt, der auf eine mögliche Reaktion mit den zeitgleich hohen Ozonmolfraktionen schließen lässt. Zusätzlich wurden in den erzeugten Entladungen die Spurengase HONO, HNO_4 und NO_3 nachgewiesen und mit dem für HNO_3 bestimmten Ratenkoeffizienten berechnet. Blitzstoß und AC-Korona zeigten während der Entladung einen Anstieg aller untersuchten Spurengase, während es im Falle eines Lichtbogens zu einem Rückgang der HONO, HNO_4 und NO_3 -Molfraktion kam. Vermutlich hervorgerufen durch die Emission von UV-Strahlung während der Entladung.

Die durchgeführten Versuche zur isotopischen Kalibration der CIMS-Apparatur zeigten die Möglichkeit der Erweiterung der parallelen Messung neuer Spurengase durch Zugabe weiterer Isotope. Voraussetzung hierfür ist eine IMR des zu messenden Spurengases mit dem CO_3^- -Ion und einer vernachlässigbaren Überlagerung oder Querempfindlichkeit von anderen Spurengasen.

Anhang A

A.1 Flexpartmodell

Das Flexpart Modell ist ein für die Dispersion von Partikeln neu entwickeltes, lagrangesches Modell zum Zweck der Forschung und Notfallvorhersage. Es simuliert den interkontinentalen Transport von Luftmassen und berücksichtigt hierbei u. a. Diffusion, Deposition und Konvektion. Durch Einbringen eines Emissionskatasters können zusätzlich Quellregionen wie Waldbrandgebiete oder Großstädte mit einbezogen werden. Das Modell benutzt gewonnene Datensätze des European Center for Medium Range Weather Forecasts (ECMWF) [Stohl, 2001].

Die benutzten Plots zeigen die Column residence time, die Retroplume summary und Vorwärtsberechnungen für Vorhersagen. Diese sind unter [Stohl, 2007b] durch die auf der Flexpart-Webseite öffentlich zugänglichen Beschreibungen erklärt.

A.2 Ausschnitte zur Flexpart-Erklärung

Die folgenden Unterabschnitte sind öffentliche Auszüge der Beschreibung von FLEXPART¹ und dienen zur Erklärung der von FLEXPART generierten dargestellten Diagramme.

A.2.1 Column residence time

This product shows the vertically integrated residence time of the particles. It is recommended to inspect this product first, because it always shows the entire retroplume and gives the quickest impression where the air did come from (but without altitude information). Strictly, this is not a residence time, but the response an emission release of unit source strength would have at the receptor (i.e., at the measurement point) assuming no chemical transformations, deposition, etc. This response function is proportional to the residence time of all particles over a unit area (hence the name I have chosen), but involves scaling with the specific volume of air. The unit shown is nanoseconds times meters divided by kilograms. The numbers superimposed on the shading are the days back in time for the retroplume centroid. They give an approximate indication of where the plume was at what time (but note that the centroids become poorly representative for the plume if the plume shape is too complex. Numbers typically become unrepresentative when they leave the main stream of particles (i.e., a well confined streamer in the column residence time) or if there are multiple such streamers. You may notice that individual particle trajectories become visible as lines of low values of residence times. This is due to the logarithmic scale used and typically occurs far backward in time when particle trajectories have already diverged strongly and the 40000 particles used are not many enough to fully characterize the retroplume's complexity. Also note that low values of residence times often can be found apparently downwind of the measurement location. This normally is due to particles having circled the globe.

A.2.2 Retroplume summary

This is perhaps the most complex product and uses a technique described by Stohl et al. (A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements, Atmos. Environ., 36, 4635–4648, 2002) to display 5-dimensional data. Every 24 hours, particle positions are assigned to one of 5 groups using a clustering algorithm. At the position of every cluster a circle is

¹<http://zardoz.nilu.no/andreas/ASTAR/description.html>

drawn with the circle's radius scaled with the number of particles the cluster represents (i.e., the fraction of sampled air for which it is representative). The color of the circle indicates the altitude, and the number on top gives the time backward in days. The retroplume's centroid is also displayed by a trajectory, but as plumes get complex back in time, the centroid may not be very representative of the true plume position. It takes some time to get acquainted, but once you know how it can be used, this product tells you where the air sampled was at what time and at what altitude, all in one plot.

A.2.3 CO, SO₂ source contributions

This is the product between the residence time. (There are different names in the literature) and the anthropogenic emission flux (in kilograms per square meter and second) taken from the inventories. The result is an emission contribution in ppb per square meter. If the emission contribution is integrated over the earth's surface, a tracer mixing ratio at the sampling location is obtained. It is also reported on the plot and, furthermore, Asian, American and European contributions are listed separately. These mixing ratios are quantitatively comparable to the measurements under the assumption that the species is conserved (no chemistry, no deposition). The tracers reported for the European domains is different from that shown in the global and polar stereographic domains. This occurs because a 2 degree residence time output is used for the latter domains, whereas for the former a 0.5x0.5 degree domain is used that is limited to Europe. If emissions within a 2 degree grid cell are inhomogeneous, substantial differences can occur between the two resolutions, even though the residence times are exactly the same when averaged over the coarse grid cell.

A.2.4 Emission tracer time series

These plots show time series of the above tracers during the flight constructed from the backward simulations for the entire month, displayed separately for total anthropogenic, Asian, North American, and European pollution.

A.2.5 Footprint

Like Column residence time, but averaged over the lowest 150 m instead of vertically integrated. As anthropogenic emissions are mostly located at the surface, this gives an indication where emissions were likely taken up. The unit shown is nanoseconds divided by kilograms.

A.3 Zusammenfassung

Der Retroplume (s. z.B. **Abb. 7.2**) gibt den Anteil der Partikel (Größe des Kreises) und Höhe der Partikel (Farbe des Kreises) vom Quellort wieder, die an dem Messort erwartet werden. Ebenso wird die Transportzeit (Zahl im Kreis) in Tagen zum Messort wiedergeben. Der Graph (unten) gibt den mittleren Höhenverlauf (schwarze Linie) in zeitlicher Abhängigkeit der Luftmasse wieder. Die Kreise (grün) geben Informationen über die mögliche Aufnahmewahrscheinlichkeit (Fläche des Kreises) von Spurengasen in der dargestellten Höhe wieder.

Das Column residence time Diagramm (s. z.B. **Abb. 7.1**) gibt die Herkunftswahrscheinlichkeit der gemessenen Luftmasse wieder. Hierbei werden 40000 Teilchen vom Messort rückwärts laufen gelassen und ihre Position wird farblich dargestellt. Durch die Integration besitzt dieses Diagramm keine Höheninformationen. Die Laufzeit der Luftmasse in Tagen bis zum Messpunkt wird durch die Zahlen wiedergegeben.

Die von Flexpart berechneten Zeitreihen der Tracergase SO₂ und CO geben die vorhergesagten Molfraktionen während des Fluges wieder.

Die Source-Contributions der Tracer CO und SO₂ gibt den Anteil von Quellregionen wieder, die einen Beitrag zu der gemessenen Luftmasse beinhalten. Durch die verwendeten Inventarlisten können Biomass burning und FFC in CO unterschieden werden.

Anhang B

B.1 Übersicht der INTEX-B Flüge fl01b und fl06b

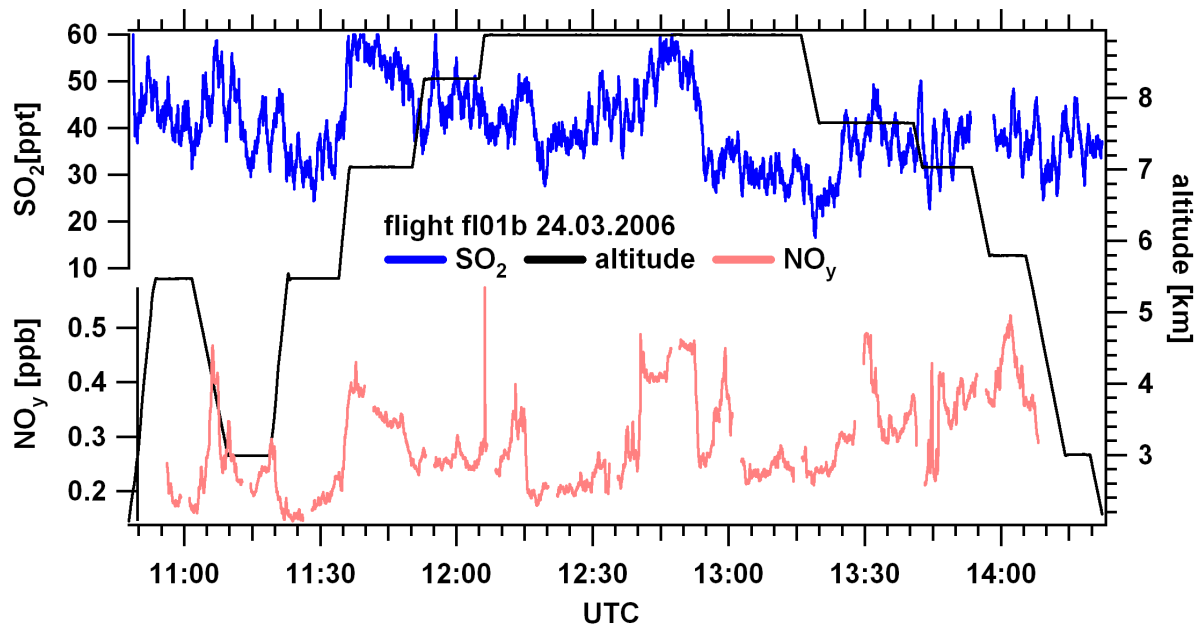


Abbildung B.1: Messergebnisse der Molfraktionen des Fluges fl01b vom 24.03.2006 von SO₂ (IT-CIMS, MPI-K/DLR) und NO_y (DLR).

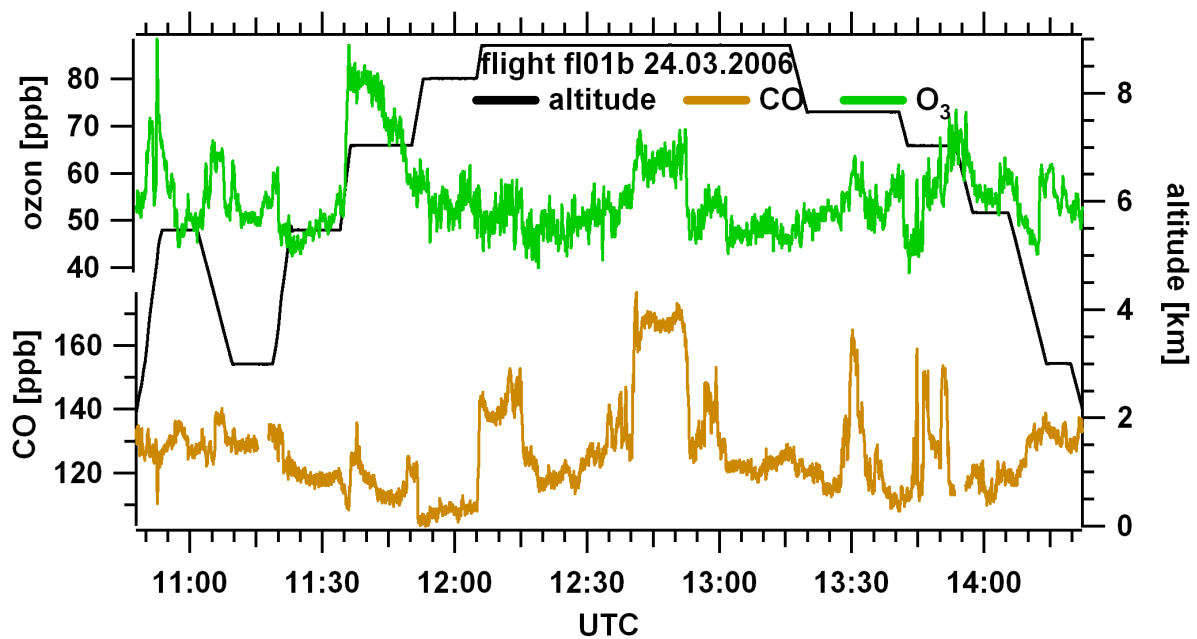


Abbildung B.2: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges fl01b vom 24.03.2006 von Ozon und CO (beide DLR).

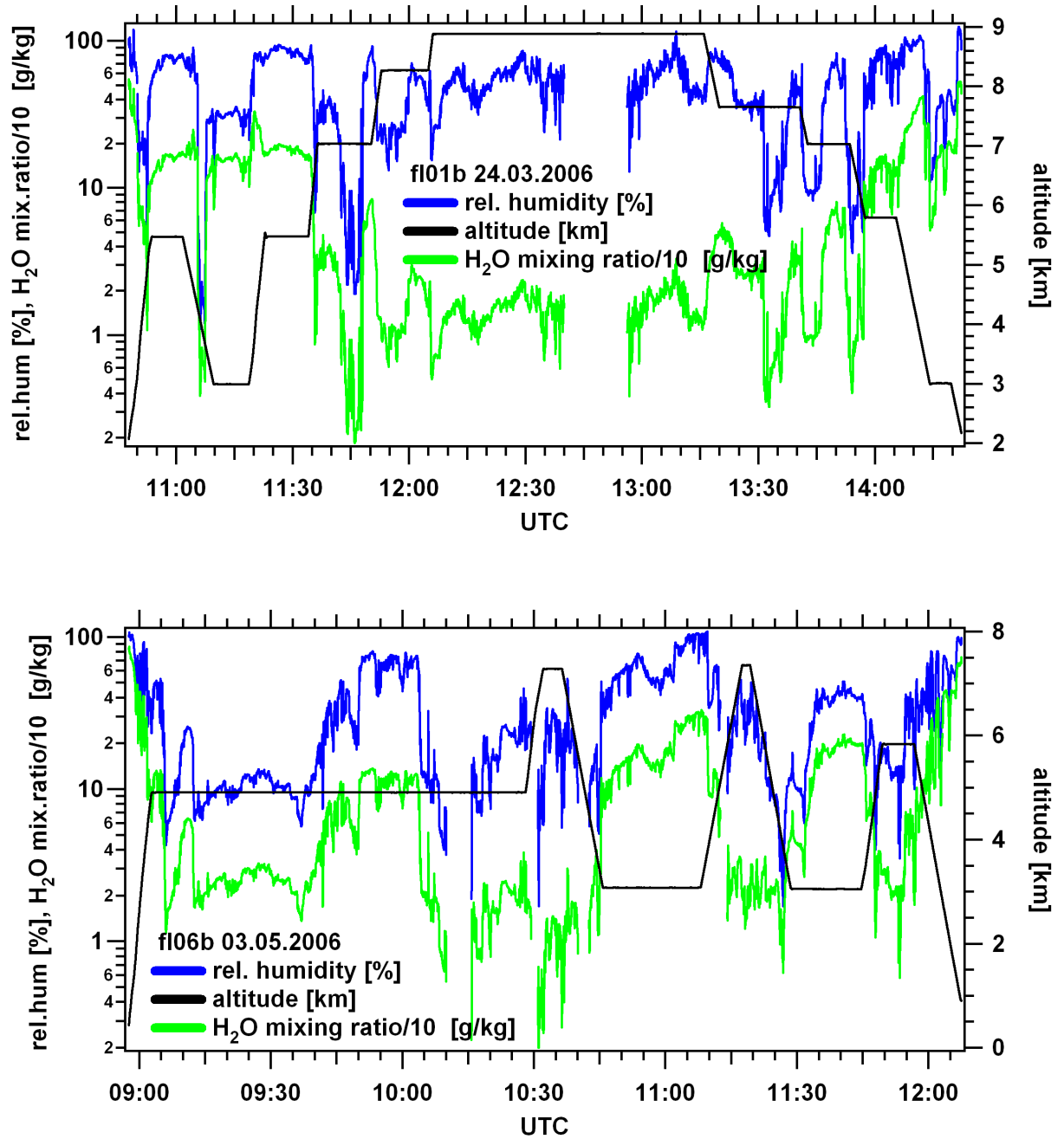


Abbildung B.3: Relative Feuchte und H₂O-Mischungsverhältnis der Flüge fl01b (oben) und fl06b (unten).

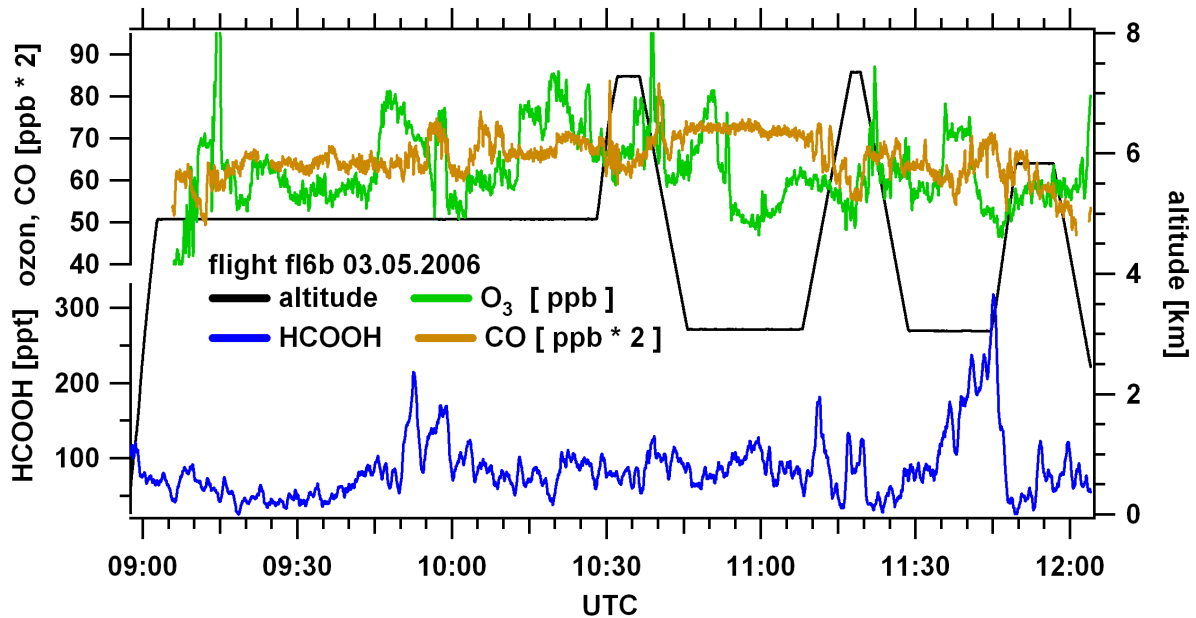


Abbildung B.4: Messergebnisse der Molfraktionen des Fluges f16b vom 03.05.2006 während INTEX-B. Dargestellt sind HCOOH (IT-CIMS, MPI-K/DLR) sowie Ozon und CO (beide DLR).

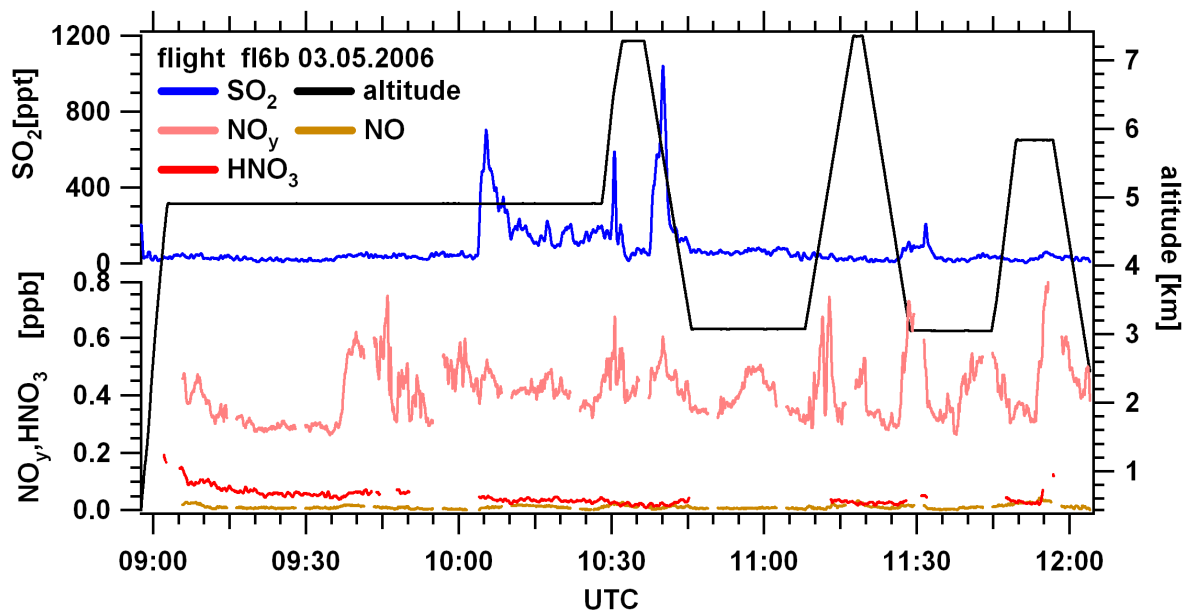


Abbildung B.5: Messergebnisse der Molfraktionen von SO₂, HNO₃ (IT-CIMS, MPI-K/DLR) NO und NO_y (beide DLR) des Fluges f16b vom 03.05.2006 während INTEX-B.

B.2 INTEX-B und SHIPS Flüge fl03, fl04, fl05

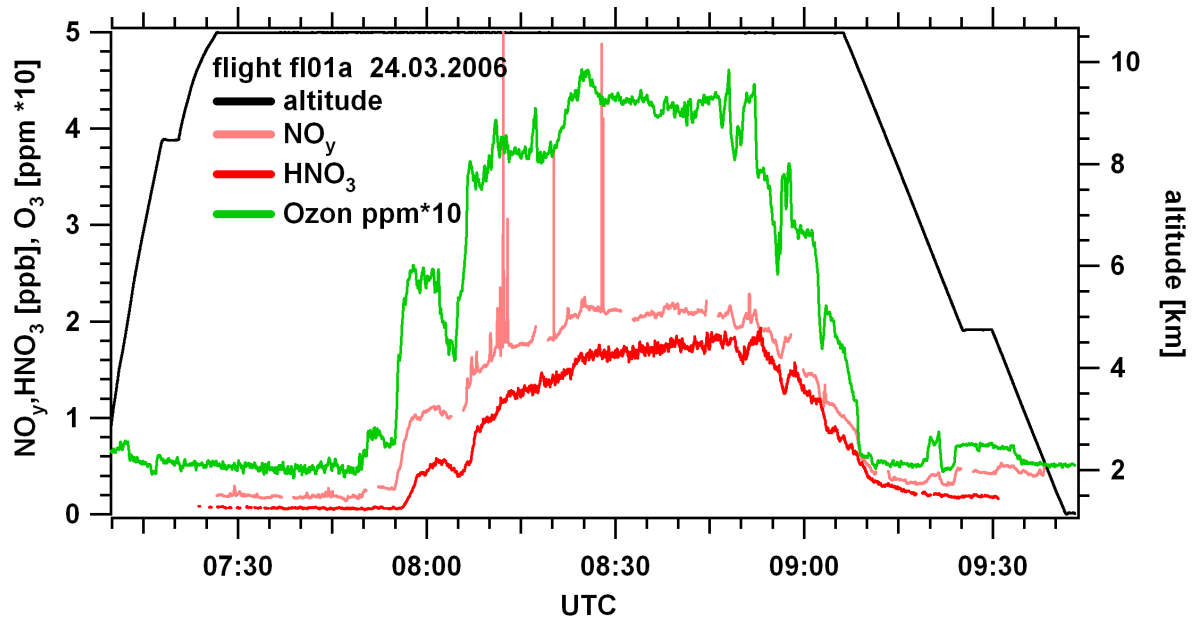


Abbildung B.6: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges fl01a vom 24.03.2006 von HNO_3 (IT-CIMS, MPI-K/DLR), Ozon und NO_y (beide DLR).

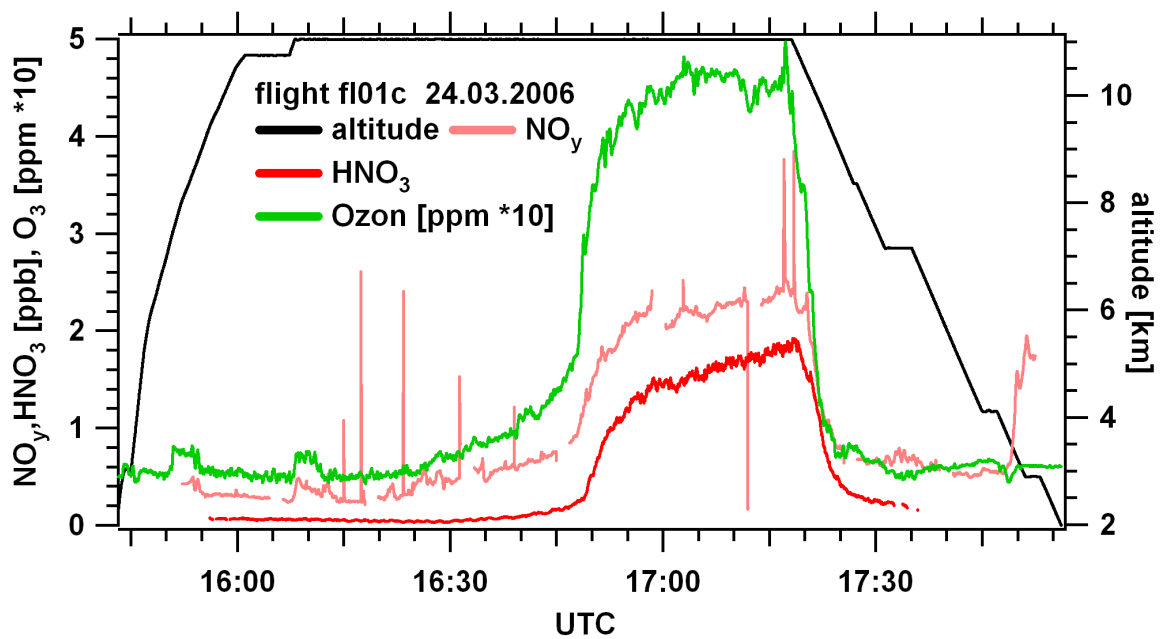


Abbildung B.7: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges fl01c vom 24.03.2006 von HNO_3 (IT-CIMS, MPI-K/DLR), Ozon und NO_y (beide DLR).

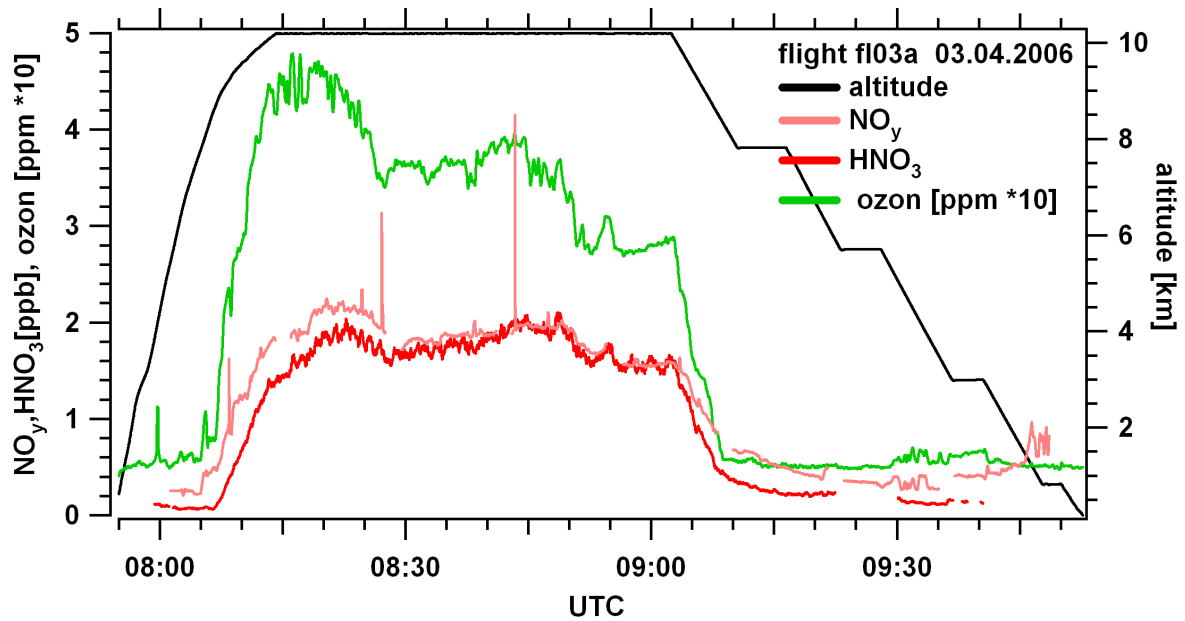


Abbildung B.8: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges f103a vom 03.04.2006 von HNO_3 (IT-CIMS, MPI-K/DLR), Ozon und NO_y (beide DLR.)

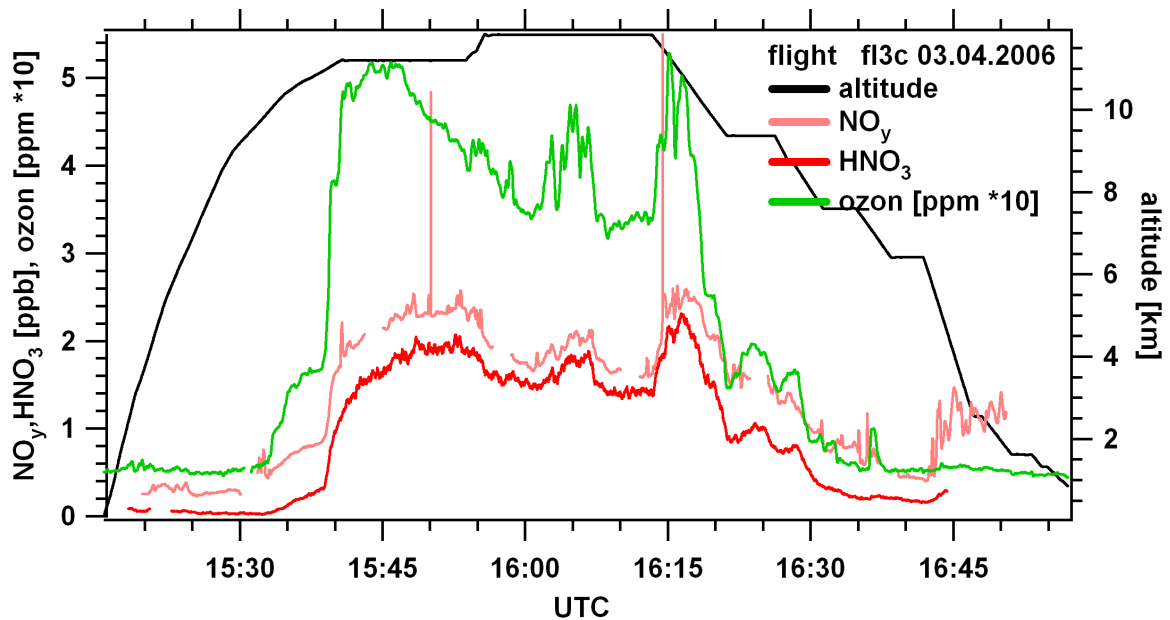


Abbildung B.9: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges f13c vom 03.04.2006 von HNO_3 (IT-CIMS, MPI-K/DLR), Ozon und NO_y (beide DLR.)

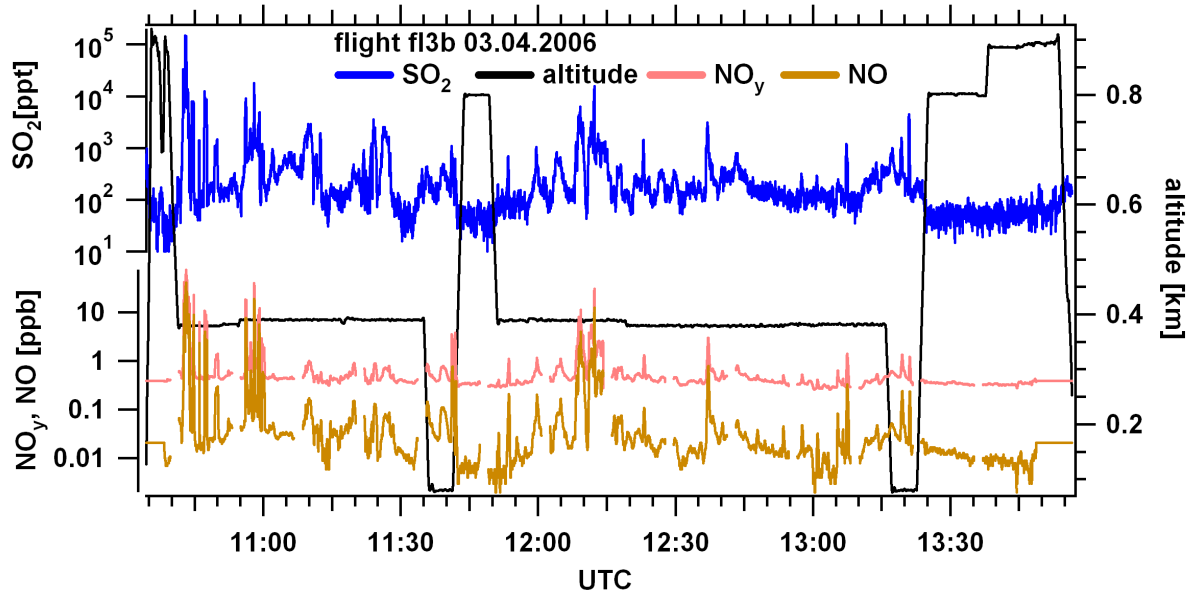


Abbildung B.10: Messergebnisse der Molfraktionen eines Schiffsverfolgungsfluges während INTEX-B fl03b vom 03.04.2006 von SO_2 (IT-CIMS, MPI-K/DLR), NO und NO_y (beide DLR).

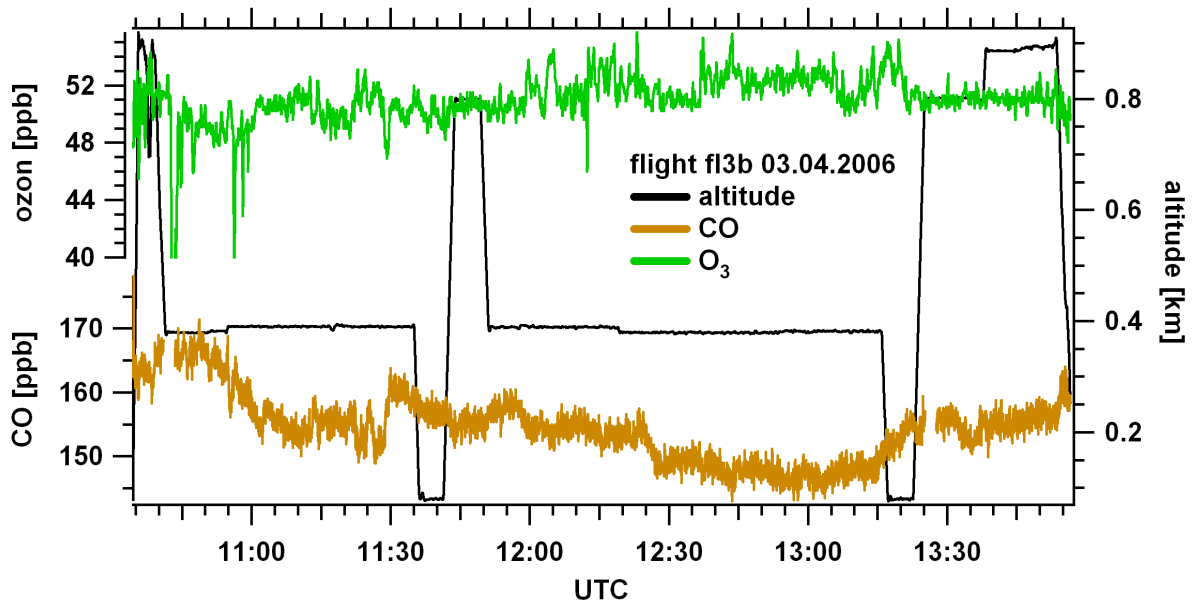


Abbildung B.11: Messergebnisse der Molfraktionen eines Schiffsverfolgungsfluges während INTEX-B fl03b vom 03.04.2006 von Ozon und CO (beide DLR).

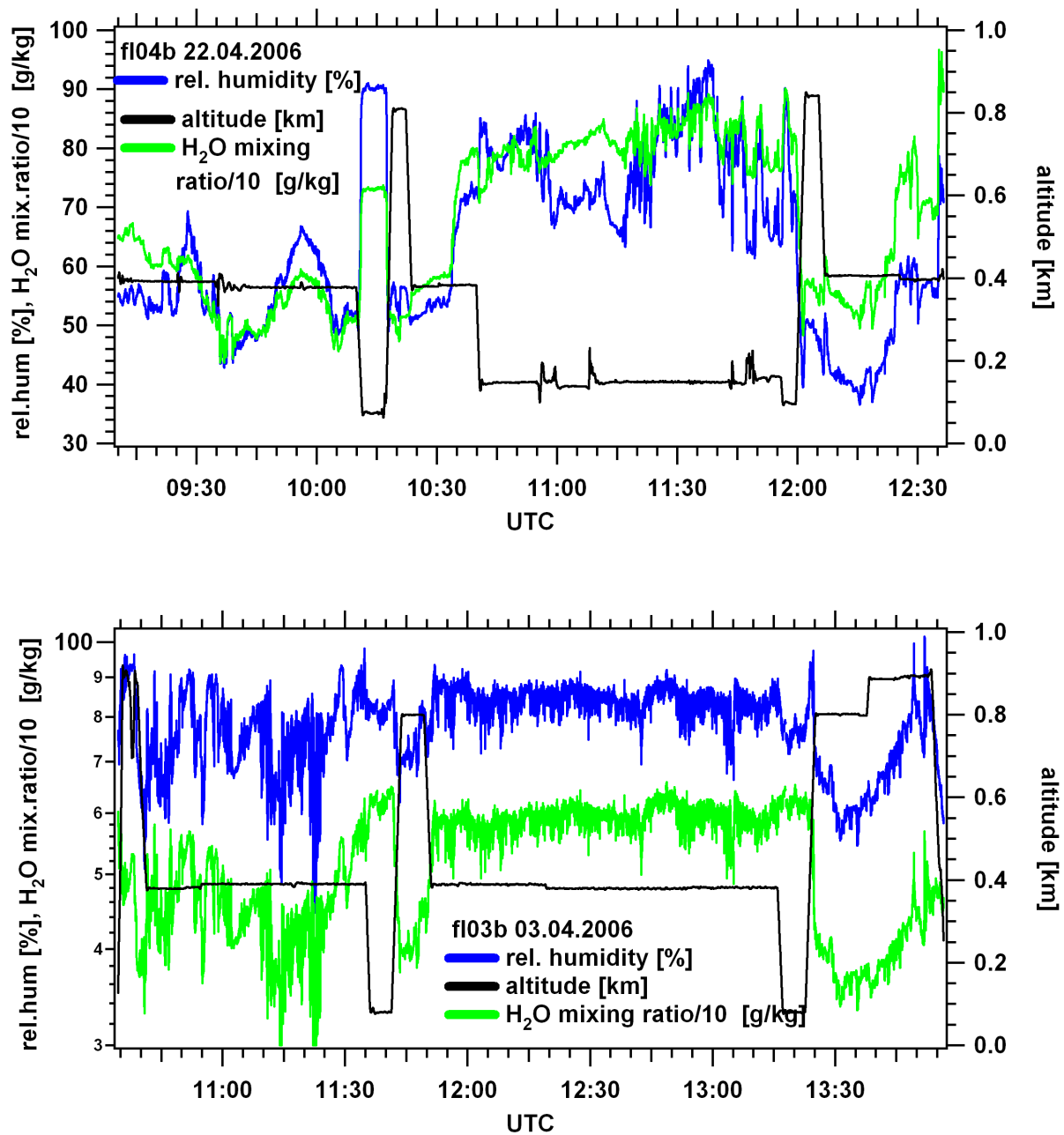


Abbildung B.12: Relative Feuchte und H₂O-Mischungsverhältnis der Flüge f104b (oben) und f103b (unten).

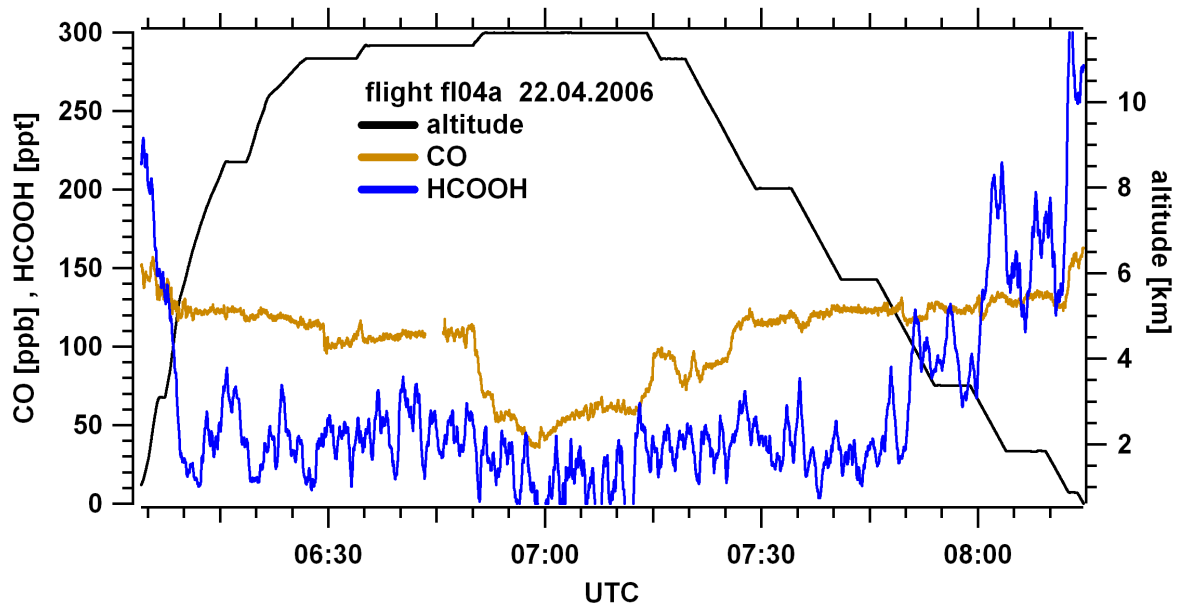


Abbildung B.13: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges f104a vom 22.04.2006 von HCOOH (IT-CIMS, MPI-K/DLR) und CO (DLR).

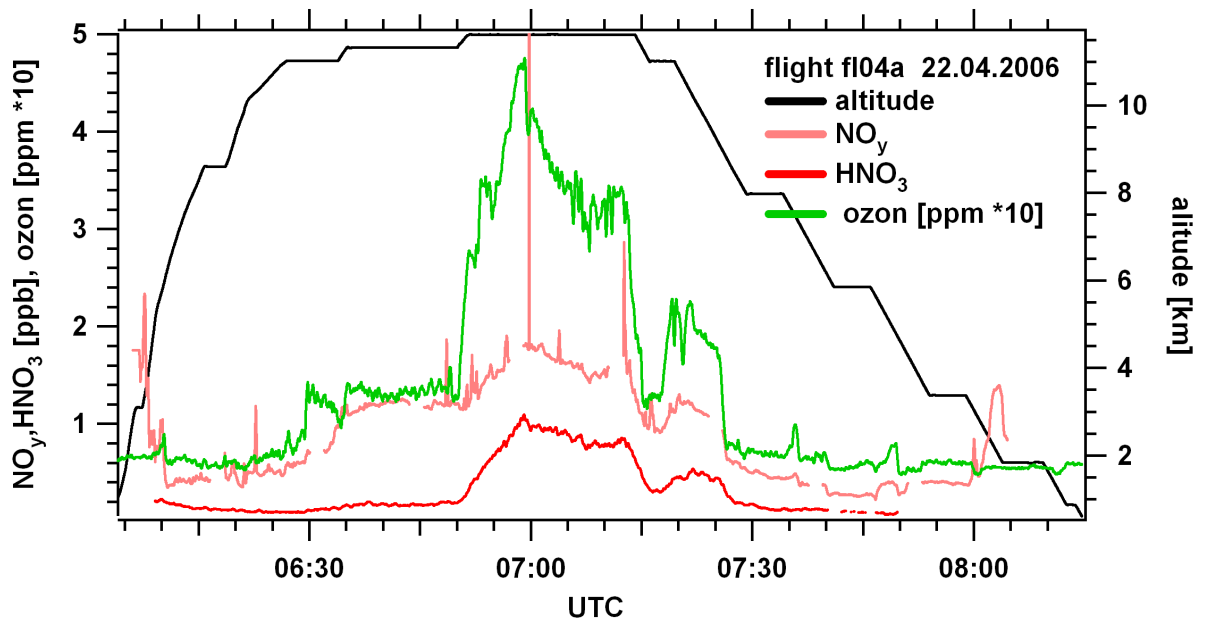


Abbildung B.14: Messergebnisse der Molfraktionen des INTEX-B-Fluges f104a vom 22.04.2006 von HNO₃ (IT-CIMS, MPI-K/DLR), Ozon und NO_y (beide DLR)

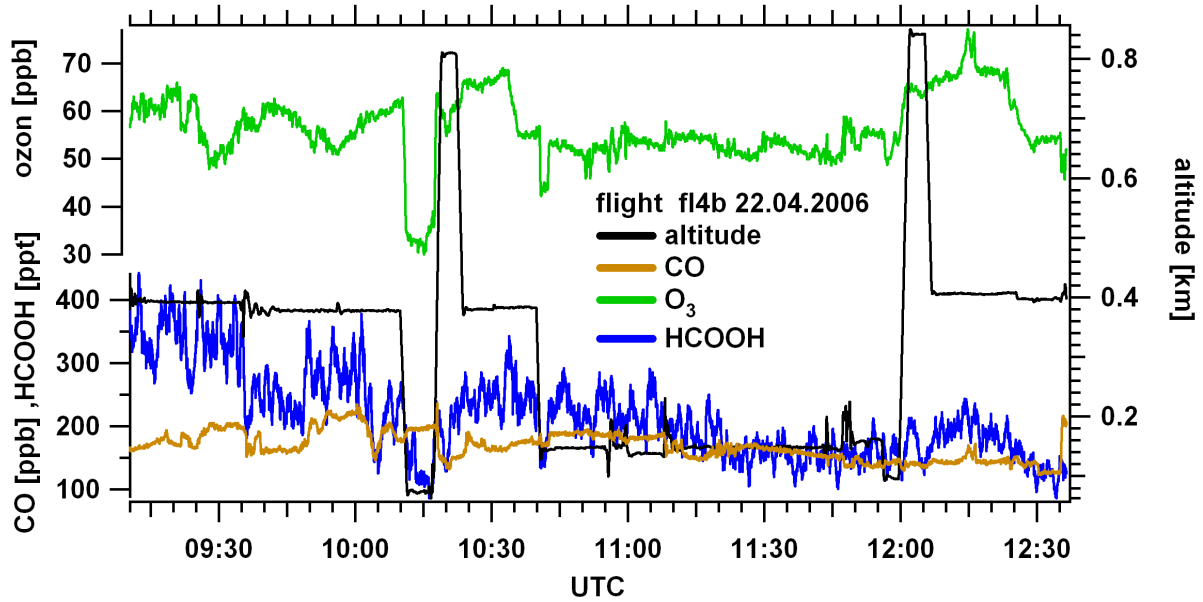


Abbildung B.15: Messergebnisse der Molfraktionen des Schiffsverfolgungsfluges während INTEX fl04b vom 22.04.2006 von HCOOH (IT-CIMS, MPI-K/DLR), Ozon und CO (beide DLR).

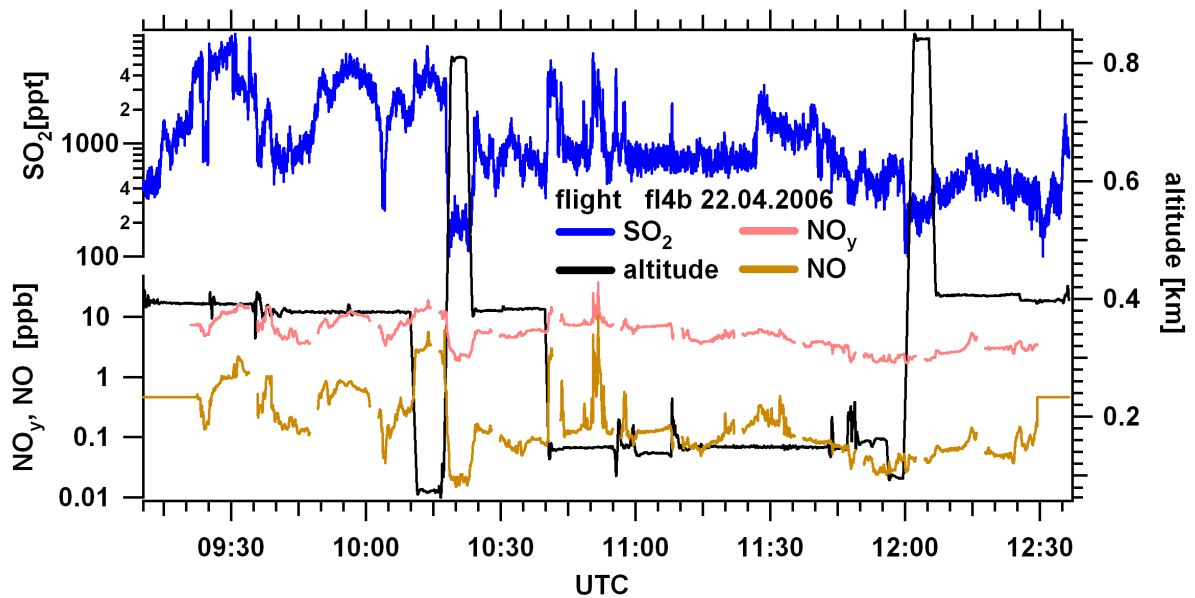


Abbildung B.16: Messergebnisse der Molfraktionen des Schiffsverfolgungsfluges während INTEX fl04b vom 22.04.2006 von SO₂ (IT-CIMS, MPI-K/DLR), NO und NO_y (beide DLR).

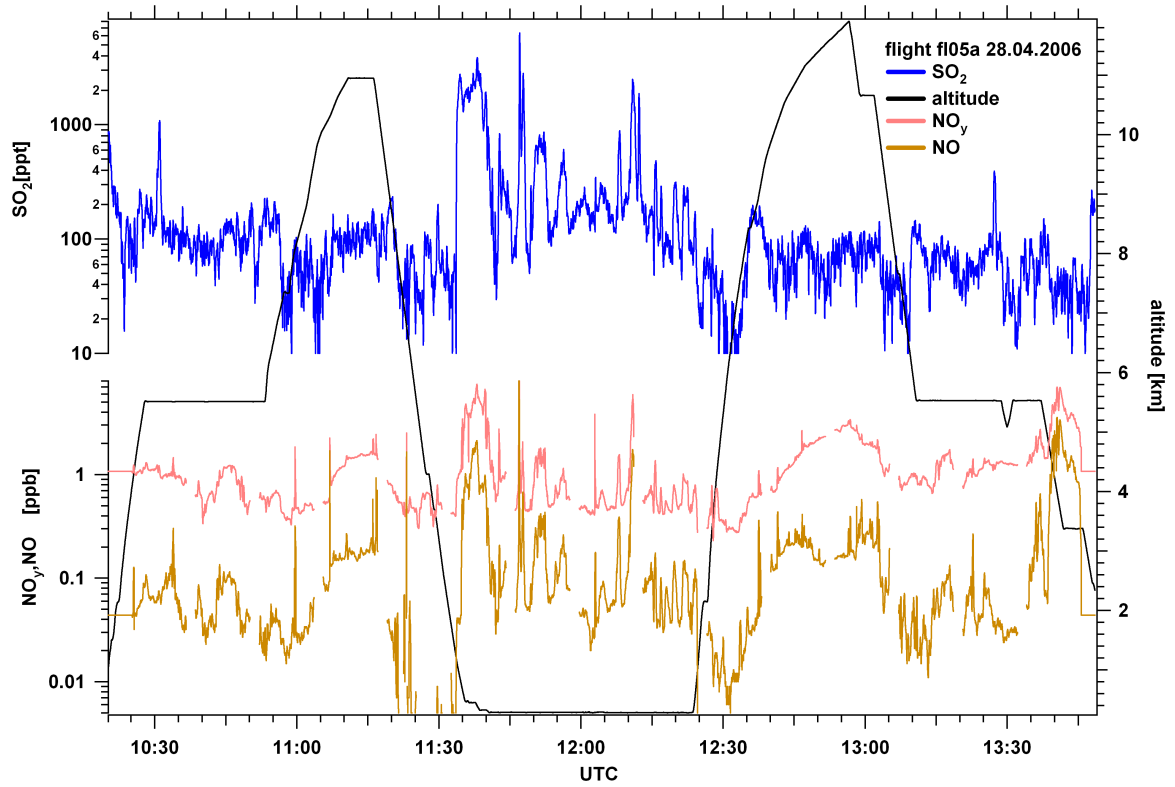


Abbildung B.17: Messergebnisse eines kombinierten Fluges zur Vermessung von Schiffsabgasen und eines Asienplumes während INTEX-B f105a.

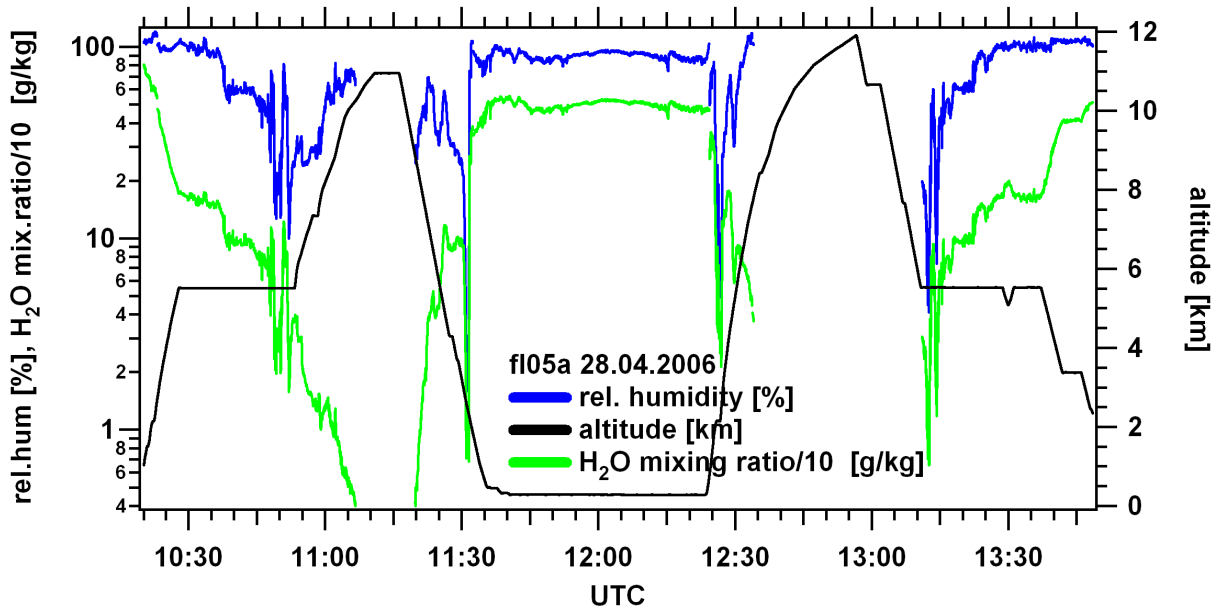


Abbildung B.18: Relative Feuchte und H₂O-Mischungsverhältnis von Flug f105a.

B.3 Computerberechnung zur SO₂-Reaktion mit OH·

```
function simulateSO2(SO2ppb_begin,Tage)

variable SO2ppb_begin,Tage
variable OHkonz = 1e6 // pro/cm^3 im 24-Stunden Schnitt
variable SO2ppb;
variable a,b,c,d;
variable SO2Konz = SO2ppb_begin * (500 / 1013) * 1e-9 * 2.68e19
// ppb nach cm-3 bei 500mbar
variable konz;

for (a = 1 ; a<=Tage ; a=a+1) // Anzahl der Tage
  for (b=1; b <=24 ; b=b+1) // Anzahl der Stunden am Tag
    for (c=1 ; c<=60; c=c+1) // Minuten der Stunde am Tag

      konz = 1.5e-12 * SO2konz * OHkonz * 60
// (60 == Zeit der Reaktion von 60 sekunden)

      SO2konz -= konz ;
      SO2ppb = SO2Konz / ( (500 / 1013) * 1e-9 * 2.68e19 ) ;

    endfor;
    printf "ppb:%10.5f Tag:%d Stunde:%d Minute:%d \r",SO2ppb,a,b,c;
  endfor;
endfor;

end;
```

Anhang C

C.1 Anhang Blitzkampagne

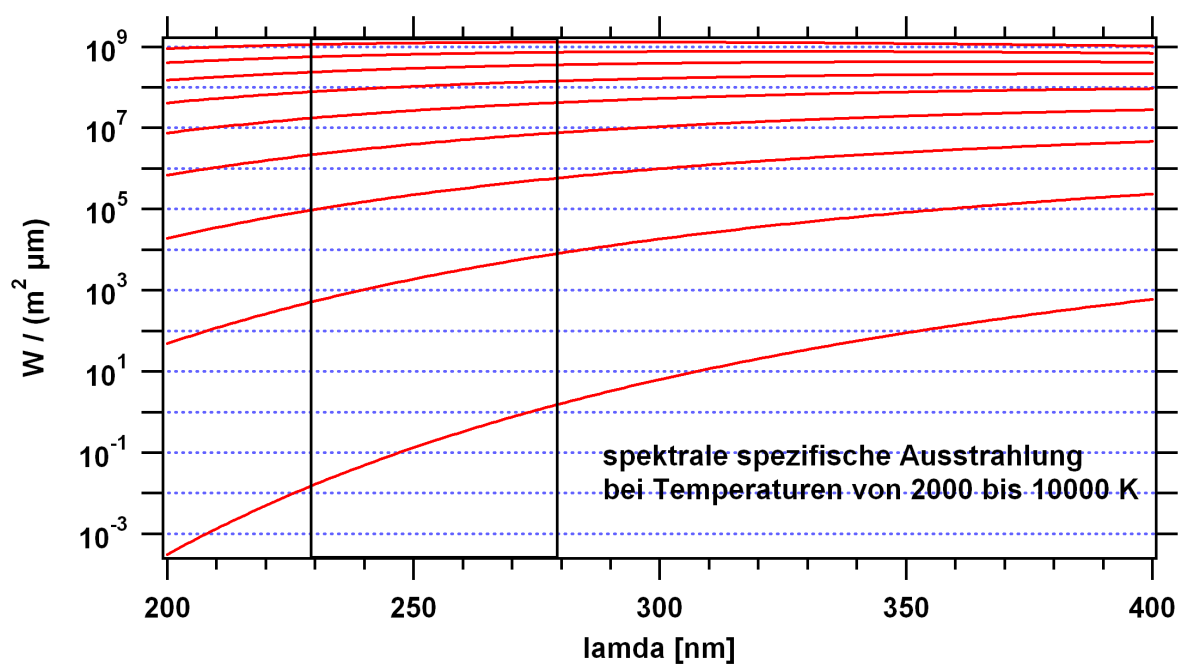


Abbildung C.1: Spektrale spezifische Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers bei Temperaturen von 2000 bis 10000 K im Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm. Gut zu erkennen das prozentual schnellere Abfallen der Ausstrahlung bei tieferen Temperaturen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die verschiedenen Oxidationsstufen von Schwefel.	4
2.2	Die größten Schwefelreservoirs.	5
2.3	Atmosphärische Molfraktionen von Schwefelverbindungen.	5
2.4	Die wichtigsten Prozesse von Schwefelverbindungen.	6
2.5	NO _y -Höhenabhängigkeit innerhalb der Troposphäre	11
2.6	NO _y -Höhenabhängigkeit.	12
2.7	Wechselwirkung von Stickoxiden in der Stratosphäre.	13
3.1	Globale Aerosolquellstärken in Mt/Jahr.	17
3.2	Koagulationsfunktion beteiligter Partikel.	19
3.3	Größenabhängige Lebensdauer von Aerosolen.	20
4.1	Beispiel für ein Spektrum einer typischen ACIMS-Messung.	24
4.2	Beispiel eines CIMS-Spektrums mit Parallel-ACIMS.	26
4.3	MS-Spektrum mit 2 ppb SO ₂ enthaltenden Stickstofftränergases.	27
5.1	Aufbau des verwendeten Massenspektrometers.	30
5.2	Schemazeichnung des während der Messung verwendeten Aufbaus im Flugzeug.	33
5.3	Schematischer Aufbau der verwendeten Ionenquelle (SIQ).	34
5.4	Schemazeichnung des CIMS-Aufbaus mit Ionenquelle.	35
6.1	Vergleich von SO ₂ -Wandverlusten.	38
6.2	SO ₂ -Massenlinien.	40
6.3	Spektrum einer CIMS-Messung.	40
6.4	Messung der Isotopenverteilung im Standard.	41
6.5	Zählraten von ³² SO ₅ ⁻ und ³⁴ SO ₅ ⁻ innerhalb des Standards.	41
6.6	Linearitätstest von im Strömungsrohr enthaltendem SO ₂ und der Zählrate.	43
6.7	Vergleich zwischen ³⁴ SO ₂ -Standard und ³² SO ₂	44
6.8	SO ₂ im einer Flugzeugabgasfahne.	44
6.9	Labormessungen zur Bestimmung des SO ₂ -Untergrunds.	45
6.10	SO ₂ -Untergrund in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte.	45
6.11	46
6.12	Statistischer Fehler der SO ₂ -Messung.	47
6.13	Relativer Fehler der SO ₂ -Messung.	47
6.14	SO ₂ und Ozon Korrelation während eines Fluges.	48
6.15	SO ₂ Ozon Korrelation.	49
6.16	Versuchsaufbau zum Test der SO ₂ -Ozon Querempfindlichkeit.	50
6.17	1. Auswirkung von Ozon auf die SO ₂ -Messung.	50
6.18	2. Auswirkungen von Ozon auf die SO ₂ -Messung.	51
6.19	3. Auswirkungen von Ozon auf die SO ₂ -Messung.	51
6.20	Troposphärische und stratosphärische Spektren während eines Messfluges am 24.03.2006.	53
6.21	CIMS-Versuchs von synthetischer Luft mit einem NO _x -Gemisch.	54
6.22	CIMS-Spektrum von synthetischer Luft mit Spuren von HNO ₃	55
6.23	Spektrum von synthetischer Luft mit hoher Luftfeuchtigkeit.	56
6.24	Laborversuch zur Fragmentation der Massen 123 und 124 m/z.	56
6.25	Laborversuch zur Fragmentation der Masse 124 und 125 m/z	57

6.26	Verhältnis der Massenlinie 124 m/z von 123 m/z.	59
6.27	Messflug von München in die Po-Ebene und zurück.	60
6.28	Messflug vom 5.12.2006 von Südfinnland nach München.	60
6.29	Abhängigkeit des Verhältnisses von $\ln(R+1)$ von der Feuchte.	61
6.30	Abhängigkeit des Geräteuntergrunds von der Luftfeuchte.	62
6.31	Fragmentierung der Masse 109 m/z.	65
6.32	HCOOH Untergrundbestimmung für Masse 45 und 46 m/z.	66
6.33	Abhängigkeit der Massenlinie 46 m/z, von NO_y	66
6.34	Spektrum einer Messung von HCOOH, HNO_3 und SO_2	67
6.35	H^{13}COOH Clusterbildung.	68
6.36	Fragmentierung eines H^{13}COOH Clusters auf 93m/z.	68
7.1	Flexpartvorhersage der Herkunft der gemessenen Luftmasse.	73
7.2	Retroplume um 12:50 UTC für Flug f01b vom 24.03.2006.	73
7.3	Vorhersage des CO-Tracers des asiatischen Plumes (horizontal).	75
7.4	Vorhersage des CO-Tracers des asiatischen Plumes (vertikal).	75
7.5	Europäisches CO als Vertikalschnitt des Fluges f01b.	76
7.6	Flugroute von Flug f01b vom 24.03.2006.	76
7.7	MODIS Firemap für Flug f01b vom 22.3 bis 31.03.06.	77
7.8	Vergleich zwischen BB und FFC am Entstehungsort des Asienplumes.	78
7.9	Vorhersage Horizontalprofil des NA-CO-Tracer für Flug f01b.	79
7.10	Vorhersage Vertikalprofil des NA-CO Tracer für Flug f01b.	79
7.11	Flexpartvorhersage der säulenintegrierten Modellrechnung für Flug f01b um 11:28.	80
7.12	Retroplume Modellrechnung für Flug f01b um 11:28.	80
7.13	Säulenintegrierte Flexpartmodellrechnung für Flug f01b um 10:50.	81
7.14	Retroplume Modellrechnung für Flug f01b um 10:50.	81
7.15	Vergleich von Modell und Messergebnissen für Flug f01b in SO_2	82
7.16	Vergleich von Modell und Messergebnissen für Flug f01b im CO.	82
7.17	Luftfeuchtemessung des Fluges f01b.	85
7.18	Messergebnisse von Flug f01b.	86
7.19	Luftmassenherkunft von Flug f06b	87
7.20	1. Graph Messergebnisse von Flug f06b.	89
7.21	Ozon-, NO- und SO_2 -Messergebnisse von Flug f06b.	90
7.22	Vergleich von Flexpartvorhersage und Messung für SO_2 und HCOOH des Fluges f06b.	91
7.23	Flugroute von Flug f06b am 03.05.2006.	92
7.24	Flexpartvorhersage für Flug f06b um 10:00 UTC.	93
7.25	Flexpartvorhersage für Flug f06b um 10:05 UTC.	94
7.26	Flexpartvorhersage für Flug f06b um 11:45 UTC.	95
7.27	Flexpartvorhersage für Flug f06b um 11:51 UTC.	96
7.28	MODIS Firemap vom 01.05 bis 10.05.2006 für Flug f06b.	98
7.29	BB- und FFC-Einfluss in Plume A	98
7.30	Biomass burning und FFC Einfluss in Plume C	99
7.31	Scatterplot der HCOOH-Molfraktionen und CO des Fluges f06b.	101
7.32	HCOOH-Höhenprofil der Flüge während INTEX-B.	101
7.33	Modellrechnung für Flug f06b um 10:38.	103
7.34	Retroplume Modellrechnung für Flug f06b um 10:38.	103
7.35	Footprint der Luftmasse von Plume E um 10:27	104
7.36	SO_2 -Höhenprofil von Flug f06b.	104
7.37	CO- und SO_2 -Scatterplot von Flug f06b vom 03.05.2006	105
7.38	Spurengasmessung des London-Plumes vom 26.4.2004	106
7.39	Relative und absolute Feuchte des London-Plumes vom 26.4.2004	107
7.40	Scatterplots der Molfraktionen der O_3 - und CO-Messungen von f01b, f06b und London-Plume	108
7.41	$\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ -Verhältnis während eines SHIPS-Flug.	109
7.42	SO_2 -CO Scatterplots von f01b, f06b und London-Plume	110
7.43	Flexpartmodell mit und ohne Konvektionsschema für f06b um 10:42 UTC	111
7.44	Flugrouten der Schiffsverfolgungsflüge.	112
7.45	Höhenprofil der Molfraktion von SO_2 der ITOP-Kampagne und INTEX-B	113

7.46	Messflug fl2a am 5.12.06 mit isotopischer Onlineeichung von HNO_3 .	115
7.47	Messflug fl2b am 5.12.06 mit isotopischer Onlineeichung von HNO_3 .	115
7.48	Scatterplot der Molfraktionen von Ozon und HNO_3 des Fluges am 05.12.2006.	116
7.49	Scatterplot der Molfraktionen von Ozon und HNO_3 zweier INTEX Flüge.	116
7.50	Scatterplot Vergleich von INTEX-B mit Testflügen.	117
7.51	HNO_3 -Höhenprofile der Flüge während INTEX-B.	117
8.1	Weltweite Blitzhäufigkeit.	120
8.2	Molfraktion in Abhängigkeit der Temperatur einer Entladung.	121
8.3	Optisches Emissionsspektrum einer Lichtbogenentladung mit $I = 250 \text{ mA}$.	123
8.4	Hektorsystem über Nordaustralien.	124
8.5	CIMS-Massenspektrum einer Entladung im Gewitter während SCOUT-O3.	125
8.6	NO , NO_y und HNO_x während einer Entladung in SCOUT-O3.	127
8.7	Laborversuch zur koronaähnlichen Entladung von SCOUT-O3.	128
8.8	Messaufbau während er Blitzkampagne.	130
8.9	Darlegung der Auswirkung des Memoreffekt von HNO_3 .	130
8.10	Spektrum der Hallenluft während der Blitz-Kampagne.	131
8.11	Vergleich der Berechnung der HNO_3 -Molfraktionen durch die Eduktionen NO_3^- und CO_3^- .	133
8.12	Vergleich zwischen AC- und DC-Korona.	135
8.13	Massenspektrum der AC-Korona bei 260 kV.	136
8.14	Hintergrundspektrum während der AC-Koronamessungen.	136
8.15	NO - und NO_y -Vergleich zwischen AC- und DC-Korona.	137
8.16	NO und NO_y im Vergleich zum gemessenen HNO_3 einer AC-Korona.	137
8.17	HNO_3 -Produktion in einem Lichtbogen.	138
8.18	NO_y - und Ozonproduktion in einem Lichtbogen.	139
8.19	HNO_3 -Produktion im Blitzstoß.	140
8.20	HNO_x -Erzeugung einer AC-Korona.	142
8.21	Scatterplot NO über NO_y einer AC-Korona.	142
8.22	HNO_x -Zeitreihe verschiedener Blitzstöße von 75–100 kV.	144
8.23	HNO_x -Erzeugung eines Lichtbogens	145
8.24	Quantenausbeute für NO_3^- -Photolyse [Pitts and Pitts, 2000].	146
8.25	Bild eines Lichtbogens während der Blitzkampagne.	147
8.26	NO - und Ozonmolfraktion während einer Blitzstoßentladung.	148
8.27	NO Messreihe der AC- und DC-Korona.	149
9.1	SO_2 -Molfraktionen eines ASTAR-Fluges vom 03.04.2007	153
9.2	SO_2 -Vertikalprofil eines ASTAR-Fluges am 03.04.2007	153
9.3	SO_2 -Molfraktionen eines ASTAR-Fluges vom 08.04.2007	154
9.4	SO_2 -Vertikalprofil eines ASTAR-Fluges am 08.04.2007	154
9.5	Flugroute des ASTAR-Fluges vom 03.04.2007	155
9.6	Flugroute des ASTAR-Fluges vom 08.04.2007	155
9.7	Höhenprofil von 7 ASTAR Flügen.	156
B.1	SO_2 - und NO_y -Messergebnisse von Flug fl01b.	162
B.2	CO - und Ozon-Messergebnisse von Flug fl01b.	162
B.3	Luftfeuchtemessung während den Flügen fl01b und fl06b.	163
B.4	HCOOH , Ozon und CO Messwerte des Fluges fl06b.	164
B.5	SO_2 , NO_y , NO und HNO_3 -Messwerte des Fluges fl06b.	164
B.6	Messergebnisse während INTEX-B Flug fl01a.	165
B.7	Messergebnisse während INTEX-B Flug fl01c.	165
B.8	Messergebnisse während INTEX-B Flug fl03a.	166
B.9	Messergebnisse während INTEX-B Flug fl03c.	166
B.10	SO_2 -Messergebnisse während Schiffsverfolgungsflug fl03b.	167
B.11	CO , Ozon-Messergebnisse während Schiffsverfolgungsflug fl03b.	167
B.12	Feuchte Messung während Flug fl04b und fl03b.	168
B.13	HCOOH -Messergebnisse während INTEX-B Flug fl04a.	169
B.14	HNO_3 , Ozon, NO_y -Messergebnisse während INTEX-B Flug fl04a.	169
B.15	HCOOH -Messergebnisse während INTEX-B Flug fl04b.	170

B.16 SO ₂ , NO, NO _y -Messergebnisse während INTEX-B Flug fl04b.	170
B.17 Messergebnisse während INTEX-B Flug fl05a.	171
B.18 Feuchtemessungen während INTEX-B Flug fl05a.	171
C.1 Spektrale spezifische Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers.	173

Tabellenverzeichnis

5.1	Die an der CIMS-Apparatur während einer Messung auftretenden Größen und Fehler. . .	32
6.1	Häufigkeit der natürlichen stabilen Isotope von Schwefel und Sauerstoff.	39
6.2	Natürlicher Anteil der SO_5^- -Ionen K_{aa} und K_{sa} sowie die experimentell bestimmten Anteile K_{as} und K_{ss} des isotopischen Standards.	39
6.3	Die während der Messung eingesetzten Flüsse und die daraus resultierenden Molfraktionen des SO_2 -Standards im Strömungsrohr.	42
6.4	Fehlerquellen der Bestimmung von HNO_3 über die ACIMS-Formel. Höhere HNO_3 -Molfraktionen über 1 ppb, die in der Stratosphäre erwartet werden können, besitzen einen durchschnittlich niedrigeren Fehler des Verhältnisses R unter 12 % im Gegensatz zu Molfraktionen unter 1 ppb.	62
6.5	Fehlerquellen der isotopischen HNO_3 -Eichung. Der statistische Fehler der Zählraten von Massenslinie 123 m/z ist stark abhängig vom HNO_3 -Aufkommen, wodurch troposphärische Messungen einen höheren Fehler aufweisen. Viele der dargestellten Fehler sind einfach zu reduzieren, wodurch die Onlineeichung bevorzugt eingesetzt werden sollte, wie in Kap. 6.2.4 beschrieben.	63
7.1	Instrumentierung und Teilnehmer von INTEX-B und SHIPS auf der Falcon. Die Messung von HCOOH begann erst ab Flug 04 (22.04.2006).	72
7.2	Zusammenfassung der Flüge von INTEX-B und SHIPS. Neben den 8 Transferflügen wurden auf den Flügen f01b, f02a, f05a und f06b Luftmassen mit asiatischen oder nordamerikanischen Einträgen vermessen. Auf den Flügen f03b, f04b und f05a sind Messungen in der marinen Grenzschicht oder Schiffsverfolgungen durchgeführt worden. Die Flüge f01b und f06b werden in dieser Arbeit genauer untersucht.	72
7.3	Berechnung des Abbaus einer anfänglichen SO_2 -Molfraktion nach Reaktion 7.1 mit $k = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [W.B. DeMore, 1997] (s. App. B.3) bei einem Druck von 500 mbar und variierender Zeit und OH -Konzentration.	83
7.4	Verhältnisse der gemessenen Spurengaserhöhungen von SO_2 , NO_y und Ozon zu CO des asiatischen Plumes von 12:40 bis 12:55 UTC (Bereich 3) beim Flug f01b.	83
7.5	Die Tabelle gibt die Verhältnisse der gemessenen Erhöhungen der Molfraktionen von SO_2 , HCOOH , Ozon und NO_y in den Plumes A-D zu ΔCO wieder (s. Abb. 7.20 und 7.21). Weiter sind die wahrscheinlichsten von Flexpart vorhergesagten Quellen der Einträge aufgezählt. Die Klammern um einzelne Quellen (FFC, BB) weisen nach Flexpart auf einen flächenmäßig kleineres Eintragsgebiet hin. Die Transportzeiten (T_z) in Tagen der BB- und FFC-Einträge wurden von den Flexpartvorhersagen übernommen, wobei die FFC-Einträge wegen ihrer geografischen Lage eine tendenziell längere Transportzeit zum Messort benötigten.	97
8.1	Verhältnis der Hauptspezies erhitzter Luft bei verschiedenen Temperaturen und einer atmosphärischen Dichte von $p_0 = 1.29 \text{ g/l}$ [Ya. B. Zeldovich, 1966]. Da Ionen erst ab 10000 K einen signifikanten Anteil bilden, wurden diese nicht mit aufgenommen.	120
8.2	Relaxationszeiten für das Einstellen des NO - und NO_2 -Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temperatur des Gasgemisches nach Abb. 8.2 . [Ya. B. Zeldovich, 1966].	122
8.3	Mögliche Spurengase, die während der koronaähnlichen Entladung in den Nasenmast des Forschungsflugzeugs erzeugt wurden. Für den Sonderfall HNO s. Kap. 8.8.8	126

- 8.4 Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung von HNO_x , wobei die vermutlich bestimmenden Reaktionswege mit einem * gekennzeichnet sind. Die Reaktion zu HNO_2 und HNO_3 wird durch das $\text{OH}\cdot$ dominiert. Für HNO (s. **Kap. 8.8.8**) und HNO_4 kommen nur Reaktionen über $\text{H}\cdot$ bzw. HO_2 infrage. 126
- 8.5 Die verschiedenen Spurengase und Messgrößen, gemessen während der Blitzkampagne an der TU-München, sowie die dazu verwendeten Messinstrumente (* Die in der Arbeit angegebenen Molfraktionen dieser Spurengase sind als Tendenz zu verstehen.). 129

Anhang D

Stichwortverzeichnis

DLR	Deutsches Zentrum für L uft und R aumfahrt
IMR	Ionen-Molekül- R eaktion
amu	atomic m ass u nit $\approx 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg
sl	standard liter
sml	standard m illiliter
slpm	standard liter p er m inute
smlpm	standard m illiliter p er m inute
ppm	p arts p er m illion by volume 10^{-6}
ppb	p arts p er b illion by volume 10^{-9}
ppt	p arts p er t rillion by volume 10^{-12}
KF 40	Edelstahlrohr, 40 mm im Durchmesser.
CIMS	C hemical I onisation M ass S pectrometry
ITMS	I on T rap M ass S pectrometer
ITCIMS	I on T rap C hemical I onisation M ass S pectrometer
PBL	P lanetary B oundary L ayer
DOAS	D ifferential O ptical A bsorption S pectrometry
MFC	M ass F low C ontroller
ECMWF	E uropean C entre for M edium range W eather F orecast
Flexpart	Lagrangian Particle Dispersion Model
UTC	U niversal T ime C ode
EDGAR	E mission D atabase for G lobal A tmospheric R esearch
BB	B iomass B urning
FFC	F ossil F uel C ombustion
WCB	W arm C onveyor B elt

Literaturverzeichnis

- A. Risacher, e. a. (2007). Active stabilization of low-current arc discharges in atmospheric-pressure air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16:200–209.
- Abhay Devasthale, O. K. and Graßl, H. (2006). Impact of ship emissions on cloud properties over coastal areas. *Geophys. Res. Letts.*, 33:L02811.
- Andreae, M. and Merlet, P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15:955–966.
- Arnold, F. and Hauck, G. (1985). lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry. *Nature*, 315:307–309.
- Aufmhoff, H. (2004). Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messung mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Bandy A., Thornton D.C., D. A. (1993). Airborne Measurements of Sulfure Dioxide, Dimethyl Sulfide, Carbon Disulfide, and Carbonyl Sulfide by Isotope Dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Geophys. Res.*, 98:23,423–23,433.
- Brasseur, G., Orlando, J., and Tyndall, G. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York.
- Brioude, J., Cooper, O. R., Trainer, M., Ryerson, T. B., Holloway, J. S., Baynard, T., Peischl, J., C. Warneke, Neuman, J. A., Gouw, J. D., Stohl, A., Eckhardt, S., Frost, G. J., McKeen, S. A., Hsie, E.-Y., Fehsenfeld, F. C., , and N´ed´elec, P. (2007). Mixing between a stratospheric intrusion and a biomass burning plume. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:4229–4235.
- C. Price, J. P. and Prather, M. (1997). NO_x from lightning 1. Global distribution based on lightning physics. *102, J. Geophys. Res.*:5929–5941.
- Campbell, I. M. and Handy, B. J. (1975). Studies of reactions of atoms in a discharge flow stirred reactor. Part 1. The O + H₂ + NO system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 71, DOI: 10.1039/F19757102097:2097–2106.
- Chebbi, A. and Carlier, P. (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmos. Environ.*, 30:4233–4249.
- D. Z. Stockwell, e. a. (1999). Modelling NO_x from lightning and its impact on global chemical fields. *Atmos. Environ.*, 33:4477–4493.
- David M. Golden, J. R. B. and Lohr, L. L. (2003). Master Equation Models for the Pressure- and Temperature-Dependent Reactions HO + NO₂ -> HONO₂ and HO + NO₂ -> HOONO. *J. Phys. Chem. A*, 107:11057–11071.
- Denise L. Mauzerall, J. L., Jacob, D., Anderson, B., Blake, D., Bradshaw, J., Heikes, B., Sachse, G., Singh, H., and Talbot, B. (1998). Photochemistry in biomass burning plumes and implications for tropospheric ozone over the tropical south atlantic. *Journal of Geo. Res.*, 103:8401–8423.

- DLR (2007). *ASTAR 2007 homepage*. DLR, <http://www.pa.op.dlr.de/aerosol/astar2007/>.
- E. D. Baboukas, M. Kanakidou, N. M. (2000). Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 105:14459–14471.
- Eichkorn S., S. W., Aufmhoff, H., Wohlfrom, K. H., and Arnold, F. (2002). ICosmic ray-induced aerosol-formation: First observational evidence from aircraft-based ion mass spectrometer measurements in the upper troposphere. *Geophysical Research Letters*, 29:1698–1698.
- Fiedler, V. (2007). Atmospheric SO₂: Global Measurements using Aircraft-Based CIMS. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Firma Pink GmbH Vakuumtechnik, R. (2007). Oberflächenpolierung von Hochvakuumteilen. pers. gespräch.
- Franzblau, E. and Popp, C. J. (1989). Nitrogen oxides produced from lightning. *J. Geophys. Res.*, 94:11089–11104.
- G. Chen, L. G. H., Trainer, M., Nicks, D., Corbett, J., Ryerson, T., Parrish, D., Neuman, J. A., Nowak, J., Tanner, D., Holloway, J., Brock, C., Crawford, J., Olson, J. R., Sullivan, A., Weber, R., Schauffler, S., Donnelly, S., Atlas, E., Roberts, J., Flocke, F., Hübler, G., and Fehsenfeld, F. (2005). An investigation of the chemistry of ship emission plumes during itct 2002. *Journal of Geophysical Research*, 110:D10S90.
- Gregory, G. L., Davis, D. D., Beltz, N., Bandy, A. R., Ferek, R. J., and Thornton, D. C. (1993). An intercomparison of aircraft instrumentation for tropospheric measurements of sulfur dioxide. *Journal of Geophysical Research*, 98:23325–23352.
- H. Huntrieser, U. S., Schlager, H., Höller, H., Giez, A., Betz, H.-D., Brunner, D., Forster, C., and Calheiros, O. P. J. (2007). Lightning activity in Brazilian thunderstorms during TROC-CINOX: implications for NO_x production. *Atmos. Chem. Phys*, 7:14813–14894.
- Hanke, M. (1999). *Development of a Novel Method for Measuring Atmospheric Peroxy Radicals: Calibration, Aircraft-Borne Measurements and Selective Measurements of HO₂ and RO₂*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Huntrieser H., C. F., Schlager, H., Schröder, F., Gerbig, C., Velthoven, P., Flatøy, F., They, C., Petzold, A., Holler, H., and Schumann, U. (2002). Airborne measurements of NO_x, tracer species, and small particles during the European Lightning Nitrogen Oxides Experiment. *Geophys. Res. 10.1029/2000JD000209*, 107:4113.
- J. A. Neumann, L. G. H. (1999). Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid. *Environ. Sci. Technol.*, 33:1133–1136.
- J. Bradshaw, R. N., Sandholm, S., and Liu, S. (2000). Observed distributions of nitrogen oxides in the remote free troposphere from the nasa global tropospheric experiment programs. *American Geophysical Union.*, 38:61–116.
- Jacobson, M. Z. (1997). *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Cambridge University Press.
- Jost, C. (2004). Calibration with permeation devices: is there a pressure dependence of the permeation rates? *Atmospheric Environment*, 38:3535–3538.
- K. Kawamura, e. a. (1995). Determination of Organic Acids (C₁-C₁₀) in the Atmosphere, Motor Exhaust and Engine Oils. *Environ. Sci. Technol.*, 19:1082–1086.

- Kindler, A. (1999). Aufbau und Einsatz einer neuartigen flugzeuggetragenen Ionenfallen Massenspektrometer Sone zu Analyse von Spurengasen und Ionen. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Knop, G. (1989). *Messungen der stratosphärischen Salpetersäure mittels einer neuartigen ballongetragenen Massenspektrometersonde*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Knop, G. and Arnold, F. (1985). Nitric acid vapor measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionization mass spectrometry. *Planet. Space Sci.*, 33:983–986.
- Kuhlmann, R. (2001). Tropospheric Photochemistry of Ozone, its Precursors and the Hydroxyl Radical: A 3D-Modeling Study Considering Non-Methane Hydrocarbons. Dissertation, Universität Mainz.
- Kumar P. P., Manohar, G. K. and S., K. S. (1995). Global distribution of nitric-oxide produced by lightning and its seasonal variation. *J. Geophys. Res.*, 100:11203–11208.
- L. Labrador, R. v. K. and Lawrence, M. G. (2004). Strong sensitivity of the global mean OH concentration and the troposphere's oxidizing efficiency to the source of NO_x from lightning. *Geophys. Res.*, doi:10.1029/20003GL019229., 31.
- Labrador, L. (2005). A Sensitivity of Tropospheric Chemistry to the Source of NO_x from Lightning: Simulations with the Global 3D Chemistry-Transport Model MATCH-MPIC. thesis, Max Planck Institute for Chemistry Version.
- Logan J., I. M., Miller, A., Tiao, G., Choi, D., Zhang, L., Stolarski, R., Labow, G., Hollandsworth, S., Bodeker, G., Claude, H., Muer, D., Kerr, J., Tarasick, D., Oltmans, S., Johnson, B., Schmidlin, F., Staehelin, J., Viatte, P., and Uchino, O. (1999). Trends in the vertical distribution of ozone: A comparison of two analyses of ozonesonde data. *Journal of Geophysical Research*, 104:26373–26400.
- Lörwald, R. (2004). Verstärkung der Konversionsdynode in LCQ Massenspektrometer. pers. gespräch, Thermo Finnigan.
- MacNee, W. and Donaldson, K. (2003). Mechanism of lung injury caused by pm10 and ultrafine particles with special reference to copd. *Eur Respir Journal*, 40:47s–51s.
- March, R. E. (1997). An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. *Journal Of Mass Spectrometry*, 32:351–369.
- Mark A. Zondlo, e. a. (2003). Development and characterization of an airborne-based instrument used to measure nitric acid during the NASA transport and Chemical Evolution over the Pacific field experiment. *Journal of Geophysical Research*, 108:8793.
- Möhler, O. and Arnold, F. (1991). Flow Reactor and Triple Quadrupole Mass Spectrometer Investigations of Negative Ion Reactions Involving Nitric Acid. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13:33–61.
- Möhler, T. R. and Arnold, F. (1992). The formation of SO₅⁻ by gas phase ion-molecule reactions. *J. Chem. Phys.*, 97:8233–8239.
- MODIS (2007). <http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/>. www.NASA.gov.
- Muschik, C. (2007). Bildung atmosphärischer gasförmiger Schwefelsäure in Natur und Technik: elektrische Entladungen und Dieselmotoren. Diploma thesis, Universität Heidelberg.

- Nasa (2007). *Marshall Space Flight Center Earth Science Office, NSSTC Lightning Team*. NASA, http://visibleearth.nasa.gov/view_rec.php?vev1id=10812.
- Nau, R. (2004). Das atmosphärische Aerosol-Vorläufergas SO₂: Messungen mit einem flugzeuggetragenen Massenspektrometer. *Diplomarbeit*.
- NIST (2007). *tendenzieller Mittelwert aus: Chemical Kinetics Database on the Web (Webbook)*. National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov>.
- Parrish, D. D., Trainer, M., Buhr, M. P., Watkins, B. A., and Fehsenfeld, F. C. (1991). Carbon monoxid concentrations and their relation to concentrations of total reactive oxidized nitrogen at rural U.S. sites. *J. Geophys. Res.*, 96:9309–9320.
- Pitts, B. and Pitts, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*. Academic Press, San Diego, Calif. (u.a.).
- Price, H., Jaffe, D., Copper, O. R., and Doskey, P. V. (2004). Photochemistry, ozon production, and dilution during long-range Transport episodes from Eurasia to the northwest U.S. *J. Geophys. Res.*, 109:doi:10.1029/2003JD004400.
- Prinz, H. (1965). *Feuer, Blitz und Funke*. Bruckmann, München.
- R. Talbot, e. a. (1988). Atmospheric Geochemistry of Formic and Acetic Acids at a Mid-Latitude Temperate Site. *J. Geophys. Res.*, 93:1638–1652.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1993). Laboratory flow reactor measurements of the reaction SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: Implications for gaseous H₂SO₄ and aerosol formation in the plume of jet aircraft. *Geophysical Research Letters*, 20:2659–2662.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1994). Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: Measurements of the rate constant and products identification. *Journal of Chemical Physics*, 101:7399–7407.
- Reiner, T., Möhler, O., and Arnold, F. (1999). Measurements of acetone, acetic acid and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104:943–952.
- Reiner, T. and O. Möhler and F. Arnold (1998). Improved atmospheric trace gas measurements with an aircraft-based tandem mass spectrometer: Ion identification by mass-selected fragmentation studies. *Journal of Geophysical Research*, 103:31309–31320.
- Rodhe, H. (1978). Budgets and turn-over times of atmospheric sulfur compounds. *Atmospheric Environment*, 12:671–680.
- Roedel, W. (2000). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, 3. Auflage*. Springer Verlag.
- Schuck, T. (2006). Flugzeugmessungen troposphärischen Schwefeldioxid und Schwefelsäuremessungen im Abgas von Dieselmotoren. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Schumann, U. and Huntrieser, H. (2007). The global lightning-induced nitrogen oxides source. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:3823–3907.
- Seeley, J. V., Morris, R. A., and Viggiano, A. A. (1997). Rate constants for the reaction of CO₃⁻(H₂O)_{n=0–5} + SO₂: Implications for CIMS detection of SO₂. *Geophysical Research Letters*, 24:1379–1382.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc.

- Sheehy, P. M. (2005). Laboratory Measurements and Modeling of Trace Atmospheric Species. Dissertation, MIT.
- Speidel, M. (2005). Atmospheric aerosol particel formation: Aircraft-based mass spectrometric measurments of gaseous and ionic aerosol precursors. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Stephen R. Springston, L. I. K., Brechtel, F., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L. J., and Wang, J. (2005). Chemical evolution of an isolated power plant plume during. *Atmospheric Environment*, 39:3431–3443.
- Stohl, A. (2001). *The FLEXPART Particle Dispersions Model Version 3.0 User Guide*. A. Stohl and P. Seibert.
- Stohl, A. (2007a). *E-Mail Korrespondenz*.
- Stohl, A. (2007b). *The FLEXTRA and FLEXPART homepage by Andreas Stohl and others*. NILU, <http://zardoz.nilu.no/~andreas/flextra+flexpart.html>.
- Stohl, A. e. a. (2007c). Aircraft measurements over Europe of an air pollution plume from Southeast Asia - aerosol and chemical characterization. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:913–937.
- T. B. Ryerson, M. T., Holloway, J. S., Parrish, D. D., Huey, L. G., Sueper, D. T., Frost, G. J., Donnelly, S. G., Schauffler, S., Atlas, E. L., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Hübler, G., Meagher, J. F., and Fehsenfeld, F. C. (2001). Observations of ozone formation in power plant plumes and implications for ozone control strategies. *Science*, 292:719.
- Takegawa, N., Kondo, Y., Koike, M., Chen, G., Machida, T., Watai, T., Blake, D. R., Streets, D. G., Woo, J.-H., Carmichael, G. R., Kita, K., Miyazaki, Y., Shirai, T., Liley, J. B., and Ogawa, T. (2004). Removal of NO_x and NO_y in Asian outflow plumes: Aircraft measurements over the western Pacific in January 2002. *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 109:23–+.
- Takegawa, N., Kondo, Y., Koike, M., Ko, M., Kita, K., Blake, D. R., Nishi, N., Hu, W., Liley, J. B., Kawakami, S., Shirai, T., Miyazaki, Y., Ikeda, H., Russel-Smith, J., and Ogawa, T. (2003). Removal of NO_x and NO_y in biomass burning plumes in the boundary layer over northern Australia. *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 108:2–1.
- Talbot, J. E. D., Lefer, B. L., Scheuer, E. M., Bradshaw, J. D., Sandholm, S. T., Smyth, S., Blake, D. R., Blake, N. J., Sachse, G. W., Collins, J. E., and Gregory, G. L. (1997). Large-scale distributions of tropospheric nitric, formic, and acetic acids over the western pacific basin during wintertime. *Journal of Geophysical Research*, 102:28,303–28,314.
- Uecker, J. (2002). *Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO₂, RO₂ sowie des Ultraspurengases H₂SO₄ - Weiterentwicklung, Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen massenspektrometrischen Analyseverfahren*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Umann, B., Arnold, F., Schaal, C., Hanke, M., Uecker, J., Aufmhoff, H., Balkanski, Y., and Dingenen, R. V. (2005). Interaction of mineral dust with gas phase nitric acid and sulfur dioxide during the MINATROC II field campaign: First estimate of the uptake coefficient of HNO₃ from atmospheric data. *Journal of Geophysical Research*, 110:D22306, doi:10.1029/2005JD005906.
- Umann, H. (2004). Atmosphärische Untersuchungen der Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO₃ und SO₂. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Vladimir A. Rakov, M. A. U. (2003). *Lightning, Physics and Effects*. Cambridge University Press.

- W. R. Hartmann, M. S., Hermoso, M., Andreae, M. O., and Sanhueza, E. (1991). Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the guayana shield, venezuela. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13:63–72.
- Wang T., T. C., Li, Y., Yu, X. M., and Blake, D. R. (2002). Emission characteristics of CO NO_x, SO₂ and indications of biomass burning observed at a rural site in eastern China. *J. Geophys. Res.*, 107:4157.
- Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press.
- W.B. DeMore, e. a. (1997). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation No. 12. *Jet Propulsion Laboratory Publication No. JPL*, 97-4.
- W.L. Chameides, e. a. (1977). NO_x production in lightning. *J. Atmos. Sci.*, 34:143–149.
- Wong, P. S. and Cooks, R. G. (2000). Ion trap mass spectrometry. <http://www.currentseparations.com/issues/16-3/cs16-3c.pdf>.
- Wotawa, G. and Trainer, M. (2000). Influence of Canadian forest fires on pollutant concentrations in the U.S. *Science*, 288:324–328.
- Wutz, M., H. A. u. W. W. (1986). *Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden.
- Ya. B. Zeldovich, Y. P. R. (1966). *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Academy of Sciences U.S.S.R. , Moscow, Academic Press, New York and London.
- Zellner, R. (1999). *Global Aspects of Atmospheric Chemistry, Vol. 6 (Topics in Physical Chemistry)*. Deutsche Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, Springer-Verlag, New York; Steinkopff-Verlag, Darmstadt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Dem Direktorium des Max-Planck-Institutes für Kernphysik in Heidelberg für die unterstützenden Rahmenbedingungen.
- Herrn Professor Dr. F. Arnold für die Betreuung und die hilfreichen Diskussionen.
- Herrn Professor Dr. K. Pfeilsticker für die Erstellung des Gutachtens der vorliegenden Arbeit.
- Den Kollegen der Arbeitsgruppe Atmosphärische Spurengase:
Michael, Heinfried, Verena, Tanja, Jens, Christian, Tina, Sabrina, Anna und Ulrike.
- M. Speidel und H. Aufmhoff für das Beitragen zu meiner Arbeit.
- Den Elektronikern B. Preissler und R. Zilly.
- M. Lichtenstern, A. Roiger und P. Stock für die gute Zusammenarbeit während der Flugzeugkampagnen.
- Den Mitarbeitern der TU-München, besonders Herrn C. Lederle und Herrn R. Terbeznik für die Zusammenarbeit vor und während der Labormessungen an der TUM.
- Den Mitarbeitern vom DLR, besonders Herrn Schlager und der Flugabteilung.
- Meinen Freunden und meiner Familie.