

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

vorgelegt von  
Dipl. Phys. Frank Grimm  
aus Rottweil a. N.

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2000



**Flugzeug-gestützte Messungen atmosphärischer  
Spurengase in der oberen Troposphäre und unteren  
Stratosphäre: Weiterentwicklung und Einsatz einer  
hochempfindlichen CIMS-Sonde**

Gutachter: Prof. Dr. Frank Arnold  
Prof. Dr. Ulrich Platt



# **Flugzeug-gestützte Messungen atmosphärischer Spurengase in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre: Weiterentwicklung und Einsatz einer hochempfindlichen CIMS-Sonde**

Konvektion spielt eine große Rolle für die chemische Zusammensetzung der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. In dieser Arbeit wurde der konvektive Transport durch Flugzeug-gestützte Messungen von gasförmiger Salpetersäure, Schwefeldioxid, Aceton, Acetonitril und Methanol im Ausflussgebiet einzelner konvektiver Wolken untersucht. Die Methode der Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS) wurde zu diesem Zweck weiterentwickelt. Die Modifikationen und diagnostischen Untersuchungen ermöglichten zuverlässige Salpetersäuremessungen, die allgemein als sehr schwierig gelten. Messungen im Sommer über Mitteleuropa konnten zeigen, dass Aceton häufiger ist, als von Modellen vorausgesagt wird. Aceton ist gut mit Kohlenmonoxid korreliert, was sich durch ähnliche Quellen und ähnliche Lebensdauern erklären lässt. In Ausflussgebieten einzelner Wolken ist Aceton erhöht. Die hohen Acetonkonzentrationen haben große Auswirkungen auf die Bildung von Peroxy-Radikalen in der oberen Troposphäre und damit auch auf die Ozonproduktion. In der oberen Troposphäre ist Salpetersäure häufig, was durch deren Bildung aus Stickoxiden erklärt werden kann. Im Unterschied zu anderen Spurengasen sind die Konzentrationen von Salpetersäure und Schwefeldioxid in Ausflussgebieten konvektiver Zellen nicht erhöht. Diese Substanzen sind wasserlöslich bzw. reagieren in Lösung und können daher während des Transports durch Wolken entfernt werden.

---

## **Aircraft-based measurements of atmospheric trace gases in the upper troposphere and lower stratosphere: Improvements and deployment of a highly sensitive CIMS-apparatus**

Transport by deep cloud convection influences the chemical composition of the atmosphere. In this work convective transport has been investigated by aircraft-based measurements of atmospheric trace gases. Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS) has been further improved and deployed for measurements of the trace gases nitric acid, sulfur dioxide, acetone, acetonitrile, and methanol in the outflow region of convective clouds. The modifications and diagnostics of the technique allowed reliable measurements of nitric acid in the atmosphere. The measurements in summer over continental Europe indicate that acetone is much more abundant than predicted by models. Acetone is well correlated with carbon monoxide indicating that similar sources and life times exist. In the outflow region of convective clouds acetone is enhanced. The great abundance of acetone has important implications on Peroxy-radical formation and thereby on ozone production efficiency. High concentrations of nitric acid found in the background atmosphere can only be explained by in situ production from nitrogen oxides. Transport of nitric acid and sulfur dioxide by single convective clouds has not been observed. Due to their solubility and reactivity in water these species may be removed during transport by wash- and rain-out processes.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Troposphäre und untere Stratosphäre</b>	<b>5</b>
2.1	Ozonbildung in der Troposphäre . . . . .	7
2.2	Reaktive Stickstoffverbindungen . . . . .	10
2.3	Volatile organische Substanzen . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Die Messmethode</b>	<b>17</b>
3.1	Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie . . . . .	17
3.1.1	Ionen-Molekül-Reaktionen . . . . .	17
3.1.2	Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	20
3.2	Gasförmige Salpetersäure . . . . .	24
3.2.1	Gasphasen HNO <sub>3</sub> -Eichquelle . . . . .	25
3.2.2	Einstellung des HNO <sub>3</sub> -Eichgemisches . . . . .	28
3.2.3	Kalibrierung der Nachweisreaktion von HNO <sub>3</sub> mit CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ionen . . . . .	29
3.2.4	Sammelleitung für flugzeuggetragene Messungen . . . . .	37
3.2.5	In-Flug Kalibrierung von HNO <sub>3</sub> . . . . .	40
3.3	Schwefeldioxid . . . . .	45
3.3.1	Kalibrierung der Nachweisreaktion . . . . .	45
3.3.2	In-Flug Kalibrierung von SO <sub>2</sub> . . . . .	47
3.4	Organische Moleküle . . . . .	49
3.4.1	Thermodynamische Betrachtungen zu Rückreaktionen . . . . .	50
3.4.2	Aufbau zur Messung von Aceton, Acetonitril und Methanol . . . . .	52
3.4.3	Aceton-Kalibrationsmessungen . . . . .	56
3.4.4	Acetonitril-Kalibrationsmessungen . . . . .	60
3.4.5	Methanol-Kalibrationsmessungen . . . . .	64
3.5	Datenauswertung . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Atmosphärische Messungen</b>	<b>75</b>
4.1	KONVEX: Spurengasmessungen in der Troposphäre . . . . .	75
4.1.1	HNO <sub>3</sub> . . . . .	78
4.1.2	SO <sub>2</sub> . . . . .	82
4.1.3	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> . . . . .	84
4.1.4	CH <sub>3</sub> OH . . . . .	90
4.2	Korrelationen von Aceton mit CO und Methanol . . . . .	92
4.3	Einfluss von Aceton auf die HO <sub>x</sub> -Bildung . . . . .	95

4.4	Spurengasmessungen in hohen geographischen Breiten . . . . .	101
4.4.1	HNO <sub>3</sub> . . . . .	101
4.4.2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> . . . . .	105
4.4.3	CH <sub>3</sub> OH . . . . .	108
4.4.4	CH <sub>3</sub> CN . . . . .	110
4.4.5	HCN . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Gesamtdaten der KONVEX Kampagne 1999</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Gesamtdaten der POLSTAR II Kampagne 1998</b>	<b>139</b>
<b>C</b>	<b>Kalibrierung von Volumenflüssen</b>	<b>151</b>
C.1	Kalibrierung von Massenfluss-Reglern . . . . .	151
C.2	Kalibrierung der Flügelrad-Sensoren . . . . .	154
<b>D</b>	<b>Massendiskriminierung</b>	<b>159</b>
D.1	Das Massenspektrometer AAMAS 2 . . . . .	159
D.1.1	Einstellungen für POLSTAR 98 . . . . .	160
D.2	Das Massenspektrometer AAMAS 3 . . . . .	160
D.2.1	Einstellungen für POLSTAR 98 . . . . .	161
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>177</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>181</b>
	<b>Abkürzungen</b>	<b>183</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflusst den Strahlungshaushalt der Erde. Ozon absorbiert in der Stratosphäre für Lebewesen und Pflanzen schädliche ultraviolette Strahlung. Andere Gase können im infraroten Wellenlängenbereich von der Erdoberfläche stammende Strahlung absorbieren. Solche Gase werden oft als Treibhausgase bezeichnet. Sie führen zu einer Temperaturerhöhung an der Erdoberfläche, die Leben erst ermöglicht. Sehr seltene atmosphärische Spurengase, deren Molfraktionen einige pmol/mol ( $10^{-12}$ ) bis  $\mu\text{mol/mol}$  ( $10^{-6}$ ) betragen, können über katalytische Prozesse große Auswirkungen auf die chemische Komposition haben. Zum Beispiel können Spurengase dazu führen, dass vor allem im Sommer für den Menschen schädliche Gase wie Ozon gebildet werden. Hervorgerufen durch Aktivitäten des Menschen wurde sowohl die Konzentration von Treibhausgasen in der Atmosphäre erhöht, als auch die Konzentration von Spurengasen, die katalytische Prozesse initiieren. Die Gefahr, dass der Strahlungshaushalt der Erde dadurch langfristig verändert werden kann, wurde erkannt. Die detaillierte Untersuchung der chemischen Komposition der Atmosphäre ist daher von großem Interesse.

In dieser Arbeit wurde die chemische Zusammensetzung von Luftmassen in der oberen Troposphäre untersucht. Es werden Messungen von Spurengasen, die an Bord eines Forschungsflugzeugs stattgefunden haben, vorgestellt und diskutiert. Die Konzentration von Spurengasen wird zum einen durch die Verteilung der Quellen und Senken zum anderen durch Transportprozesse bestimmt. In den Tropen kommt es durch die starke Sonneneinstrahlung zu starker Konvektion und damit zur vertikalen Umverteilung von Spurengasen. Stoffe, die am Boden emittiert werden, gelangen in die obere Troposphäre und sogar in die untere Stratosphäre. Dieser Transportprozess ist hauptsächlich für den Eintrag von Luftmassen in die Stratosphäre verantwortlich. Jedoch auch in mittleren Breiten können Luftmassen im Sommer durch Konvektion bis in die obere Troposphäre transportiert werden. Die Rolle, die dabei einzelne Konvektionszellen für den Transport spielen, ist bis heute nur unzureichend untersucht. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen den Einfluss des Transports durch einzelne konvektive Zellen über Mitteleuropa zu untersuchen.

Die Bildung von Ozon in der oberen Troposphäre wird mit großen Anstrengungen erforscht, da dort Ozon einerseits eine lange Lebensdauer hat, andererseits ein sehr effektives Treibhausgas ist. Die Ozonproduktion in der Troposphäre ist eng verknüpft mit der Oxidation von Kohlenmonoxid und anderen flüchtigen organischen Substanzen

durch  $\text{HO}_x$ -Radikale. Stickoxide spielen dabei eine wichtige Rolle als Katalysator. Daher hängt die Ozonbildungsrate von der Konzentration der  $\text{HO}_x$ -Radikale und von der Stickoxid-Konzentration ab. Beide werden wesentlich durch Transportprozesse beeinflusst. Stickoxide können sowohl in der oberen Troposphäre durch Blitze gebildet, als auch von Flugzeugen emittiert werden. Die Rolle der Flugzeugemissionen auf die Ozonbildung in der oberen Troposphäre wurde in den vergangenen Jahren in Forschungsprogrammen untersucht. Der zusätzliche Einfluss des Luftverkehrs kann jedoch nur dann genau abgeschätzt werden, wenn auch der Stickoxideintrag aus anderen Quellen in die obere Troposphäre genau bekannt ist. Aus der Atmosphäre werden Stickoxide fast ausschließlich entfernt, indem sie in gasförmige Salpetersäure umgewandelt werden. Durch ihre große Löslichkeit in Wasser wird Salpetersäure in der Atmosphäre effektiv ausgewaschen und ausgegnet. OH-Radikale entstehen bei der Reaktion von angeregten Sauerstoffatomen mit Wassermolekülen. Erst in jüngster Zeit wurde jedoch erkannt, dass auch die photochemische Umwandlung von organischen Substanzen wie Ketonen und Peroxiden eine wichtige  $\text{HO}_x$ -Quelle darstellt. Das einfachste Keton ist Aceton, das in der oberen Troposphäre häufig sein kann. Da die Wasserdampfkonzentration in der oberen Troposphäre sehr gering ist, trägt insbesondere Aceton entscheidend zur  $\text{HO}_x$ -Bildung bei. Aceton kann vom Boden bis in die obere Troposphäre transportiert werden, da es eine lange Lebensdauer besitzt. Außerdem kann Aceton auch aus der Oxidation von Alkanen, vor allem Propan, in der Troposphäre gebildet werden. Alkane wiederum werden größtenteils auch am Boden in die Atmosphäre eingetragen. Es sind bisweilen nur wenige Messungen von Aceton in der oberen Troposphäre bekannt. Daher kann die Ozonbildung nur unzureichend abgeschätzt werden.

Die Messung von Spurengasen in der Atmosphäre erfordert eine Analysemethode mit großer Nachweisempfindlichkeit. Die Methode der Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS) unserer Gruppe ermöglicht sehr empfindliche Messungen der Gase Salpetersäure, Schwefeldioxid, Aceton, Acetonitril und Methanol. In der Vergangenheit wurden von unserer Gruppe Varianten dieser Technik zur Untersuchung unterschiedlicher atmosphärisch relevanter Fragestellungen eingesetzt. Die hier vorgestellte Arbeit zielte vor allem darauf ab in den Ausflussgebieten konvektiver Wolken Spurengase zu messen. Eine wichtige Aufgabe bestand deshalb darin die Messmethode den dort vorherrschenden atmosphärischen Bedingungen anzupassen. Zum einen musste vermieden werden, dass sich Wolkentropfchen im Einlasssystem anreichern, zum anderen musste die Messung in geringeren Höhen und damit bei höheren Drücken ermöglicht werden. Daher wurde über einen entgegen der Flugrichtung weisenden Einlass atmosphärische Luft mittels einer Pumpe angesaugt. Gleichzeitig konnte dadurch der Druck des Probengases im Messvolumen abgesenkt werden. Der abgeänderte Messaufbau wurde im Labor kalibriert, was es gestattet die Ergebnisse der flugzeuggetragenen Messungen besser interpretieren zu können.

Das Prinzip der Messtechnik wird in Kapitel 3 vorgestellt. Es wird insbesondere auf die Änderungen des Messaufbaus eingegangen, die nötig waren um Messungen in Ausflussgebieten von konvektiven Wolken durchführen zu können. Zur Kalibrierung der Spurengase  $\text{HNO}_3$ , Aceton, Acetonitril und Methanol wurde eine Apparatur aufgebaut, die es ermöglicht Volumenmischungsverhältnisse unter einem nmol/mol einzustellen. Die Apparatur und Kalibrierungen werden ausführlich in den Abschnitten 3.2 bis 3.4

beschrieben. Durch die Labormessungen konnten wesentliche Annahmen, die der CIMS-Auswertung zugrunde liegen, bestätigt werden. Auch eine während eines Messflugs durchgeführte  $\text{HNO}_3$ -Kalibrierung ergab eine Bestätigung der CIMS-Methode. Insbesondere  $\text{HNO}_3$  gilt als schwierig zu messen, weshalb große Anstrengungen unternommen wurden, die  $\text{HNO}_3$ -Messung zu verbessern.

Atmosphärische Messungen, die im Juli 1999 in der oberen Troposphäre über Mitteleuropa stattfanden, werden im Abschnitt 4.1 beschrieben. Vom Flughafen Oberpfaffenhofen in der Nähe von München konnten im Kampagnenzeitraum einige Konvektionsgebiete über Süddeutschland und den Alpen sondiert werden. In einigen dieser Konvektionszellen konnte ein Anstieg von  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  und Aceton gemessen werden. Aber auch die Zusammensetzung der Atmosphäre ohne den direkten Einfluss von Konvektion konnte untersucht werden. Neben den CIMS-Messungen unserer Gruppe wurden von den Kooperationspartnern Ozon, Stickoxide, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und in einzelnen Luftproben auch einige Kohlenwasserstoffe gemessen. In Kapitel 4.1.1 und 4.2 werden Korrelationen zwischen einigen Spurengasen diskutiert. Vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) wurde die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen ( $=\text{NO}_y$ ) gemessen. Ein Vergleich der  $\text{HNO}_3$ -Messung mit der  $\text{NO}_y$ -Messung des DLR hat gezeigt, dass  $\text{HNO}_3$  der Hauptbestandteil von  $\text{NO}_y$  ist.  $\text{HNO}_3$  war in der oberen Troposphäre häufig, was sich nur durch die Bildung aus Stickoxiden erklären lässt. Aceton ist im Sommer in der oberen Troposphäre sehr häufig. Die Korrelation mit  $\text{CO}$  lässt sich nur durch ähnliche Quellen und Lebensdauern erklären. Wie oben beschrieben, kann die Aceton-Photolyse in der oberen Troposphäre eine große  $\text{HO}_x$ -Quelle darstellen. Dieser Einfluss wird in Kapitel 4.3 durch Berechnungen der einzelnen Beiträge zur  $\text{HO}_x$ -Bildung genauer beleuchtet. Dabei wurde festgestellt, dass die sehr hohen Aceton-Konzentrationen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit Sommer 1999 gemessen wurden, in der oberen Troposphäre eine größere  $\text{HO}_x$ -Quelle darstellen können als die  $\text{HO}_x$ -Bildung aus der Reaktion von angeregten Sauerstoffatomen mit Wassermolekülen.

In Kapitel 4.4 dieser Arbeit werden Messungen vorgestellt, die im Winter 1998 in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre über Nordeuropa gemessen wurden. Im Rahmen des Projekts POLSTAR wurde unter anderem die großräumige Verteilung von Spurengasen untersucht. Diese Messungen können mit Messungen früherer Jahre, die zur gleichen Jahreszeit ebenfalls über Nordeuropa durchgeführt wurden, verglichen werden. Vertikale Umverteilung von Salpetersäure in die untere Stratosphäre durch Sedimentation von stratosphärischen Partikeln wurde im Winter 1998 nicht beobachtet. Die im Rahmen von POLSTAR durchgeführten CIMS-Messungen tragen damit auch zu einem besseren Verständnis der Ursachen des sog. Ozonlochs bei.



## Kapitel 2

# Die Troposphäre und untere Stratosphäre: Transport und Photochemie

Die Atmosphäre wird in verschiedene Schichten eingeteilt, die über ihre Temperaturgradienten definiert sind. In der Troposphäre nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe ab (im Mittel  $6.5 \text{ K/km}^{-1}$  [War00]). Die Tropopause ist dort anzusiedeln, wo ein lokales Temperaturminimum auftritt. In der anschließenden Stratosphäre nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe wieder zu, bis zu einem lokalen Temperaturmaximum, der Stratopause. Daran schließen sich weitere Schichten, die Mesosphäre, Thermosphäre und anschließend die Exosphäre an. In dieser Arbeit werden die obere

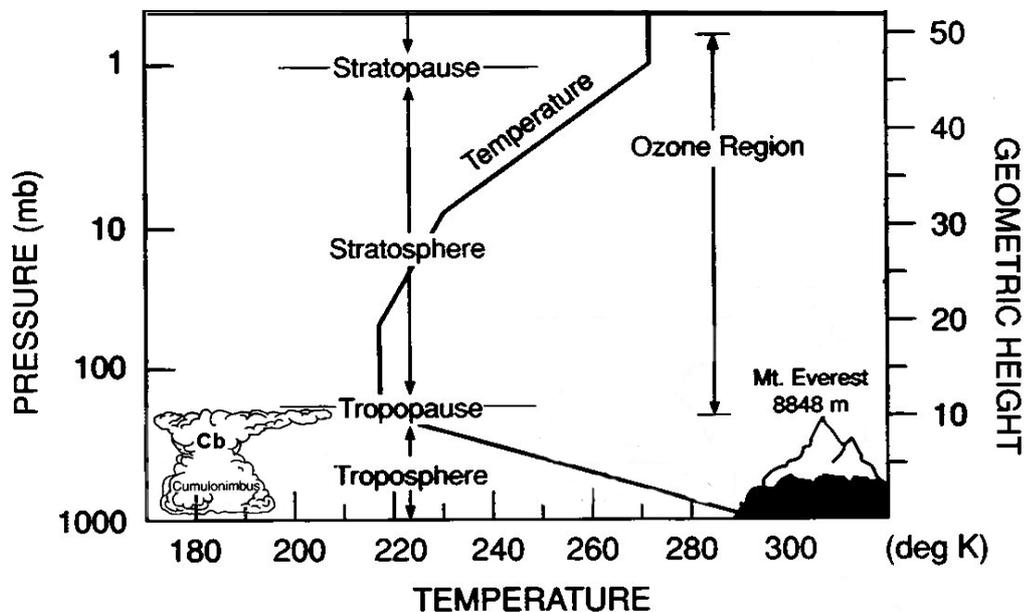


Abbildung 2.1: Schichtung der Atmosphäre nach der Änderung der Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe bis 50 km (nach: [Bra99]).

Troposphäre und untere Stratosphäre untersucht. Abbildung 2.1 gibt die Temperaturveränderung mit der Höhe wieder, wie sie als Mittel für mittlere Breiten angegeben wird [Bra99]. Die Tropopause ist in mittleren Breiten je nach Jahreszeit in 8-12 km Höhe zu finden.

Transport und chemische Prozesse unterscheiden sich in der Troposphäre und der Stratosphäre. Während in der Troposphäre die Aufheizung der Erdoberfläche und daraus resultierende Konvektion den Energiehaushalt bestimmt, ist es in der Stratosphäre vor allem die Absorption von UV-Strahlung durch Ozon, wobei die Energie in Form von Wärme gespeichert wird. Dies erklärt die Zunahme der Temperatur mit der Höhe in der Stratosphäre. In der Troposphäre sind turbulente Transportprozesse entscheidend. Durch die Temperaturinversion an der Tropopause wird der Austausch von Luftmassen zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre unterdrückt. Die Zeitkonstante für die vertikale Durchmischung der Troposphäre beträgt 3-4 Wochen, hingegen 1 Jahr für die vertikale Durchmischung der Stratosphäre. Die charakteristische Zeit für den Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre beträgt im Mittel 1.3 Jahre [Zel99].

Neben der klassischen Definition der Tropopause über den vertikalen Temperaturgradienten, lässt sich eine dynamische Tropopause und eine chemische Tropopause festlegen [Hol95]. Die chemische Tropopause wird oftmals mit einer Ozon-Konzentration von 100 nmol/mol verknüpft, da Ozon in der Stratosphäre gebildet wird und an der Tropopause einen starken Rückgang aufweist. Luftmassen, die eine größere Ozon-Konzentration als 100 nmol/mol aufweisen, werden oft der Stratosphäre zugeschrieben [Fis97]. Allerdings existiert an der Tropopause eine Mischungsschicht. Daher werden oft Luftmassen erst ab einem Ozon-Volumenmischungsverhältnis größer als 200 nmol/mol der Stratosphäre zugeschrieben [Sin97].

In der Troposphäre wird zwischen der planetaren Grenzschicht und der freien Troposphäre unterschieden. In der planetaren Grenzschicht wird der Transport von Luftmassen durch Reibung an der Erdoberfläche bestimmt. Die Höhe der planetaren Grenzschicht hängt von der Tageszeit und der geographischen Breite ab. Biogene und industrielle Emissionen sind vorwiegend in der planetaren Grenzschicht zu finden. Quellen und Senken für Wasserdampf sind ebenso in der planetaren Grenzschicht zu finden. Wasserdampf hat entscheidenden Einfluss auf Transportprozesse in der Troposphäre. Die freie Troposphäre hingegen hat keinen Kontakt zur Erdoberfläche wodurch Reibung von Luftmassen an der Oberfläche keine Rolle spielt. Oftmals sind die planetare Grenzschicht und die freie Troposphäre durch eine Temperaturinversion getrennt. Dadurch können sich Emissionen in der Grenzschicht anreichern.

Die Hauptbestandteile der Atmosphäre  $N_2$ ,  $O_2$  und die Edelgase sind bis in 90 km Höhe gleichmäßig verteilt. Dies gilt nicht für andere Bestandteile, die oft nur in geringen Spurenkonzentrationen vorhanden sind. Für sie sind Transport und Chemie entscheidend für die Verteilung.

Die Durchmischung der Troposphäre wird durch die Erwärmung der Erdoberfläche durch Sonneneinstrahlung bestimmt. Wasser an der Erdoberfläche verdunstet und steigt zusammen mit der erwärmten Luft auf. Durch die Expansion kühlen sich die aufsteigenden Luftmassen ab, der Wasserdampf kondensiert und Energie wird in Form von Wärme frei. Dadurch können die Luftmassen noch weiter aufsteigen. Dieser Prozess spielt sowohl auf globaler als auch auf lokaler Skala eine Rolle. In den Tropen werden durch starke Sonneneinstrahlung Luftmassen so sehr erwärmt, dass sie genügend

Energie besitzen bis in die untere Stratosphäre aufzusteigen. Am Boden muss Luft nachströmen, die die aufsteigenden Luftmassen ersetzt. Dadurch entsteht die Innertropische Konvergenzzone (ITC). Luftmassen steigen in den Tropen bis in die Stratosphäre auf, fließen dann polwärts und sinken in mittleren Breiten wieder ab. Diese Zirkulation ist ein Beispiel für ein globales Transportphänomen. Der Eintrag von Stoffen in die Stratosphäre findet vor allem durch diese globale Zirkulation statt. In den Tropen ist die Tropopausenregion sehr kalt, wodurch aufsteigender Wasserdampf kondensiert oder gefriert und dadurch der Eintrag von Wasserdampf in die Stratosphäre unterdrückt wird. Wasserdampfkonzentrationen sind in der Stratosphäre mit  $3 \mu\text{mol/mol}$  so gering, wie man es nur durch den Transport über die tropische Tropopausenregion erwarten würde [Mah97].

An den Polen ist die untere Atmosphäre sehr kalt, so dass Luftmassen dort absinken. In gemäßigteren Breiten wird die Luft am Boden erwärmt, und steigt dadurch auf. Dadurch kommt eine weitere Zirkulation am Boden von den Polen in Richtung Äquator zu Stande. Diese beiden globalen Zirkulationsmuster bestimmen das Wettergeschehen in mittleren Breiten. Die Zone der Westwinde kommt dadurch zustande. Dort können Kaltluft- und Warmluftfronten entstehen. Vor einer Kaltluftfront wird Luft vom Boden in die Höhe transportiert. Hinter einer Kaltluftfront kommt es auch zu Absinkbewegungen von Luftmassen aus der Stratosphäre in die Troposphäre. Diese Fronten sind auf kleineren Skalen für den Vertikaltransport von der Grenzschicht in die obere Troposphäre und umgekehrt verantwortlich. Nähere Erläuterungen hierzu finden sich z. B. in [Roe92].

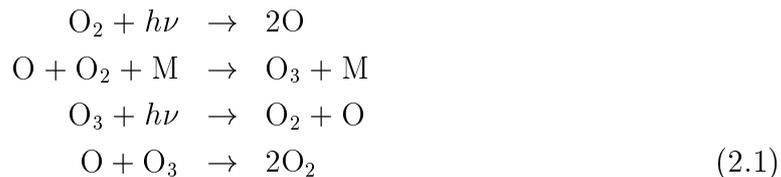
Auf sehr viel kleineren Skalen kann es vor allem im Sommer zu starkem Vertikaltransport durch einzelne konvektive Wolken kommen, die in der Meteorologie als Cumulonimbus bezeichnet werden. Einzelne Cumulonimbus haben oft nur eine horizontale Flächenausdehnung von einigen Quadratkilometern. Sie reichen aber bis in 10 km Höhe. In mittleren Breiten können innerhalb weniger Stunden Luftmassen vom Boden durch einzelne Cumulonimbus bis in die obere Troposphäre transportiert werden. Durch den schnellen Vertikaltransport bleibt keine Zeit für chemische Reaktionen und die Zusammensetzung dieser Luftmassen wird nicht wesentlich verändert. So gelangen Substanzen in die obere Troposphäre, die durch langsamere Transportprozesse dort nicht ankommen würden. In der oberen Troposphäre hingegen können dann chemische Prozesse stattfinden, die Einfluss auf die Zusammensetzung der oberen Troposphäre haben [Mah97]. Im Sommer entstehen auch in mittleren Breiten große Cumulonimbus. Häufig entwickeln sich Cumulonimbus zu Gewitterwolken.

## 2.1 Ozonbildung in der Troposphäre

Unterschiede in den Transportzeitskalen und in der Photochemie bewirken, dass sich die Troposphäre und die Stratosphäre anders zusammensetzen. Die spektrale Zusammensetzung der Sonneneinstrahlung ändert sich mit der Höhe, da kurzwellige UV-Strahlung in der Stratosphäre von Ozon absorbiert wird. Dadurch können unterschiedliche photochemische Prozesse ablaufen. Substanzen, die schnell in der Troposphäre abgebaut werden, haben eine kurze Lebensdauer im Vergleich zur Austauschzeit mit der Stratosphäre. Nur langlebige Substanzen können effektiv von der Troposphäre in

die Stratosphäre gelangen. Eine solche stabile Substanz ist  $\text{N}_2\text{O}$ , das hauptsächlich durch biologische Prozesse in Böden gebildet wird und vor allem in der Stratosphäre durch Reaktion mit  $\text{O}(^1\text{D})$  abgebaut wird.

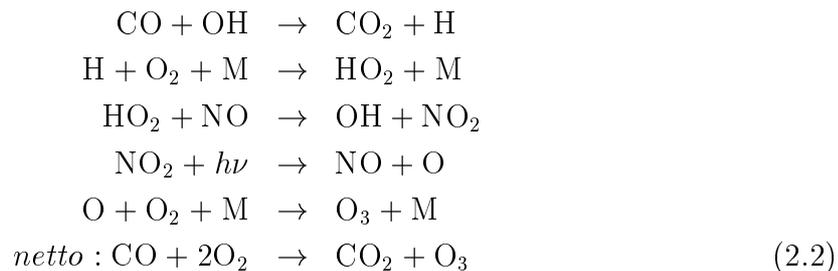
Ozon wird in der Stratosphäre durch den Chapman-Zyklus gebildet. Molekularer Sauerstoff  $\text{O}_2$  wird durch UV-Strahlung ( $\lambda < 240 \text{ nm}$ ) in der Stratosphäre in atomaren Sauerstoff  $\text{O}$  gespalten, der wiederum mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_3$  reagieren kann. Ozon wird abgebaut, indem es entweder durch Photolyse gespalten wird, oder mit atomarem Sauerstoff zu  $\text{O}_2$  reagiert [Sei98, Bra99, Zel99].



Wegen der stärkeren Sonneneinstrahlung findet die Ozonbildung vor allem in der tropischen Stratosphäre statt. Ozon wird von den Tropen zu den Polen transportiert. Der Austausch in die Troposphäre ist ein Verlustprozess für stratosphärisches Ozon. In der Troposphäre kann Ozon durch Deposition am Boden der Atmosphäre entzogen werden. Da Ozon auch bei längeren Wellenlängen photolysiert wird, kann die Photolyse auch in der Troposphäre stattfinden. Bei Wellenlängen  $\lambda < 340 \text{ nm}$  entstehen angeregte Sauerstoffatome  $\text{O}(^1\text{D})$ . Diese sind metastabil, d. h. sie können nur durch Stoß mit einem neutralen Molekül in den Grundzustand gelangen, und haben dadurch eine Lebensdauer von 150 s [Zel99]. Dadurch wird die Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  effektiv, wodurch OH-Radikale entstehen. Diese Radikale haben große Bedeutung für die Chemie der Troposphäre und werden auch als Waschmittel der Atmosphäre bezeichnet.

OH-Radikale können mit  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und anderen Kohlenwasserstoffen reagieren, wodurch  $\text{HO}_2$  entsteht. Die Summe aus OH und  $\text{HO}_2$  wird auch mit  $\text{HO}_x$  bezeichnet. Mit  $\text{NO}$  reagiert  $\text{HO}_2$  wieder zu OH und es entsteht  $\text{NO}_2$ .  $\text{NO}_2$  wird photolytisch in  $\text{NO}$  und  $\text{O}$  gespalten, woraus sehr schnell  $\text{O}_3$  gebildet wird. Die Stickoxide  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  werden zu  $\text{NO}_x$  zusammengefasst. Abb. 2.2 stellt die beschriebenen Prozesse schematisch dar. Aus der Ozonphotolyse entstehen  $\text{HO}_x$ -Radikale, die mit Kohlenwasserstoffen reagieren. Durch katalytische Reaktionen mit  $\text{NO}_x$  wird Ozon gebildet.

Beispielhaft soll die Oxidation von  $\text{CO}$  genauer aufgeführt werden:



Die Oxidation von  $\text{CO}$  kann auch als *Verbrennung* in der Atmosphäre verstanden werden [Cru99]. Die nötige Energie wird dabei durch die Sonne geliefert. Nur bei genügend hoher  $\text{NO}$ -Konzentration ist nicht die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{O}_3$  entscheidend, bei der wieder  $\text{O}_3$  abgebaut wird ( $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2 \text{O}_2$ ). Eine genauere Analyse kann nur mit aufwendigeren chemischen Modellen erreicht werden.

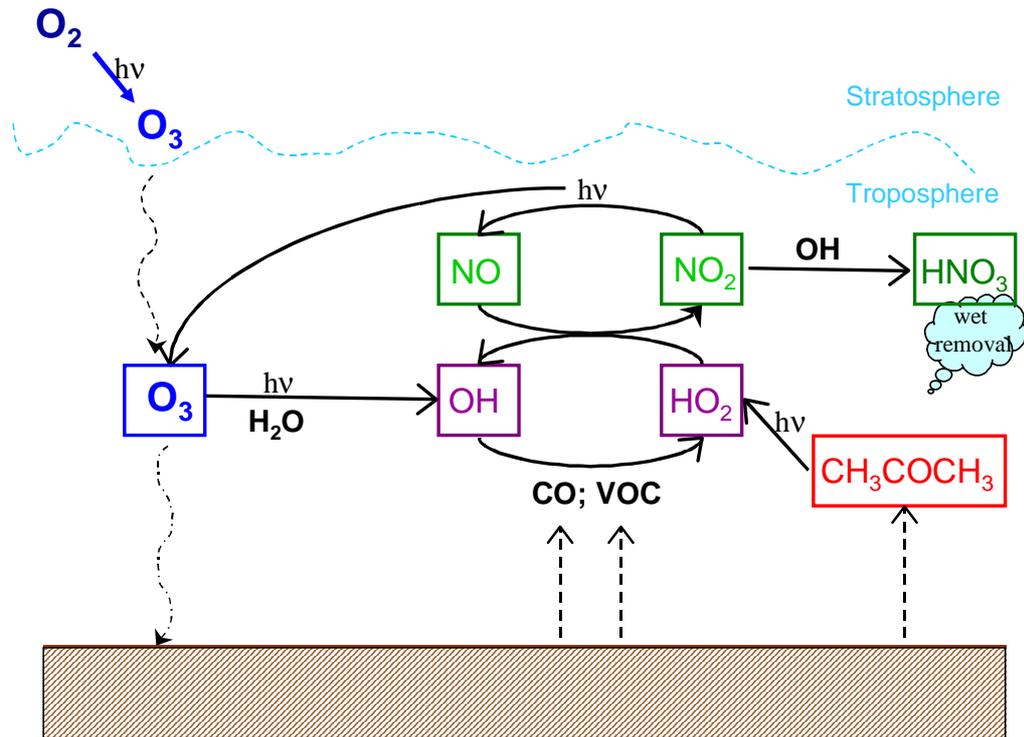


Abbildung 2.2:  $O_3$ -Bildungsmechanismus in der oberen Troposphäre.

An dieser Stelle wird auf Arbeiten verwiesen, in denen solche Modelle behandelt werden [Log81, Cru99, Lel00]. Chemische Modellrechnungen ergeben, dass  $O_3$  in der Troposphäre vor allem in situ gebildet wird.

Die Ozon-Konzentration ist besonders in der oberen Troposphäre von Interesse, da  $O_3$  dort durch die niedrige  $OH$ -Konzentration eine lange Lebensdauer hat [Lel00]. Zum anderen ist Ozon in der oberen Troposphäre ein sehr effektives Treibhausgas, da es von der Erdoberfläche kommende infrarote Strahlung absorbiert, aber bei einer sehr viel niedrigeren Temperatur wieder emittiert [Lac90]. Die Strahlungswirkung pro Ozonmolekül ist in der oberen Troposphäre am größten.

In Abbildung 2.2 sind zusätzlich zwei Prozesse dargestellt, die die Ozonbildung in der oberen Troposphäre beeinflussen können und die in dieser Arbeit näher untersucht werden. Die Reaktion von  $NO_2$  mit  $OH$  ist eine effektive Senke für  $NO_x$ , da das entstehende  $HNO_3$  sehr wasserlöslich ist und damit effektiv ausgewaschen werden kann. Ebenso wird  $HNO_3$  auch durch Partikelbildung aus der Atmosphäre entfernt. Photolyseprodukte von Aceton können eine zusätzliche  $HO_x$ -Quelle darstellen, neben der schon beschriebenen Reaktion von  $O(^1D)$  mit  $H_2O$ . Auf diese beiden Substanzen wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

Quelle	Quellstärke Tg(N)/Jahr	Unsicherheit Tg(N)/Jahr
Verbrennung fossiler Brennstoffe	22	13 - 31
Biomassenverbrennung	7.9	3 - 15
Mikrobakterien im Boden	7.0	4 - 12
Blitze	5.0	2 - 20
N <sub>2</sub> O + O( <sup>1</sup> D) in der Stratosphäre	0.64	0.4 - 1
Flugverkehr	0.85	-
Oxidation von NH <sub>3</sub>	0.9	0.6
Summe	44	23 - 81

Tabelle 2.1: NO<sub>x</sub>-Quellen in der Atmosphäre (aus [Hun98b]).

## 2.2 Reaktive Stickstoffverbindungen

Die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> stehen in einem photolytischen Gleichgewicht. NO reagiert mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub>, das photolytisch in NO gespalten wird, wobei wieder O<sub>3</sub> gebildet werden kann. Tagsüber werden die beiden Substanzen innerhalb weniger Minuten ineinander umgewandelt. Daher wird oft nur die Summe aus NO und NO<sub>2</sub> betrachtet, die unter der Bezeichnung NO<sub>x</sub> zusammengefasst wird. Alle reaktiven Stickstoffverbindungen werden zu NO<sub>y</sub> (= NO + NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub> + 2N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + HONO + HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>4</sub> + PAN + höhere organische Nitrate) zusammengefasst. Stickstoffverbindungen werden in der Atmosphäre häufig ineinander umgewandelt, wobei die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub> erhalten bleibt.

Die Quellen von NO<sub>x</sub> liegen zum Teil am Boden, zum Teil aber auch in der Atmosphäre. Tabelle 2.1 stellt die wichtigsten Quellen und ihre Quellstärke zusammen. Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen durch die Industrie und den Automobilverkehr wie auch bei der Biomassenverbrennung entsteht NO<sub>x</sub>. Je höher die Temperatur bei der Verbrennung desto mehr Stickoxide entstehen. Mikrobakterien in Böden sind eine biogene NO<sub>x</sub>-Quelle. Schneller Vertikaltransport durch Konvektion kann diese Emissionen auch bis in die obere Troposphäre transportieren. Im sehr heißen Plasma eines Blitzkanals wird direkt in der freien Troposphäre NO<sub>x</sub> gebildet. Flugzeuge emittieren Stickoxide ebenfalls direkt in die obere Troposphäre. Aus der Reaktion von O(<sup>1</sup>D) mit N<sub>2</sub>O entsteht in der Stratosphäre NO<sub>x</sub>, das auch in die Troposphäre gelangen kann. Von all diesen Quellen ist die Quellstärke durch Blitze am wenigsten genau bekannt. Aber auch der Transport durch Konvektion ist unsicher. NO<sub>x</sub> hat in der oberen Troposphäre eine Lebensdauer bis zu einigen Tagen und wird dann in andere Stickstoffverbindungen, in erster Linie HNO<sub>3</sub>, umgewandelt. Der Beitrag des Luftverkehrs an der Gesamtemission ist zwar gering, diese Emissionen finden jedoch direkt in 8-13 km Höhe statt. Der Beitrag des Luftverkehrs ist erheblich größer, wenn man nur diese Höhen betrachtet. Ein Großteil der Emissionen am Boden erreicht nicht die obere Troposphäre [Pen99].

Abb. 2.3 zeigt einige wichtige Stickstoffverbindungen und deren Reaktionen in der Troposphäre [Bra00]. Wie schon beschrieben, stehen NO und NO<sub>2</sub> in einem schnellen



Da  $\text{H}_2\text{O}$  mit der Höhe abnimmt ist die  $\text{HO}_x$ -Konzentration von der Höhe abhängig. Das obere Teilbild wurde für eine Höhe von 10 km gerechnet. Das untere Teilbild in Abbildung 2.4 entspricht einer Situation am Boden mit mehr  $\text{HO}_x$ . Dort sind binnen 24 Stunden 90% des  $\text{NO}_x$  in  $\text{HNO}_3$  (rot) umgewandelt worden. Während der Nacht kann auch  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  entstehen. In einer Situation mit weniger  $\text{HO}_x$  (10 km Höhe) wurden in 24 Stunden nur ca. 20% des  $\text{NO}_x$  in  $\text{HNO}_3$  umgewandelt. Nachts wird  $\text{NO}_2$  nicht photolysiert, d. h.  $\text{NO}_x$  liegt in Form von  $\text{NO}_2$  vor. Wie schnell  $\text{HNO}_3$  gebildet wird, hängt von der  $\text{HO}_x$ -Konzentration ab. Für diese Berechnungen blieb die Gesamtmenge  $\text{NO}_y$  erhalten.  $\text{HNO}_3$ -Senken wie Auswaschen oder Partikelbildung wurden nicht berücksichtigt.

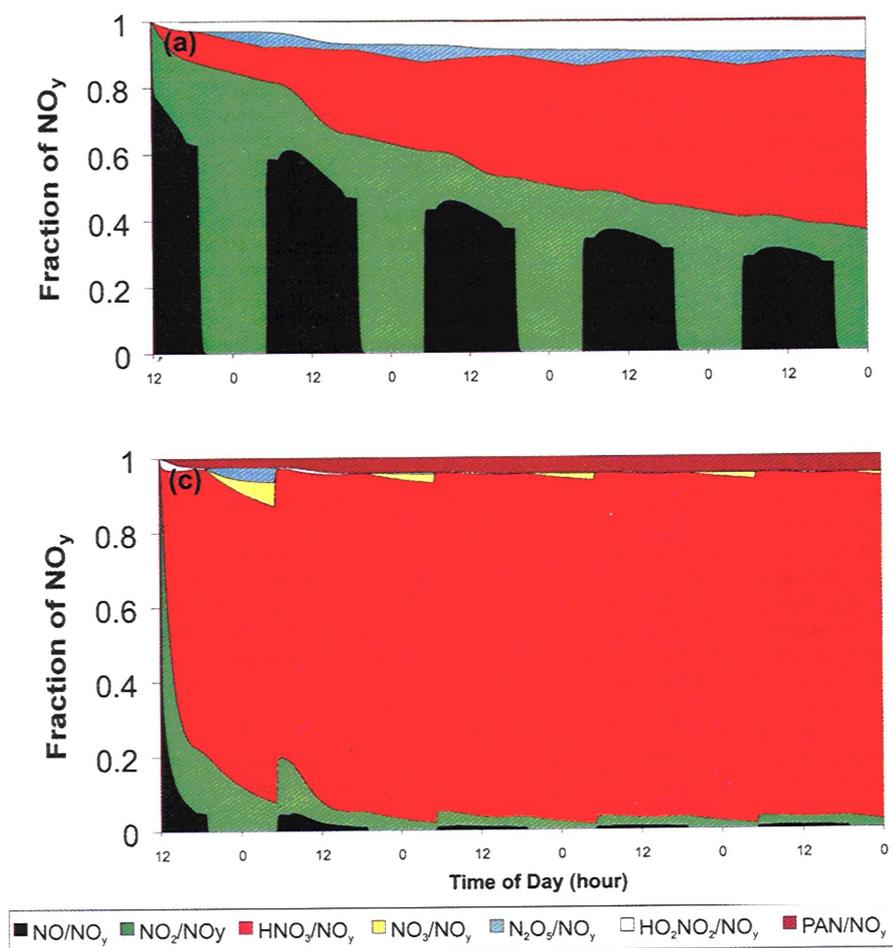


Abbildung 2.4: Zeitliche Entwicklung der Komposition von  $\text{NO}_y$  nach einer einmaligen Zugabe von 1 nmol/mol  $\text{NO}$  in 10 km (oben) und 0 km Höhe (unten) (aus [Bra00]).

Die  $\text{HO}_x$ -Konzentration hat Einfluss auf die Zusammensetzung der  $\text{NO}_y$ -Familie. Zusätzliche  $\text{HO}_x$ -Quellen in der oberen Troposphäre können daher dazu führen, dass sich das Verhältnis  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  ändert. Solche vereinfachten Simulationen veranschaulichen wie  $\text{HNO}_3$  in der oberen Troposphäre gebildet werden kann. Der Vertikaltransport durch Konvektion von  $\text{HNO}_3$  in die obere Troposphäre findet kaum statt, da  $\text{HNO}_3$  durch Wolken ausgewaschen wird [Cru00a]. Für die Häufigkeit von  $\text{HNO}_3$  in der oberen Troposphäre ist daher die in situ Bildung entscheidend.

## 2.3 Volatile organische Substanzen in der Troposphäre: CO, Aceton und Methanol

Organische Substanzen kommen in unterschiedlicher Häufigkeit in der Atmosphäre vor. Methan ( $\text{CH}_4$ ) ist die häufigste organische Verbindung in der Atmosphäre.  $\text{CH}_4$  gehört zu den Alkanen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) ebenso wie Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) und Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Oft wird zwischen Methan und Nicht-Methan-Kohlen-Wasserstoffen (NMKW\*) unterschieden. Aus den Alkanen können freie Radikale entstehen sog. Alkyl-Radikale (Methyl ( $\text{CH}_3$ ) oder Ethyl ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) usw.), wenn ein Wasserstoffatom gelöst wird. Alkyl-Gruppen werden oft vereinfacht mit R abgekürzt.

Die einfachsten Alkene sind Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) und Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Aldehyde und Ketone sind oxidierte Kohlenwasserstoffe. Aldehyde besitzen eine Alkyl-Gruppe (RCHO) und Ketone zwei Alkyl-Gruppen (RCOR). Die einfachste Aldehyd-Verbindung ist Formaldehyd (HCHO). Das einfachste Keton ist Aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). Der einfachste Vertreter der Alkohole ist Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Kohlenwasserstoffe werden letztendlich zu  $\text{CO}_2$  aufoxidiert, wenn sie nicht als Säuren aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Einfache organische Säuren sind Ameisen- ( $\text{HCOOH}$ ) und Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Eine detailliertere Beschreibung von volatilen Kohlenwasserstoffen findet sich z. B. im Lehrbuch von Seinfeld [Sei98].

### CO in der Troposphäre

Quelle	Quellstärke Tg(CO)/Jahr	Unsicherheit Tg(CO)/Jahr
Mobile Verbrennung fossiler Brennstoffe	500	300 - 600
Stationäre Verbrennung fossiler Brennstoffe	100	80 - 200
Biomassenverbrennung	600	300 - 800
Mikrobakterien im Boden	30	0 -
Biogen	200	100 - 400
Ozeane	10	0 - 30
Methan Oxidation	600	400 - 800
NMKW Oxidation	500	300 - 700
Summe	2500	2000 - 2900

Tabelle 2.2: CO-Quellen in der Atmosphäre (aus [Kha99]).

Kohlenmonoxid CO ist eine weitere häufige Kohlenstoffverbindung in der Atmosphäre. Die Oxidation von Methan ist eine der Hauptquellen für CO. Es entsteht weiter bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomasse wie auch in Industrieprozessen. Oxidation von NMKW ist eine weitere Quelle für CO in der Atmosphäre. Mit einer troposphärischen Lebensdauer von 30 bis 90 Tagen kann es auch in die obere

\*NMKW= engl. NMHC(Non-Methane-Hydro-Carbon)

Troposphäre gelangen. Dort werden Konzentrationen zwischen 40 und 200 nmol/mol gemessen. Wie in den Gleichungen 2.2 beschrieben, spielt die Oxidation von CO eine große Rolle für die Ozonbildung in der Troposphäre. Die Quellen werden in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

### Aceton in der Troposphäre

Aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) ist der einfachste Vertreter der Ketone (RCOR). Nur wenige Messungen von Aceton in der Troposphäre sind bekannt. Diese haben in den letzten Jahren gezeigt, dass Aceton in der gesamten Troposphäre häufig ist. Die Quellen sind nicht sehr genau bekannt. Neben primären biogenen Emissionen entsteht es bei Biomassenverbrennung, aber auch durch den Automobilverkehr. Die sekundäre Oxidation von Propan ist eine weitere wichtige Quelle für Aceton. Aber auch andere NMKW können zu Aceton oxidiert werden. Tabelle 2.3 stellt die wichtigsten bekannten Quellen zusammen [Sin00]. Unter anthropogenen Quellen werden Industrieemissionen und Emissionen durch den Automobilverkehr zusammengefasst. Ausgeprägte Korrelationen mit CO wurden in den letzten Jahren festgestellt, die darauf hindeuten, dass es gleiche Quellen gibt [Sin95, McK97].

Quelle	Quellstärke Tg/Jahr	Unsicherheit Tg/Jahr
primär anthropogen	2	1 - 3
primär biogen	15	10 - 20
sekundäre Propan-Oxidation	15	10 - 20
sekundäre NMKW-Oxidation	13	9 - 19
Abbau von Biomasse	6	4 - 8
Biomassenverbrennung	5	3 - 10
Summe	56	37 - 80

Tabelle 2.3: Aceton-Quellen in der Atmosphäre (aus [Sin00]).

Erst in den letzten Jahren wurde erkannt, dass Photolyseprodukte von Aceton großen Einfluss auf die Chemie der oberen Troposphäre haben können [Sin95, Arn97a]. Aus Methylperoxyradikalen ( $\text{CH}_3\text{OO}$ ) können mehr als 3  $\text{HO}_x$ -Radikale gebildet werden. Außerdem kann aus Peroxyacetyl-Radikalen ( $\text{CH}_3\text{COO}_2$ ) PAN ( $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$ ) entstehen, das als temporäres Reservoir für  $\text{NO}_2$  dienen kann. Abb. 2.5 zeigt vereinfacht die Produkte, die aus der Photolyse von Aceton entstehen können. Essig- ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und Peressigsäure ( $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$ ) sind weitere Produkte der Aceton-Photolyse.

In der oberen Troposphäre ist die Wasserdampf-Konzentration gering. Dadurch nimmt die Bildung von OH-Radikalen aus  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$  mit der Höhe ab. Gerade in der oberen Troposphäre ist daher die  $\text{HO}_x$ -Bildung aus Photolyseprodukten von Aceton bedeutend. Höhere  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen haben in der oberen Troposphäre große Auswirkungen auf die Ozonbildung. Die  $\text{HO}_x$ -Bildung aus Aceton hängt von der

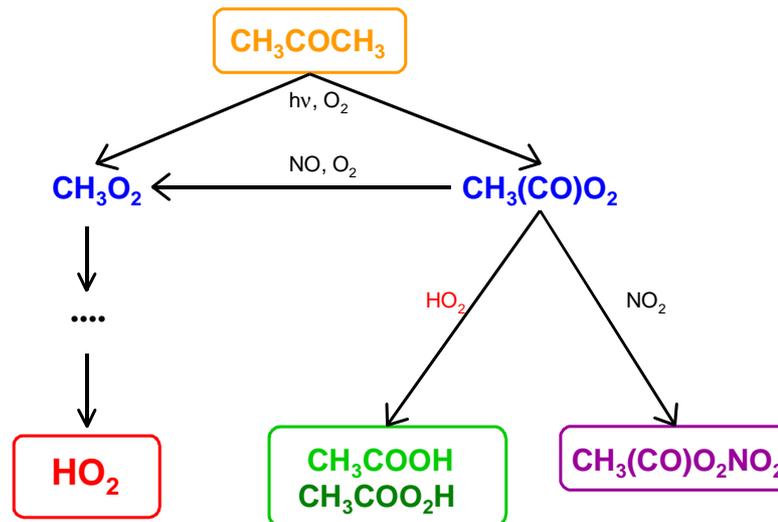


Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung der Aceton-Photolyseprodukte.

$\text{NO}_x$ -Konzentration ab, da  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  mit  $\text{NO}$  zu  $\text{CH}_3\text{OO}$  reagieren, aus denen dann  $\text{HO}_x$  gebildet wird [Fol100].

In den letzten Jahren wurde die Rolle von Aceton für die  $\text{HO}_x$ -Bildung untersucht [Sin95, Arn97a, Wen98, McK97, Mül99]. Messungen von  $\text{OH}$  und  $\text{HO}_2$  ergaben oft größere Werte als mit Modellen berechnet wurde, die Aceton nicht als  $\text{HO}_x$ -Quelle mit einschließen. Erst dadurch, dass Aceton mit in die Modelle aufgenommen wurde, konnten Messungen und Rechnungen besser in Einklang gebracht werden. Jaeglé et al. haben den Einfluss dieser zusätzlichen  $\text{HO}_x$ -Quelle auf die  $\text{O}_3$ -Produktion in der oberen Troposphäre untersucht [Jae98, Pen99]. Abb. 2.6 vergleicht Ozonbildungsraten in der oberen Troposphäre, die aus Messwerten bestimmt wurden (Punkte) mit Kurven, die aus Modellen berechnet wurden. Die Ozonbildungsrate hängt von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration ab, da bei sehr geringen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen  $\text{HO}_2$  nicht wieder in  $\text{OH}$  umgewandelt wird. Bei hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen wird durch Reaktion von  $\text{OH}$  mit  $\text{NO}_2$  aber wieder  $\text{HO}_x$  der Atmosphäre entzogen. Die Abhängigkeit ist also nichtlinear. Im Fall 0 wurde nur die  $\text{HO}_x$ -Bildung aus  $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}$  berücksichtigt. Im Fall 1 wurde zusätzlich noch eine Aceton-Konzentration von  $0.55 \text{ nmol/mol}$  mit berücksichtigt. Fall 2 schließlich berücksichtigt zusätzlich noch konvektiven Eintrag von Peroxiden und Formaldehyd. Es ist damit gezeigt, dass Aceton einen großen Einfluss auf die Ozonbildung in der oberen Troposphäre hat. Insbesondere aber auch der Eintrag von kurzlebigen Substanzen wie Peroxide und Formaldehyd durch Konvektion hat großen Einfluss auf die Ozonproduktion in der oberen Troposphäre. Mit zunehmender  $\text{HO}_x$ -Konzentration wird die maximale Ozonbildungsrate zu höheren  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen hin verschoben. Das heißt, dass zusätzliches  $\text{NO}_x$  etwa durch Luftverkehr immer noch eine Zunahme der Ozonbildung bewirkt.

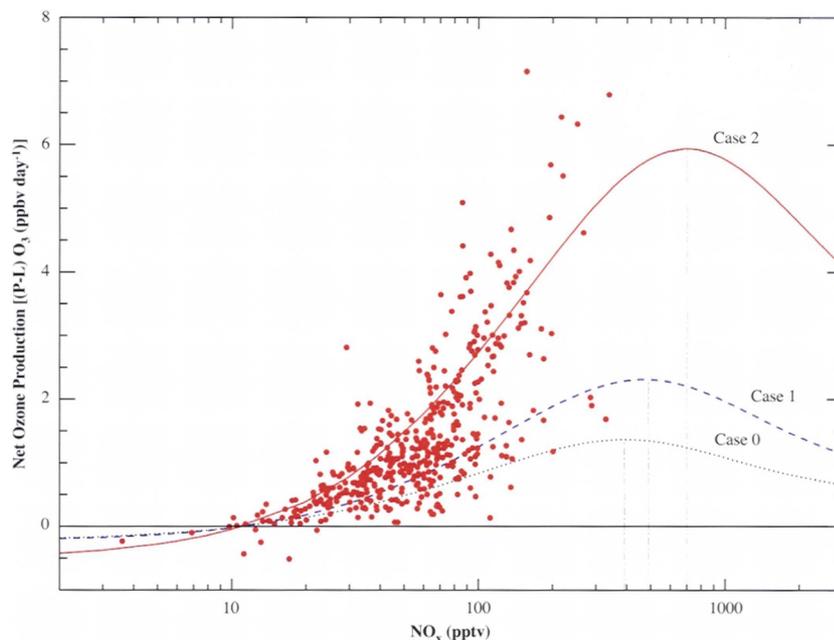


Abbildung 2.6: Ozonbildungsrate in Abhängigkeit von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration und der  $\text{HO}_x$ -Konzentration (aus [Jac98]).

### Methanol in der Troposphäre

Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist der einfachste Vertreter der Alkohole. Neuere Messungen zeigen, dass Methanol nicht nur in der planetaren Grenzschicht, sondern auch in der oberen Troposphäre häufig sein kann [Sol96, Sin00]. Die Quellen von Methanol sind noch nicht genau bekannt. Tabelle 2.4 führt die bekannten Quellen auf [Sin00]. Biogene Emissionen stellen eine große Quelle für Methanol dar. Auch der Abbau von Biomasse durch Verrottung ist eine Quelle für Methanol. In der Grenzschicht werden in ländlichen Gebieten oft Korrelationen von Aceton und Methanol gemessen [Gol95, Sol96, Rie98]. Methanol ist Messungen in der Grenzschicht zufolge oft häufiger als Aceton. Es wird davon ausgegangen, dass Methanol in der Atmosphäre eine längere Lebensdauer hat als Aceton.

Quelle	Quellstärke Tg/Jahr	Unsicherheit Tg/Jahr
primär anthropogen	3	2 - 4
primär biogen	75	50 - 125
sekundäre Methan-Oxidation	18	12 - 24
Abbau von Biomasse	20	10 - 40
Biomassenverbrennung	6	3 - 17
Summe	122	75 - 210

Tabelle 2.4: Methanol-Quellen in der Atmosphäre (aus [Sin00]).

# Kapitel 3

## Die Messmethode

Zur Messung von Spurengasen im Bereich von einigen pmol/mol ( $10^{-12}$ ) bis nmol/mol ( $10^{-9}$ ) benötigt man eine sehr selektive und empfindliche Messmethode. Benutzt man die Eigenschaft von Ionen, sehr schnell mit Neutralgasen zu reagieren, zusammen mit dem großen dynamischen Bereich eines Quadrupol-Massenspektrometers kann man dies erreichen. In der Arbeitsgruppe Atmosphärische Spurengase am Max-Planck-Institut für Kernphysik wurde eine Form der CIMS-Methode (Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie) entwickelt, die es erlaubt  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , Aceton, Acetonitril, Methanol und auch andere Spurengase zu messen. Diese Messmethode wurde in den vergangenen Jahren sehr erfolgreich auf verschiedenen fliegenden Plattformen zur Untersuchung atmosphärischer Fragestellungen eingesetzt [Arn78, Arn82, Arn85, Sch86, Arn97b, Arn97a].

Die hier beschriebenen Messungen wurden mit einer speziellen Form dieser CIMS Methode durchgeführt. Dazu werden mit einer Hochfrequenz-Gasentladung Ionen bekannter chemischer Natur erzeugt. In einem Strömungsreaktor reagieren diese mit Neutralgasen zu Produkt-Ionen. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer werden die Häufigkeitsverhältnisse dieser Edukt- und Produkt-Ionen gemessen. Aus dem Verhältnis lässt sich die Konzentration des Neutralgases berechnen. Das Prinzip der Messmethode wird im folgenden Kapitel genauer erläutert. Eichmessungen zu den jeweiligen Spurengasen werden in den Kapiteln 3.2 - 3.4 beschrieben. Diese Messungen ermöglichen die Messmethode unter konkreten Einsatzbedingungen zu überprüfen. Dies ist ein wichtiger Schritt zur Klärung atmosphärisch relevanter Fragestellungen.

### 3.1 Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie

#### 3.1.1 Ionen-Molekül-Reaktionen

Ionen haben einen größeren Querschnitt für Stöße und Reaktionen mit Molekülen als elektrisch neutrale Moleküle. Ionen induzieren in unpolaren Molekülen einen Dipol. Ist das neutrale Molekül bereits polar, muss auch das Dipolmoment des Moleküls betrachtet werden. Der Ratenkoeffizient einer Ionen-Molekül-Reaktion lässt sich mit der Stoßrate  $k_c$  abschätzen. Diese kann man aus dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  berechnen ( $k_c = v * \sigma$ ). Dieser Reaktionskoeffizient liegt in der Größenordnung  $10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$  [Har92]. Eine eingehendere Betrachtung der Theorie der Stoßratenberechnung findet

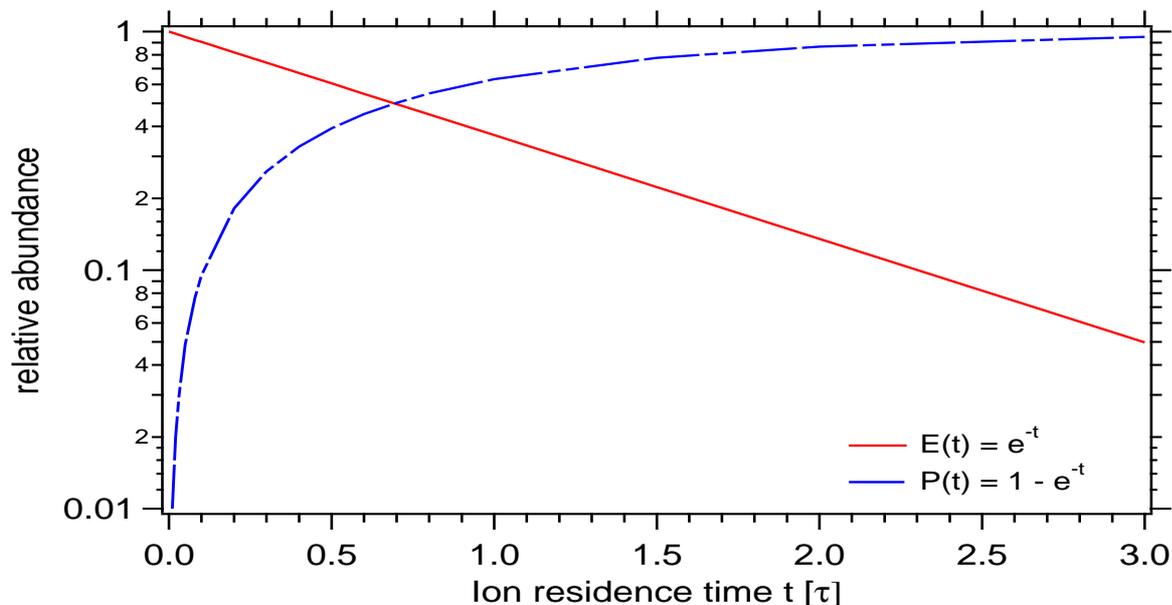


Abbildung 3.1: Entwicklung der relativen Häufigkeiten der Edukte und der Produkte in Abhängigkeit von der Zeit in Einheiten  $\tau$ .

sich in der Literatur [Har92, Su79]. Für viele Moleküle ist der experimentell bestimmte Ratenkoeffizient im Bereich der Stoßrate.

Betrachtet man die folgende bimolekulare Reaktion



zur Messung der Konzentration des Spurengases  $[A]$ , so kann man die zeitliche Entwicklung der Edukte  $E^{\pm}(t)$  und der Produkte  $P^{\pm}(t)$  durch folgende Gleichungen angeben. Dazu wurde angenommen, dass durch die Reaktion die Konzentration  $[A]$  nicht wesentlich abgebaut wird, dass also gilt:  $[A](t) = [A]_0$ . Der Ratenkoeffizient wird mit  $k$  bezeichnet.

$$[E^{\pm}] = [E^{\pm}]_0 \cdot e^{-k[A]t} \quad (3.2)$$

$$[P^{\pm}] = [E^{\pm}]_0 \cdot \left(1 - e^{-k[A]t}\right) \quad (3.3)$$

Abb. 3.1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Edukte und der Produkte. Die x-Achse ist dabei die Zeitachse in Einheiten von  $\tau$  ( $\tau^{-1} = k * [A]$ ). Die Häufigkeit der Ionen wurde auf die Ionenhäufigkeit der Edukte zum Zeitpunkt  $t = 0$  s. normiert  $[E]_0^{\pm}$ . Die Zeitkonstante  $\tau$  ist die Zeit, in der die Häufigkeit der Edukte auf den e-ten Bruchteil abgefallen ist.

Berücksichtigt man zusätzlich die Ladungserhaltung ( $E^{\pm} + P^{\pm} = \text{const.}$ ), erhält man aus Gleichung 3.2 eine Formel zur Berechnung der Konzentration  $[A]$ :

$$[A] = \frac{1}{k \cdot t} \cdot \ln \left(1 + \frac{[P^{\pm}]}{[E^{\pm}]}\right) \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 wird auch als **ACIMS-Formel** bezeichnet.

### Parallel-Reaktionen

Finden neben Reaktion 3.1 auch noch weitere Reaktionen der Edukt-Ionen mit den Partnern  $A_j$  ( $j = 1 \dots s$ ) zu den Produkten  $P_j^\pm$  statt, können diese berücksichtigt werden.



Die Konzentration des Spurengases  $A_i$  berechnet sich dann aus folgender Gleichung:

$$[A_i] = \frac{1}{k \cdot t} \cdot \frac{[P_i^\pm]}{\sum_1^s [P_j^\pm]} \cdot \ln \left( 1 + \frac{\sum_1^s [P_j^\pm]}{[E^\pm]} \right) \quad (3.6)$$

Es wird dazu angenommen, dass alle  $A_i$  mit dem gleichen Ratenkoeffizienten  $k$  reagieren. Die Herleitung dieser Gleichung findet sich in den Arbeiten von Knop und Wollny [Kno89, Wol98].

### Folgereaktionen

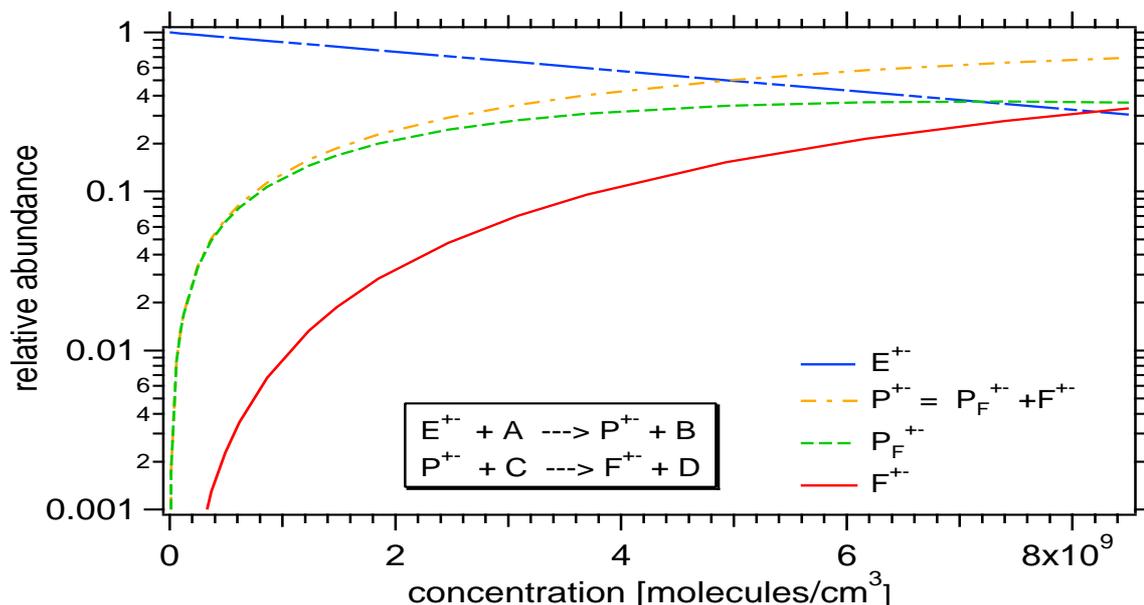


Abbildung 3.2: Entwicklung der relativen Häufigkeiten der Edukte und der Produkte unter Berücksichtigung einer Folgereaktion in Abhängigkeit von der Konzentration.

Wenn die Produkte  $P^\pm$  weiterreagieren, wird von Folgereaktionen gesprochen:



Die Bildung der Folgeprodukte  $F^\pm$  ist in Abbildung 3.2 dargestellt. In dieser Abbildung wurde die Situation zu Grunde gelegt, dass die Konzentration des Moleküls  $C$  gleich der Konzentration von  $A$  ist. Der verwendete Ratenkoeffizient beträgt  $k = 2 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . Dies entspricht der Situation, wenn einfache Cluster-Ionen ein weiteres Molekül anlagern und dabei Dimere gebildet werden. Mit zunehmender Konzentration nehmen die

Produktionen  $P_f^\pm$  zu, ebenso wie die Folgeprodukte. Die Summe der Produkte und der Folgeprodukte  $P^\pm$  verhält sich wie bei einer Situation ohne Folgereaktion. Daher kann die Konzentration  $[A]$  ausgerechnet werden, indem die Summe der direkten Produkte  $P_f^\pm$  und der Folgeprodukte  $F^\pm$  in die ACIMS-Gleichung eingesetzt wird. Bei geringen Konzentrationen  $[A]$  ist die Bildung der Folgeprodukte auch zu vernachlässigen.

In Kapitel 3.4.4 wird die Messung einer Folgereaktion beschrieben. Ein protoniertes Acetonitril-Molekül ( $H^+CH_3CN$ ) reagiert mit weiteren  $CH_3CN$  Molekülen zu Clustern  $H^+(CH_3CN)_n$ . Auch das An- oder Ablagern von weiteren Wassermolekülen kann als Folgereaktion betrachtet werden.

### 3.1.2 Quadrupol-Massenspektrometer

Ein Quadrupol-Massenspektrometer ist ein rein elektrischer Massenfilter. Massen werden getrennt, indem in einem elektrischen Feld stabile oder instabile Bahnen für ein Verhältnis  $m/z$  existieren. Die sehr kompakte und robuste Bauweise ist ein klarer Vorteil eines solchen Massenfilters. So war es in der Vergangenheit möglich solche Massenspektrometer sogar auf Raketen einzusetzen, wo sie einem vielfachen der normalen Erdbeschleunigung ausgesetzt sind. Diese Vorteile sind auch für den Einsatz eines Massenspektrometers auf einem Flugzeug von Nutzen.

Die massenselektive Wirkung von elektrischen Quadrupol-Feldern wurde von W. Paul vorgeschlagen, wofür er 1989 den Nobelpreis erhielt [Pau53, Pau58, Pau90]. Die Weiterentwicklung ist in der Literatur eingehend beschrieben [Daw76]. Hier soll nur die prinzipielle Funktionsweise eines solchen Filters erläutert werden. Ein ideales Massenfilter besitzt unendlich lange Stäbe mit hyperbolischem Querschnitt. In der Praxis werden kreisrunde Stäbe verwendet, die so angebracht sind, dass  $r = 1.148 \cdot r_0$  ist [Daw76], wobei  $r$  der Durchmesser der Stäbe und  $r_0$  der halbe Abstand zweier gegenüberliegender Stäbe sind.

In einem zeitlich veränderlichen Potential  $\Phi$

$$\Phi(x, y) = (U + V \cos \Omega t) \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} \quad (3.8)$$

gelten die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}x + \left( \frac{e}{mr_0^2} \right) (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot x &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2}y - \left( \frac{e}{mr_0^2} \right) (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot y &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2}z &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Mit den Transformationen

$$a = \frac{4eU}{mr_0^2\Omega^2}, \quad q = \frac{2eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (3.10)$$

vereinfachen sich die Differentialgleichungen zu

$$\frac{d^2}{dt^2}x + (a + 2q \cos \Omega t)x = 0$$

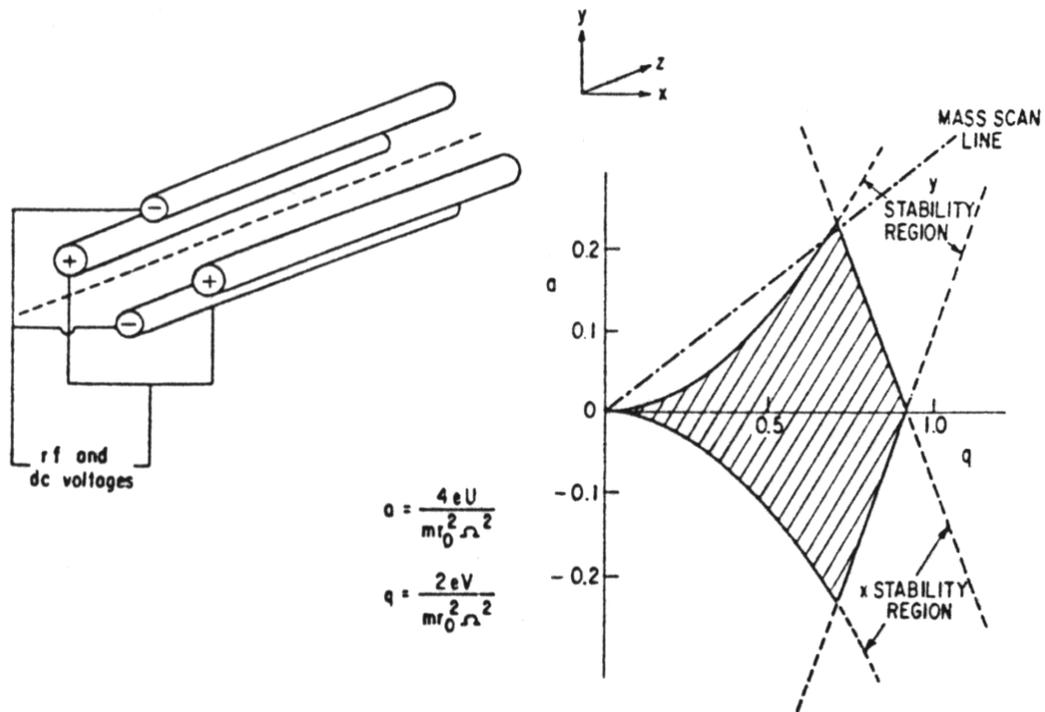


Abbildung 3.3: Quadrupolstabsystem und Mathieu Stabilitätsdiagramm (aus: [Whe69]).

$$\frac{d^2}{dt^2}y - (a + 2q \cos \Omega t)y = 0, \quad (3.11)$$

die als Mathiesche Differentialgleichungen bekannt sind. Die Lösungen der Differentialgleichungen hängen von  $a$  und  $q$ , nicht aber von den Anfangsbedingungen ab. Es gibt zwei Klassen von Lösungen, stabile, bei denen  $x$  beschränkt bleibt und instabile, bei denen  $x$  über alle Grenzen anwächst. Trägt man in einem Diagramm  $a$  gegen  $q$  auf, so gibt es einen Stabilitätsbereich (Abb. 3.3), in dem sich alle Ionen mit stabilen Bahnen befinden. Durch die Wahl von  $a$  und  $q$  legt man einen Arbeitspunkt fest. Alle Ionen gleicher Masse haben bei vorgegebenen Feldgrößen  $r_0, \Omega, U, V$  denselben Arbeitspunkt. Sowohl  $a$  als auch  $q$  sind umgekehrt proportional zur Masse  $m$ . Verändert man sowohl  $U$  als auch  $V$  linear, ohne das Verhältnis  $U/V$  zu ändern, bewegt man sich auf einer Ursprungsgeraden, der sog. Arbeitsgeraden, und passiert den Stabilitätsbereich im Bereich  $\delta q$  und  $\delta a$ . Diese Gerade wird auch „mass scan line“ bezeichnet [Daw76], da man mit ihr ein Massenspektrum erhält. Die Arbeitspunkte aller Ionen unterschiedlicher Masse liegen bei  $U/V = \text{const.}$  auf dieser Geraden. Ionen mit kleinerer Masse sind instabil in der  $x$ -Richtung Ionen mit größerer instabil in der  $y$ -Richtung.

Reale Quadrupol-Massenspektrometer benutzen nicht hyperbolisch geformte Stäbe sondern kreisrunde. Durch die Verwendung von runden Stäben wird das ideale Potential nicht erreicht und es kann zu Störungen kommen. Außerdem ist ein solches Stabsystem nur begrenzt lang. Dadurch treten Randfelder auf, die die Bahnen der Ionen stören können. Die Verwendung einer sog. Brubaker- oder auch Quadrupol-Linse kann die Einflüsse der Randfelder auf die Eigenschaften des Filters reduzieren [Möh89].

Für atmosphärische Messungen kommen in unserer Gruppe sehr kompakt gebaute

Massenspektrometer zum Einsatz. Die Bezeichnung AAMAS steht für *Automatic Aircraft based Mass Spectrometer*. Diese werden durch eine mit flüssigem Neon gefüllte Kryopumpe bepumpt. Die Verwendung einer Kryopumpe ermöglicht eine große Pumpleistung auch an Bord eines Flugzeugs. Dadurch können große Flüsse in den Hochvakuumteil des Massenspektrometers zugelassen werden. Der Druck im Spektrometerraum muss so gut sein, dass es zum einen nicht zu Stößen der Ionen mit Neutralgasmolekülen auf ihrem Weg durch das Stabsystem kommt. Zum anderen muss vermieden werden, dass es an den Hochspannungsdurchführungen zu Spannungsüberschlägen kommt. Inzwischen sind in unserer Gruppe mehrere solche Sonden entwickelt und gebaut worden. In dieser Arbeit wurden die Massenspektrometer mit den Bezeichnungen AAMAS 2 und 3 verwendet. Diese unterscheiden sich vor allem durch den verwendeten Oszillator zur Erzeugung der Spannungen am Stabsystem. Beide Apparaturen besitzen Stäbe mit 32 cm Länge und 16 mm Durchmesser, sowie eine Quadrupollinse. Der Durchmesser der Einlassöffnung beträgt 0.15 mm. Der Einfluss der Spannungen an Quadrupollinse und Stabsystem wird im Anhang in Abb. D.1 untersucht.

Um Spurengase mittels Reaktionen von positiven und negativen Ionen nachzuweisen, werden abwechselnd Spektren positiver und negativer Ionen gemessen. Die Ionensignale am Ende des Stabsystems werden mit einem Channeltron oder auch Elektronenvervielfacher gemessen. Ionen werden durch eine Spannung beschleunigt, und lösen dann beim Auftreffen auf eine Oberfläche Elektronen aus. Die daraus entstehende Elektronenlawine wird als Spannungspuls verstärkt und in einen genormten Puls umgewandelt, der mit entsprechender Nachweiselektronik zeitaufgelöst gezählt werden kann.

Abb. 3.4 zeigt eine Schemazeichnung des Messprinzips, wie es für die Messungen im Winter 98 eingesetzt wurde (vgl. Kap. 4.4). Durch die Bewegung des Flugzeugs wird Umgebungsluft durch eine Edelstahlleitung (i. D. = 4 cm) geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit ist durch den Rohr widerstand viermal kleiner als die Geschwindigkeit des Flugzeuges. In der Strömung wird mit einer *offenen Ionenquelle (OIQ)* durch Anlegen einer Hochfrequenzwechselspannung an zwei Elektroden eine Gasentladung erzeugt. Die dabei entstehenden Ionen werden mit der Strömung weitertransportiert. Bei einer *Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ)* sind die Elektroden in einem separaten Volumen angebracht durch das eine bestimmte Gasart (z. B.  $O_2/CO_2$ ) geleitet werden kann. Dadurch können unterschiedliche Edukt-Ionen erzeugt werden. Da reine Gase verwendet werden können, wird mit der SIQ die Entstehung von Radikalen aus Verunreinigungen reduziert. Auf der Strecke vom Entstehungsort zum Massenspektrometer können diese Ionen mit Neutralgasen reagieren. Mit dem Massenspektrometer wird das Verhältnis der Edukt- zu den Produkt-Ionen gemessen. Der Gasstrom wird am Boden des Flugzeugs zusammen mit dem Abgas der Pumpen wieder nach außen geleitet. Zur Unterstützung der Kryopumpe wird eine Turbomolekularpumpe mit einer Drehschieberpumpe eingesetzt. Eine mit fl. Neon betriebene Kryopumpe kann Helium nicht ausfrieren. Ohne eine zusätzliche Turbomolekularpumpe würde sich Helium im Massenspektrometerraum anreichern. Da Neon aber eine große Wärmekapazität besitzt, erreicht man mit fl. Neon eine längere Standzeit der Pumpe.

Weitere Elektronik zur Messung von Druck, Temperatur, Gasgeschwindigkeit und zur Datenaufzeichnung ist ebenfalls untergebracht. Eine abgewandelte Form des Strömungsaufbaus wird in Kap. 3.2 beschrieben.

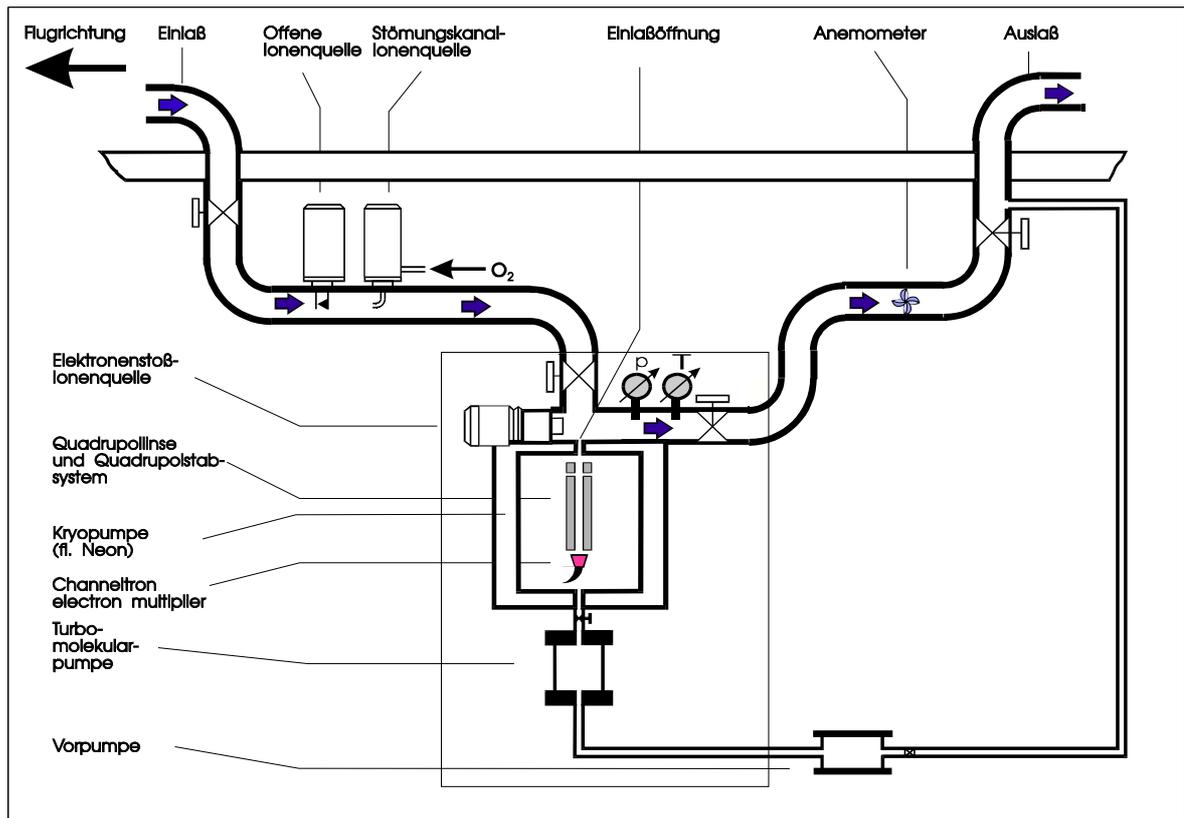


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer Flugapparatur. Atmosphärische Luft wird durch ein Strömungsrohr geleitet. Ionen werden an einer Stelle eingeschleust. Auf der Strecke zum Massenspektrometer hin finden Ionen-Molekül-Reaktionen statt (nach [Sch94]).

## 3.2 Gasförmige Salpetersäure

Die Messung von gasförmiger Salpetersäure stellt hohe Anforderungen an die Messmethode. In unserer Gruppe wurde eine Messung von  $\text{HNO}_3$  mit der CIMS Methode entwickelt. Dazu werden durch eine geeignete Gasentladung  $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen erzeugt. Diese Ionen lagern sehr schnell  $\text{HNO}_3$  Moleküle an.



In Formel 3.12 bezeichnet  $k_{\text{HNO}_3} = 2.04 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \pm 40\%$  den Ratenkoeffizienten der Reaktion für  $n > 0$ . Der Ratenkoeffizient wurde von unserer Gruppe über den Vergleich zur Referenzreaktion  $\text{O}^- + \text{HNO}_3$  gemessen [Möh91]. Huey et al. haben die Referenz-Reaktion von  $\text{O}^-$  mit  $\text{HNO}_3$  erneut untersucht und den Ratenkoeffizienten um 20 % korrigiert [Hue96]. Daher wurde auch der in [Möh91] angegebene Ratenkoeffizient korrigiert [Cur99]. Sind an den Edukten ( $\text{CO}_3^-$ ) keine Wassermoleküle angelagert, ist der Ratenkoeffizient geringer. Guimbaud et al. haben den Ratenkoeffizienten der Reaktion  $\text{CO}_3^- + \text{HNO}_3$  untersucht und im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Ergebnisse wie Möhler erzielt [Gui98].

Die KONVEX Messkampagne stellte neue Anforderungen an die  $\text{HNO}_3$ -Messung. Zum einen sollte in konvektiven Gebieten gemessen werden, in denen prinzipiell mit Wolken und damit verbundener hoher relativer Feuchte im Ionen-Molekül-Reaktions-Raum zu rechnen ist. Zum anderen sollte in Höhen unter 9 km gemessen werden. Da der

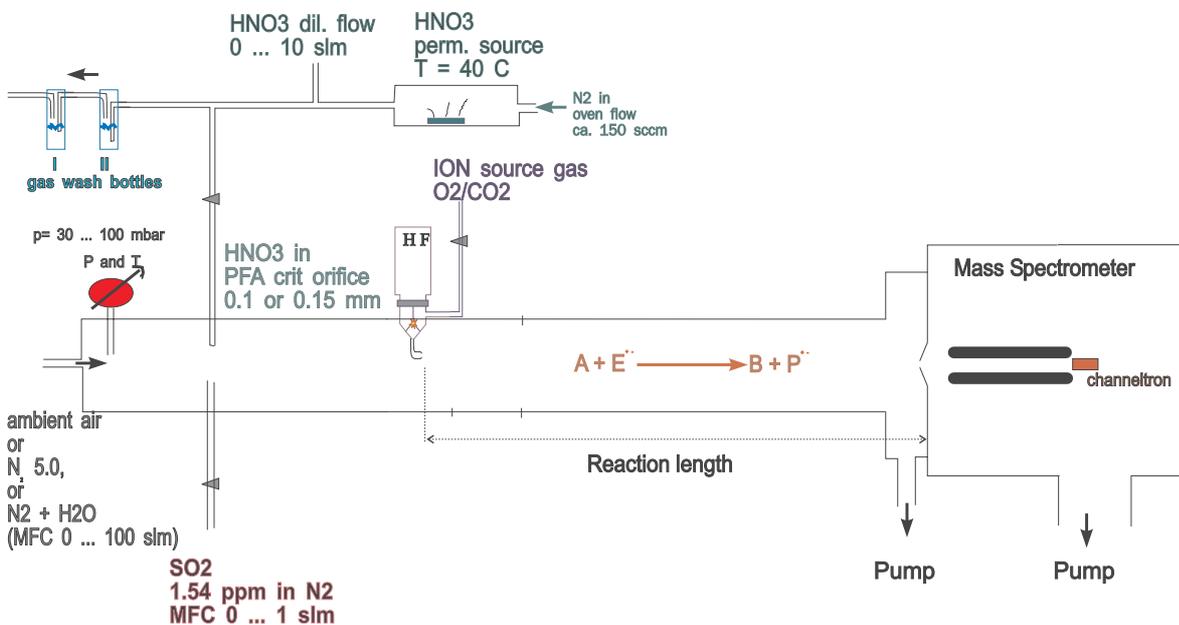


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Messung von Spurengasen mittels CIMS. Die Ionenquelle (HF) erzeugt Ionen in einem Gemisch aus 0.1%  $\text{CO}_2$  in  $\text{O}_2$ , die in die Mitte des Strömungs-Systems injiziert werden. Über einen Massenflussregler wird eine Strömung aus Stickstoff oder Aussenluft erzeugt, die durch Pumpen auf einen Druck zwischen 30 und 100 mbar abgesaugt wird. In diesen Fluss werden Gase in kleinen Konzentrationen eingeleitet. Die Wasserdampf-Konzentration kann variiert werden.

Atmosphärendruck aber mit abnehmender Höhe ansteigt, musste der Druck im Ionen-Molekül-Reaktor abgesenkt werden. Ein ähnlicher Messaufbau wurde schon während der Flugzeug-Messkampagnen ACE II und POLINAT II betrieben [Sie97, Woh00]. Dabei aufgetretene Unklarheiten sollten im Vorfeld der in der vorliegenden Arbeit behandelten Messkampagne KONVEX im Labor untersucht werden. Insbesondere die  $\text{HNO}_3$ -Messung soll genauer beleuchtet werden. Dafür wurden folgende Fragestellungen untersucht:

- Aufbau einer zuverlässigen Eichquelle für  $\text{HNO}_3$
- Studium der Ionen-Molekül-Reaktionen
- Untersuchung von Störeinflüssen

An den Wänden der Sammelleitung stattfindende Prozesse wie Adsorption und Desorption können die Konzentration beeinflussen. Daher wurde der Einfluss der Sammelleitungen untersucht. Diese Messungen werden in den folgenden Kapiteln aufgeführt. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den dazu verwendeten Messaufbau. Dieser besteht aus einer Permeationsquelle in einem temperierten Gefäß (Permeationsofen), dem Ionen-Molekül-Reaktions-Raum sowie dem Massenspektrometer.

### 3.2.1 Gasphasen $\text{HNO}_3$ -Eichquelle

$\text{HNO}_3$  ist in Wasser sehr löslich. Insbesondere diese Eigenschaften macht seine Messung sehr schwierig. Gasförmiges  $\text{HNO}_3$  kann nicht stabil gelagert werden. Es muss daher zur Messung direkt aus der reinen Flüssigphase dynamisch und kontinuierlich in kleinen Konzentrationen in die Gasphase gebracht werden. Dafür sind prinzipiell sog. Permeations\*-Quellen geeignet [VDI80, Par00]. Von verschiedenen Herstellern werden dazu Röhren aus Teflon-Membranen angeboten. Diese sind mit einer Mischung aus flüssiger  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt. Die Permeation durch die Membran sollte dabei über die Temperatur, die Fläche und Beschaffenheit der Membran genau zu steuern sein.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat im Vergleich zu  $\text{HNO}_3$  einen sehr viel geringeren Dampfdruck, so dass die Permeation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  praktisch vernachlässigt werden kann. Schwefelsäure ist aber zur Stabilisierung der Permeationsrate von  $\text{HNO}_3$  wichtig, da eindiffundierendes Wasser durch Verdünnung der  $\text{HNO}_3$  den Dampfdruck von  $\text{HNO}_3$  verändern kann.

Auf dem Foto in Abbildung 3.6 sind rechts Teflon-Röhren versehen mit zwei Edelstahl-Endkappen zu sehen. Diese Quelle wird in einem Gefäß genau temperiert und von einem konstanten Gasstrom umspült. Das Spülgas nimmt das emittierte Gas der Permeationsquelle auf. Im linken Teilbild von Abbildung 3.6 ist das Prinzip der Methode gezeigt. Der Permeationsfluss ( $f^*$ ) wird mit einem Verdünnungsfluss ( $F$ ) zu einer genau bekannten Konzentration gemischt. In der Praxis wird die Verdünnung (=dilution flow) erst nach dem Permeationsofen hinzu gegeben um die Bedingungen im Ofen konstant zu halten (s. Abb. 3.5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Quellen immer mit ca. 200 sccm  $\text{N}_2$  (99,9990 % Reinheit) umspült (=oven flow). Die so erzeugbaren Konzentrationen liegen im  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  Bereich.

---

\*Permeation = lat. Durchlässigkeit

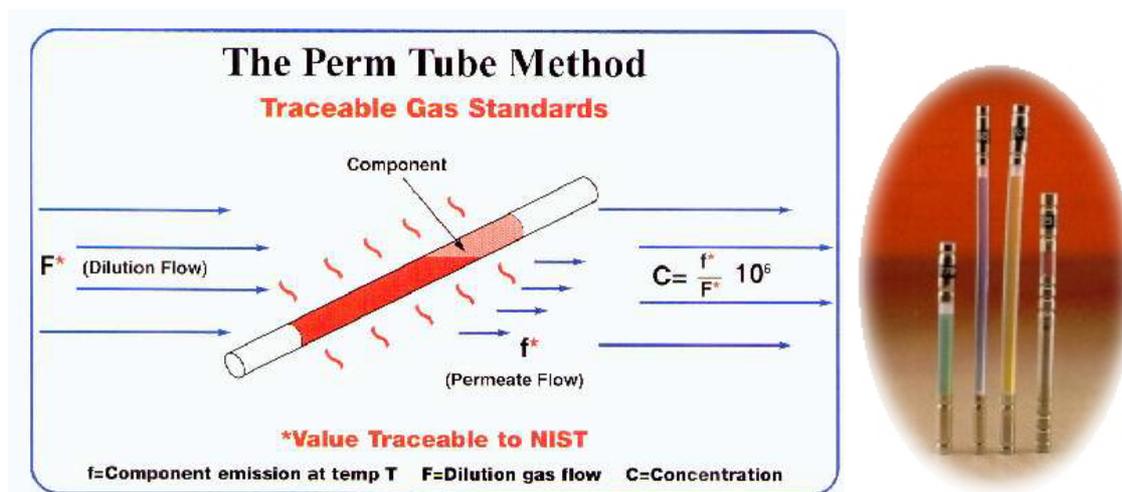


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Permeationsquelle zusammen mit einem Foto von Permeationsquellen (Abbildungen von: [KIN99]).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Permeationsröhrchen vom Typ HRT der Fa. KIN-TEK benutzt. Die Flüssigkeit besteht darin aus 30%  $\text{HNO}_3$  mit 90% Reinheit und zur Stabilisierung 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 93% Reinheit [Fei98, Aer99, Tie00]. Die Emissionsrate wurde von der Fa. KIN-TEK zertifiziert. Dazu wurde die Permeationsquelle eine bestimmte Zeit bei einer konstanten Temperatur gehalten und die Massendifferenz der Flüssigkeit gewogen. Diese Methode wird als gravimetrische Messung bezeichnet. Die Messung von KIN-TEK ergab bei  $40^\circ\text{C}$  eine Emissions-Rate von  $1251 \text{ ng/min}$  [KIN99]. Vom Hersteller wird für den Typ HRT für  $\text{HNO}_3$  eine Rate von  $105 \text{ ng}/(\text{min cm})$  angegeben. Bei einer bestellten Länge des Röhrchens von  $10 \text{ cm}$  hätte dies eine Emissions-Rate von  $1050 \text{ ng/min}$  ergeben. Unterschiede zwischen gravimetrisch bestimmten Emissionsraten und ionenchromatografisch bestimmten werden von vielen Arbeitsgruppen, die  $\text{HNO}_3$ -Permeationsröhrchen verwenden, berichtet [Hue98, Fei98, Mil00, Tie00].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen ein Permeationsofen der Fa. KIN-TEK verwendet, zum anderen aber auch eine selbst gebaute Einheit. Deshalb wurden die Emissions-Raten jeweils neu bestimmt. Dabei wurde ausgenutzt, dass  $\text{HNO}_3$  sehr wasserlöslich ist. Der gesamte Gasstrom aus der Permeationseinheit wurde durch zwei Gaswaschflaschen mit genau bekanntem  $\text{H}_2\text{O}$ -Volumen geleitet (s. Abb. 3.5). In der ersten Flasche sollte sich  $\text{HNO}_3$  vollständig in destilliertem deionisiertem Wasser lösen und dissoziieren. Zur Kontrolle, ob  $\text{HNO}_3$  vollständig ausgewaschen wird, wurde die zweite Flasche nachgeschaltet. Die so erhaltene Lösung von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in reinem Wasser wurde am Max-Planck-Institut in Heidelberg mit einem Ionenchromatografen<sup>†</sup> analysiert. Dabei wird die  $\text{NO}_3^-$ -Ionenkonzentration bestimmt, indem die Messung mit einem

<sup>†</sup>Mit einem Ionenchromatografen trennt man Ionen über eine mobile und eine feste Phase. Zur Messung der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration wurde die Ionenaustausch-Chromatografie verwendet. Anionen werden dabei von der flüssigen mobilen Phase in die feste Phase ausgetauscht und dadurch nicht weitertransportiert. Durch Leitfähigkeitsdetektion wird das Ionensignal am Ende der Trennsäule zeitlich aufgelöst detektiert. Die Ladung, Größe und Polarisierbarkeit der Ionen bestimmt die Affinität zur stationären Phase und damit die Zeit, die sie in der der Trennsäule verbleiben. Genauere Erläuterungen zu den vielfältigen Formen der Ionenchromatografie finden sich z. B. im Lehrbuch von Weiß [Wei91].

Datum	Methode	Dauer [min]	Temperatur [°C]	Emissions-Rate [ng/min]	Mittelwert (=f*)[ng/min]
24.03.99	KIN-TEK gravimetrisch		40	1251	
11.06.99	Ion. Chrom.	375	39.2± 0.4%	2468	
14.06.99	Ion. Chrom.	392	39.2	2544	2506
19.10.99	Ion. Chrom.	390	39.2	2236	
21.10.99	Ion. Chrom.	342	39.2	2209	
25.10.99	Ion. Chrom.	375	39.2	2104	2183 ± 3.2%
29.10.99	gravimetrisch	21665	39.2	2817	

*Tabelle 3.1:* Auflistung der gemessenen Emissions-Raten für das Permeationsröhrchen KIN-TEK serial No.: 25695.

Standard verglichen wird. Über die Zeit, während der das Gas durch die Gaswaschflasche geleitet wurde, kann die Emissions-Rate bestimmt werden. Dieser Prozess wurde vor und nach CIMS-HNO<sub>3</sub>-Messungen mehrfach wiederholt.

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die gemessenen Emissions-Raten. Die Messungen weichen deutlich um z. T. mehr als 100% voneinander ab. Da die Messungen mit der ionenchromatografischen Methode am zuverlässigsten erscheinen und in sich konsistent sind, wurden die Ergebnisse dieser Methode weiter verwendet. Diese Methode misst als einzige direkt die HNO<sub>3</sub>-Emission über die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration. Im Kontrollvolumen I lag die Ionenkonzentration für alle Messungen unterhalb der Nachweisgrenze des Chromatografen (<0.3% der im Messvolumen II gefundenen Menge). Die Messungen liefern dann einen Mittelwert über ca. 6-7 Stunden. Die Ionenchromatografische Messung wurde jeweils dreimal durchgeführt die 1σ-Abweichung vom angegebenen Mittelwert liegt jeweils bei 1%. Es wurde dabei angenommen, dass die Ionenkonzentration im Messvolumen direkt 1:1 proportional zur HNO<sub>3</sub>-Konzentration ist. Systematische Fehler können dann auftreten, wenn z. B. HNO<sub>3</sub> in der Sammelleitung zur Gaswaschflasche oder an den Wänden der Flasche verloren geht und nicht ins Messvolumen gelangt. Es liegen aber keine Anzeichen für diesen Fehler vor. Die Position, an der der HNO<sub>3</sub>-Gasstrom in die Flüssigkeit geleitet wurde, entspricht in etwa der Position, an der auch das Gasgemisch in das Strömungsrohr geleitet wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass die bestimmte HNO<sub>3</sub>-Menge, der entspricht, die auch in das Strömungsrohr eingelassen wird.

Die gravimetrische Messung vom 29.10.99 umfasst die drei Ionenchromatografischen Messungen vom 19., 21. und 25.10.99. Die Wägung ergibt eine höhere Emissions-Rate. Die in den Permeationsröhrchen enthaltene Schwefelsäure hat einen so geringen Dampfdruck, dass sie nicht verdampfen kann. Außerdem wurden mit der ionenchromatografischen Analyse der Proben keine HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen gemessen, die entstehen müssten, wenn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdampft und in der Gaswaschflasche dissoziiert. Es kann sein, dass Wasser in

die Permeationsquelle eingedrungen ist, welches wieder verdampft und mit dem Ionenchromatografen nicht nachgewiesen werden kann.

Zum Einsatz an Bord eines Flugzeugs musste ein anderer Permeationsofen verwendet werden. Zur konstanten Temperierung der Quelle wurde ein Aufbau benutzt, wie er schon für das VACA-Experiment benutzt wurde. Mit dem VACA (=Volatile Aerosol Component Analyzer) wurde das Probengas auf eine konstante Temperatur geheizt um flüchtige Aerosol Bestandteile zu verdampfen (s. [Cur99]). Für die Verwendung als Permeationsofen wurde ein mit Teflon (PTFE=Polytetrafluorethylen) ausgekleidetes Edelstahlrohr ( $\emptyset$  4 cm), konstant auf 40°C geheizt. Die Sammelleitungen waren aus PFA-Teflon (PFA = Polyfluoralkoxy) die Ventile bestanden aus PTFE. Eine elektronische Temperatursteuerung der Firma WB Elektronik sollte die Temperatur auf 1% genau regeln. Eine Temperaturmessung des verwendeten Permeationsofens wurde über 57 Stunden im klimatisierten Labor durchgeführt. Alle 30 Sekunden wurde ein nicht gemittelter Messwert eines Temperaturwiderstandes (Cuprowem) erfasst. Die mittlere Temperatur lag bei 39.2°C mit einer  $1\sigma$ -Standardabweichung von 0.168°C. Anhand dieser Messung kann man von einer Temperaturschwankung von max.  $\pm 0.3^\circ\text{C}$  ausgegangen werden.

In der Zwischenzeit wurde das Röhrchen ein halbes Jahr lang in Stickstoff bei Zimmertemperatur gelagert. Neueste Messungen dieser Permeationsquelle zeigen eine deutlich geringere  $\text{HNO}_3$ -Emission [Han00]. Fahey et al. haben ebenfalls eine mit der Zeit abnehmende  $\text{HNO}_3$ -Emission festgestellt. Sie führen dies auf die Umwandlung von  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NO}_2$  zurück [Fah85]. Die Gründe für die großen Diskrepanzen zwischen den jeweiligen Emissionsraten sind aber nicht verstanden.

### 3.2.2 Einstellung des $\text{HNO}_3$ -Eichgemisches

Das vorangehende Kapitel beschreibt die Bestimmung der Totalemission der verwendeten Permeationsquellen. Dieser  $\text{HNO}_3$ -Fluss wurde in zwei Stufen verdünnt um Spurengaskonzentrationen im Bereich weniger nmol/mol zu erhalten. Zum einen wurde der Fluss durch den Ofen mit einem variablen Verdünnungsfluss (0-10 slm) verdünnt. Ein Teil des so erzeugten Gasgemisches wurde danach über eine Teflon-Düse (ca. 0.1 - 0.15 mm Durchmesser) in den Strömungsreaktor eingeleitet, und dort durch den  $\text{N}_2$ -Puffergasfluss weiter verdünnt (s. Abb. 3.5). Das Volumen-Mischungs-Verhältnis (VMR) im Messvolumen lässt sich also wie folgt berechnen:

$$\mu = \frac{K_0 \cdot f^*}{f_{dil}} \cdot \frac{f_{orifice}}{F_{tot}} \quad (3.13)$$

Volumen-Mischungs-Verhältnis :	$\mu$	[nmol/mol]
spezifisches Volumen :	$K_0 = \text{Molvolumen}/\text{MolareMasse} = \frac{1}{\rho}$	[l /g]
Emmissionsrate :	$f^*$	[ng/min]
Dilution flow :	$f_{dil}$	[slm]
Düsenfluss :	$f_{orifice}$	[slm]
Gesamtfluss :	$F_{Total}$	[slm]

$K_0$  das spezifische Volumen für  $\text{HNO}_3$  ist 0.355 l/g (molares Gewicht = 63.02 g/mol). In Gleichung 3.13 bezeichnen  $f^*$  die Emmissionsrate,  $f_{dil}$  den Verdünnungs-Fluss der Quelle,  $f_{orifice}$  den Fluss durch die Einlassdüse und  $F_{Total}$  den Gesamtfluss durch das Strömungsrohr. Die verschiedenen Flüsse wurden alle mit einer Seifenblasen Flussmessung kalibriert (s. Anhang C.1). Die Flüsse der Massenflussregler können mit einem Fehler besser als 1% angegeben werden. Die Düse bestand aus einem PFA Schlauch (1 mm Wandstärke) mit einer Bohrung von ca. 0.1 - 0.2 mm. Auch dieser Fluss wurde zu jeder CIMS-Messreihe gemessen. Allerdings unterscheiden sich die Ergebnisse der jeweiligen Messung stark ( $\gg 1\%$  Messfehler), da es sich nicht um eine kritische Düse handelt. Die Wandstärke ist im Vergleich zur Bohrung groß, wodurch der Strömungswiderstand an den Wänden nicht zu vernachlässigen ist. Bei der Bestimmung des Düsenflusses kann daher auch ein systematischer Fehler auftreten.

Mit  $f^* = 2506$  ng/min,  $f_{orifice} = 0.150$  slm,  $F_{total} = 15$  slm und einem maximalen Verdünnungsfluss von 10 slm bzw. einem minimalen Verdünnungsfluss von 0.2 slm ergibt sich ein Bereich  $\mu_{min} = 0.89$  nmol/mol bis  $\mu_{max} = 44.5$  nmol/mol in dem das  $\text{HNO}_3$  VMR über die Veränderung des Flusses  $f_{dil}$  variiert werden kann.

### 3.2.3 Kalibrierung der Nachweisreaktion von $\text{HNO}_3$ mit $\text{CO}_3^-$ -Ionen

In der Gasentladung werden primär freie Elektronen gebildet. Durch Reaktion mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{O}_3^-$  sowie  $\text{OH}^-$  und  $\text{HO}_2^-$ .  $\text{O}_3^-$  kann mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}_3^-$  weiterreagieren. Es entstehen aber auch  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{HO}_2^-\text{CO}_2$  (oder  $\text{HCO}_4^-$ ). Diese reagieren mit vielen Spurengasen. Es entsteht damit ein sehr komplexes Reaktionsschema, das von den zur Verfügung stehenden Reaktionspartnern abhängt [Woh00, Kle97]. Die Zusammensetzung des Gasgemischs muss so eingestellt werden, dass die  $\text{CO}_3^-$ -Familie die größte Häufigkeit besitzt. Andere Reaktionen müssen vernachlässigbar sein.

Abbildung 3.7 zeigt Beispiele für die Änderung der Ionenzusammensetzung bei Veränderung der Gaszusammensetzung und der Reaktionszeit, die für die Ionen zur Verfügung steht. Sog. Vorläuferionen ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{O}_3^-$ ) werden abgebaut und bei  $\text{CO}_2$ -Zugabe entstehen erste Produkte ( $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ). Das Vorhandensein von  $\text{NO}_2^-$  zeigt, dass NO durch die offene Ionenquelle gebildet wird. Durch Reaktion von  $\text{O}_2^-$  mit NO entstehen  $\text{NO}_2^-$ .

Ein Teil dieser komplexen Reaktionen kann vermieden werden, wenn die Gasentladung in einem separaten Raum in einem definierten Gasgemisch stattfindet. Erstmals wurde eine solche Ionenquelle in unserer Gruppe von Möhler in Betrieb genommen [Möh89]. Diese sog. Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ) wurde für die Messungen in dieser Arbeit verwendet. Als Gas wurde eine Mischung aus 0.1%  $\text{CO}_2$  in  $\text{O}_2$  (99,998% Reinheit, Messer Griesheim) entweder hergestellt (Labor) oder als fertiges Gemisch verwendet (flugzeuggetragene Messungen). Durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Verunreinigung im Gas kann in der Quelle aber auch OH entstehen ( $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$ ).  $\text{O}(^1\text{D})$  entstehen in der Gasentladung. OH kann mit  $\text{O}_3$  reagieren und  $\text{HO}_2$  bilden. Diese Radikale können zur Bildung von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{HO}_2^-\text{CO}_2$  führen. Eine weitere Bildung dieser Ionen kann über die Reaktion von  $\text{O}^-$  und  $\text{O}_2^-$  mit Wasser erfolgen. Daraus gebildete  $\text{OH}^-$  und  $\text{HO}_2^-$  können mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{OH}^-\text{CO}_2$  und  $\text{HO}_2^-\text{CO}_2$  reagieren. Diese Ionen-Molekül-Reaktionen laufen

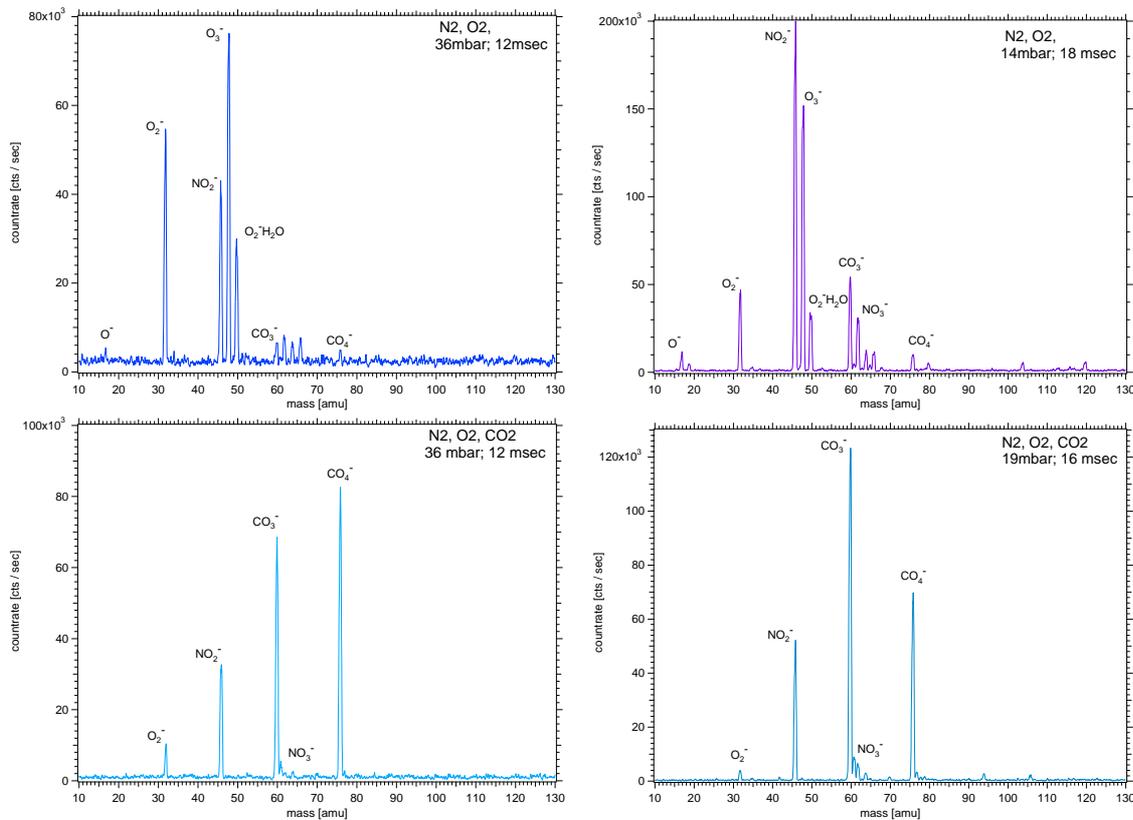


Abbildung 3.7: Negative Ionen erzeugt durch eine offene Gasentladung (OIQ) in verschiedenen Gasen. Über den N<sub>2</sub>-Puffergas-Fluss wurde die Zeit von der Entstehung der primären Ladungen zum Ionendetektor, aber auch der Druck variiert. In den oberen Teilbildern wurde nur N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> eingeleitet in den unteren zusätzlich CO<sub>2</sub>. Rechts wurde jeweils bei größerem N<sub>2</sub>-Fluss gemessen. Vorläufer-Ionen werden abgebaut und bei CO<sub>2</sub>-Zugabe entstehen CO<sub>3</sub><sup>-</sup> sowie CO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen. Gleichzeitig werden NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen gebildet.

schneller ab als reine Neutralgasreaktionen, daher kann dieser Weg effektiver sein.

Höhere Beimengungen von CO<sub>2</sub> verstärken die Produktion von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und HO<sub>2</sub><sup>-</sup>CO<sub>2</sub>, wie dies auch schon von Möhler diskutiert wird. Dies kann an Verunreinigungen liegen die im CO<sub>2</sub> enthalten sind. Neueste Messungen unserer Gruppe zeigten, dass eine Reduzierung des Primärstroms der Hochfrequenzquelle, eine Reduzierung der Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup>CO<sub>2</sub> liefert [Han00]. Eine solche Beobachtung wurde auch von Wincel et al. notiert [Win95]. Eine Reduzierung des Primärstroms kann die Bildung von O(<sup>1</sup>D) unterdrücken. Dadurch wird die Bildung von HO<sub>x</sub>-Radikalen unterdrückt.

Die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit HNO<sub>3</sub> führt zu einer Reihe von Produkt-Ionen, von denen nur eines die Anlagerung CO<sub>3</sub><sup>-</sup>HNO<sub>3</sub> ist. Weitere Produkt-Ionen sind NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>HNO<sub>3</sub>. Die Reaktion verläuft wesentlich schneller, wenn das CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion zusätzlich Wassermoleküle angelagert hat [Möh91], da dann ein angelagertes Wassermolekül durch ein HNO<sub>3</sub>-Molekül ausgetauscht wird.

In Abbildung 3.8 sind Ausgangsspektren zu sehen, die zur Untersuchung der Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit HNO<sub>3</sub> erzeugt wurden. Die Strömung im Ionen-Molekül-Reaktor wurde mit reinem Stickstoff erzeugt. Neben den CO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, HCO<sub>4</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> und

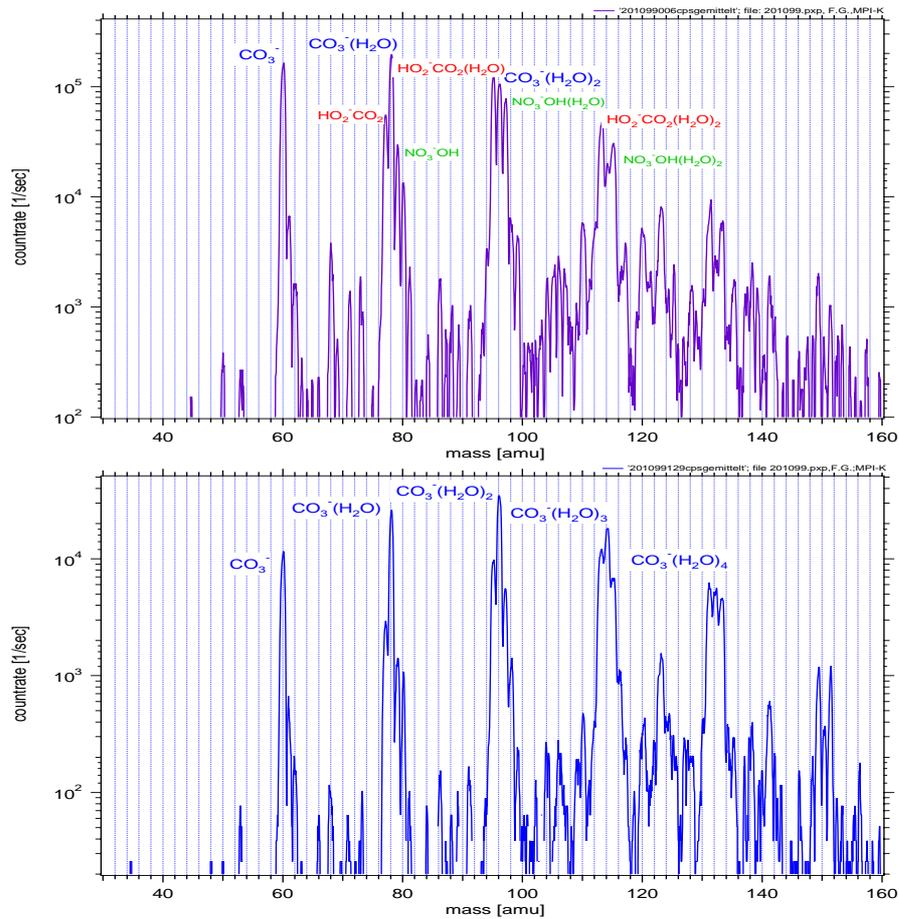


Abbildung 3.8: Spektren negativer Ionen erzeugt durch eine Gasentladung in  $O_2 / CO_2$  nach einer Ionenverweilzeit von 70 ms bei einem Druck von 50 mbar der Apparatur AAMAS 2. Über die Mischung von  $N_2$ , das durch eine Gaswaschflasche geleitet wurde, und reinem  $N_2$  wurden unterschiedliche Wasserdampf-Konzentrationen eingestellt. Im oberen Teilbild ist die  $H_2O$ -Konzentration geringer als im unteren, wodurch sich die Ionen-Verteilung verändert. Die Fraktion der  $CO_3^-$ -Ionen beträgt ca. 60%.

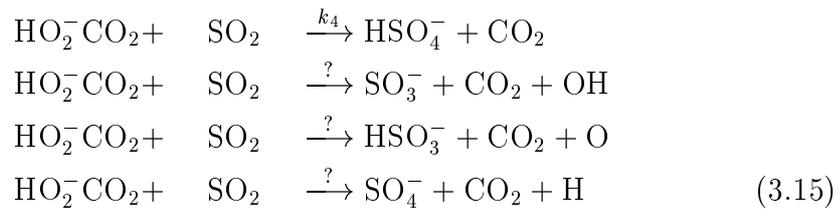
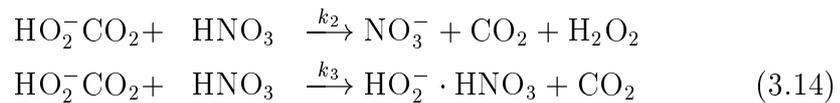
$NO_3^- OH(H_2O)_n$ -Ionen sind auch viele andere Ionen zu erkennen, unter anderem auch auf der Masse 123 amu, die zum Nachweis von  $HNO_3$  dient. Dieser Untergrund erhöht die Nachweisgrenze für  $HNO_3$ . An dieser Stelle soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass in dieser Arbeit oftmals die Bezeichnung  $CO_3^-$  auch die Hydrate der reinen  $CO_3^-$  mit einschließt. Die Massenspektren in Abb. 3.8 sind nicht bezüglich Massendiskriminierung korrigiert. Dazu müsste mit der Korrekturfunktion in Abb. D.3 multipliziert werden. Die Abnahme der Zählraten zu Masse 160 hin ist daher durch das Instrument bedingt. Die Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Identifizierung verschiedener Ionen, die in den Spektren auftauchen können. Die Masseninformation kann in vielen Fällen nicht ausreichend zur eindeutigen Identifizierung sein, da verschiedene Ionen dieselbe Masse besitzen können.

Die Fraktion der  $HCO_3^-$  und  $HCO_4^-$ -Ionen konnte nicht weiter verringert werden.

Masse [amu]	Ion (n = 0, 1, 2 ...)	Literatur
32, 50, 68	$O_2^-(H_2O)_n$	
48, 66, 84	$O_3^-(H_2O)_n$	
60, 78, 96, 114, 132,	$CO_3^-(H_2O)_n$	
62, 80, 98, 116, 134,	$NO_3^-(H_2O)_n$	
123, 141, 159	$CO_3^-HNO_3(H_2O)_n$	[Möh89, Mil00]
186	$CO_3^-(HNO_3)_2$	
125, 143, 161	$NO_3^-HNO_3(H_2O)_n$	
188	$NO_3^-(HNO_3)_2$	
112, 130	$SO_5^-(H_2O)_n$	[See97]
87, 105	$CO_3^-HCN(H_2O)_n$	
89, 107	$NO_3^-HCN(H_2O)_n$	
61, 79, 97, 115, 133	$HCO_3^-(H_2O)_n$	[Möh89]
77, 95, 113, 131, 149	$HO_2^-CO_2(H_2O)_n$	[Möh89, Win95]
96	$HO_2^-HNO_3$ oder $SO_4^-$	[Win95]
80	$SO_3^-$	[Win95]
81	$HSO_3^-$	[Win95]
97	$HSO_4^-$	[Win95]
46, 64, 82, 100	$NO_2^-(H_2O)_n$	[Kle94]
79	$NO_3^-OH(H_2O)_n$	[Möh89]
109, 127, 145	$NO_3^-HNO_2(H_2O)_n$	[Woh00]
45	$HCOO^-$	[Vii98]
59	$CH_3COO^-$	[Vii98]
120	$CO_3^-CH_3COOH$	[Vii98]
134	$CO_3^-CH_3CH_2COOH$	[Vii00]

Tabelle 3.2: Chemische Identifizierung negativer Ionen

Dies liegt vermutlich daran, dass die die Bildung der  $HCO_3^-$  und  $HO_2^-CO_2$ -Ionen erst im Strömungsreaktor stattfindet und dort die gewählte Wasserdampf-Konzentration hoch war. Auch unter Verwendung der SIQ kann offenbar nicht erreicht werden, dass die Vorläufer-Ionenevolution vollständig im separaten Kanal stattfindet. Diese Labormessungen stellen aber die realen Messungen der KONVEX-Kampagne gut nach. Wincel et al. haben die Reaktion von  $HO_2^-CO_2$  mit  $HNO_3$  und  $SO_2$  untersucht [Win95]. Sie fanden die Reaktionspfade:



$$k_2 = 2.1 \cdot 10^{-9} (cm^3/s); \quad k_4 = 0.6 \cdot 10^{-9} (cm^3/s)$$

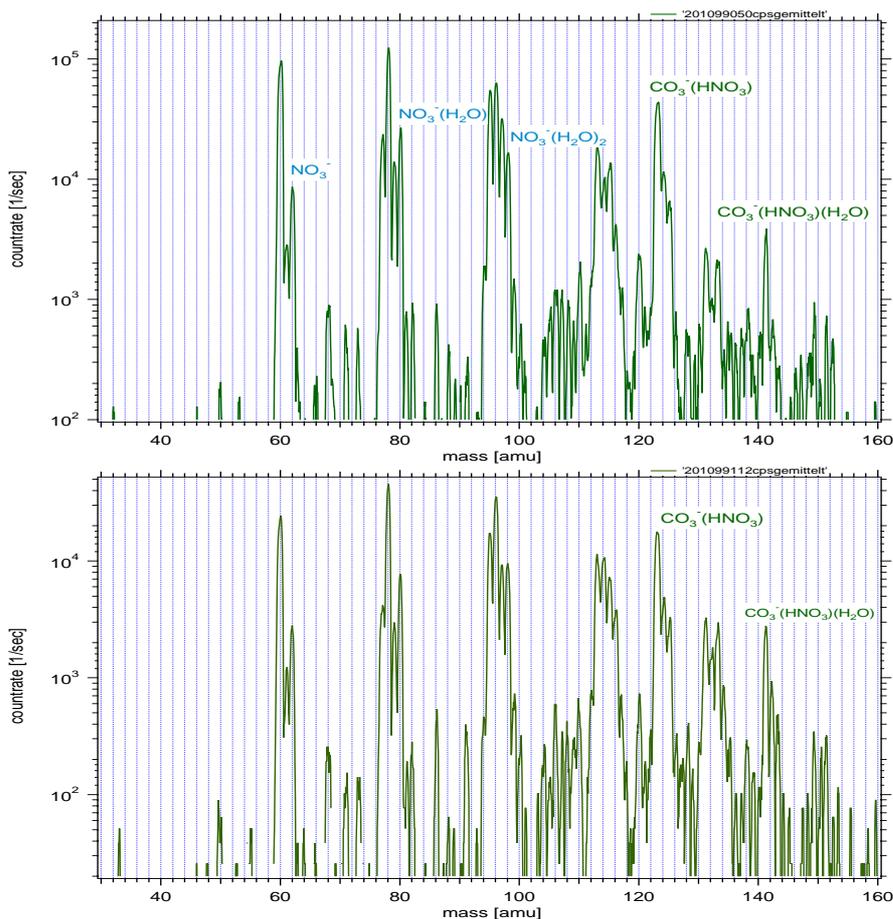


Abbildung 3.9: Spektren von  $\text{CO}_3^-$  für ca. 2.3 nmol/mol  $\text{HNO}_3$ , eine Ionenverweilzeit von 70 ms und einen Druck von 50 mbar. Im oberen Teilbild ist die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration geringer als im unteren, wodurch sich die Ionen-Verteilung verändert.

Die Produkte  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^-$  können auch aus der Reaktion von  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{SO}_2$  entstehen. Da einige Produkte dieselben Massen wie Edukte  $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$  haben, kann dies zu einer Überlagerung der eigentlichen Nachweisreaktion führen. Die aufgeführten Reaktionen sind ein wichtiger Grund, warum die Entstehung von  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$  so weit wie möglich unterdrückt werden muss. Sie zeigen weiterhin wie komplex die Entstehung der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen sein kann. Daher sollten diese Ionen nicht zum Nachweis von  $\text{HNO}_3$  herangezogen werden. Diese Reaktionen zeigen, wie wichtig es ist zu überprüfen, ob die Nachweisreaktion überwiegend linear abläuft, oder ob andere parallel stattfindende Reaktion den Nachweis von  $\text{HNO}_3$  stören und eine Quantifizierung unmöglich machen. Dies soll im folgenden näher ausgeführt werden.

Abbildung 3.9 zeigt die Veränderung der Spektren aus Abb. 3.8 bei ca. 2.3 nmol/mol  $\text{HNO}_3$  ( $2.8 \times 10^9$  Moleküle/ $\text{cm}^3$ ). Neben der Abnahme von  $\text{CO}_3^-$ -Edukten und einer Zunahme von  $\text{CO}_3^-(\text{HNO}_3)$ -Produkten ist die Abnahme der Ionen der  $\text{HO}_2^- \text{CO}_2$ -Familie, verbunden mit einer Zunahme der  $\text{NO}_3^-$ -Familie zu erkennen.

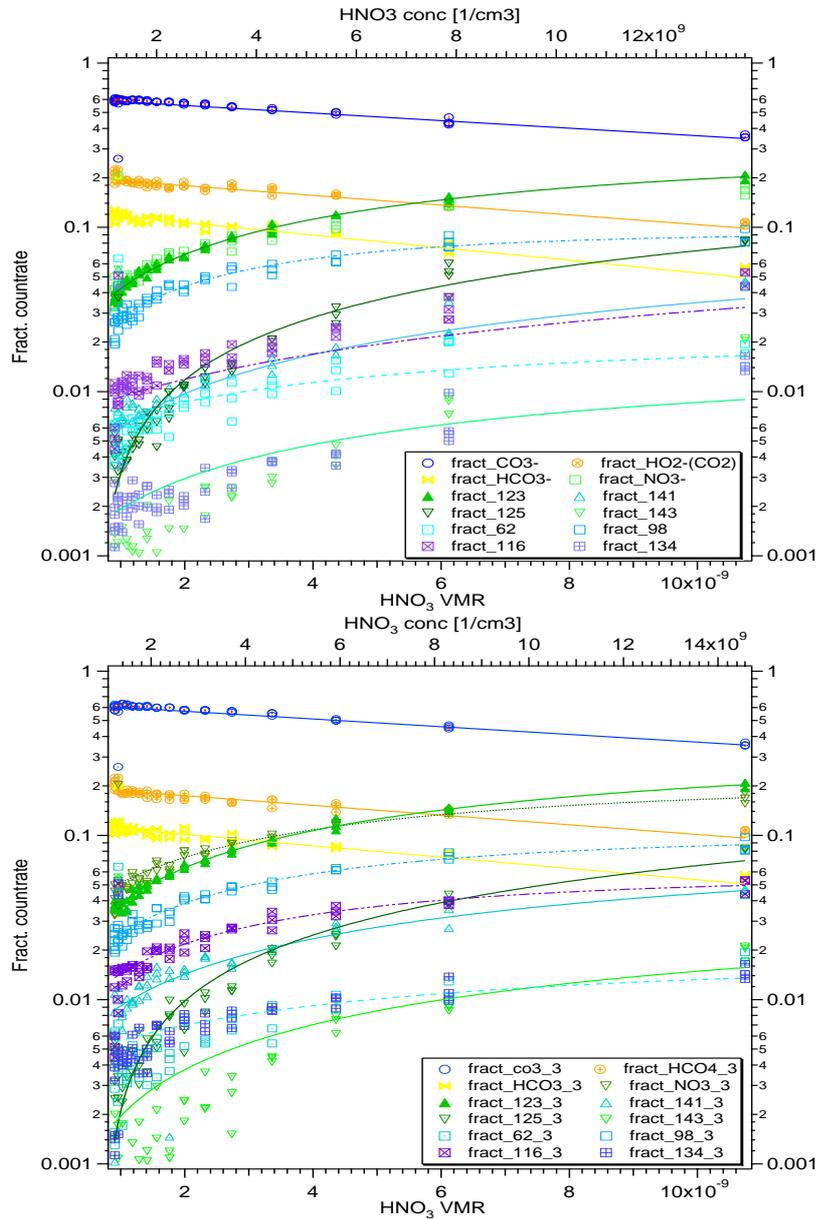


Abbildung 3.10: Veränderung der Ionen-Fraktionszählraten in Abhängigkeit von der HNO<sub>3</sub>-Konzentration. Als Edukte werden die CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>) und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Familien behandelt. Produkte sind sowohl die Anlagerungen als auch die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen. Die Versuchsreihe wurde oben bei geringerer Wasserdampf-Konzentration als unten durchgeführt.

Betrachtet man in Abbildung 3.10 die Veränderung der Fraktionen der einzelnen Ionen bei Erhöhung der HNO<sub>3</sub>-Konzentration, erkennt man wie Edukte (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>CO<sub>2</sub> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) abgebaut werden und die Produkte zunehmen. Neben dem Produkt CO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>) fällt auf, dass der Anteil der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)-Ionen mit zunehmender HNO<sub>3</sub>-Konzentration zunimmt. Solche Messreihen wurden bei unterschiedlichen Wasserdampf-Konzentrationen durchgeführt. Die Reaktionspfade wurden aber durch zunehmende Wasser Anlagerung der Edukt-Ionen nicht mehr verändert. Dies legt den Schluss nahe, dass der Ratenkoeffizient der Reaktion CO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HNO<sub>3</sub> für n=1

... 5 angelagerte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle nahezu konstant ist. Dies war für die geplanten atmosphärischen Messungen im Rahmen von KONVEX sehr wichtig, da mit sehr variablen Wasserdampf-Konzentrationen zu rechnen war. Bei diesen Messungen lag der Druck bei 50 mbar und die Temperatur bei  $22^\circ\text{C}$ . Die Messungen sind damit übertragbar auf die an Bord des Flugzeuges gemachten (s. Kap. 4.1).

Bestimmt man aus den beschriebenen Messungen die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration mit der ACIMS-Formel 3.6 unter Verwendung der Ratenkoeffizienten aus Gleichung 3.12, kann man die Nachweisreaktion überprüfen. Die gefundenen Beziehungen zwischen dem ACIMS Signal und der eingelassenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ergeben im Rahmen der Messgenauigkeit das gleiche Ergebnis für die durchgeführten Messreihen (s. Abb. 3.11).

Die mittlere Strömungs-Geschwindigkeit wurde mit dem Anemometer gemessen und zur Bestimmung der Ionenverweilzeit mit einem Faktor 2 multipliziert, der das parabolische Strömungsprofil berücksichtigt. Es ist jedoch fraglich, ob sich wirklich ein parabolisches Profil ausbilden kann, da sich kurz hinter der Ionenquelle eine  $90^\circ$  Krümmung und eine Rohrverjüngung befindet. Die Rohrverjüngung wurde in den Labormessungen und in den atmosphärischen Messungen eingesetzt um die Zählraten zu erhöhen, da damit der Ionenstrahl auf die Einlassöffnung zum Massenspektrometer fokussiert wurde (siehe auch Abb.3.16)[Han96]. Die Ionen werden jedoch auch aus der SIQ mit einer hohen Anfangsgeschwindigkeit in das Strömungsrohr injiziert, so dass trotzdem angenommen werden kann, dass die Ionen eine höhere Geschwindigkeit haben als die mittlere Geschwindigkeit.

Zusätzlich wurde in Abb. 3.11 der Mittelwert der gefundenen Beziehungen eingezeichnet. Diese Relation wurde für die atmosphärischen Messungen als Kalibrierung benutzt. Diese Messungen haben gezeigt, dass auch bei hohen Wasserdampf-Konzentrationen  $\text{HNO}_3$  mit der ACIMS-Beziehung reproduzierbar gemessen werden kann. Gleichzeitig sind die CIMS-Messungen auch eine Bestätigung dafür, dass die  $\text{HNO}_3$ -Permeationsquelle über die Messzeiträume konstante  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen liefert. Unsicherheiten bestehen aber weiterhin über den Untergrund auf der Masse 123 und über den Einfluss der Sammelleitung.

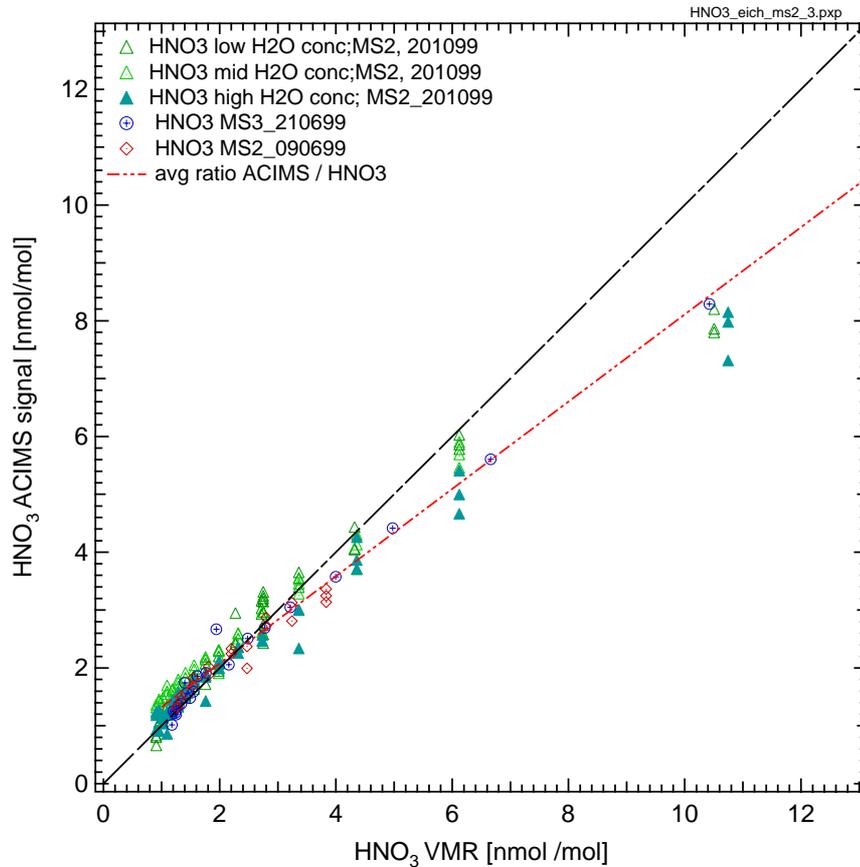


Abbildung 3.11: Im Labor durchgeführte HNO<sub>3</sub>-Eichmessungen. Es wurden die Massenspektrometer AAMAS2 und AAMAS3 verwendet. In die Berechnung des ACIMS HNO<sub>3</sub> Signals floss die gemessene mittlere Flussgeschwindigkeit und ein Faktor 2 zur Berücksichtigung des Flussprofils mit ein. Das mittlere Verhältnis zwischen dem ACIMS- und dem erwarteten VMR aus allen Messungen beträgt 0.76.

Das Verhältnis der gemessenen Werte zu den erwarteten beträgt im Mittel 0.76. In diesen Kalibrierfaktor sind Fehlereinflüsse berücksichtigt, die mit der Abschätzung der Massendiskriminierungs-Korrektur gemacht wurden und Fehler, die in der Abschätzung der tatsächlich zur Verfügung stehenden Reaktionszeit in die Berechnung der ACIMS-Formel eingehen. Wenn die Ionen sich tatsächlich mit einer größeren Geschwindigkeit bewegen, als die Maximalgeschwindigkeit eines parabolischen Strömungsprofils würde der Faktor größer werden, d. h. näher beim idealen Faktor von 1 liegen. Da die Ionen durch die SIQ mit einer großen Geschwindigkeit in die Strömung injiziert werden, kann die Ionengeschwindigkeit tatsächlich größer sein. Auch die Verjüngung des Strömungsquerschnitts zur Ionenfokussierung erhöht die Geschwindigkeit gegenüber der gemessenen mittleren Geschwindigkeit. Es wurde zwar versucht systematische Fehler in der Bestimmung der erwarteten HNO<sub>3</sub>-Konzentration zu vermeiden, vollständig ausgeschlossen werden, können jedoch systematische Fehler nicht. Ist die bestimmte Emissionsrate zu hoch, sind auch erwartete Konzentrationen zu hoch. Die mit CIMS gemessenen Konzentrationen würden dann besser mit den erwarteten übereinstimmen. Es gibt aber keine Anzeichen für eine Überschätzung der Emissionsraten.

### 3.2.4 Sammelleitung für flugzeuggetragene Messungen

Für atmosphärische Messungen muss die Luft zur Messapparatur geleitet werden.  $\text{HNO}_3$  hat die Eigenschaft, dass es auf vielen Oberflächen adsorbiert wird. Daher sind zur Probennahme von  $\text{HNO}_3$  geeignete Materialien zu verwenden. Dies gilt insbesondere, wenn langsame, laminare Strömungen zur Probennahme benutzt werden, da dann die Verweilzeit lange wird und die Diffusion an die Wände der Sammelleitung effektiv stattfinden kann. Die atmosphärischen Messungen mit einer turbulenten sehr schnellen Strömung sind weniger von Wandreaktionen betroffen, da die Verweildauer des Probengases recht kurz ist und das Gas nur langsam durch die Grenzschicht an die Wände diffundieren kann. Neuman et al. haben im Labor verschiedene Materialien auf ihre  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme getestet [Neu99]. Dazu wurde  $\text{HNO}_3$  durch Rohre aus unterschiedlichen Materialien mit 1 cm Durchmesser und 30 cm Länge geleitet und die  $\text{HNO}_3$ -Menge am Ende des Rohres mit einer CIMS-Technik gemessen. Abb. 3.12 zeigt die Ergebnisse der amerikanischen Gruppe. Demnach ist der Verlust von  $\text{HNO}_3$  nur für eine Teflon-Leitung (PFA) gering. Es ist auch zu erkennen, dass bei Verwendung von PFA das  $\text{HNO}_3$ -Signal nur langsam abklang. Bei allen anderen Materialien geht des  $\text{HNO}_3$ -Signal schnell nach dem Ende des  $\text{HNO}_3$ -Einlasses auf den Untergrundwert zurück. Es ist zu vermuten, dass von den PFA-Wänden aufgenommenes  $\text{HNO}_3$  wieder abgegeben wird und damit einen  $\text{HNO}_3$ -Untergrund darstellt. Zusätzlich wurde für ein Teflon-Rohr (PFA) die Temperatur variiert. Diesen Messungen zufolge würde man annehmen, dass Teflon nur bei Temperaturen über  $10^\circ\text{C}$  ein geeignetes Material ist. R. Tiede hat in der Tieftemperaturkammer des Forschungszentrums Karlsruhe (AIDA des FZK) jedoch erst bei Temperaturen unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  eine merkliche Abnahme der  $\text{HNO}_3$ -Transmission durch ein PFA-Rohr mit 4 mm Durchmesser gemessen [Tie00]. Der Druck in der Leitung betrug jedoch nur 140 mbar wodurch bei VMR von  $< 5\mu\text{mol/mol}$  ein geringerer Wasserdampfpartialdruck vorgeherrscht hat. In den Messungen von Neuman et al. wurde synthetische Luft mit nur sehr geringer Wasserdampfkonzentration ( $< 100\mu\text{mol/mol}$ ) als Trägergas für  $\text{HNO}_3$  benutzt. Grundsätzlich sollte die Sammelleitung so kurz wie möglich gehalten werden.

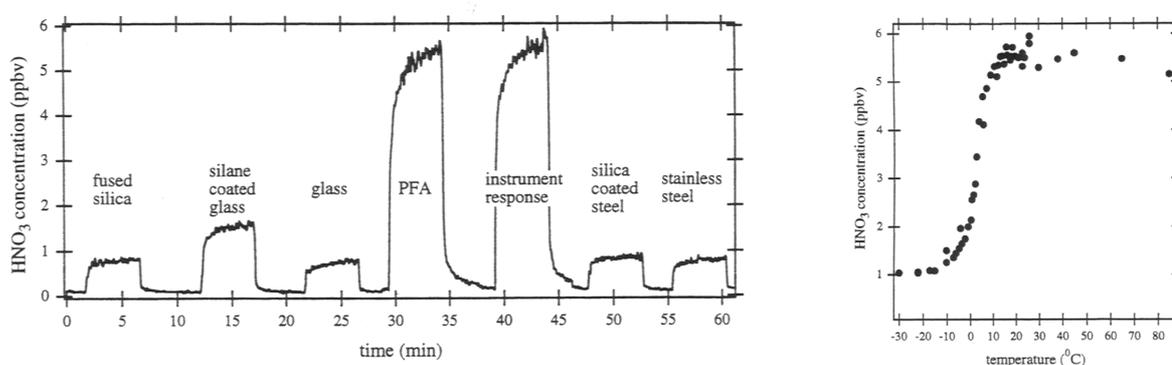


Abbildung 3.12: Test von verschiedenen Materialien bezüglich der  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme. Diese Messungen wurden in synth. Luft mit  $\text{H}_2\text{O}$  VMR  $< 100\mu\text{mol/mol}$  durchgeführt. Im rechten Bild wurde die Temperaturabhängigkeit der  $\text{HNO}_3$ -Adsorption von PFA Teflon geprüft. (Abbildungen aus [Neu99]).

Im hier beschriebenen Messaufbau waren alle Teile der Sammelleitung (1/2 Zoll

PFA) und  $\text{HNO}_3$ -Einlassleitung (6 mm PFA oder PTFE) aus Teflon gefertigt. Einzig der Strömungsreaktor inkl. der Strömungsverjüngung waren aus Edelstahl gefertigt. Im Labor war gewährleistet, dass die Temperatur konstant bei ca.  $20^\circ\text{C}$  liegt. Für die atmosphärischen Messungen wurde der Einlass außerhalb des Flugzeuges geheizt ( $> 0^\circ\text{C}$ ) und die Sammelleitung im Flugzeug hatte Kabineninnentemperatur (ca.  $30^\circ\text{C}$ ).

Die Eignung einer solchen Sammelleitung mit einem Strömungsmedium mit hohem Wasserdampfgehalt wurde durch eine Messreihe überprüft. Dazu wurde der Einlasspunkt für  $\text{HNO}_3$  einmal 1,26 m vor den Ionenmolekülreaktor und zum anderen nur 0,26 m davor gelegt. Das Probengas strömte also durch eine um 1 m unterschiedlich lange Sammelleitung. Sollten die Wände der Sammelleitung zu einem starken Verlust führen, wäre dies messbar. Dass dies nicht der Fall war, zeigt Abb. 3.13. Es ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied des  $\text{HNO}_3$ -Signals für die unterschiedlichen Einlasspunkte und unterschiedliche Wasserdampfgehalte feststellbar. Für die atmosphärischen Messungen betrug die Länge der Sammelleitung insgesamt ca. 1,50 m. An diesem Versuchstag aufgetretene Probleme mit der  $\text{HNO}_3$ -Einlassdüse erlauben es nicht eine Absolutkonzentration von  $\text{HNO}_3$  im Strömungsrohr anzugeben. Eine Test der Sammelleitung ist dennoch möglich, da relative Konzentrationen angegeben werden können. Die Wasserdampfkonzentration kann nicht absolut angegeben werden. Ein Vergleich der  $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerung zeigt aber, dass sie in einem Bereich liegt, wie sie auch bei atmosphärischen Messungen angetroffen wurde. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Sammelleitung keinen großen Verlust für  $\text{HNO}_3$  darstellt. Auch der Untergrund auf der Masse 123 hat sich nicht während dieser Messreihe nicht verändert.

Während Verluste von  $\text{HNO}_3$  durch die Sammelleitung im Rahmen der hier gemachten Messungen als gering betrachtet werden können, gilt dies nicht für den Untergrund an  $\text{HNO}_3$ . An den Oberflächen des Messsystems adsorbiertes  $\text{HNO}_3$  kann im Laufe der Messungen wieder desorbieren und einen Untergrund darstellen. Dabei hängt es von der adsorbierten Gesamtmenge an  $\text{HNO}_3$  ab, wie lange die Desorption dauert und wie effektiv diese ist. In den Messungen im Labor wurde das Sammelleitungssystem zum Teil erst kurz vor der Messung an das Massenspektrometer adaptiert. In der Regel wurden die Sammelleitungen in der Zeit, in der nicht gemessen wurde, mit Stickstoff geflutet. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass sich in der Laborluft befindliches  $\text{HNO}_3$  an den Wänden angelagert hat und von dort langsam abgegeben wird. Dieser Prozess findet auch an Oberflächen aus Teflon statt. Aus Messungen mit einem speziell aus Teflon gefertigten Einlasssystem am NOAA Aeronomy Laboratory in Boulder (USA) haben Ryerson et al. Abklingraten eines  $\text{HNO}_3$ -Signals bestimmt ([Rye99]). Es wurde gezeigt, dass  $\text{HNO}_3$  wieder von den sich zuvor mit der Gasphase im Gleichgewicht befindlichen Wänden abgegeben wird. Die Oberflächen des dort verwendeten Einlasses sind aber kleiner als die der hier verwendeten Einlassleitung. Zudem kamen in den hier gemachten Messungen Teile aus Edelstahl zum Einsatz. Insbesondere die verwendete Strömungsverjüngung besteht aus Metall. Metall wurde gewählt, damit statische Aufladungseffekte vermieden werden. Dieser Kegel wird erst kurz vor der Messung vor der Einlassöffnung des Massenspektrometers installiert. Bei verschiedenen Messungen wurde der Kegel vor dem Einsetzen mit destilliertem Wasser gereinigt. Diese Reinigung sollte eventuell an den Oberflächen befindliches  $\text{HNO}_3$  entfernen.

Im Labor wurde der Untergrund für den hier verwendeten Aufbau untersucht.

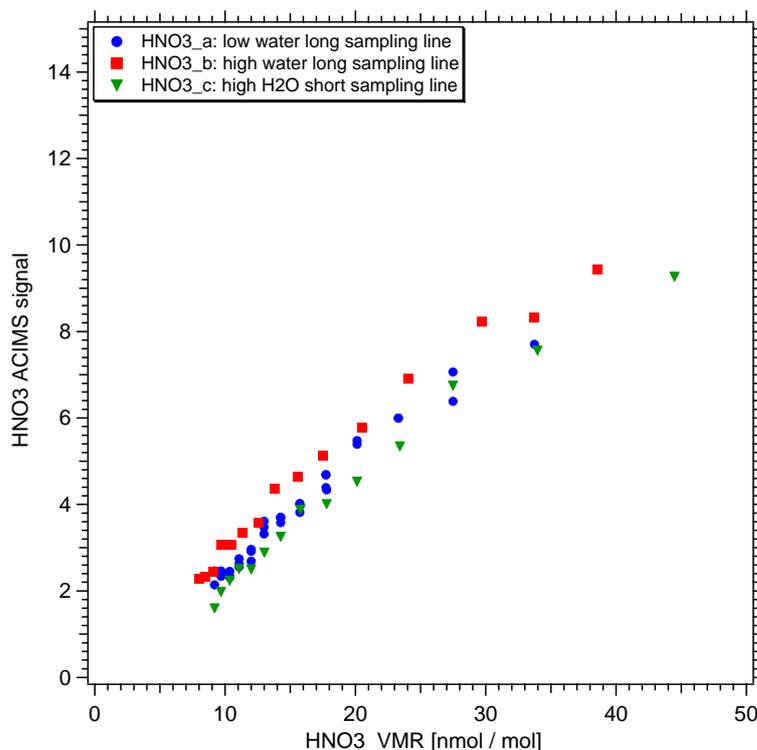


Abbildung 3.13: Veränderung der Länge der Teflonleitung zwischen  $\text{HNO}_3$ -Einlass und Massenspektrometer indem die kritische Düse an zwei verschiedenen Stellen in der Sammelleitung eingebaut wurde. Zudem wurde der Wasserdampfgehalt verändert.

Nachdem der Messaufbau angeschlossen war, wurde das  $\text{HNO}_3$ -Signal zeitlich beobachtet. Zwei solche Messreihen sind in Abbildung 3.14 gezeigt. Der  $\text{HNO}_3$ -Untergrund verändert sich mit der Zeit. Das Messsignal nach  $\text{HNO}_3$ -Eingabe fällt sehr schnell ab, wie im rechten Teilbild von Abb. 3.14 ab dem Zeitpunkt 6900 s zu erkennen ist. Durch die Messpunkte im linken Teilbild wurde eine Doppel-Exponentialfunktion gefittet ( $=A + B * e^{(-t/\tau_1)} + C * e^{(-t/\tau_2)}$ ) mit  $\tau_1=2630$  s und  $\tau_2=337$  s. Die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  sind wesentlich größer als die von Ryerson angegebenen Werte, was sicherlich an dem unterschiedlichen Aufbau liegt. Das schnelle Abklingen nach  $\text{HNO}_3$ -Zugabe konnte nicht gut genähert werden. Für die Messung in Abbildung 3.14 rechts kann festgehalten werden, dass die Zeitkonstante nach  $\text{HNO}_3$ -Zugabe bei weit unter 100 s liegt.

Die ablaufenden Prozesse unterscheiden sich also grundlegend in ihren Abklingzeiten. Welche Prozesse unter welchen Bedingungen ablaufen und durch was sie hervorgerufen werden, konnte nicht genau geklärt werden. Der gemessene Untergrund war bei anderen Messungen im Labor deutlich geringer. Der Untergrund stellt jedoch ein Hindernis für die atmosphärischen Messungen dar. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass gemessene  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen durch Desorption von den Oberflächen atmosphärisches  $\text{HNO}_3$  überschätzen. Der geringste Untergrund, der in Stickstoff gemessen wurde, lag bei ca. 0.03 nmol/mol. Bei den atmosphärischen flugzeuggetragenen

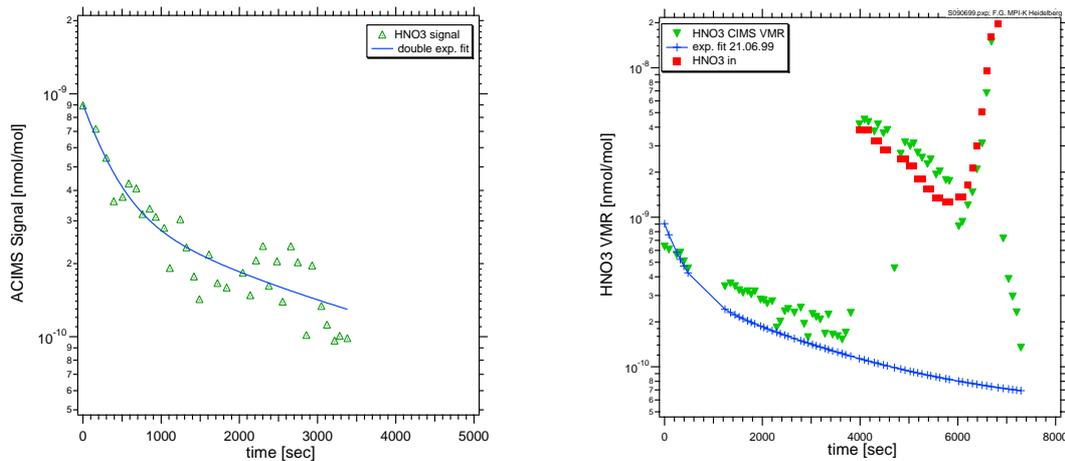


Abbildung 3.14: Zeitliche Variation des Untergrunds der HNO<sub>3</sub>-Messung. Vermutlich von den Wänden des Messsystems desorbierendes HNO<sub>3</sub> stellt einen zeitabhängigen Untergrund für die HNO<sub>3</sub>-Messung dar. In der rechten Abbildung wurde ab dem Zeitpunkt 4000 s die HNO<sub>3</sub>-Konzentration variiert. Nach dem Ende des Einleitens von 20 nmol/mol HNO<sub>3</sub> bei ca. 6800 s fällt das Signal sehr schnell (< 100 s) auf den zuvor gemessenen Untergrundwert ab.

Messungen wurde weitestgehend versucht den Untergrund zu unterdrücken, indem die Sammelleitung am Boden mit Stickstoff geflutet und gespült wurde. Die in Kapitel 4.1 angegebenen HNO<sub>3</sub>-VMR konnten nicht bezüglich des Untergrund korrigiert werden.

Neuere Untersuchungen unserer Gruppe mit einem vollständig aus Teflon aufgebauten Ionen-Molekül-Reaktor zeigen auch hier einen zeitlich abklingenden Untergrund [Han00]. In Zukunft sollten weitere Maßnahmen zur Unterdrückung des Untergrundes getroffen werden. Untersuchungen, wie sich unterschiedliche PTFE- und PFA-Materialien auf ihre HNO<sub>3</sub>-Adsorptions-Eigenschaften unter variablen Temperaturen und Wasserdampf-Konzentrationen verhalten, sollten durchgeführt werden. Der Untergrund sollte bei allen Messungen genau beobachtet werden.

### 3.2.5 In-Flug Kalibrierung von HNO<sub>3</sub>

Die im Labor durchgeführten Untersuchungen zu den HNO<sub>3</sub>-Messungen sollten auf die atmosphärischen Messungen übertragbar sein, da im Labor genau derselbe Aufbau wie an Bord des Flugzeuges benutzt wurde. Der hauptsächliche Unterschied besteht darin, dass im Labor jeweils Stickstoff aus Gasflaschen als Strömungsgas benutzt wurde. Um die Übertragbarkeit zu überprüfen wurde während einer atmosphärischen Messung HNO<sub>3</sub> zugegeben. Die Fotos in Abbildung 3.15 zeigen den Aufbau, der während des KONVEX Fluges Nr. 5 am 20.07.1999 benutzt wurde. Das Massenspektrometer mit Kryopumpe ist links im Vordergrund zu erkennen. Eine Ionenquelle (links oben) erzeugt im O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch Ionen, die in den Ionenmolekülreaktor injiziert werden. Dort können diese Ionen mit Umgebungsluft, die wahlweise aus zwei

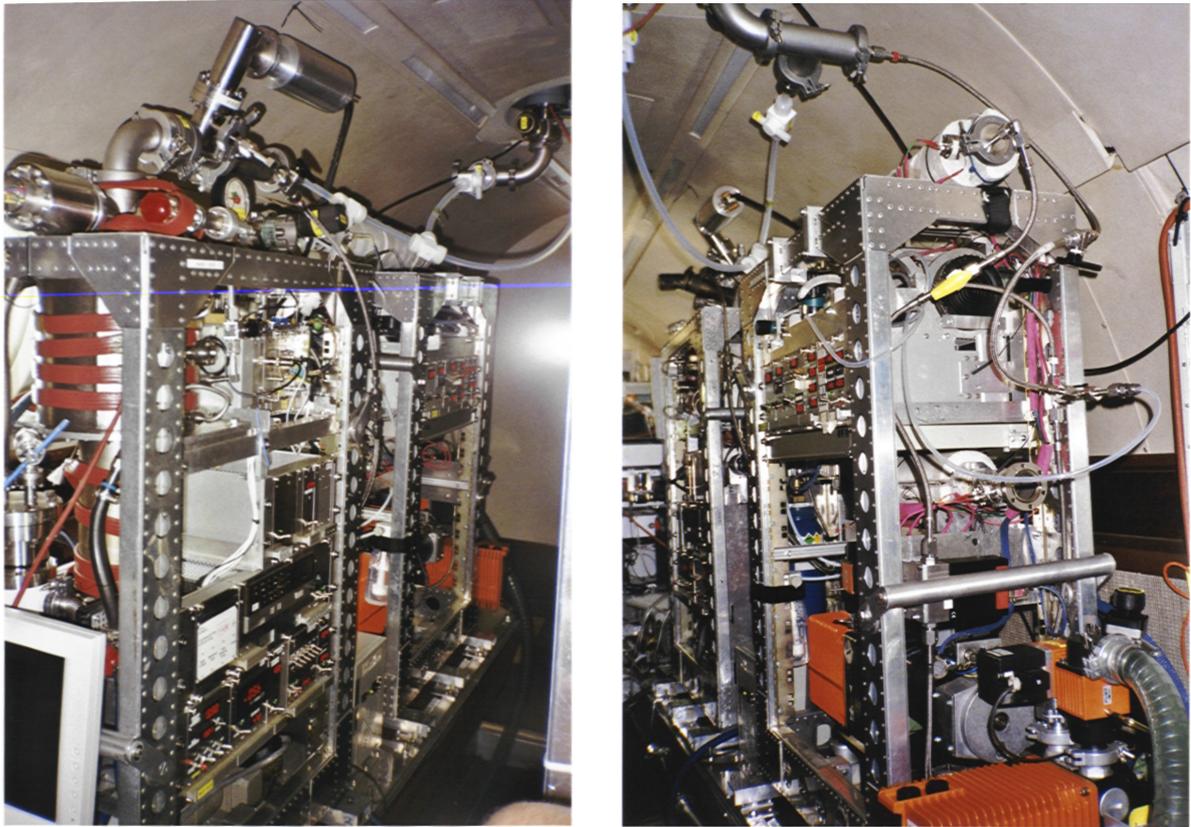


Abbildung 3.15: Fotos der AAMAS Apparatur. Das Massenspektrometer (links im Vordergrund) analysiert die von der Ionenquelle (links oben) erzeugten Ionen. Im linken Teilbild im Hintergrund und im rechten im Vordergrund ist die Permeationseinheit zu sehen. Die Kombination mit dem Permeationsrack konnte bei einzelnen Flügen eingesetzt werden.

unterschiedlichen Einlässen in der Flugzeugdecke angesaugt werden kann (links weiße Teflonleitungen), reagieren. Die gesamte Elektronik zum Betrieb des Massenspektrometers (Hochfrequenz-Generator, Ionendetektor, Pumpensteuerung) ist bis auf einen zwischen den Racks montierten PC im Aufbau des Massenspektrometers integriert. Messgrößen wie Druck und Temperatur werden erfasst und auf ein Videoband abgespeichert. Zur Absenkung des Druckes und Ansaugung der Probenluft wurden die rechts im Bild zu sehende Pumpe vom Typ Alcatel Pascal 2021 benutzt. Die verwendete Permeationseinheit (rechts im Vordergrund) wurde zusätzlich in das Flugzeug neben das Massenspektrometer integriert. Sie besteht neben einer Gasflaschenhalterung zur Bereitstellung des Spülgases aus der Stromversorgung sowie aus einer Temperatursteuerung für die Beheizung des Permeationsofens. Die Permeationsquelle wurde permanent auch schon lange vor dem Messeinsatz thermostatisiert und mit Stickstoff gespült. Über ein Ventil konnte  $\text{HNO}_3$  zugegeben werden. Durch Veränderung des Verdünnungsflusses  $f_{dil}$  konnte die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration variiert werden. Eine Unsicherheit besteht aber darin, ob es gelungen ist, die Temperatur der Permeationsquelle auch unter der stark veränderlichen Kabinen-Innentemperatur konstant zu halten. Weiterhin konnte zu diesen Messungen kein Vergleich mit der ionenchromatografischen Messung durchgeführt

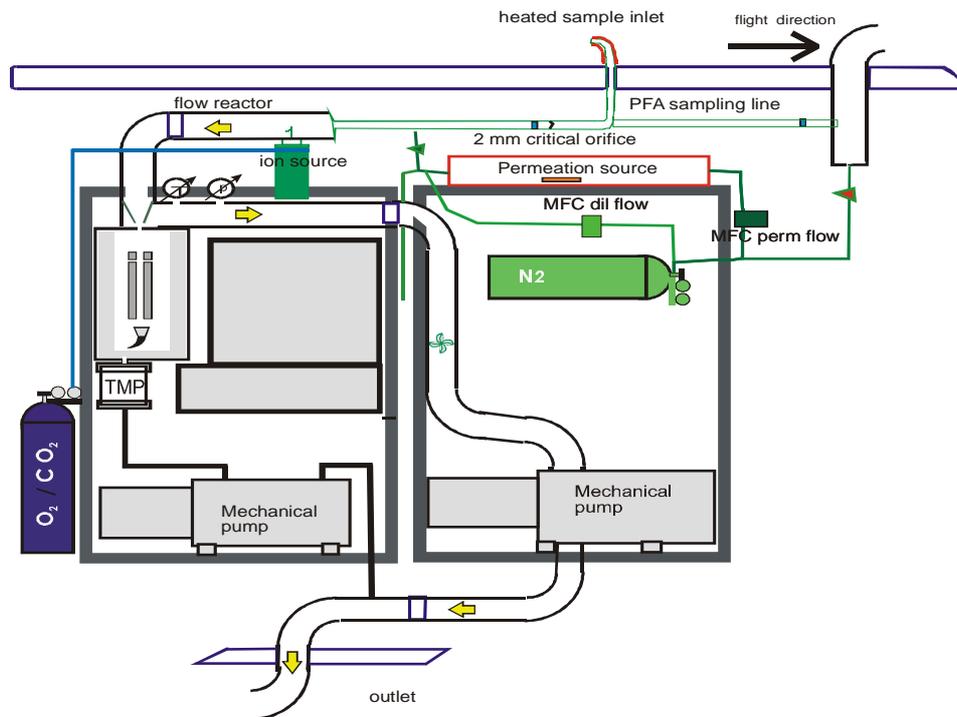


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des Aufbaus zur in Flug Kalibrierung. Atmosphärische Luft wird durch den entgegen der Flugrichtung gerichteten Einlass von einer Pumpe angesaugt. Ionen werden durch die HF-Entladungsquelle erzeugt und in den Strömungsreaktor injiziert. Dort wird der Gasfluss über einen 90° Bogen zum Massenspektrometer geleitet und durch eine Verjüngung auf die Einlassöffnung fokussiert.  $\text{HNO}_3$  aus der Permeationseinheit kann über ein Ventil und eine Düse eingelassen werden.

werden.

Die Schemadarstellung in Abbildung 3.16 zeigt die Permeationseinheit. Die Sammelleitung aus PFA war außerhalb des Flugzeuges in einem Edelstahlrohr beheizt. Der Spülfluss durch den Ofen der Permeationseinheit wurde konstant gehalten und anschließend der Verdünnungsfluss hinzu gegeben. Ein kleiner Anteil konnte über eine Teflon-Düse in die Sammelleitung der CIMS-Messung eingelassen werden. Der Fluss durch diese Düse wurde im Labor zu jeder Messreihe über eine Volumenmessung bestimmt. Da Teflon aber sehr weich und verformbar ist, kann sich die Bohrung mit einem Durchmesser von ca. 0.1 mm verändern wodurch auch der Fluss verändert wird. Es muss angenommen werden, dass sich der Fluss zwischen zwei Volumenflussbestimmungen nicht verändert.

Eine Untersuchung des  $\text{HNO}_3$ -Untergrunds konnte dadurch erreicht werden, dass für eine kurze Zeit  $\text{N}_2$  aus einer mitgeführten Gasflasche durch die Sammelleitung geleitet wurde. Dazu wurde ein zweiter Einlass verwendet durch den eine große Menge Stickstoff direkt nach außen geleitet wurde. Von diesem Fluss wurde ein Teil durch eine zweite Düse in die Sammelleitung abgepumpt (im linken Bild in Abbildung 3.15 erkennbar).

Eventuell noch an den Wänden der Sammelleitung haftendes  $\text{HNO}_3$  kann desorbieren und auch in reinem Stickstoff eine erhöhte Untergrundzählrate auf der Produktmasse 123 amu liefern. Das Ergebnis dieses Experiments ist in den Abbildungen 3.18 - 3.19 zu sehen. Das so durchgeführte Experiment hat den Druck, die Temperatur und den Fluss im Strömungsreaktor nicht wesentlich verändert.

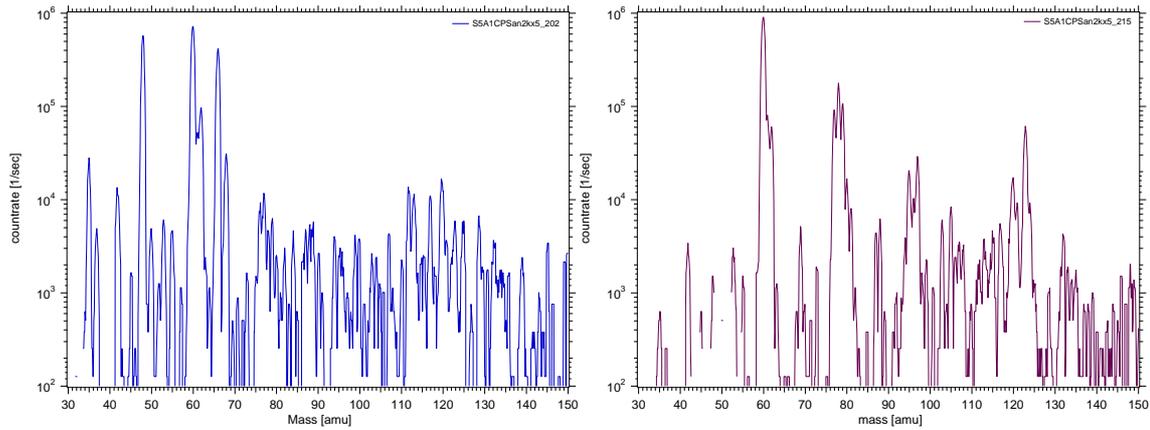


Abbildung 3.17: Massenspektren negativer Ionen während der  $\text{N}_2$ -Untergrundmessung (links). Im rechten Teilbild ist ein normales Hintergrundspektrum abgebildet (Ionenverweilzeit: 70 ms; Druck: 50 mbar).

Abbildung 3.17 zeigt Massenspektren, die während der  $\text{N}_2$ -Untergrundmessung (links) und kurze Zeit später aufgenommen wurden (rechts). Die erzeugten Ionen haben in  $\text{N}_2$  eine andere Zusammensetzung. Die  $\text{CO}_3^-$ -Ionen lagern kaum  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle an, zusätzlich sind noch  $\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$  vorhanden.

Für eine Zeitspanne von 2 Minuten wurde  $\text{HNO}_3$  eingelassen und die Konzentrationen jeweils erhöht. Das Messsignal reagiert sehr schnell und sinkt am Ende des Abschnitts des  $\text{HNO}_3$ -Einlasses auch wieder ab, wenn auch deutlich langsamer (vgl. Abb. 3.18). Die Permeationsquelle wurde über die Zeitdauer von einigen Tagen mit einem kleinen Ofenfluss umströmt. Der Verdünnungsfluss  $f_{dil}$  wurde erst einige Zeit vor der Messung hinzugegeben. Daher kann sich in der Einlassleitung ein Totvolumen mit einer höheren Konzentration  $\text{HNO}_3$  angesammelt haben, das durch Öffnen des Ventils in das Strömungsrohr gelangt. Dadurch kann möglicherweise die hohe gemessene  $\text{HNO}_3$ -Konzentration zu Beginn erklärt werden. Im weiteren Verlauf war das Volumen des  $\text{HNO}_3$ -Einlasses besser durchmischt. Der Gesamtfluss wurde aus der mittleren Anemometergeschwindigkeit bestimmt und mit Formel 3.13 wurde die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration berechnet.

Zum Zeitpunkt als durch die Sammelleitung Stickstoff geleitet wurde, sinkt das Messsignal auf 0.15 - 0.2 nmol / mol (s. Abb. 3.18). Der Untergrundwert, der bei Messungen im Labor in reinem Stickstoff gemessen wurde, ist von der gleichen Größenordnung. Der Ratenkoeffizient für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  ohne angelagerte Wassermoleküle ist 30% kleiner als der für hydratisierte Ionen [Möh91]. Daher muss vermutlich im Abschnitt des ersten  $\text{N}_2$ -Einlasses das  $\text{HNO}_3$ -VMR um 30% nach oben korrigiert werden. Der Untergrund entsteht vermutlich durch  $\text{HNO}_3$ , das von den Wänden langsam wieder desorbiert. Es könnte sich aber auch um ein Ion anderer chemischer Natur mit derselben Masse handeln. Beides kann nicht ausgeschlossen werden und ist Gegenstand

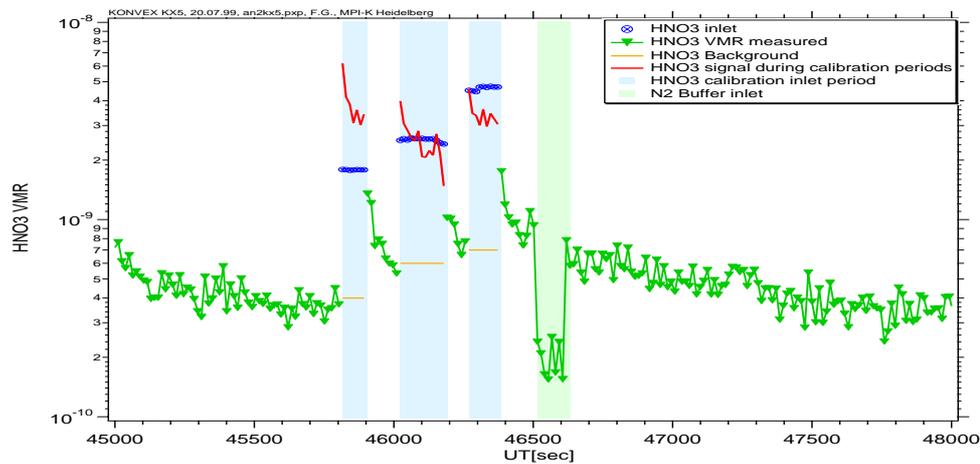


Abbildung 3.18: In-Flug  $\text{HNO}_3$ -Eichung bzw. Untergrundmessung während des Konvex Fluges 5 am 20.07.99. In den schattiert hervorgehobenen Zeitabschnitten wurde  $\text{HNO}_3$  aus der Permeationsquelle eingelassen. Im letzten Zeitabschnitt wurde reiner Stickstoff zur Bestimmung des Untergrunds durch das Strömungsrohr geleitet.

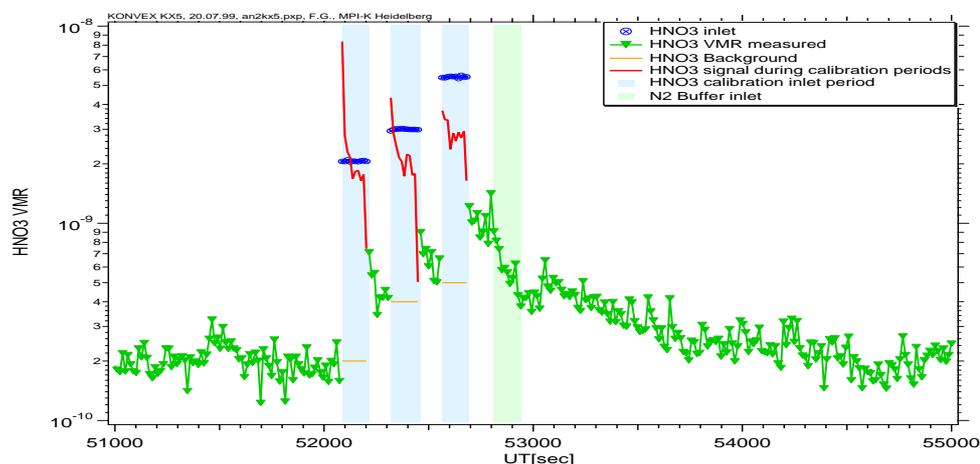


Abbildung 3.19:  $\text{HNO}_3$  Einlassphase zu einem späteren Zeitpunkt während Flug 5 am 20.07.99.

weiterer Untersuchungen. Jüngste Untersuchungen unserer Gruppe zeigen, dass auf der Masse 123 in einem ähnlichen Aufbau auch in mit Nylonfiltern und Aktivkohle-Filtern gereinigtem Stickstoff eine erhöhte Zählrate zu messen ist. Dies bedeutet, dass es sich wohl um  $\text{HNO}_3$  handelt, das von den Wänden der Sammelleitung stammt.

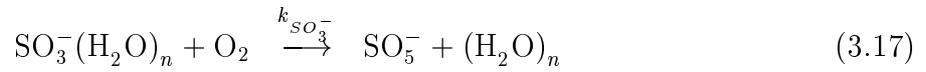
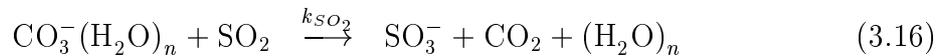
Mit angenommenen 10 Zähl-Ereignissen auf der Produktmasse 123 ergibt sich eine theoretische Nachweisgrenze für die hier durchgeführten Messungen von 10 pmol/mol in einer Integrationszeit von 20 s. Der Untergrund während dieser Messungen liegt einen Faktor 5 bis 10 darüber.

Zu einem zweiten Zeitpunkt wurde das oben beschriebene Experiment nochmals wiederholt. Diese Messungen sind in Abbildung 3.19 abgebildet. Hier gilt ebenso, dass die gemessenen  $\text{HNO}_3$ -Werte eine befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten ergeben. Das schnelle zeitliche Ansprechen der Messung zeigt auch hier die

Möglichkeiten, die das Messinstrument bietet. Im Gegensatz zur ersten Untergrundmessung in  $N_2$  sinkt hier der gemessene  $HNO_3$ -Wert nicht deutlich ab. In den Spektren ist zu erkennen, dass die Wasserdampf-Konzentration zunimmt (die Ionen lagern mehr  $H_2O$  an). Es ist zu vermuten, dass sich Wasser im benutzten Einlass angesammelt hat. Zur Untergrundmessung wurde  $N_2$  durch den in Flugrichtung zeigenden Einlass nach außen geleitet. Aus diesem Einlass wurde dann mit einer Teflonleitung über eine Düse Luft angesaugt. Bei Wolkendurchflügen können Tropfen in diesen Einlass gelangen und es kann sich dadurch Wasser ansammeln. In der Zeit zwischen der ersten Untergrundmessung und der zweiten befand sich das Flugzeug zeitweise in Wolken. Der Stickstoff, der durch dieses Rohr geleitet wird, strömt dann durch das angesammelte Wasser. Dadurch kann eine hohe Wasserdampfkonzentration entstehen. Im angesammelten Wolkenwasser ist evtl. auch gelöstes  $HNO_3$  enthalten. In der angesaugten Luft kann dieses  $HNO_3$  dann wieder verdampfen, wodurch Gasphasen  $HNO_3$  in den Stickstoff gelangen könnte. Diese Untergrundmessung ist daher vermutlich durch diesen Artefakt gestört.

### 3.3 Schwefeldioxid

Schwefeldioxid  $SO_2$  kann wie  $HNO_3$  über eine Reaktion mit  $CO_3^-$ -Ionen gemessen werden:



$SO_3^-$ -Ionen reagieren aufgrund der hohen  $O_2$ -Konzentration weiter mit Sauerstoff. Als Produkt-Ion wird daher  $SO_5^-$  herangezogen. Die Ratenkoeffizienten wurden in unserem Labor bestimmt und die Ergebnisse wurden durch Messungen von Seeley et al. bestätigt [Möh92, See97]. In dieser Arbeit wurde der effektive Ratenkoeffizient  $k_{SO_2} = 1,6 \times 10^{-9} \frac{cm^3}{s} \pm 30\%$  verwendet. Der Ratenkoeffizient der Reaktion 3.17 beträgt  $k_{SO_3^-} = 2,0 \times 10^{-12} \frac{cm^3}{s}$ .

#### 3.3.1 Kalibrierung der Nachweisreaktion

Gasförmiges  $SO_2$  lässt sich lagern. Zu Kontrollmessungen können daher Gemische von  $SO_2$  ( $10 \mu mol/mol \pm 3\%$ , 99,98 % Reinheit) in Stickstoff oder synthetischer Luft verwendet werden. Zur Messung von Spurengaskonzentrationen muss das Gasgemisch verdünnt werden. Dazu wird ein kleiner geeichter Fluss des Gemisches über einen Massenflussregler in den Strömungsreaktor eingelassen. Das VMR im Messvolumen lässt sich also einfach bestimmen. Solche Messungen wurden im Labor und während atmosphärischer Messungen an Bord des Flugzeugs durchgeführt.

Abbildung 3.20 zeigt die Veränderung der Ionenzusammensetzung der Spektren bei Variation der  $SO_2$ -Konzentration. Die Häufigkeit von  $SO_5^-$  und  $SO_5^-(H_2O)$  (112 und 130 amu) nimmt bei Erhöhung der  $SO_2$ -Konzentration deutlich zu. Neben den  $CO_3^-$ -Ionen reagieren auch  $HO_2^-CO_2$  mit  $SO_2$ . Eine leichte Zunahme der Produkte  $SO_3^-$  (80 amu) und  $HSO_4^-$  (97 amu) kann festgestellt werden. Die Zählraten auf der Masse 96 nehmen nicht deutlich ab.  $CO_3^-(H_2O)_2$  und  $SO_4^-$  haben beide die Masse 96 amu. Werden die

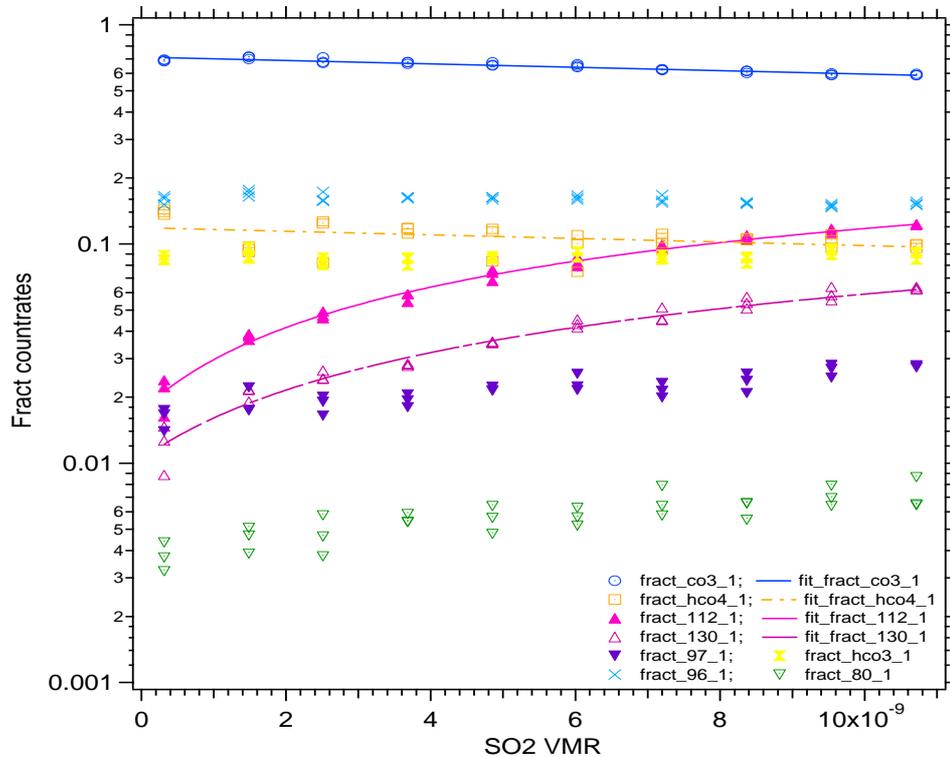


Abbildung 3.20: Ionenzusammensetzung in Abhängigkeit von der  $\text{SO}_2$ -Konzentration.  $\text{CO}_3^-$ -Ionen werden abgebaut und die Produkte  $\text{SO}_5^-$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )(112 und 130 amu) gebildet. Ebenso zeigen die Ionen  $\text{SO}_4^-$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{HSO}_4^-$  mit ansteigender  $\text{SO}_2$ -Konzentration zunehmende Häufigkeit.

Ionensignale auf der Masse 96 amu zum Teil von  $\text{SO}_4^-$  verursacht, kann die Konstanz der Zählraten erklärt werden. Da aber in den atmosphärischen Messungen die  $\text{SO}_2$ -Konzentration gering ist, stammt der größte Anteil des Signals auf der Masse 96 von  $\text{CO}_3^-$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>. Für die im folgenden durchgeführte ACIMS Auswertung wurden nur die  $\text{CO}_3^-$ -Ionen als Edukte und die  $\text{SO}_5^-$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> als Produkte betrachtet.

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Das mit ACIMS ausgewertete VMR ist um einen Faktor 3 kleiner als die berechnete Konzentration. In der ACIMS Auswertung wurde wie bei  $\text{HNO}_3$  die Annahme gemacht, dass sich die Ionen mit der doppelten mittleren Gasgeschwindigkeit bewegen, dass also die Ionenverweilzeit halb so groß ist wie die mittlere Verweilzeit. Es wurde also deutlich weniger  $\text{SO}_2$  im Vergleich zum erwarteten gemessen als im Fall von  $\text{HNO}_3$ . Zum Test, ob das verwendete Gasgemisch auch die angegebene Konzentration enthält, wurde eine Messreihe mit einem Gasgemisch, das nur  $1.45 \mu\text{mol/mol}$   $\text{SO}_2$  enthält, durchgeführt. Die Ergebnisse der Messreihen stimmen überein. Es kann also ausgeschlossen werden, dass das vom Hersteller angegebene Mischungsverhältnis für die jeweilige Flasche nicht stimmt.

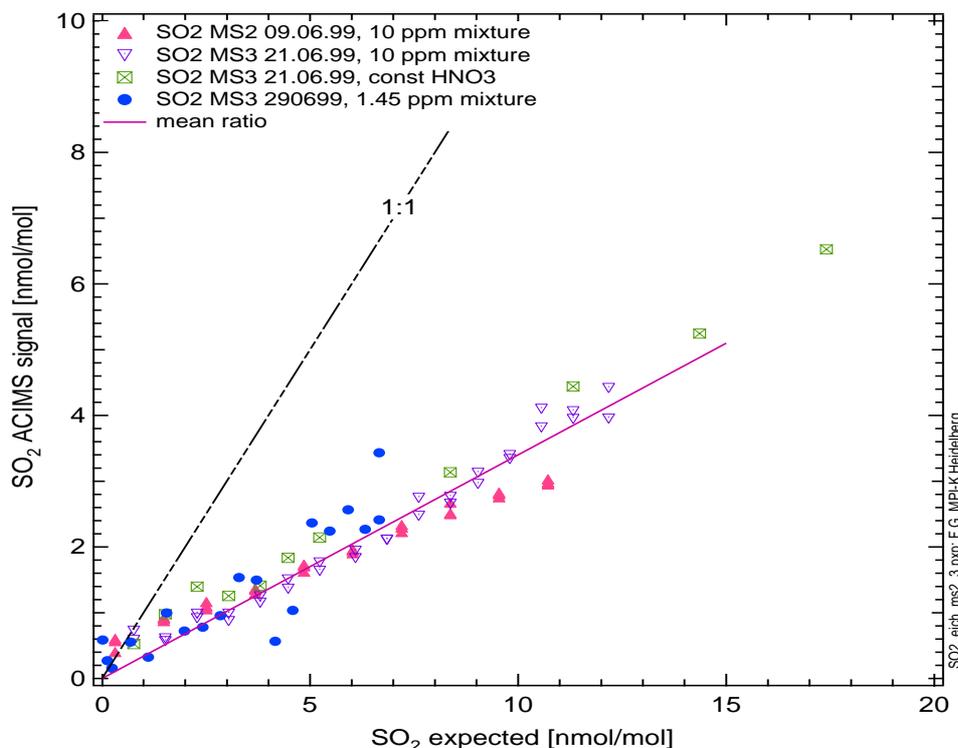


Abbildung 3.21: Eichmessungen von SO<sub>2</sub> im Labor mit verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Zur Kontrolle wurde auch ein Gasgemisch mit einer anderen Konzentration benutzt (1.45  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.3.2 In-Flug Kalibrierung von SO<sub>2</sub>

Während der in der Messkampagne KONVEX durchgeführten Flüge konnte ebenfalls in kurzen Zeitabschnitten SO<sub>2</sub> zur atmosphärischen Probenluft zugegeben werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 3.22 zu sehen. Die ACIMS Ergebnisse wurden um 25% nach oben korrigiert, damit die gemessenen Werte mit den erwarteten Werten übereinstimmen. Das schnelle Ansprechverhalten der Messmethode ist auch hier zu erkennen. Im Gegensatz zur Messung von HNO<sub>3</sub> liegt hier kein Anzeichen vor, dass SO<sub>2</sub> an den Wänden der Sammelleitung adsorbiert und später wieder langsam desorbiert. Die gemessenen atmosphärischen Hintergrund-Werte für SO<sub>2</sub> liegen im Bereich zwischen 50 und 100 pmol/mol. Bei so geringen Konzentrationen und damit verbundenen Zählraten auf den Massen 112 und 130 kann die Messung durch die Flanke der Linie auf Masse 113 (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>CO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) beeinträchtigt sein. Daher wurde die Höhe der Zählrate der Masse 113 im Massenbereich der 112 berechnet und abgezogen (vgl. Kap 3.5).

In der ersten Einlassphase des linken Graphen steigt die SO<sub>2</sub>-Konzentration erst allmählich an. Dies legt die Vermutung nahe, dass aufgrund der kleinen Einlassflüsse erst nach einer längeren Zeit das Gasgemisch aus der Flasche ankommt. Für die Messung im rechten Teilbild wurde über ein 3-Wege Ventil schon längere Zeit das Gasgemisch abgeleitet. Hier kann sichergestellt werden, dass auch wirklich das Gasgemisch eingelassen wurde und nicht eine Mischung aus Restgas in den Leitungen des Druckminderers und dem Gasgemisch. Für die Einlässe wurden extra dünne (1/8 Zoll) Leitungen

und Ventile verwendet. Die Leitungen werden in wenigen Sekunden auch bei kleinen Flüssen (10 sccm) durchspült. Ein unbekanntes Restvolumen können aber Druckminderer und Massenflussregler darstellen.

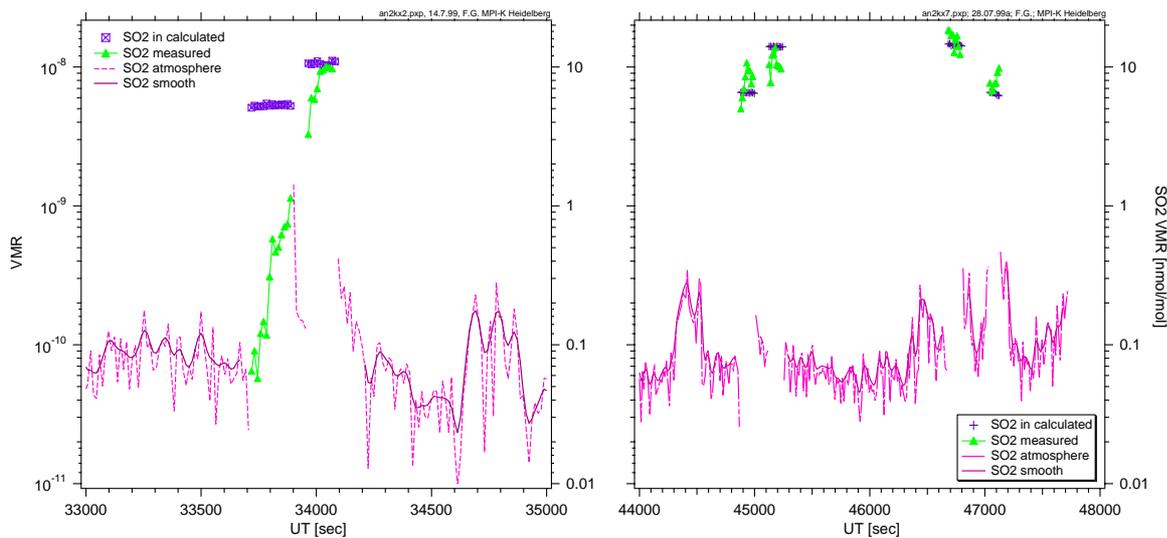
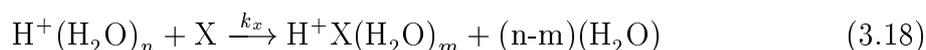


Abbildung 3.22: SO<sub>2</sub>-Kalibrierung während der Konvex-Flüge Nr. 2 und Nr. 7 am 14.07.99 und am 28.07.99. Zu jeweils bestimmten Zeitpunkten wurde über einen Massenfluss-Regler aus einer Gasflasche ein bestimmter Fluss von 10 ppm SO<sub>2</sub> in Stickstoff eingelassen.

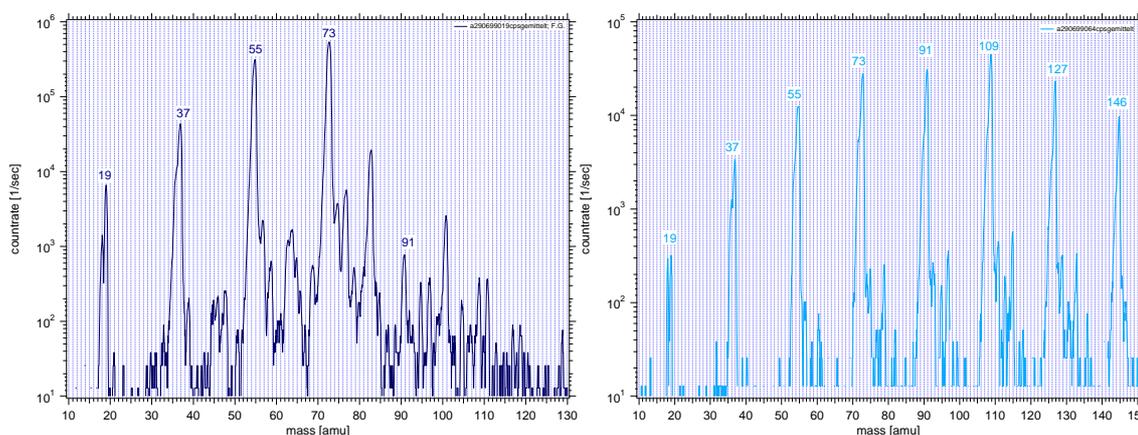
Wenn es wirklich sehr lange dauern sollte, bis sich in den Entnahmeleitungen die korrekte SO<sub>2</sub>-Konzentration einstellt, ist dies auch eine Erklärungsmöglichkeit für die im Labor zu niedrig gemessenen ACIMS Werte. Eine andere mögliche Erklärung könnte die unterschiedlichen Zusammensetzung der Probenluft sein. Im Labor betrug der Sauerstoffanteil nur 6%, jedoch müsste auch dann innerhalb weniger  $\mu$ s SO<sub>3</sub><sup>-</sup> in SO<sub>5</sub><sup>-</sup> umgewandelt werden. Die Diskrepanz zwischen den Labor- und den in-Flug-Eichungen ist vermutlich durch die nicht korrekte Mischung des Eichgases begründet. Die ACIMS Daten wurden mit einem Faktor 1.25 korrigiert, wie er durch die in-Flug-Eichungen bestimmt wurde.

### 3.4 Ionen-Molekül-Reaktionen zum Nachweis organischer Moleküle

Mit einer Hochfrequenz-Gasentladung werden in einem O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen gebildet. In reinen Gasgemischen (99,9990% N<sub>2</sub>, 99,998% O<sub>2</sub>) ist das H<sub>2</sub>O-VMR laut Herstellerangabe < 3 μmol/mol [Mes00]. Diese Konzentration reicht zur Bildung von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Ionen aus. Moleküle, die eine höhere Protonenaffinität als H<sub>2</sub>O besitzen, können in einer Austauschreaktion ein H<sub>2</sub>O-Molekül ersetzen.



In Abbildung 3.23 sind Spektren positiver Ionen zu sehen, wie sie im Labor mit einem Aufbau ähnlich wie in Abb. 3.5 und 3.16 in reinem Stickstoff mit einer SIQ gemessen wurden. Der Restwasserdampf reicht zur Bildung von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen mit bis zu 3 angelagerten H<sub>2</sub>O-Molekülen aus. Mittels Stickstoff, der durch eine Gaswaschflasche geleitet wurde, konnte dosiert Wasserdampf zugegeben werden. Über die Höhe des Flusses konnte die Wasserdampfkonzentration in der Gasströmung variiert werden. Die Anzahl der angelagerten H<sub>2</sub>O-Moleküle n ist abhängig von der Wasserdampfkonzentration. Im linken Spektrum in Abb. 3.23 ist die Wasserdampfkonzentration niedriger als im rechten. Das Gleichgewicht verlagert sich rechts zu höheren n hin. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen mit der Masse 18 amu werden aus NH<sub>3</sub>-Verunreinigungen gebildet. Andere Produkt-Ionen sind nur in geringem Umfang vorhanden. Ionen mit den Massen 65, 83, 101 amu entstehen in reinem Stickstoff. Da Methanol und Acetonitril-Monomere nicht gemessen werden, handelt es sich bei den Massen 65, 83, 101 amu nicht um deren Dimere (s. a. Kap. 3.4.4 und 3.4.5). Diese Ionen werden als unbekannte Moleküle X bezeichnet. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die chemische Identifizierung der gefundenen Massen.



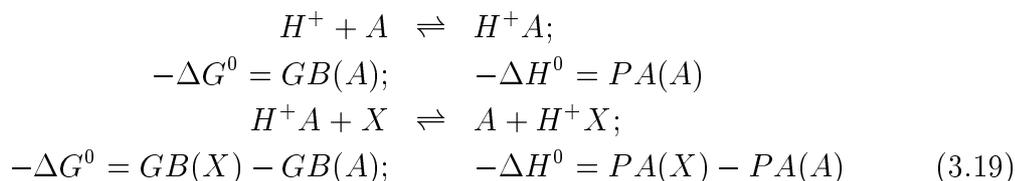
*Abbildung 3.23:* Spektren positiver Ionen erzeugt durch eine Gasentladung in O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> (SIQ) nach einer Ionenverweilzeit von 70 ms bei einem Druck von 50 mbar. Über eine Mischung von N<sub>2</sub>, welches durch eine Gaswaschflasche geleitet wurde, mit reinem N<sub>2</sub> wurden verschiedene Wasserdampf-Konzentrationen erzeugt. Im rechten Teilbild ist die H<sub>2</sub>O-Konzentration höher als im linken, wodurch die H<sub>2</sub>O-Anlagerung der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Ionen verstärkt wird.

Masse [amu]	Ion (n = 0, 1, 2 ...)
19, 37, 55, 73, 91, 109 ...	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$
18, 36, 54, 72, 90, 108 ...	$\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$
59, 77, 95, 113, 131 ...	$\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$
117, 135, 153 ...	$\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$
42, 60, 78, 96	$\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_n$
83, 101, 119 ...	$\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_n$
142	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{CN})_3$
33, 51, 69, 87	$\text{H}^+\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$
65, 83, 101	$\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$
97, 115	$\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_n$
30, 48, 66 ...	$\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$
Mischcluster	
100, 118	$\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_n$
91, 109	$\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$
74, 92	$\text{H}^+\text{CH}_3\text{CNCH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$
57, 75, 93, 111, 129	T
65, 83, 101, 119, 137	X
45, 63, 81, 99	Z

Table 3.3: Auflistung der häufigsten positiven Ionenmassen und deren mögliche chemische Identifizierung.

### 3.4.1 Thermodynamische Betrachtungen zu Rückreaktionen

Die Protonenaffinität (PA) und die Gasphasen-Basizität (GB) sind für Reaktion 3.19 von Bedeutung.



Die Protonenaffinität  $\text{PA}(\text{A}) = -\Delta H^0$  ist als die negative Reaktionsenthalpie und die Gasphasen-Basizität  $\text{GB}(\text{A}) = -\Delta G^0$  als die negative freie Standardreaktionsenthalpie des Moleküls A der Reaktion  $\text{H}^+ + \text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+\text{A}$  definiert [Aue79]. Für die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  gilt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.20)$$

Protonenaustauschreaktionen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  sind in erster Näherung dann exotherm wenn die Protonenaffinität des Moleküls X größer als die von Wasser ist, da die Entropieänderungen  $\Delta S$  in der Regel klein sind.

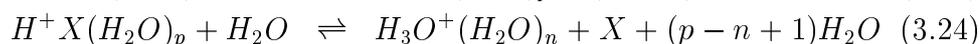
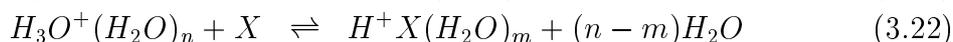
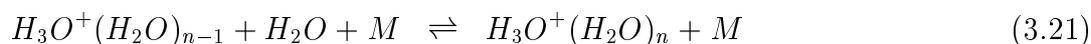
	Wasser H <sub>2</sub> O	Formaldehyd CH <sub>2</sub> O	Methanol CH <sub>3</sub> OH	Acetonitril CH <sub>3</sub> CN	Aceton CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Ammoniak NH <sub>3</sub>
PA (kJ/mol)	691.0	712.9	754.3	779.2	812.0	853.6
GB (kJ/mol)	660.0	683.3	724.5	748.0	782.1	819.0

Tabelle 3.4: Protonenaffinitäten PA und Gasphasenbasizitäten GB in [kJ/mol] der in dieser Arbeit betrachteten Substanzen (aus: [Hun98a]).

In Tabelle 3.4 sind die Protonenaffinitäten und Gasphasenbasizitäten von H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> angegeben. Demnach sind Protonen-Austausch-Reaktionen mit diesen Molekülen exotherm. Da die H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen jedoch genau wie die Produkte Wassermoleküle anlagern, muss man die jeweiligen Enthalpie- und Entropieänderungen für die jeweilige Anzahl angelagerte H<sub>2</sub>O-Moleküle betrachten. Diese Größen sind zum Teil in der Literatur angegeben [Kee86].

Als Beispiel für den Einfluss der thermodynamischen Größen lässt sich Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) betrachten. Dieses Molekül hat die Protonenaffinität PA= 712.9 kJ/mol. Die Protonenaustauschreaktion von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n=0,1</sub> mit Formaldehyd ist noch exotherm, hingegen von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n=2</sub> schon leicht endotherm [Fer79, Mid00]. Für Moleküle mit höheren PA werden die Reaktionen erst bei höheren n endotherm.

Um das System vollständig zu beschreiben müssen die relevanten Reaktionen betrachtet werden:



Wassermoleküle sind in atmosphärischer Luft aber auch in reinem Stickstoff so häufig, dass sich schnell ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>2</sub>O einstellt (Glg. 3.21). Ebenso werden protonierte Moleküle H<sup>+</sup>X schnell eine Gleichgewichtsverteilung mit H<sub>2</sub>O-Molekülen finden (Glg. 3.23). Kennt man die gleichgewichtsbestimmenden Größen  $\Delta H_n^0$  und  $\Delta S_n^0$  der Reaktion von n-1 nach n angelagerten Molekülen, kann man eine Gleichgewichtsverteilung ausrechnen. Zu dieser Verteilung kann man dann jeweils die Gleichgewichtskonstanten  $K_n = \exp(-\frac{\Delta G_n^0}{RT})$  berechnen. Daraus lassen sich wiederum als Funktion von der Temperatur und der Wasserdampf-Konzentration die Rückreaktionsratenkoeffizienten ausrechnen ( $k_{r,n} = k_{v,n} \exp(\frac{\Delta G_n^0}{RT})$ ), wenn die Geschwindigkeit der Hinreaktion bekannt ist. Solche Berechnungen wurden in unserer Arbeitsgruppe von B. Droste-Franke, A. Wollny und zuletzt von K. H. Wohlfrom durchgeführt [Dro96, Wol98, Woh00]. Es kann für die Berechnungen aber immer nur der Sonderfall betrachtet werden, dass entweder die Edukt-Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Gleichung 3.21) oder die Produkt-Ionen (Gleichung 3.23) sich im Gleichgewicht befinden. Für CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> liegen  $\Delta H_{n-1,n}^0$  und  $\Delta S_{n-1,n}^0$  auch nur für n= 1 bis 5 vor. An dieser Stelle

wird der Leser auf die oben genannten Arbeiten verwiesen.

Auf zwei Ergebnisse dieser Berechnungen soll hier jedoch noch eingegangen werden. Der berechnete effektive Rückreaktionsratenkoeffizient steigt mit zunehmender Wasserdampfkonzentration und mit abnehmender Temperatur an. Beides kann anschaulich verstanden werden, da sich jeweils die Anzahl der angelagerten Wassermoleküle erhöht, die die Bindung eines Moleküls X über Protonen schwächt. Durch eine Absenkung des Druckes im Ionen-Molekül-Reaktionsraum wird die Wasserdampfkonzentration gesenkt. Durch die langsamere Strömung wird auch gleichzeitig die Temperatur der Luft erhöht, da die Gastemperatur bis auf die Kabineninnentemperatur ansteigt. Eine Temperaturerhöhung führt dazu, dass sich weniger H<sub>2</sub>O-Moleküle anlagern, was den Rückreaktionsratenkoeffizienten senkt. Der Messaufbau wie er in Kapitel 3.2 beschrieben ist und bei den atmosphärischen Messungen zum Einsatz kam, verringert daher den Einfluss der Rückreaktion.

### 3.4.2 Aufbau zur Messung von Aceton, Acetonitril und Methanol

In dieser Arbeit wird ein experimenteller Ansatz zur Berücksichtigung der Rückreaktion beschrieben. Betrachtet man nur Gleichung 3.18 und die daraus abgeleitete nicht das Gleichgewicht beachtende ACIMS-Formel (Gleichung 3.6), so kann es in Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration zu einer Unterschätzung der Spurengas-Konzentration kommen. Diese Unterschätzung lässt sich messen, wenn man bei bekannter Konzentration des Spurengases X die Wasserdampfkonzentration ändert. Bei genauer Kenntnis der absoluten Wasserdampfkonzentration und der Temperatur lässt sich daraus dann auch eine Gleichgewichtskonstante berechnen.

Die Messung der Wasserdampfkonzentration stellte sich jedoch als Problem heraus. Während der atmosphärischen Messungen an Bord der Falcon wurde von der Flugabteilung des DLR Wasserdampf gemessen. Für die Messungen im Labor liegen keine zuverlässigen Wasserdampfkonzentrationen vor. Daher wurde indirekt aus der Relation  $(n+1)/n$  angelagerter Wassermoleküle der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Ionen auf die Wasserdampfkonzentration geschlossen. Es stellte sich heraus, dass das Verhältnis von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> - hier auch als „ratio F91/F73“ bezeichnet - als Maß für die H<sub>2</sub>O-Konzentration herangezogen werden kann. Dies wird durch Abbildung 3.24 verdeutlicht. Rückreaktionen hängen direkt von der Anzahl angelagerter Wassermoleküle ab. Daher sind Korrekturen, die auf diesem Verhältnis beruhen, prinzipiell geeignet.

Bei sehr kleinen ( $< 50 \mu\text{mol/mol}$ ) und sehr großen ( $> 2000 \mu\text{mol/mol}$ ) Volumenmischungsverhältnissen erkennt man eine Abweichung von der ansonsten linearen Beziehung. Die Abweichung bei kleinen Werten kann auch in der nicht sehr genauen Messung des Wasserdampfs von der DLR-Flugabteilung bei kleinen VMR liegen. Betrachtet man das H<sub>2</sub>O-Volumenmischungsverhältnis als Funktion der Höhe, fällt auf, dass während des Abstiegs des Flugs Kx6 am 22.07.99 bis in Höhen von 6 km sehr niedrige Werte gemessen werden. Solche Werte wurden während der gesamten Kampagne nicht gemessen und sind ungewöhnlich für diesen Bereich der Troposphäre. Die Messung des Verhältnisses der Protonenhydrate mit den Massen 91 und 73 amu zeigt dies nicht. Für diesen Flug liegen die Werte im Bereich, wie sie bei allen anderen Flügen auch gemessen wurden. Dies legt nahe, dass die H<sub>2</sub>O-Werte während des Abstiegs am 22.07.99 zu niedrig

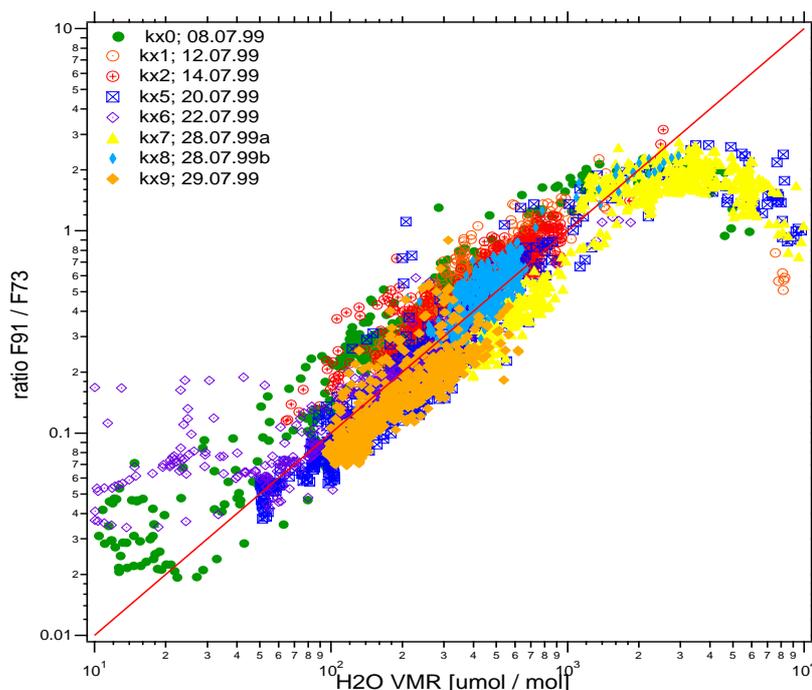


Abbildung 3.24: Verhältnis der relativen Zählraten aufeinander folgender Protonenhydrate.  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 / \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  wird als ratio F91/F73 bezeichnet. Das Wasserdampf-Volumenmischungsverhältnis wurde von der Flugabteilung des DLR gemessen.

gemessen wurden. Dies erklärt das Abweichen der Messpunkte vom 22.07.99 in Abb. 3.24 vom linearen Verhalten. Hingegen wurden beim Flug am 29.07.99 über beide Methoden sehr niedrige Wasserdampfkonzentrationen abgeleitet. Dies legt den Schluss nahe, dass die Luftmassen am 29.07.99 wirklich bis in 6 km Höhe sehr wenig Wasserdampf enthalten haben. Daraus wird geschlossen, dass bei kleinen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen das Verhältnis  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  zu  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  gut die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration wiedergibt.

Große  $\text{H}_2\text{O}$ -VMR werden vor allem in der mittleren und unteren Troposphäre gemessen. Der Druck vor dem Massenspektrometer konnte bei diesen Messungen nicht konstant gehalten werden. Durch einen höheren Atmosphärendruck steigt der Fluss durch die Einlassdüse. Da dann - bei gleicher Pumpleistung - gleichzeitig der Druck im Ionen-Molekül-Reaktionsraum ansteigt, kann eine zunehmende Fragmentierung höherer Cluster der Protonenhydrate im Massenspektrometer das Verhältnis  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 / \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  beeinflussen<sup>‡</sup>. Das so gemessene Verhältnis hängt dann nicht mehr nur von der Wasserdampf-Konzentration sondern auch vom Druck ab. Das Verhältnis kann dann auch nicht mehr zur Korrektur der Rückreaktion herangezogen werden. Dies ist, wie Abbildung 3.25 zu entnehmen ist, unterhalb von 6 km der Fall.

Die gemessenen Wasserdampfkonzentrationen vergleichen sich in den meisten Fällen

<sup>‡</sup>An dieser Stelle soll noch bemerkt werden, dass die mit dem Massenspektrometer gemessene Verteilung der Cluster  $\text{H}^+\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n$  nicht die aus den thermodynamischen Größen berechnete Verteilung wiedergibt. Beim Eintritt der Cluster vom Ionen-Molekül-Reaktionsraum in das Massenspektrometer kommt es zu druckabhängiger Fragmentierung der Clusterionen. Die tatsächliche Verteilung im Ionen-Molekül-Reaktionsraum ist eine andere als die gemessene.

sehr gut mit klimatologischen Werten für die Nordhemisphäre im Sommer (gestrichelte Kurve in Abb. 3.25 links), wie sie in der Literatur zu finden sind [Log81]. Leider kann oft insbesondere bei Wolkendurchflügen keine Wasserdampfkonzentration angegeben werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch Flüssigwasser verdampft und die Wasserdampfwerte fälschlicherweise erhöht. In diesen Fällen stellt das Zählratenverhältnis  $F91/F73$  eine geeigneterer Größe dar, da Wolkentröpfchen durch den rückwärts gerichteten Einlass nicht in die Sammelleitung gelangen können. Aus diesen Gründen wird das Zählratenverhältnis als Maß für die Wasserdampfkonzentration verwendet.

Für die Messungen im Labor wurde der Druck im Ionen-Molekül-Reaktionsraum konstant bei 50 mbar gehalten. Druckabhängige Fragmentierung höherer Protonenhydrat-Cluster hinter der Einlassöffnung kann dann als Störeinfluss auf das Verhältnis  $H_3O^+(H_2O)_4 / H_3O^+(H_2O)_3$  vernachlässigt werden. Die Messungen werden daher in folgenden immer auf dieses Verhältnis bezogen. Da im Labor und während der Flüge dieselben Spektrometer verwendet wurden, kann dieses Zählratenverhältnis für beide Situationen verwendet werden.

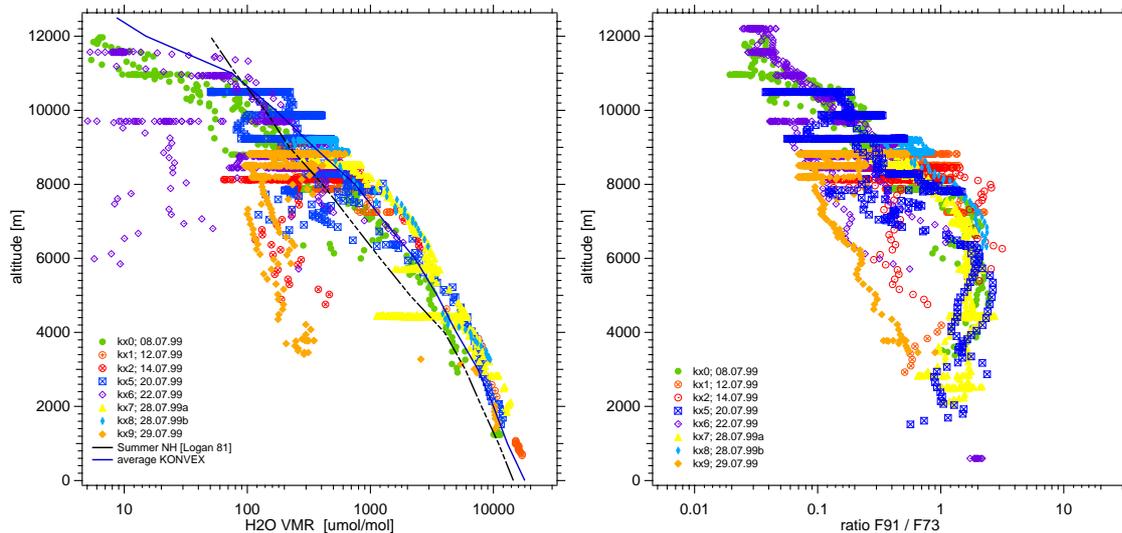


Abbildung 3.25: Wasserdampfmessung des DLR aufgetragen als Höhenprofil (links). Zum Vergleich wurde das Zählratenverhältnis der Protonenhydrate  $H_3O^+(H_2O)_4$  (91 amu) zu  $H_3O^+(H_2O)_3$  (73 amu) ebenfalls als Höhenprofil dargestellt (rechts). Oberhalb von ca 6 km ist das Verhältnis der Zählraten eine brauchbare Größe, die zum Wasserdampf-Volumenmischungsverhältnis proportional ist.

Zur Bereitstellung von Spurenkonzentrationen von Aceton, Acetonitril und Methanol wurde der in Kap. 3.2 beschriebene Aufbau benutzt. Permeationsröhrchen für die Substanzen wurden von der Firma KIN-TEK mit Zertifizierung erworben. Da im Falle der  $HNO_3$ -Quelle die Zertifizierung nicht mit den Werten der ionenchromatografischen Methode übereinstimmen, wurden die Permeationsraten jeweils zur Messung bestimmt. Dazu wurde das Röhrchen - bevor und nachdem es eine Zeitspanne genau temperiert wurde - gewogen. Der gemessene Massenverlust kann in eine Emissionsrate umgerechnet werden. Die Zeitdauer wurde jeweils so gewählt, dass der zu messende Massenverlust

Datum	Methode	Dauer [min]	T [°C]	Emissions-Rate [ng/min]	Mittelwert (=f*)[ng/min]	K <sub>0</sub> [l/g]
<b>Aceton</b>	no.: 25701					0.386
31.03.99	KIN-TEK		30	830		
02.07.99	gravimetrisch	10135	30	759		
13.08.99	gravimetrisch	14263	30	865		
01.11.99	gravimetrisch	16125	30	856	827	
<b>Acetonitril</b>	no.: 25697					0.546
31.03.99	KIN-TEK		30	806		
25.06.99	gravimetrisch	15820	30	775		
02.11.99	gravimetrisch	9989	30	814	795	
<b>Methanol</b>	no.: 25699					0.699
31.03.99	KIN-TEK		40	932		
01.07.99	gravimetrisch	4350	40	2063		
02.11.99	gravimetrisch	10165	40	1935	1999	

*Tabelle 3.5:* Auflistung der gemessenen Emissions-Raten der Permeationsröhrchen für die Substanzen Aceton, Acetonitril und Methanol. K<sub>0</sub> bezeichnet das spezifische Volumen (=Molvolumen / Molare Masse; s. Glg. 3.13).

einige Milligramm beträgt und mit den am Institut zur Verfügung stehenden Analysenwaagen mit einem Fehler unter einem Prozent gemessen werden kann. Da die Röhrchen mit reinen Substanzen gefüllt sind (Aceton: 99.5%, Acetonitril: 99.9%, Methanol 99.8%; Fa. Aldrich Chemical), ist der Massenverlust direkt der Emission der Substanzen proportional. Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die gemessenen Emissionsraten und erlaubt einen Vergleich mit der Rate, wie sie von der Fa. KIN-TEK zertifiziert wurde. Für die Substanzen Aceton und Acetonitril unterscheiden sich die Emissionsraten um max. 9%. Die am Max-Planck-Institut gemessene Emissionsrate von Methanol ist um einen Faktor 2.1 größer als die von der Fa. KIN-TEK angegebene. Eine Überprüfung der Emissionsraten mit einer anderen Messmethode wäre wünschenswert, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Geeignete alternative Messmethoden für diese Substanzen standen nicht zur Verfügung. Hier werden die Mittelwerte  $f^*$  benutzt, die aus den in unserem Labor bestimmten Raten bestimmt wurden, da sie unter den realen Einsatzbedingungen der Röhrchen gemessen wurden. Die Konzentration im Messvolumen lässt sich wie die von HNO<sub>3</sub> aus den Gleichungen 3.13 unter Verwendung des spezifischen Volumens K<sub>0</sub> berechnen.

### 3.4.3 Aceton-Kalibrationsmessungen

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, besitzt Aceton eine höhere Protonenaffinität als Wasser. Aceton reagiert daher mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen:



Der Reaktionsratenkoeffizient beträgt  $k_{\text{aceton}} = 2.04 \cdot \left(\frac{300}{T}\right)^{0.59} \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \pm 30\%$  für einen Protonenhydrat-Cluster mit  $n=4$  [Vig88]. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl der angelagerten Wassermoleküle  $n$  kann vernachlässigt werden. Das Spektrum in Abb. 3.26, gemessen mit dem Massenspektrometer AAMAS 3, zeigt die Ionenverteilung in reinem Stickstoff bei Zugabe von ca. 5 nmol/mol Aceton. Neben den Edukt-Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , wie sie schon in Abb. 3.23 zu erkennen sind, werden die Produkte  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  gebildet. Zusätzlich zum Monomer entsteht auch das Aceton-Dimer  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$  mit der Masse 117 amu.

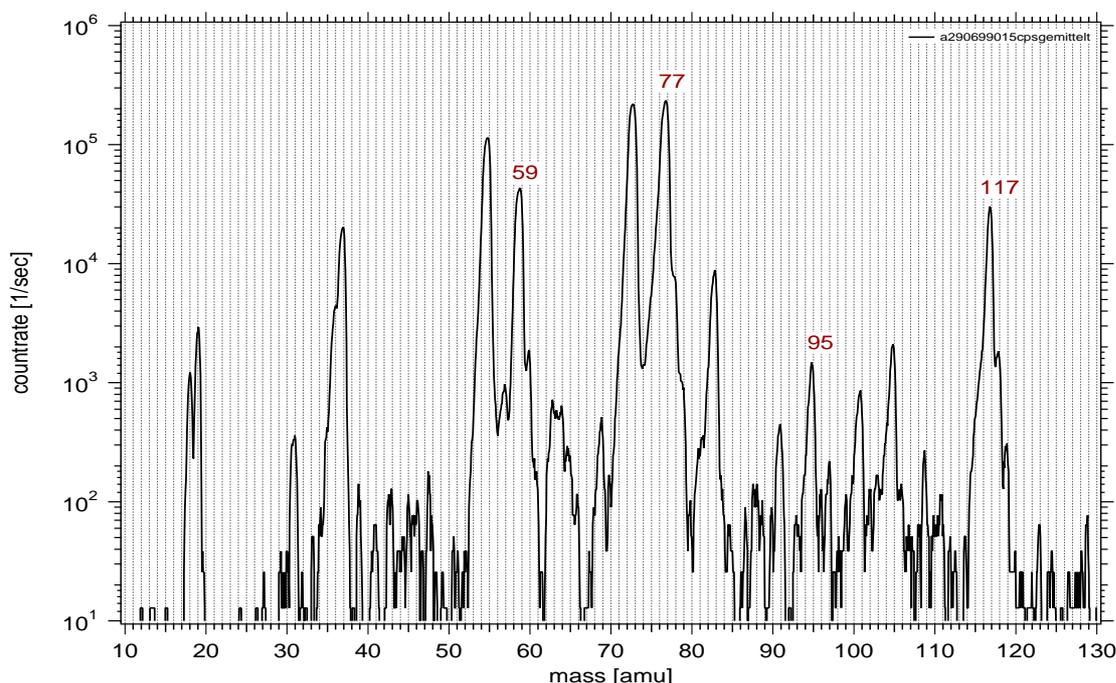


Abbildung 3.26: Spektrum positiver Ionen mit ca. 5 nmol/mol Aceton.  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 59, 77, 95 sind Produkte.

Der Anteil der Edukt-Ionen nimmt mit zunehmender Aceton-Konzentration, bei konstanter geringer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration, exponentiell ab (s. Abb. 3.27). Die Zunahme der Edukt-Ionen  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_{n=0-2}$  lässt sich durch eine Exponentialfunktion nähern. Eine Näherung für das Produkt der Masse 117 amu ist nicht mit den Messwerten zu vereinbaren. Daraus lässt sich die Bildung des Dimers  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$  aus einer Folgereaktion schließen. Die Hydratisierung der Produkte ist nicht so stark ausgeprägt, wie die der Edukte. Das Maximum der Verteilung liegt bei  $n=1$ . Das Maximum der Protonenhydrat-Verteilung hingegen bei  $n=3$  (vgl. Kap. 3.5).

Das Verhältnis der Produkt- zu den Edukt-Ionen ergibt zusammen mit der Ionenverweilzeit  $t$  und dem Ratenkoeffizienten  $k_{\text{aceton}}$  - eingesetzt in Gleichung 3.6 - die

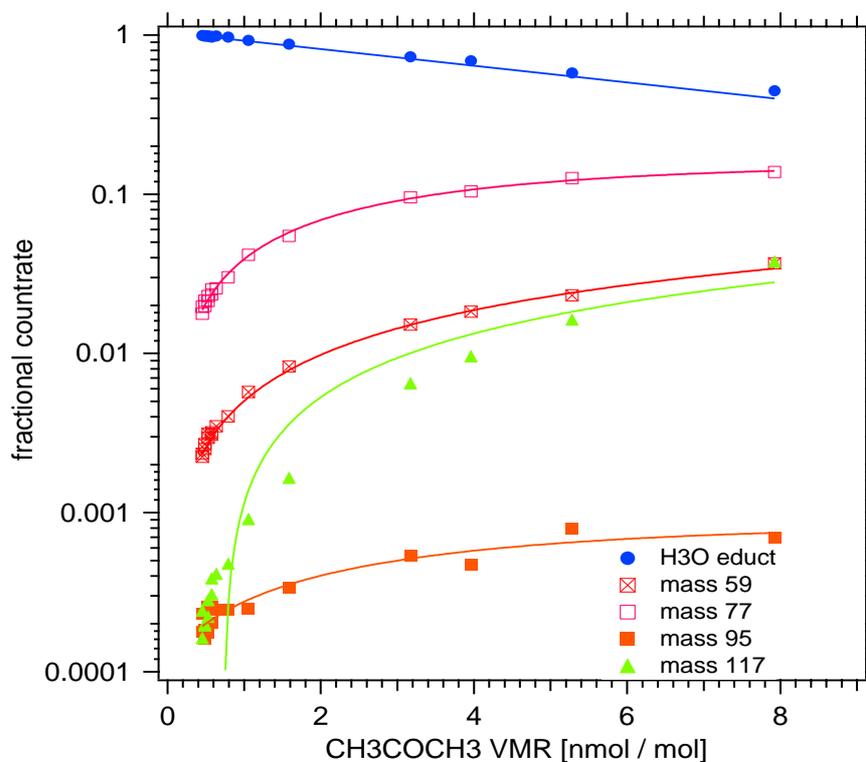


Abbildung 3.27: Fraktionszählratenverhältnisse unter Variation der  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ -Konzentration. Neben  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 59, 77, 95 entsteht auch  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$  mit der Masse 117 amu.

Konzentration des Spurengases. Die Ionenverweilzeit wurde aus der mit dem Anemometer gemessenen mittleren Geschwindigkeit bestimmt. Die tatsächliche Geschwindigkeit der Ionen wurde - wie schon in Kap. 3.2 - doppelt so groß als die mittlere Geschwindigkeit des Gases angenommen. Die geringst mögliche Wasserdampfkonzentration im Ionen-Molekül-Reaktor wurde mit reinem Stickstoff erzielt. Das über ACIMS gemessene Volumenmischungsverhältnis ist um ca. 10 bis 15% kleiner als der erwartete Wert. Im Rahmen des Messfehlers stimmt also die ACIMS-Messung mit der erwarteten überein. Der Mittelwert aller durchgeführten Messungen ergibt, dass mit ACIMS 92% der erwarteten Konzentration gemessen werden, daher wurde bei Messungen in der Atmosphäre 1.08 als Kalibrationsfaktor benutzt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Rückreaktion bei dieser Wasserdampfkonzentration zu vernachlässigen ist.

Im Rahmen der Fehler stimmen wie schon für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  die Aceton-Messwerte mit den erwarteten überein. Die lineare Abhängigkeit der gemessenen von den erwarteten Werten ist ein weiteres Ergebnis der durchgeführten Messreihen. Es ist eine Bestätigung für die CIMS-Messmethode. Es kann außerdem bestätigt werden, dass sich die Ionen mit der doppelten mittleren Strömungs-Geschwindigkeit im Ionen-Molekül-Reaktionsraum bewegen.

Eine Erhöhung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration führt zu einem Rückgang des aus der ACIMS-Formel berechneten Wertes. Dies stellt eine direkte Messung der Rückreaktion unter realen Experimentbedingungen dar. Der gemessene Wert hängt auch bei höheren Wasserdampfkonzentrationen linear von der Konzentration des eingelassenen

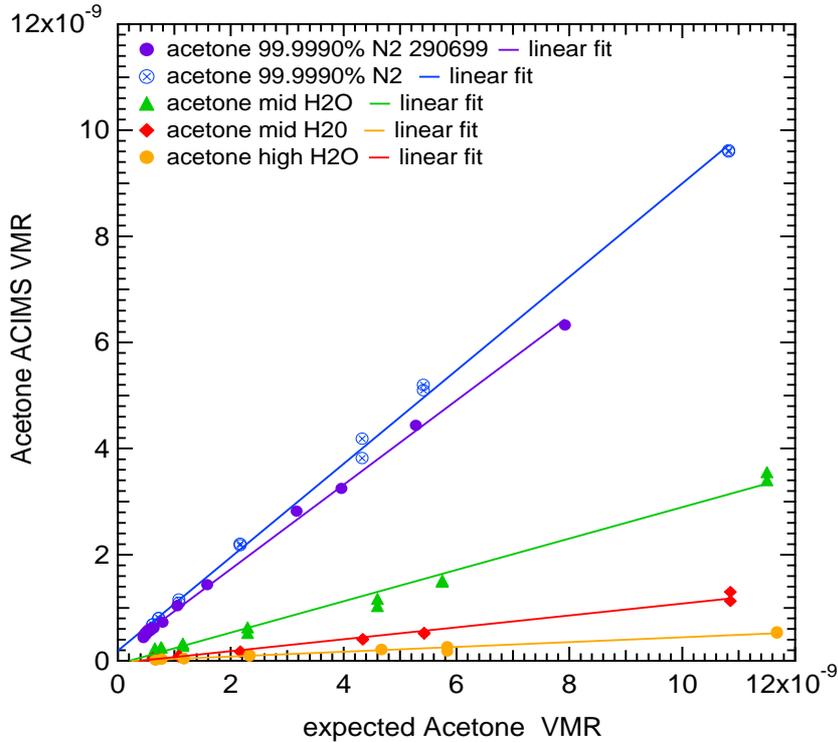


Abbildung 3.28: ACIMS VMR bei Variation des eingelassenen Aceton bei unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen.

Acetons ab. Dies bestätigt, dass die Wasserdampf-Konzentration während der Messreihe konstant war. Im folgenden werden die Ergebnisse der linearen Näherungen weiter verwendet. Solche Messreihen wurden mit verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen stimmen im Rahmen der Messfehler überein und sind reproduzierbar.

Die Steigungen der linearen Näherungen geben das Verhältnis der mit ACIMS gemessenen Konzentration zu der eingelassenen erwarteten Konzentration wieder. Trägt man diese Verhältnisse gegen das Verhältnis der Protonenhydrate  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 / \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  auf, erhält man einen Verlauf wie er in Abb. 3.29 dargestellt ist. Benutzt man die lineare Abhängigkeit des Verhältnisses  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 / \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  vom Wasserdampf (s. Abb. 3.24), kann man auch eine grobe Aussage über die Absolutkonzentration des Wasserdampfes treffen. Demnach ist das Verhältnis zwischen gemessener und erwarteter Konzentration bis zu einem  $\text{H}_2\text{O}$ -VMR von  $500 \mu\text{mol}/\text{mol}$ , was einer Konzentration von  $10^{15}$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  entspricht, nahezu konstant. Erst dann nimmt die über ACIMS bestimmte Konzentration stark ab. Daraus kann geschlossen werden, dass bei  $\text{H}_2\text{O}$ -VMR unter  $500 \mu\text{mol}/\text{mol}$  die Rückreaktion vernachlässigt werden kann.

Die Messpunkte wurden mit einer Exponentialfunktion genähert. Die Näherungsgleichung lautet:

$$\frac{\text{VMR}_{ACIMS}}{\text{VMR}_{expected}} = -0.714173 + 1.60375 * e^{-0.1788 * \text{Ratio}} \quad (3.26)$$

Diese Funktion wurde verwendet um die Rückreaktion von Aceton in atmosphärischen ACIMS-Messungen zu berücksichtigen.

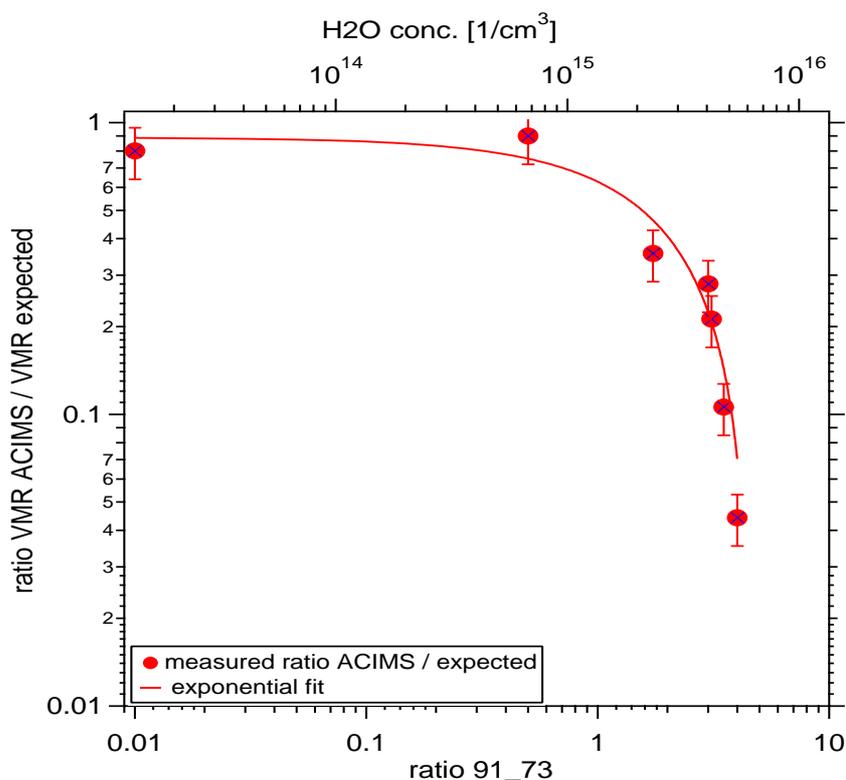


Abbildung 3.29: Verhältnis des mit CIMS gemessenen zum erwarteten eingelassenen Aceton-VMR bei Veränderung der Wasserdampfkonzentration.

Mit den durchgeführten Messreihen lässt sich auch die Frage beantworten, wie hoch das Untergrundsignal von Aceton ist. Während der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messungen von Methanol und Acetonitril wurde auch das Aceton-VMR bestimmt. Es sollte idealerweise gleich null sein, wenn das verwendete Gas frei von Aceton ist und keine Umgebungsluft in das Messvolumen eindringen kann. Durch einen elektronischen Untergrund des Ionendetektors wird man aber immer Aceton-VMR  $\neq 0$  messen. Abb. 3.30 zeigt das gemessene Acetonsignal in Stickstoff unterschiedlicher Reinheit. Im ersten Abschnitt wurde Stickstoff der Reinheit 6.0 (99.99990%) und Sauerstoff 5.5 (99.9995%) verwendet. Anschließend Stickstoff 5.0 (99.9990%) und Sauerstoff 4.8 (99.998%), in den dann im weiteren Verlauf der Messung Wasserdampf zugegeben wurde. Im Zählratenverhältnis  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 / \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  konnte kein Unterschied zwischen den verwendeten Reinheiten des Stickstoffes gemessen werden. Daraus wird geschlossen, dass der Wasserdampf durch Verwendung von Stickstoff 6.0 nicht weiter reduziert werden konnte (s. a. Kap. 3.4.5).

Der Untergrundwert von Aceton (runde offene Symbole) liegt bei 200 pmol/mol, was deutlich über der theoretischen Nachweisgrenze liegt. Es kann sein, dass sich auch in Stickstoff trotz der verwendeten hohen Reinheit noch Spuren von Aceton befinden. Es kann aber auch sein, dass Aceton von den Wänden der Sammelleitung und des Stömungsreaktors abgegeben wird. Der so bestimmte Untergrundwert ist jedoch klein genug um eine Störung der atmosphärischen Messungen auszuschließen.

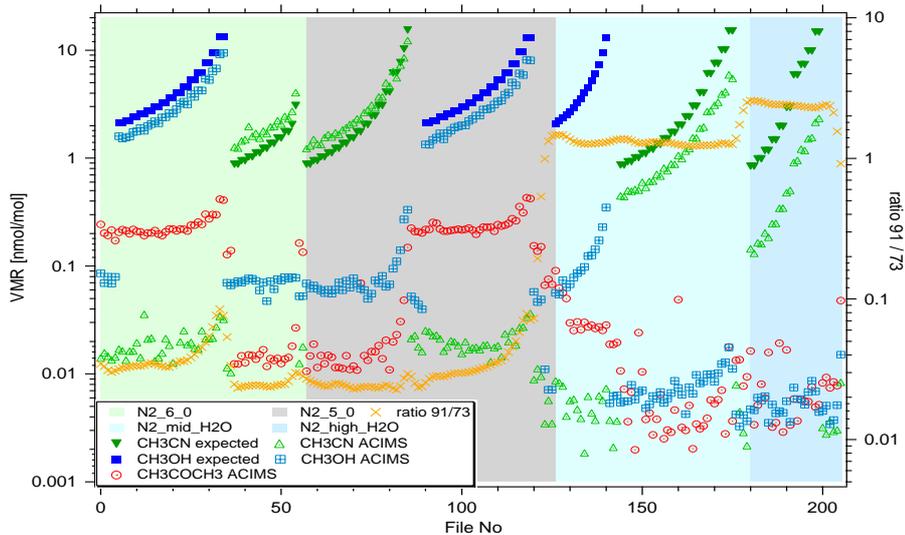


Abbildung 3.30: Methanol- und Acetonitril-Messreihen bei unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen. Neben den erwarteten und gemessenen Methanol und Acetonitril VMR sind das Aceton-VMR und das Verhältnis der aufeinanderfolgenden Protonenhydrate mit den Masse 91 amu und 73 amu eingezeichnet.

### 3.4.4 Acetonitril-Kalibrationsmessungen

Erste ballongetragene Messungen positiver Ionen in der Stratosphäre von unserer Gruppe zeigten, dass Ionen der Masse 42 ( $+n \times 18$ ) amu als protonierte Acetonitril-Wassercluster identifiziert werden können [Arn78]. Daraufhin wurde die Protonenaustauschreaktion von Smith et al. im Labor untersucht [Smi81]. Labormessungen von Viggiano et al. ermöglichten eine genauere Bestimmung des Ratenkoeffizienten [Vig88]. Folgendes Reaktionsschema führt zur Bildung von protonengebundenen Acetonitril-Wasser-Clustern:



Edukt-Ionen, wie sie in Abb. 3.23 abgebildet sind, erlauben also über diese Reaktion die Konzentration von  $\text{CH}_3\text{CN}$  zu bestimmen. Der Ratenkoeffizient  $k_{\text{anitr}} = 3.06 \left(\frac{300}{T}\right) \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$  wurde von Viggiano et al. gemessen [Vig88]. In den vergangenen Jahren konnte die Acetonitril-Konzentration in der Troposphäre nur als Untergrenze angegeben werden, da Rückreaktionen die ACIMS-Auswertung beeinträchtigen können. Schon Smith et al. haben darauf hingewiesen, dass die Reaktion 3.27 in umgekehrter Richtung ablaufen kann, und dann ein chemisches Gleichgewicht betrachtet werden muss [Smi81]. In dieser Arbeit wurde, wie schon für Aceton, zum einen die Messmethode für geringe  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen überprüft und zum anderen die Rückreaktion abhängig von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration untersucht.

Das Spektrum in Abb. 3.31 zeigt die Ionenverteilung, wie sie mit dem schon beschriebenen Aufbau für Acetonitril gemessen wurde. Neben den Massen 42, 60, 78, 96, 114 amu, die als einfache Acetonitril-Wassercluster identifiziert werden, sind Ionen der Massen 83, 101, 119 und 142 amu zu erkennen. Diese Massen werden als Cluster mit

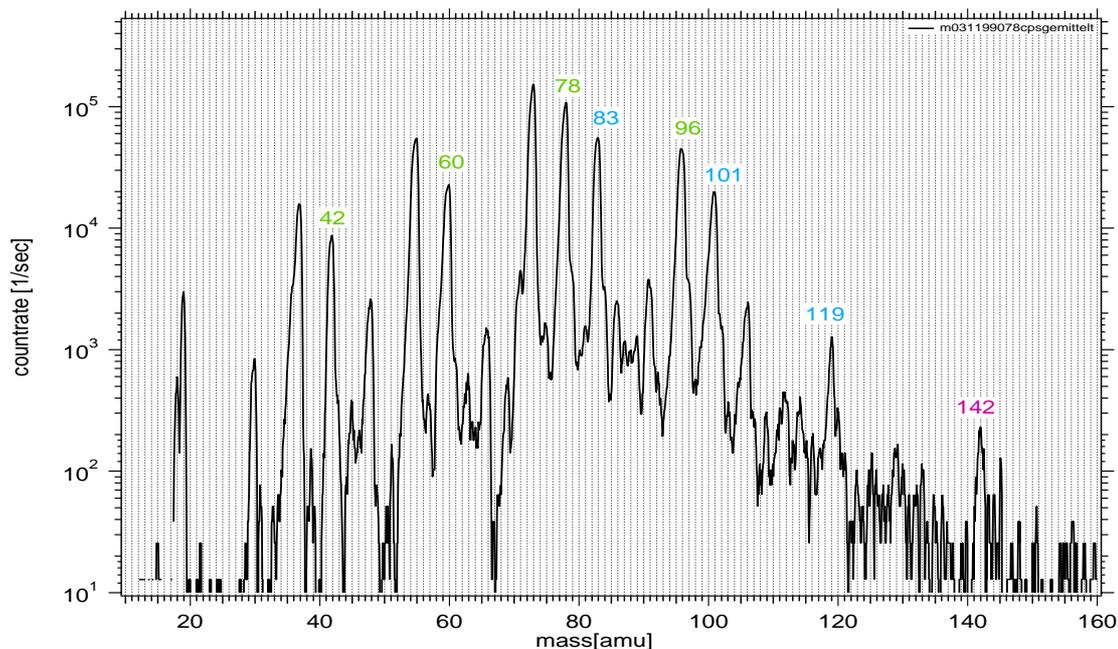
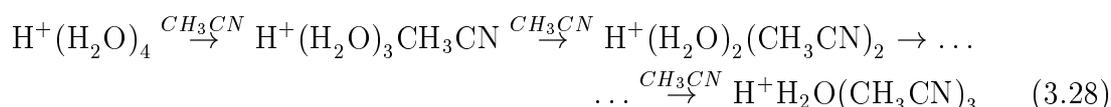


Abbildung 3.31: Spektrum positiver Ionen bei einem Acetonitril-VMR von ca 3 nmol/mol .

zwei  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  und drei Acetonitril-Molekülen  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_n$  identifiziert [Böh81, Sch87a, Sch87b]. Es ist zu beachten, dass das Spektrum nicht bezüglich Massendiskriminierung korrigiert ist. Die Korrekturfunktion aus Abb. D.6 ist zu beachten. Die Abnahme der Zählrate zu großen Massen kann daher aus der Diskriminierung großer Massen resultieren.

Die Bildung dieser Cluster läuft nach dem folgenden Schema ab [Smi81]:



Messungen unserer Gruppe ergaben, dass die Ionen  $\text{H}^+\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (101 amu) und  $\text{H}^+\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})_3$  (142 amu) aufgrund ihrer Anordnung sehr stabil sind [Böh81]. Dies wurde durch Rechnungen von Deakyne et al. bestätigt. Diese Ionen-Cluster werden auch in den hier beschriebenen Spektren beobachtet. Abb. 3.32 zeigt die geometrische Struktur dieser Cluster und des  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters wie sie von Deakyne et al. angegeben wird [Dea86]. Die Stabilität dieser Cluster ist durch die Bindungen zwischen den C-, H- und N-Atomen bedingt. Dies erklärt, warum für Acetonitril im Vergleich zu Aceton diese höheren Cluster stärker gebildet werden.

Trägt man den relativen Anteil der einzelnen Ionenmassen an den Gesamtspektren gegen die Konzentration von Acetonitril auf, erkennt man auch hier eine exponentielle Abnahme der Edukte ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ) und eine Zunahme der Produkte. Wie man am Verlauf der  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_2$  (78 amu) und  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_3$  (96 amu) erkennt, treten Folgereaktionen auf. In weiteren Stößen werden, wie in Gleichung 3.28 dargestellt,  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch  $\text{CH}_3\text{CN}$  ausgetauscht. Der Verlauf der Häufigkeit der Massen 78 und 96 amu lässt sich nicht durch eine Exponentialfunktion nähern. Bei

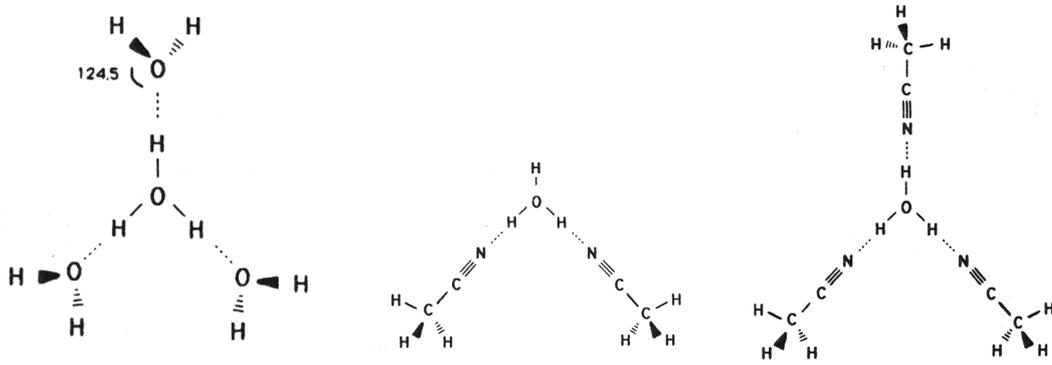


Abbildung 3.32: Geometrische Struktur der Molekül-Cluster  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  (73 amu),  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (101 amu) und  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{CN})_3$  (142 amu). Aus der Symmetrie ergibt sich ein stabiler Cluster (aus: [Dea86]).

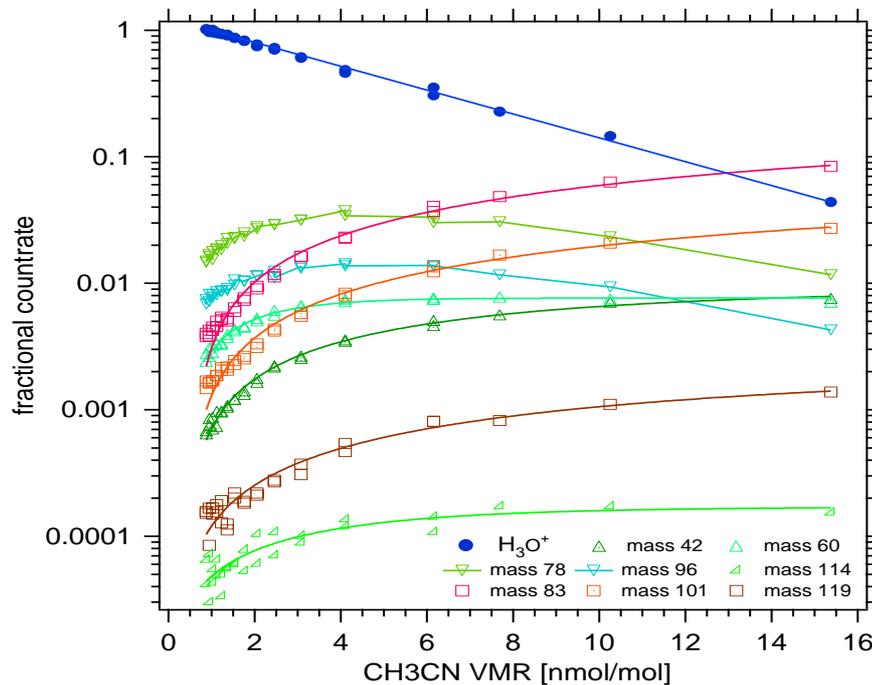


Abbildung 3.33: Fraktionszählratenverhältnisse unter Variation der  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Konzentration. Neben  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 42, 60, 78, 96 (dreieckige Symbole) entstehen auch Dimere  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 83, 101, 119 amu (quadratische Symbole).

hohen Konzentrationen nimmt die Häufigkeit dieser Cluster wieder ab. Die Folgeprodukte  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  erreichen bei hohen Acetonitril-Konzentrationen die größte Häufigkeit.

In der hier durchgeführten ACIMS-Auswertung werden die höheren Cluster nicht betrachtet, da es zu einer möglichen Überschneidung mit Methanol-Clustern kommen kann.  $(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  haben die Massen 65, 83, 101 amu. Daher kann in atmosphärischen Messungen nicht unterschieden werden, ob es sich bei 83 und 101 amu um einen Acetonitril- oder um einen Methanol-Cluster handelt. Die Masse 65 hingegen ist nur

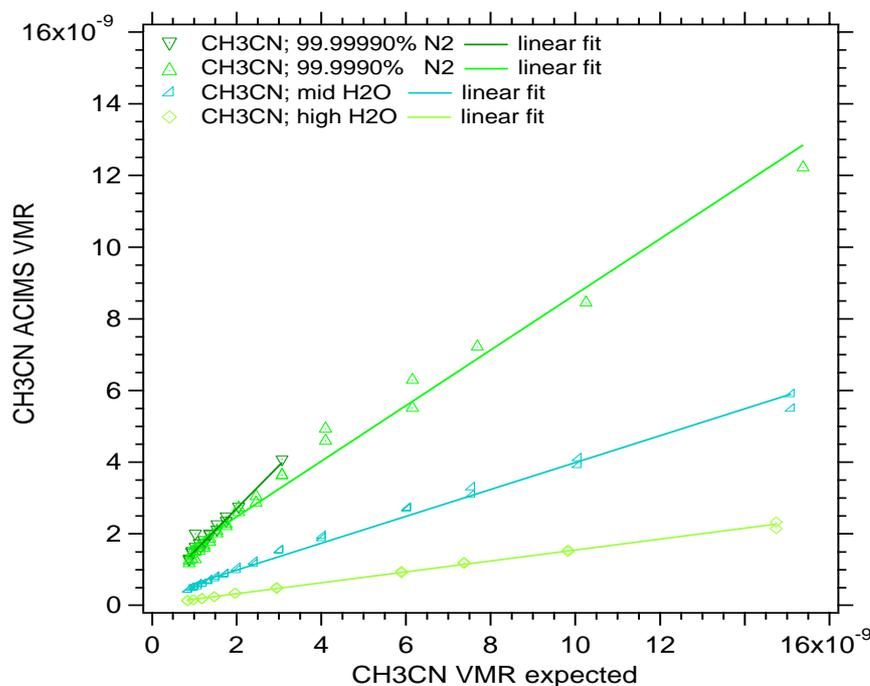


Abbildung 3.34: ACIMS Signal unter Variation des eingelassenen Acetonitril bei unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen.

dem Methanol-Dimer zuzuordnen. Andere Massenüberschneidungen können natürlich auch nicht ausgeschlossen werden. Ionen der Massen 65, 83 und 101 amu werden auch in reinem Stickstoff gemessen. Eine Identifikation als Acetonitril- oder Methanol-Cluster wird aber ausgeschlossen, da die zugehörigen Monomere nicht beobachtet werden. Vernachlässigt man diese Cluster als Produkte, ist kein linearer Zusammenhang zwischen der ACIMS-Auswertung und den berechneten Konzentrationen zu erwarten.

Dieses Verhalten ist in Abb. 3.34 zu sehen. Die Messung in hochreinem Stickstoff 6.0 wurde nur bei kleinen Konzentrationen durchgeführt. Die lineare Näherung ergibt eine andere Steigung als die Messung in reinem Stickstoff 5.0, die auch mit höheren Konzentrationen durchgeführt wurde. Bei kleineren CH<sub>3</sub>CN -VMR als 2 nmol/mol wird eine andere Steigung berechnet. Die gefundenen Faktoren betragen 1.19 und 0.9 für jeweils kleine und große VMR. Prinzipiell wird auch hier die ACIMS-Auswertung durch die Messungen bestätigt, wenn man einen Fehler im Ratenkoeffizienten von 30% berücksichtigt. Die Messungen mit höherem Wasserdampf zeigen hingegen lineares Verhalten. Bei höheren H<sub>2</sub>O-Konzentrationen nimmt das Verhältnis der ACIMS-Werte zu den erwarteten Werten ab. Dies ist die Folge der beschriebenen Rückreaktion. Wie schon für Aceton kann dieser Rückgang gegen das Verhältnis „ratio F91/F73“ aufgetragen werden. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit nur wenige Messpunkte gewonnen werden, da die Massenspektrometer mit Neon betrieben werden müssen, wodurch nur wenig Messzeit zur Verfügung steht.

Abb. 3.38 zeigt die gemessenen Daten in Abhängigkeit vom Zählratenverhältnis der Masse 91 zur Masse 73. Die Messpunkte wurden wie schon für Aceton durch eine

Exponentialfunktion angenähert. Die Gleichung für diese Näherung lautet:

$$\frac{VMR_{ACIMS}}{VMR_{expected}} = -0.048041 + 1.0508 * e^{-0.69392 * Ratio_{91/73}} \quad (3.29)$$

Diese Näherung basiert nur auf 4 Messpunkten und ist daher mit einem größeren Fehler zu betrachten. Ein Trend kann jedoch klar festgestellt werden. Während für Aceton die Rückreaktion bis zu einem Verhältnis  $Ratio_{91/73} \approx 1$  die Rückreaktion vernachlässigt werden kann ist dies für  $CH_3CN$  nicht der Fall. Bei  $ratio_{91/73} = 1.3$  werden über ACIMS nur 40% gemessen. Eine Korrektur ist daher wichtig. Aus einem  $Ratio_{91/73} = 1.3$  lässt sich aus Abb. 3.24 ein  $H_2O$ -VMR von 600 bis 1000  $\mu\text{mol/mol}$  abschätzen. Solche VMR werden häufig in 8 km Höhe angetroffen. Eine Vernachlässigung der Rückreaktion für Acetonitril ist nur für  $Ratio_{91/73}$  bis 0.3 zu rechtfertigen, was grob VMR zwischen 200 und 400  $\mu\text{mol/mol}$  entspricht. Gleichung 3.29 wird in dieser Arbeit auf die atmosphärischen Messungen angewendet. Von Wohlfrom wurde mit einer gänzlich anderen Methode gemessen, dass die Rückreaktion für Acetonitril ab einer Wasserdampfkonzentration von  $3 * 10^{14} (\text{cm}^{-3})$  stark zunimmt [Woh00]. Dies stimmt mit den hier durchgeführten Messungen gut überein. Die Wasserdampfmesung in den Messungen von K. H. Wohlfrom war direkt und sehr zuverlässig, so dass auch den hier gemachten Messungen Vertrauen geschenkt werden kann.

Das Untergrundsignal für  $CH_3CN$  kann aus Abb. 3.30 abgelesen werden (dreieckige Symbole). Es liegt für Messungen in reinem Stickstoff bei 0.01 bis 0.03 nmol/mol. Damit ist der Untergrund deutlich geringer als das in der Atmosphäre erwartete VMR. Ein Unterschied zwischen den verwendeten Stickstoff-Reinheiten bezüglich des Untergrunds ist nicht feststellbar. Nur bei höheren Wasserdampfkonzentrationen ist der Untergrund niedriger, was sich durch Rückreaktion erklären lässt. Möglicherweise dringen durch kleine Lecks in der Teflonsammelleitung Verunreinigungen ein, die den Untergrund hervorrufen.

### 3.4.5 Methanol-Kalibrationsmessungen

Methanol hat von den hier gemessenen Substanzen die kleinste Protonenaffinität (Tab. 3.4). Daher wird die Reaktion nach Gleichung 3.30 auch schon bei niedrigeren  $H_2O$ -Konzentrationen, verglichen mit den zuvor betrachteten Molekülen, in die Rückwärtsrichtung ablaufen.



Der Ratenkoeffizient dieser Reaktion wurde ebenfalls von Viggiano et al. gemessen:  $k_{meth} = 1.71 \cdot \left(\frac{300}{T}\right)^{0.75} \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \pm 30\%$  [Vig88]. Die Überprüfung dieser Nachweisreaktion wurde in gleicher Weise wie schon für Aceton und Acetonitril durchgeführt.

Die beobachteten Produkt-Ionen sind in Abb. 3.35 dargestellt. Auch für Methanol werden neben den Massen 33, 51, 69, 87 amu, die als protonierte Methanol-Wasser-Cluster identifiziert werden, auch die Massen 65, 83, 101 sowie 97 amu gemessen. Diese können als  $H^+(CH_3OH)_2(H_2O)_n$  sowie  $H^+(CH_3OH)_3$  identifiziert werden. Die Massen 83, und 101 amu wurden im vorigen Kapitel schon als Acetonitril-Cluster identifiziert. Dass es sich hier tatsächlich um Methanol-Cluster handelt, lässt sich aus Abb. 3.36

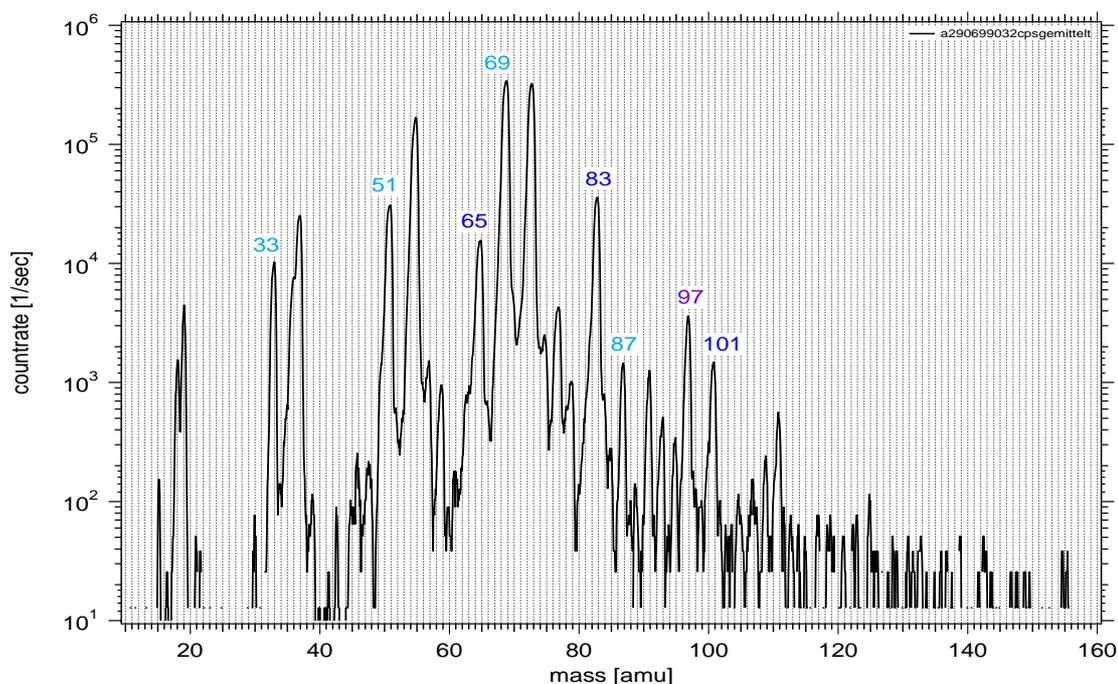


Abbildung 3.35: Spektrum positiver Ionen mit Methanol.  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 33, 51, 69, 87 sind wie die Dimere  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (65, 83, 101 amu) und auch Trimere  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  (97 amu) Produkte.

bestimmen, da der Anteil dieser Ionen mit zunehmender Methanol-Konzentration zunimmt.

Die Bildung der höheren Methanol-Cluster erfolgt in Folgereaktionen von  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  in denen ein Wassermolekül durch ein Methanol-Molekül ausgetauscht wird, analog zu Gleichung 3.28. Der Anteil der einfachen Methanol-Cluster bleibt ab einer gewissen Konzentration konstant. Die Cluster mit zwei Methanol-Molekülen nehmen hingegen noch zu. Der Anteil der Cluster mit drei Methanol-Molekülen steigt erst bei höheren Methanol-Konzentrationen deutlich an. Auch hier werden in der ACIMS-Auswertung nur die  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionencluster berücksichtigt, da in atmosphärischen Messungen die Massen 83, 101 und 119 amu nicht eindeutig identifiziert werden können. Außerdem werden auch in reinem Stickstoff Ionen der Massen 65, 83, 101 und 119 amu gemessen (s. Abb. 3.23). Die chemische Natur dieser Ionen in reinem Stickstoff konnte nicht geklärt werden. Acetonitril- und Methanol-Cluster scheiden als Erklärung aus, da die Monomere nicht gemessen werden. In Tabelle 3.3 werden diese Ionen als unbekannt mit der Signatur X aufgeführt. Der Korrekturfaktor, der aus dem Verhältnis von gemessenem zu erwartetem VMR bestimmt wurde, berücksichtigt, dass diese höheren Produkt-Cluster vernachlässigt werden.

Da der Rückreaktionsratenkoeffizient für Methanol am größten ist, ist es am schwierigsten die Rückreaktion zu vermeiden. Um in der durchgeführten Messung geringst mögliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen zu erreichen, wurde Stickstoff hoher Reinheit (99.99990%) verwendet. Abbildung 3.30 zeigt aber, dass sich das Protonenhydratverhältnis 91/73 amu für die unterschiedlichen Stickstoff-Reinheiten nicht ändert. Vermutlich wird die Wasserdampfkonzentration im Strömungsrohr durch dessen Wände

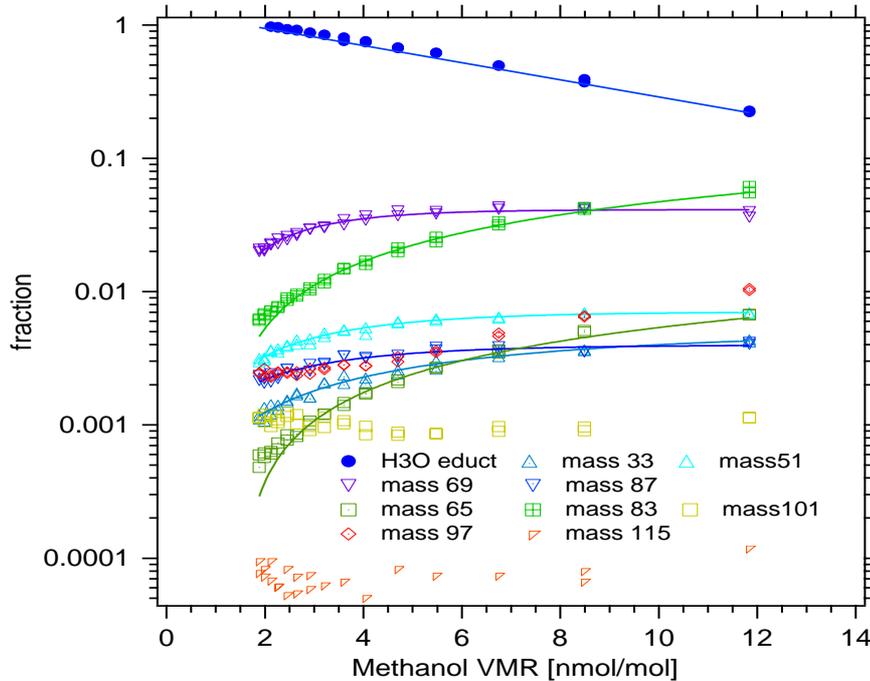


Abbildung 3.36: Fraktionszählratenverhältnisse unter Variation der Methanol-Konzentration. Neben  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 33, 51, 69, 87 entstehen Dimere  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  mit den Massen 65, 83, 101 amu und auch Trimere  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  (97 amu).

beeinflusst. Von den Wänden desorbierender Wasserdampf führt zu einer erhöhten Wasserdampfkonzentration. Bei den Messungen mit geringst möglichem Wasserdampf werden über die ACIMS-Auswertung nur 60% des erwarteten Wertes gemessen. Es kann sein, dass sich auch hier die Rückreaktion nicht vermeiden ließ. Ein andere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, dass die Permeationsrate nicht stimmt, da z. B. die Emissionsraten die in dieser Arbeit gemessen wurden von denen abweichen, die von der Fa. KIN-TEK zertifiziert wurden. Es gibt keine Erklärung für die Diskrepanz der bestimmten Emissionsraten. Nimmt man an, dass die von KIN-TEK angegebene Emissionsrate richtig ist, dann sind die erwarteten Methanol-Werte geringer und der aus ACIMS-berechnete Wert kommt in deren Bereich.

Da eine Einstellung niedriger  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen mit dem hier verwendeten Aufbau nur schwer möglich war, konnte nur bei zwei Wasserdampfeinstellungen gemessen werden. Bei den für Aceton gewählten höheren Wasserdampf-Einstellungen konnte das Methanol-Signal nicht mehr vom Untergrund unterschieden werden. Dies bestätigt den prinzipiellen Trend. Bei  $\text{ratio}_{91/73} = 1.3$  ( $\approx 1000 \mu\text{mol/mol}$ ) werden über ACIMS nur 4% gemessen, also eine Größenordnung weniger als bei Acetonitril.

Analog zu den zuvor durchgeführten Näherungen wurde eine exponentielle Abhängigkeit angenommen. Der Verlauf dieser Näherung ist in Abb. 3.38 dargestellt. Die Gleichung lautet:

$$\frac{\text{VMR}_{ACIMS}}{\text{VMR}_{expected}} = -0.074672 + 0.74665 * e^{-1.2954 * \text{Ratio}_{91/73}} \quad (3.31)$$

Hier kann die Aussage getroffen werden, dass die Rückreaktion für Methanol schon

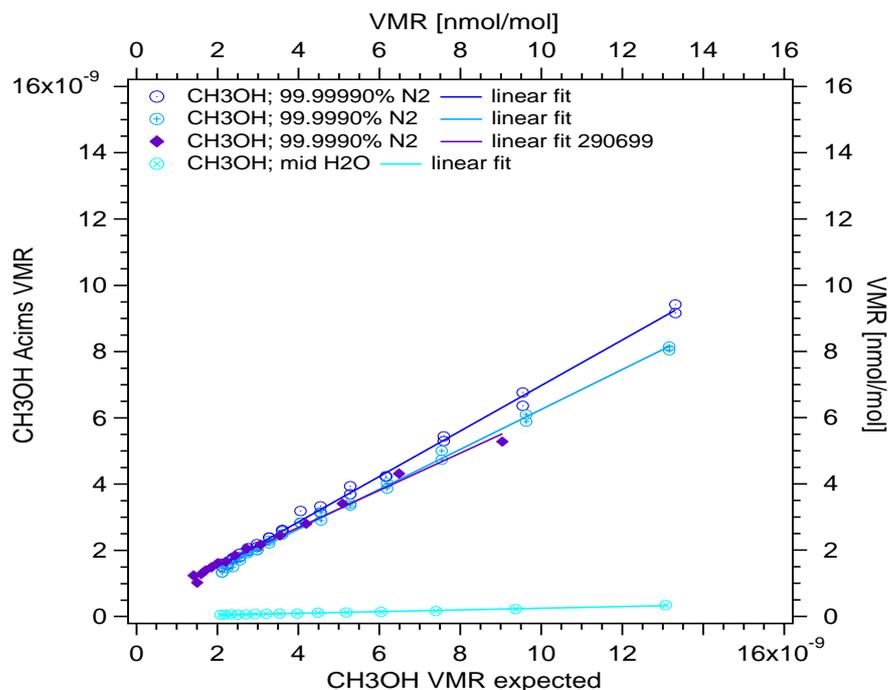


Abbildung 3.37: ACIMS Signal bei Variation des eingelassenen Methanol bei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen.

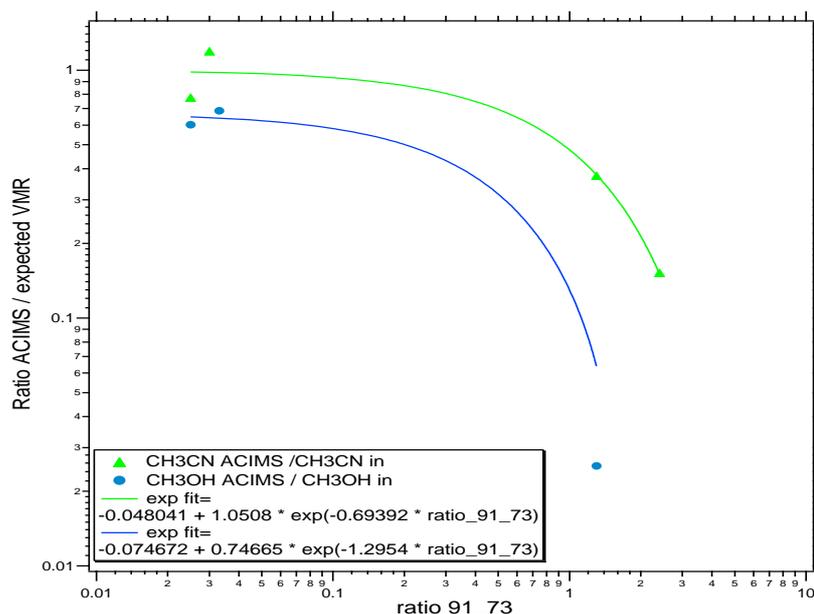


Abbildung 3.38: Verhältnis zwischen mit CIMS gemessenem VMR und erwartetem  $\text{CH}_3\text{CN}$ - und  $\text{CH}_3\text{OH}$ -VMR.

bei  $\text{Ratio}_{91/73}=0.1$  nicht vernachlässigt werden darf. Bei Wasserdampfkonzentrationen ab  $10^{14}(\text{cm}^{-3})$  muss daher von einer Gleichgewichtssituation zwischen der vorwärts und rückwärts gerichteten Reaktion ausgegangen werden. Wegen der großen Unsicherheit, die einer exponentielle Näherung durch zwei Messpunkte anhaften, wurden die atmosphärischen Methanol-Mischungsverhältnisse nicht bzgl. Rückreaktion korrigiert.

Aus der Abbildung 3.30 lässt sich ein Untergrundwert für Methanol aus den Zeitabschnitten bestimmen in denen Acetonitril aber kein Methanol eingelassen wurde. Der Untergrundwert liegt bei 0.09 bis 0.1 nmol/mol. Nach der Methanol-Einlassphase wurde ein schnelles Abklingen der Methanol-Produkte gemessen. Daher kann Kontamination nahezu ausgeschlossen werden. Hingegen kann nicht ausgeschlossen werden, dass Methanol als Verunreinigung im Stickstoff vorhanden ist.

### Untergrundmessungen während des Flugs Kx5

Spurengas	Atmosphäre	Untergrund in Stickstoff
	46000 - 46500s [nmol/mol]	46500 - 46600 s [nmol/mol]
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2.2	0.5
CH <sub>3</sub> CN	0.11	0.05
CH <sub>3</sub> OH	0.2	0.18

Tabelle 3.6: Untergrundmessungen während des Flugs am 20.07.99 (Kx5)

Zum gleichen Zeitpunkt wie auch für HNO<sub>3</sub> am 20.07.99 eine Untergrundbestimmung durchgeführt werden konnte, konnte auch für Aceton, Acetonitril und Methanol eine Messung in reinem Stickstoff durchgeführt werden (vgl. Abb. 3.18). Tabelle 3.6 stellt die Messwerte vor und während der Untergrundmessung zusammen. In der Zeit vor der Untergrundmessung (46000 - 46500 s) wurden 2.2 nmol/mol Aceton gemessen. Da sich die Luftmassen, in denen gemessen wurde, ändern, wurden danach 1.4 nmol/mol gemessen (46700 - 47000 s)(s. Abb. A.11). Im Stickstoff-Puffer wurden 0.5 nmol/mol als Untergrund gemessen. Berücksichtigt man allerdings auch die Ionen mit den Massen 131, 117 und 135 amu als Aceton-Produkte so wurden im Stickstoff Puffer ca. 1 nmol/mol gemessen.

Für Acetonitril gingen die Werte von im Mittel 0.11 auf 0.05 nmol/mol zurück. Das Acetonitril-Signal im N<sub>2</sub>-Puffer schwankte aber zwischen 0.03 und 0.08 nmol/mol. Auffällig ist, dass Ionen der Massen 114, 132 amu in reinem Stickstoff deutlich zunehmen. Diese werden nicht als Acetonitril-Produkte gewertet.

Methanol Messungen vor der Untergrundmessung variierten stark um 0.2 nmol/mol. Im Stickstoff-Puffer wurden 0.18 nmol/mol gemessen. Nach der Untergrund-Messung stiegen die Methanol-Werte zunächst auf 0.34 dann auf 0.44 nmol/mol an. Für alle Spurengase gingen die Konzentrationen im N<sub>2</sub>-Puffer deutlich zurück. Allerdings werden im Labor kleinere Untergrundwerte bestimmt (s. Abb. 3.30). Der Unterschied kann durch den Messaufbau bedingt sein. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Puffer-Gas aus einer Mischung von atmosphärischer Luft und N<sub>2</sub> besteht. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass der verwendete Stickstoff Verunreinigungen enthält. Solche Messungen sollten regelmäßig durchgeführt werden. In Zukunft sollte auch versucht werden atmosphärische Luft durch geeignete Filter zu reinigen um Untergrundmessungen durchzuführen.

## 3.5 Datenauswertung und Fehlerdiskussion

Ionen werden zum Elektronenvervielfacher (Channeltron) hin beschleunigt und lösen dort Elektronen aus der Oberfläche. Diese werden weiter beschleunigt und lösen weitere Elektronen aus. Die so entstehende Elektronenlawine wird elektronisch verstärkt und in einen genormten Spannungspuls umgewandelt. Die Pulse werden dann von einem Vielkanal-Analysator eines Computers zeitlich aufgelöst gezählt und abgespeichert. In Labor- wie auch in Flugzeugmessungen werden Gesamtspektren aufgenommen. Bei atmosphärischen Messungen werden im Wechsel positive und negative Ionen gemessen. Um die in den Spektren enthaltenen Informationen zu verarbeiten wurden in der Arbeitsgruppe Computer-gestützte Routinen entwickelt, die die Berechnung einer Spurengaskonzentration ermöglichen. Dazu sind folgende Schritte notwendig:

- Einlesen einer zeitlichen Abfolge von Spektren
- Bestimmung einer Massenskala
- Addition von Einzelspektren zur Verbesserung der Zählratenstatistik
- Glättung der Spektren über benachbarte Kanäle
- Bestimmung der maximalen Zählraten in einem Massenfenster und Korrektur der Massendiskriminierung
- Zusammenfassung der Maxima zu Ionenfamilien und Bestimmung des Zählratenverhältnisses
- Bestimmung der Konzentration mit der gemessenen Reaktionszeit und Berechnung eines Volumenmischungsverhältnisses

Insbesondere die Zuordnung der Zählraten einer Masse zu Ionenfamilien (Molekül-Wasser-Cluster) setzt eine eindeutige Identifikation voraus. Dieser Schritt soll im folgenden für positive und negative Ionen erläutert werden. Spektren, die im Labor aufgenommen werden, ermöglichen eine eindeutige Interpretation, da Messungen in reinem Stickstoff mit Messungen, die Spurengaskonzentrationen bestimmter Gase enthalten, verglichen werden können. Bei Messungen in der Atmosphäre kann das Probengas immer aus einer Mischung von vielen Spurengasen bestehen. Die Zuordnung einer Masse zu einem Ion muss daher nicht eindeutig sein. Da auch benachbarte Massen einen Beitrag zur gesuchten Zählrate liefern können, ist dies zu berücksichtigen.

Abbildung 3.39 zeigt die Linienbreiten negativer Ionen der Massenspektrometer AAMAS 2 und 3. Die Spektren wurden im Labor in reinen Stickstoff unter Zugabe von  $\text{HNO}_3$  gemessen. Die Halbwertslinienbreite der Masse 123 beträgt bei den gewählten Auflösungseinstellungen für die Massenspektrometer AAMAS 2 und AAMAS 3 jeweils 1.0 amu. Da die Linien aber typischerweise asymmetrisch verlaufen, liefert die Linie 123 auf der Masse 122 für das Massenspektrometer AAMAS 2 noch einen Beitrag von 2%. Die Zählrate auf der Masse 122 beträgt beim Massenspektrometer AAMAS 3 noch 12% der Zählrate der Masse 123. Will man die Zählrate auf Masse 112 als Produktzählrate berücksichtigen, muss der Beitrag der folgenden Masse 113 berücksichtigt werden. Dieser Beitrag wurde in der Auswertung jeweils berechnet und bei der Berechnung

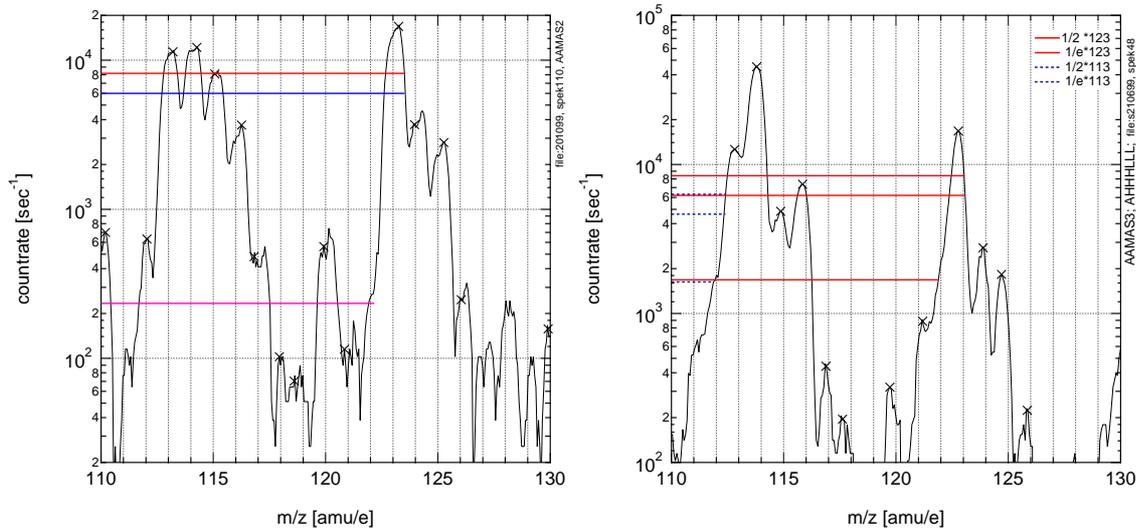


Abbildung 3.39: Spektren negativer Ionen im Massenbereich 110 bis 130 amu. Anhand dieser Linien kann die Halbwerts- und e-Wertsbreite und der Beitrag auf der benachbarten Masse bestimmt werden. Im linken Teilbild ist ein Spektrum für das Massenspektrometer AAMAS 2 im rechten für AAMAS 3 zu sehen.

der Spurengaskonzentration mit berücksichtigt. Zur nächst höheren Masse fallen die Zählraten steil ab, der Beitrag der Masse 113 zur Masse 114 kann daher vernachlässigt werden.

Ionen lagern je nach  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration eine Anzahl  $n$   $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle an. Produkte auf den Massen 112 ( $\text{SO}_5^-$ ) und 123 amu ( $\text{CO}_3^-\text{HNO}_3$ ) können daher durch Ionen der Massen ( $112 - 18 = 94$  amu) und ( $123 - 18 = 105$  amu) überlagert werden. Bei diesen kann es sich um Ionen-Cluster ( $76 + 18 = 94$  amu) oder ( $87 + 18 = 105$  amu) handeln. In dem Verhältnis wie sich das zweite Wassermolekül im Vergleich zum ersten der  $\text{CO}_3^-$ -Ionen anlagert (Verhältnis 96 zu 78 amu) wurde der Anteil der zweiten Hydrate der Ionen  $76(\text{H}_2\text{O})_2$  und  $87(\text{H}_2\text{O})_2$  auf den Massen 112 und 123 berechnet. Die Differenz der gemessenen Zählrate und der berechneten Zählrate wurde dann als das gesuchte Produkt-Ion gezählt. In den meisten Fällen ergeben diese Korrekturen aber nur eine geringe Änderung des Ergebnisses. Bei negativen Ionen sind in der Regel höhere Cluster nicht sehr stabil.

Als Produkte für  $\text{HNO}_3$  werden die Ionen der Massen 123, 141 und 159 amu gezählt. Für die Masse 123 wird der Einfluss der Masse 124 sowie der Einfluss des Ions mit der Masse 105 berücksichtigt. Das Ion mit Masse 186  $\text{CO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$  wird aufgrund der großen Massendiskriminierung nicht als Produkt gezählt. In den durchgeführten Kalibrierungen wurde diese Masse aber ebenfalls nicht berücksichtigt. Als  $\text{SO}_2$ -Produkte werden Ionen der Massen 112 und 130 gezählt. Der Anteil der Masse 113 und der Masse 94 wird von der Zählrate der Masse 112 abgezogen

Bei positiven Ionen werden  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit bis zu  $n=8$  gemessen. Bei höheren Massen kann es aufgrund der Tatsache, dass eine Masse von mehreren Ionen besetzt ist, zu Maskierungen kommen. Der Vergleich von Labormessungen bei verschiedenen Wasserdampfeinstellungen mit atmosphärischen Messungen erlaubt Schlüsse zur Identifizierung atmosphärischer Ionen und zur korrekten Auswertung.

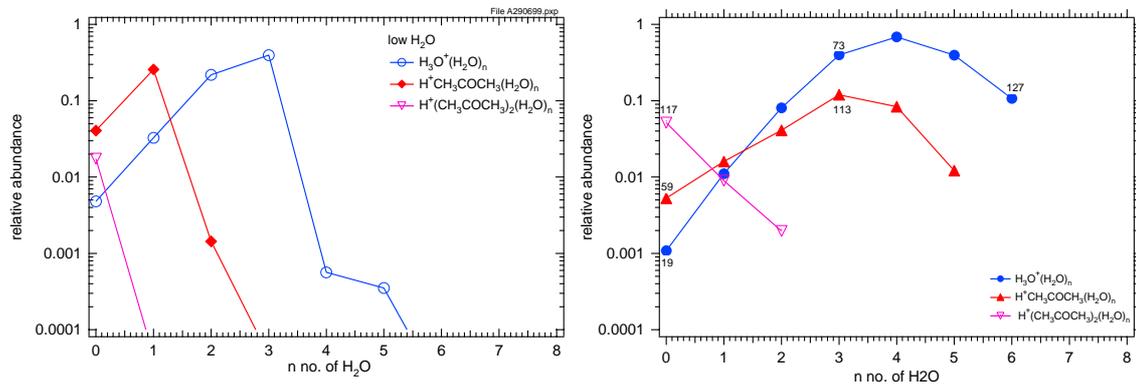


Abbildung 3.40: Gemessene Häufigkeit der Anlagerung von  $n$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen an  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$  für verschiedene Wasserdampfkonzentrationen im Labor.

Aus den Graphen in Abbildung 3.40 lässt sich die Verteilung der Edukt- und der Produkt-Ionen vergleichen. Im Falle geringen Wasserdampfs (links) findet man als häufigstes Aceton-Produkt einen Cluster mit  $n-2$  Wassermolekülen im Vergleich zu den  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen. Im Falle hoher Wasserdampfkonzentrationen findet man die häufigsten Produkt-Ionen bei  $n-1$ . Bei der Bildung der Produkte wird ein angelagertes Wassermolekül durch ein Aceton-Molekül ausgetauscht. Die Produkt-Ionen lagern bis zu 5 Wassermoleküle an (entspricht Masse 149). In atmosphärischen Spektren müssen daher auch die Cluster mit den Massen 59, 77, 95, 113 und 131 amu Aceton zugeordnet werden. In Abbildung 3.40 beträgt der Anteil der Masse 149 ca. 5% der Summe aus  $59 + 77 + 113 + 131$ .

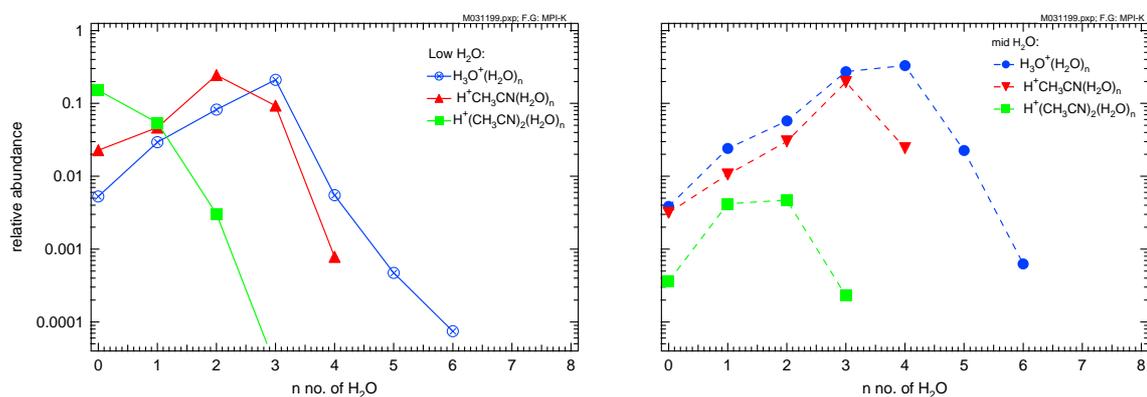


Abbildung 3.41: Gemessene Häufigkeit der Anlagerung von  $n$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen an  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2$  für zwei verschiedene Wasserdampfkonzentrationen im Labor.

Ein solcher Vergleich ist auch für Acetonitril-Labordaten in Abbildung 3.41 dargestellt. Am häufigsten sind Produkt-Ionen  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_n$  mit einem Wassermolekül weniger im Vergleich zu  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . Dies gilt auch für höhere  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen.

Die Clusterung für Methanol Produkt-Ionen in Abbildung 3.42 zeigt, dass die Monomere bei  $n-1$  und die Dimere bei  $n-2$  ein deutliches Maximum aufweisen, wobei  $n$  das Maximum der Protonenhydratverteilung bezeichnet. Die Bildung der Ionen findet

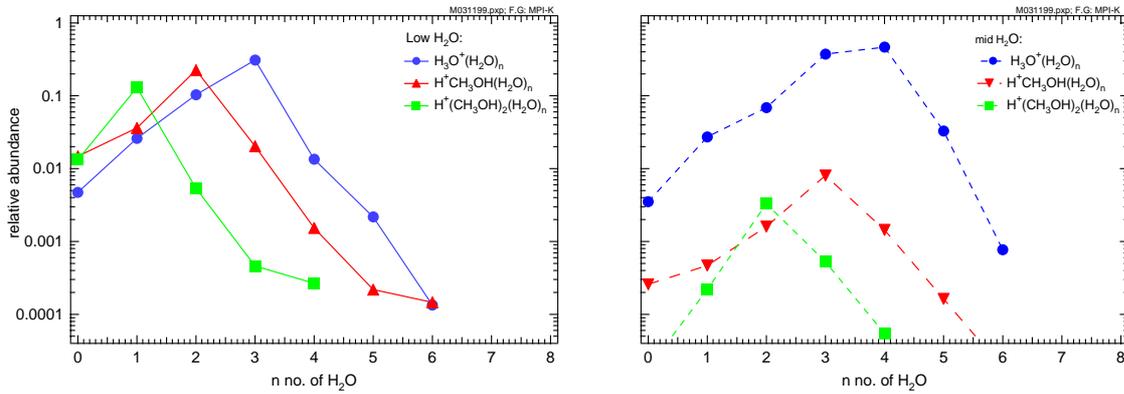


Abbildung 3.42: Gemessene Häufigkeit der Anlagerung von  $n$  H<sub>2</sub>O-Molekülen an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>OH und H<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> für verschiedene Wasserdampfkonzentrationen.

jeweils durch Austausch eines H<sub>2</sub>O-Moleküls mit einem CH<sub>3</sub>OH-Molekül statt. Es entstehen Cluster bis  $n=5$  (123 amu). Bei hoher Wasserdampfkonzentration nimmt aber der Anteil der Methanol-Produkte deutlich ab. Dies ist durch die Rückreaktion bedingt (s. Abschnitt 3.4.5). Höhere Cluster werden aufgrund von Rückreaktionen nicht gebildet.

Betrachtet man die Verteilung der Ionen-Cluster für atmosphärische Messungen in Abbildung 3.43, sind Unterschiede zu den Labormessungen zu erkennen. Für geringe Wasserdampfkonzentration, wie im linken Teilbild dargestellt, findet man wie auch im Labor die häufigsten Aceton-Produkte bei  $n=2$ . Für höhere Wasserdampfkonzentrationen - im rechten Teilbild zu sehen - misst man eine breite Verteilung mit einem Maxima bei  $n=1$  im Vergleich zu den Protonenhydraten. Diese Messungen sind den Labormessungen sehr ähnlich. Dadurch ist gezeigt, dass es sich bei den Massen 77, 95, 113, 131 um Hydrate eines protonierten Aceton-Moleküls handelt. Eine Einmischung einer anderen Molekülsorte mit anderer Massen würde die Verteilung deutlich verändern.

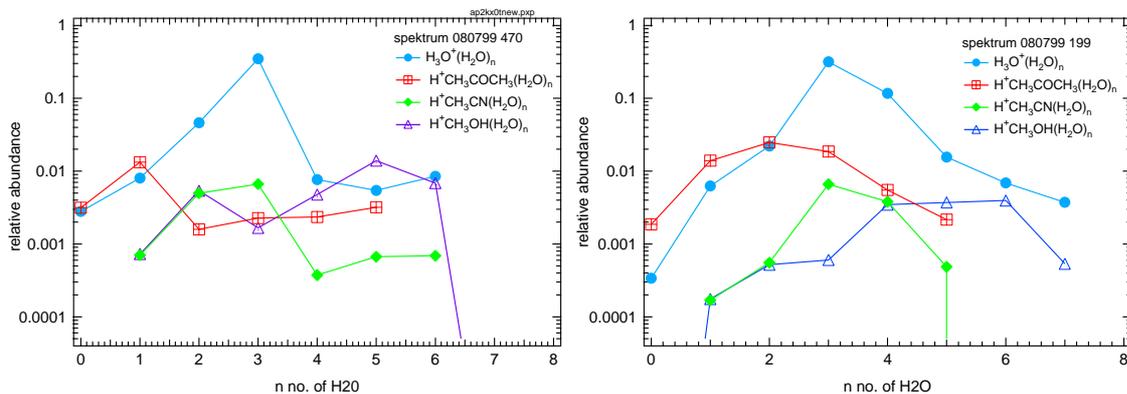


Abbildung 3.43: Gemessene Häufigkeit der Anlagerung von  $n$  H<sub>2</sub>O-Molekülen an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>CN und H<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>OH bei einer atmosphärischen Messung.

Betrachtet man die Serie mit den Massen 42, 60, 78, 96, 114, 132 der vermutlich protonierten Acetonitril-Cluster (H<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>CN(H<sub>2</sub>O) <sub>$n$</sub> ), erkennt man ab einem Cluster

mit  $n=4$  (114 amu) einen weiteren Anstieg. Der Vergleich dieser atmosphärischen Messungen mit den Labormessungen deutet darauf hin, dass andere protonierte Moleküle mit den Massen 96 oder 114 amu existieren.

Eine ähnliche Feststellung lässt sich für die Methanol-Cluster treffen. Die Verteilung hat ein zweites Maxima bei höheren  $n$ . Ionen der Masse 105 sind nur zum Teil Methanol  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4$  zuzuordnen. Vermutlich gibt es ein unbekanntes Molekül Q mit der Masse 86. Bis zu  $n=4$  können demnach Ionen noch eindeutig als Methanol-Cluster identifiziert werden.

Für die Auswertung bedeutet dies, dass Ionen mit den Massen 59, 77, 95, 113, 131 als Aceton Produkte  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_{n=0-4}$  gezählt werden. Die Aceton Dimere  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{n=0-2}$  werden nur dann zu den Produkten gezählt, wenn Ionen der Masse 99 amu zu vernachlässigen sind. Als Acetonitril-Produkte werden nur Ionen mit den Massen 42, 60, 78 und 96 amu gezählt. Dies entspricht  $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ . Wie im Abschnitt 3.4.4 schon notiert, können die Acetonitril-Dimere nicht eindeutig von den Methanol-Dimeren unterschieden werden und zählen daher weder zu den Acetonitril- noch zu den Methanol-Produkten. Dadurch kann die Konzentration unterschätzt werden. Ebenso werden zu den Methanol Produkten nur die Cluster bis  $n=3$  gezählt (33, 51, 96, 87). Bei Methanol ist in den Messungen deutlich eine zweite Ionenserie zu erkennen. Das heißt auch, dass es ein Molekül vermutlich der Masse 86 in der Atmosphäre gibt, das mit der CIMS-Methode gemessen werden kann.

Wie eben beschrieben ist die eindeutige Identifizierung einer Masse eine **Fehlerquelle**. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auf einer Masse Ionen unterschiedlicher chemischer Natur gemessen werden.

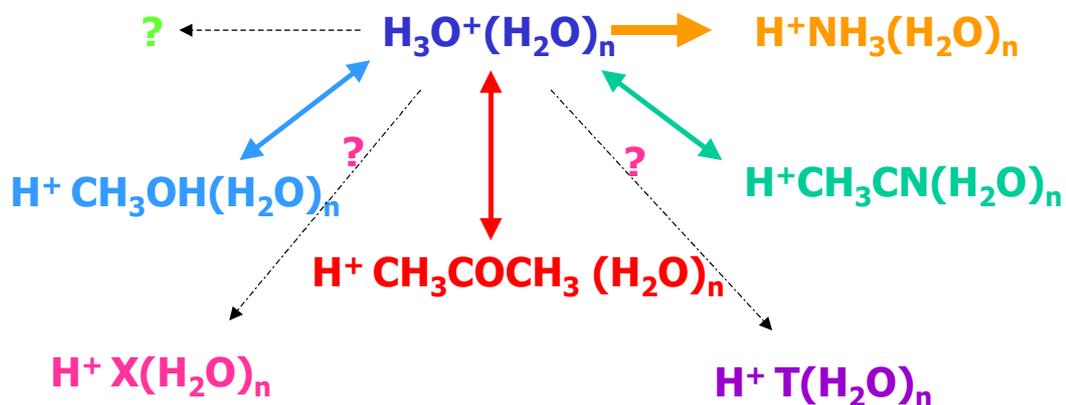


Abbildung 3.44: Reaktionsschema von Protonenhydraten

Wie schon im Abschnitt 3.4 notiert, reagieren  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen mit allen Molekülen, die eine höhere Protonenaffinität als  $\text{H}_2\text{O}$  haben. Dies ist in Abbildung 3.44 skizziert. Andere Moleküle können das Reaktionsschema überlagern. Wenn diese nicht berücksichtigt werden, resultiert daraus ein Fehler. Um den Fehler in der Auswertung aber vernachlässigbar zu halten wurden Messungen, in denen sich andere Ionen als sehr häufig erwiesen, ausgeschlossen. So werden für Situationen, in denen  $\text{NH}_3$  als sehr häufiges Produkt vorkommt, nicht berücksichtigt.

Weitere Fehler ergeben sich aus dem Fehler des **Ratenkoeffizienten** der zwischen 30 und 50% liegt. Die Bestimmung der **Ionenverweilzeit** ist ebenfalls Fehlern unterworfen, insbesondere da die Ionen mit einer erhöhten Anfangsgeschwindigkeit in die Mitte der Strömung injiziert werden. Die mittlere Gasgeschwindigkeit lässt sich den Messungen in Anhang C.2 zufolge für laminare Strömungen genau messen. Die Annahme, dass sich die Ionen in einer laminaren Strömung mit der maximalen Geschwindigkeit bewegen, die doppelt so gross ist wie die mittlere Geschwindigkeit, wurde durch Laufzeitmessungen unserer Gruppe bestätigt [Cur99]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Eichungen bestätigen diese Annahme ebenso. Für Messungen mit einer turbulenten Strömung hat die Berechnung der Ionenverweilzeit einen Fehler von 30%.

Der **statistische Fehler** ergibt sich gemäß einer Poisson Statistik aus der Wurzel der Zählereignisse ( $\Delta n = \sqrt{n}$ ). Fehlerbalken, die in dieser Arbeit angegeben werden, geben den statistischen Fehler wieder.

Beim Übergang in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers kommt es zu einer starken Expansion des Gases. Moleküle und Ionen werden stark beschleunigt und können im Gasstrahl miteinander stoßen. Ionen können dadurch in Bruchstücke **fragmentieren**. Dies führt dazu, dass Produkt-Ionen verloren gehen und die errechnete Konzentration zu niedrig ist. Ähnlich wirkt sich die **Rückreaktion** aus. Die Häufigkeit der Produkt-Ionen wird unterschätzt, wenn diese zu Edukt-Ionen zurückreagieren. Mit Hilfe von Labormessungen wurde dieser Einfluss experimentell untersucht und mit den Gleichungen 3.26 und 3.29 berücksichtigt. Aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung der Wasserdampfkonzentration werden für ein Verhältnis  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  zu  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  größer als 1 keine Ergebnisse angegeben. Oberhalb von ca.  $1000 \mu\text{mol/mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  ist also eine Messung von Aceton und Acetonitril mit dem hier dargestellten Aufbau nicht mit einem akzeptablen Fehler möglich. Da für Methanol nur eine Labormessung bei zwei Wasserdampfeinstellungen möglich war, ist die daraus abgeleitete Korrektur als zu unsicher zu erachten. Für Methanol können daher nur Untergrenzen angegeben werden. Neben den beschriebenen Nachteilen, die man durch die Rückreaktion in Kauf nehmen muss, gibt es auch einen Vorteil. Nur Moleküle mit genügend hoher Protonenaffinität bilden stabile Produkt-Ionen. In der Troposphäre kommt es daher nicht zu einer unüberschaubaren Anzahl an Produkt-Ionen, die eine Überlagerung verschiedener chemischer Spezies mit sich führen würde.

Eine weitere Fehlerquelle sind **Wandprozesse**, an den Wänden der Sammelleitung. Es kann zum einen sein, dass Moleküle an der Wand adsorbiert werden, zum anderen, dass sie auch wieder desorbieren. Dies ist für  $\text{HNO}_3$  eine ungeklärte Fragestellung. Die Adsorption konnte durch die Verwendung von PFA Teflon vermindert werden. Die Desorption hingegen kann nicht ausgeschlossen werden. Daher kann die im Strömungsreaktor gemessene  $\text{HNO}_3$ -Konzentration höher sein als die in der Atmosphäre. Durch das Verdampfen von Aerosolen in der Sammelleitung kann die gemessene Gasphase auch aus Partikeln stammen. Durch den entgegen der Flugrichtung gerichteten Einlass können zumindest größere Partikel nicht in die Sammelleitung gelangen.

# Kapitel 4

## Atmosphärische Messungen

Flugzeuggetragene Spurengasmessungen erlauben die Untersuchung verschiedener atmosphärischer Fragestellungen. In-situ Messmethoden ermöglichen hohe zeitliche und räumliche Auflösung. In dieser Arbeit werden Daten vorgestellt, die im Winter 98 im Rahmen der POLSTAR-Kampagne und im Sommer 99 im Rahmen der KONVEX-Kampagne gemessen wurden.

Im Winter 98 wurden in der sehr kalten oberen Troposphäre Spurengasmessungen durchgeführt. In sehr kalten Regionen kann es zur Partikelbildung durch Nukleation kommen. Messungen an Bord eines Messflugzeugs sind wichtig, da Prozesse untersucht werden, die sich auf kleinen Skalen im Lee des skandinavischen Gebirges abspielen. Darüberhinaus konnten Erkenntnisse über die Spurengaszusammensetzung in der unbelasteten oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre gewonnen werden. In den folgenden Abschnitten werden die Daten weiter erläutert.

Beim Projekt KONVEX stand die Fragestellung im Vordergrund, inwieweit schneller Vertikal-Transport durch Konvektion Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der oberen Troposphäre hat. Werden Stickoxide und andere Ozonvorläufersubstanzen vertikal transportiert, kann es in der oberen Troposphäre zur Bildung von Ozon kommen. Ozon hat in der oberen Troposphäre eine lange Lebensdauer und ist ein sehr effektives Treibhausgas. Aceton kann eine zusätzliche  $\text{HO}_x$ -Quelle darstellen, wodurch die Ozonproduktion verstärkt wird.

### 4.1 KONVEX: Spurengasmessungen in der Troposphäre

Im Sommer wird die Erdoberfläche durch Sonneneinstrahlung stark aufgeheizt, wodurch Wasser verdampft. Luftmassen erhalten dadurch genügend Energie und steigen auf. Dabei expandieren sie und kühlen ab. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf kondensiert aus; es bilden sich Wolken. Die freiwerdende Energie lässt die Luft weiter aufsteigen. Dadurch entstehen Wolken, die bis in die oberste Troposphäre reichen. In den Wolkentürmen kann Luft über die Wolkengrenze hinaussteigen und direkt in die obere Troposphäre gelangen. In Abbildung 4.1 sind solche Wolken schematisch abgebildet [Mal94]. Meteorologen bezeichnen sie als Cumulonimbus, abgekürzt Cb. Cumulonimbus bilden immer einen Amboss aus, der das Ausflussgebiet einer solchen

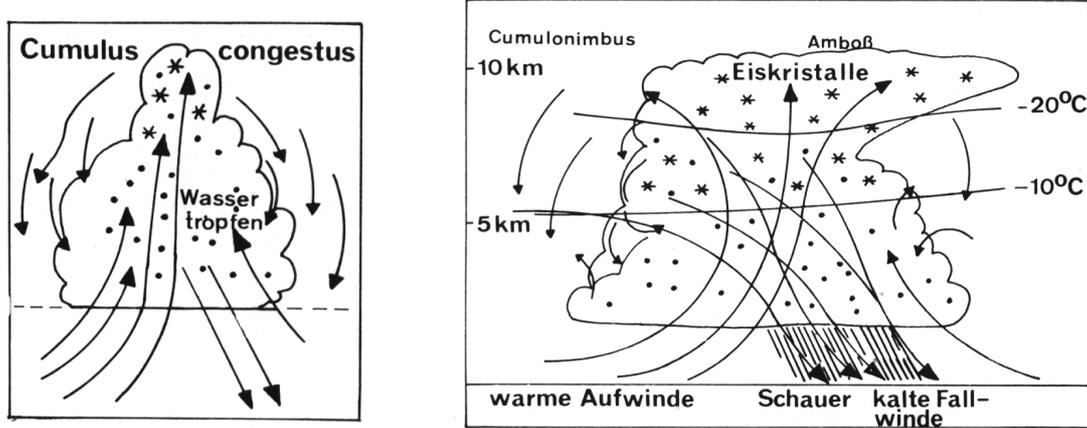


Abbildung 4.1: Schema einer Cumulus congestus und einer Cumulonimbus-Wolke (aus [Mal94]).

Wolke darstellt. Vorläufer von Cumulonimbus werden in der Meteorologie als Cumulus congestus bezeichnet.

Für die Atmosphärenphysik und -chemie ist die Frage von großem Belang, wie effektiv Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre transportiert werden und damit deren chemische Zusammensetzung verändern. Daher wurde versucht, mit Hilfe von direkten Messungen im Ausflussgebiet solcher Wolken die chemische Zusammensetzung zu messen. Im Anhang A sind die kompletten Datensätze aller Messflüge aufgeführt. Das Foto in Abb. 4.2 wurde während des Messflugs am 28.07.1999 in 9 km Höhe aus dem Cockpit der FALCON heraus aufgenommen. Es zeigt den so genannten Amboss einer Cumulonimbus. So weit möglich wurden solche Amboss-Gebiete durchflogen.

Dickerson et al. berichten stark erhöhte Konzentrationen von NO, CO und Kohlenwasserstoffen (NMHC=Non Methane Hydrocarbons) im Ausflussgebiet eines Gewitters [Dic87]. In Gewittern kann  $\text{NO}_x$  im Plasma des Blitzkanals gebildet werden [Hun98b, Dye00, Bra00]. Kohlenwasserstoffe und CO werden aber primär am Boden emittiert und werden in der Troposphäre oxidiert. Deshalb nehmen diese Substanzen mit zunehmender Höhe ab. Werden sie aber schnell nach oben transportiert, noch bevor sie weiter oxidiert werden, beeinflussen sie die chemische Zusammensetzung der oberen Troposphäre. Huntrieser et al. zeigen, dass es in der oberen Troposphäre zu erhöhten Stickoxidkonzentrationen sowohl durch den Luftverkehr und Blitze aber auch durch den schnellen Transport von mit Schadstoffen belasteter Luft aus der Grenzschicht kommt [Hun98b]. Um die Unterscheidung zwischen durch Blitze gebildetem und transportiertem  $\text{NO}_x$  zu ermöglichen, wurde im Sommer 99 versucht in noch nicht blitzaktiven Cumulonimbus zu messen. Konvektion durch Cumulonimbus wird als effektiver Prozess angesehen [Bra00, Lel94, Pra97, Lu00, Dye00].

Wie effektiv der Transport durch Konvektion stattfindet, hängt von dem jeweiligen Gas ab. Die Löslichkeit eines Gases ist dabei entscheidend. In einem Gleichgewicht eines Gases A zwischen Gasphase und Flüssigphase lässt sich die Löslichkeit über die *Henry Konstante*  $H_A$  angeben. Die Henry -Konstante ist definiert über die Gleichung:

$$[A(aq)] = H_{APA} \quad (4.1)$$



Abbildung 4.2: Cumulonimbus Wolke am 28.07.99 über Süddeutschland.

wobei  $[A(aq)]$  die Konzentration des Gases A in der Flüssigphase und  $p_A$  den Partialdruck des Gases A in der Gasphase bedeuten [Sei98]. Starke Säuren wie  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  oder  $HCl$  besitzen große Löslichkeiten. Crutzen und Lawrence finden aus Berechnungen mit einem Chemischen Transport Modell, dass  $HNO_3$  durch Konvektion nicht effektiv in die obere Troposphäre transportiert werden kann.  $HNO_3$  wird ausgewaschen [Cru00a]. Alle Gase mit  $H_A \gg 10^5 mol/l/atm$  werden diesen Rechnungen zu Folge ausgewaschen. Spurengase wie  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $HCN$ ,  $CH_3CN$ , die in dieser Arbeit betrachtet werden, werden aber nicht effektiv ausgewaschen. Die Henry-Konstante von  $SO_2$  ändert sich stark mit dem pH-Wert der Flüssigphase. Daher wird  $SO_2$  dann effektiv ausgewaschen, wenn der pH-Wert größer als 7 ist. Bei kleineren pH-Werten hängt es davon ab, ob  $SO_2$  in der Flüssigphase weiteroxidiert wird [Cru00a].

Das Ziel die Spurengaszusammensetzung in Cumulonimbus zu messen bedeutet für die CIMS-Messung erschwerte Einsatzbedingungen. Zum einen ist der Luftdruck in nur 8 km Höhe über 400 mbar, was bedeutet, dass der Druck vor dem Massenspektrometer abgesenkt werden muss. Ursprünglich wurde die Messmethode in der obersten Troposphäre und unteren Stratosphäre eingesetzt, wodurch der Fluss ins Massenspektrometer durch den geringeren Vordruck kleiner ist. Zum anderen muss vermieden werden, dass sich Wolkentropfen in der Sammelleitung anreichern und dort die  $H_2O$ -Konzentration künstlich erhöhen aber auch Ionen abfangen können. Aus diesen Gründen wurde mittels einer Pumpe Luft durch eine entgegen der Flugrichtung gerichtete Sammelleitung angesaugt. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abb. 3.16 zu sehen. Ein entschiedener Vorteil dieser abgewandelten Messtechnik besteht darin, dass die Bedingungen im Labor nachgestellt werden können, was eine Kalibrierung der Messmethode ermöglicht (vgl. Kap 3.2 und 3.4).

### 4.1.1 HNO<sub>3</sub> Messungen in der Troposphäre

HNO<sub>3</sub> ist als Mitglied der Familie der reaktiven Stickstoffverbindungen eng mit den Stickoxiden verknüpft. Es entsteht in der Atmosphäre aus der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit OH. In der Troposphäre wird es sowohl aus der Gasphase ausgewaschen als auch über die Aerosolphase entfernt. In der Stratosphäre ist HNO<sub>3</sub> häufiger, da dort HNO<sub>3</sub> gebildet, aber nicht effektiv entfernt wird (vgl Kap. 4.4.1). Das Ozonprofil in Abb. 4.3 gibt Auskunft bei welchen Flügen die Stratosphäre erreicht wurde. Ozonwerte, die über 200 nmol/mol liegen, können eindeutig der unteren Stratosphäre zugeordnet werden. Der Flug am 08.07.99 hat teilweise in der Stratosphäre stattgefunden. Der größte Teil der Messflüge fand jedoch in der oberen Troposphäre statt. Die Ozonwerte liegen insgesamt leicht über einem von J. Logan angegebenen klimatologischen Mittel [Log81] aber auch über Werten einer Modellierung von Singh et al. [Sin00]. Dies kann schon als Hinweis gewertet werden, dass in verschmutzten Luftmassen in der Troposphäre Ozon gebildet wurde. Zum Teil werden O<sub>3</sub>-Konzentrationen auch durch Einmischung stratosphärischer Luft in die Troposphäre beeinflusst.

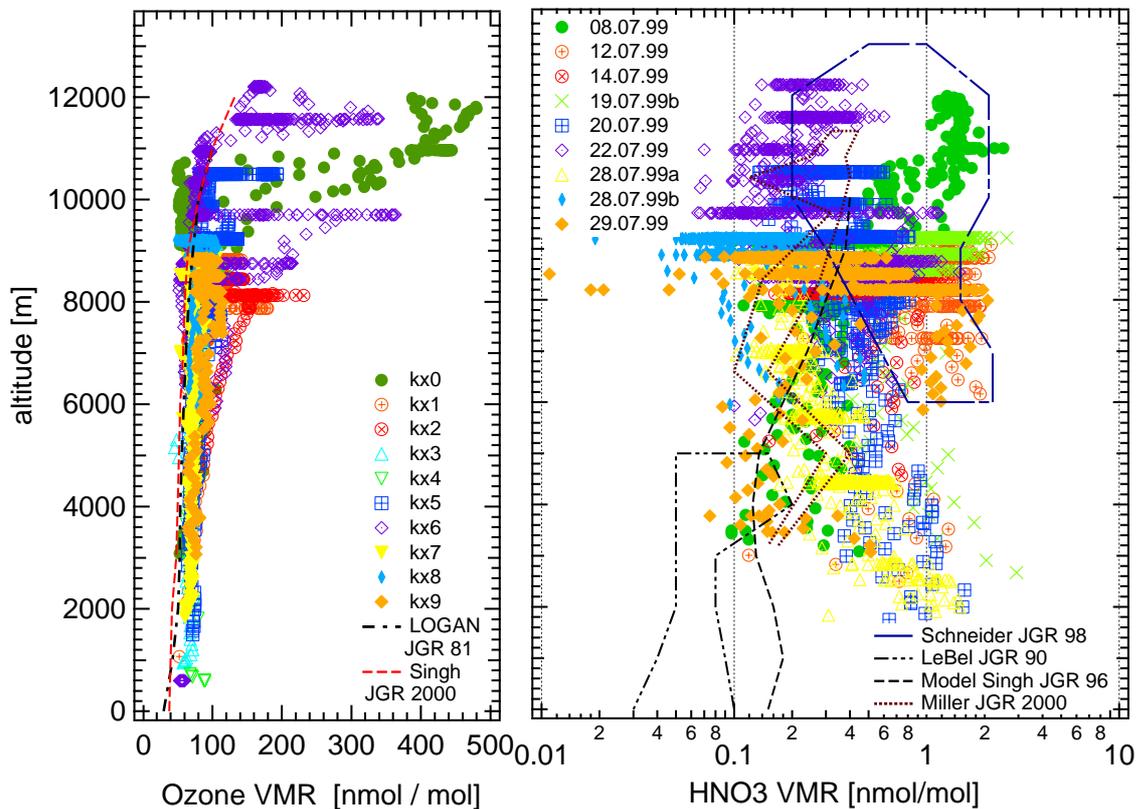


Abbildung 4.3: O<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> gegen die Flughöhe. Die gestrichelte Linie gibt ein von J. Logan angegebenes klimatologisches O<sub>3</sub>-Mittel wieder [Log81]. Ergebnisse einer Modellierung für O<sub>3</sub> von Singh et al. sind ebenfalls dargestellt [Sin00]. Zusätzlich eingezeichnet sind HNO<sub>3</sub> Datenfelder, die in anderen Messkampagnen gemessen wurden [Sch98, LeB90, Mil00] oder aus Modellen stammen [Sin96].

Trägt man die gemessenen HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen gegen die Flughöhe auf, ist zu erkennen, dass während des Fluges am 08.07.99 die Konzentration oberhalb von 10 km

anstieg (Abb. 4.3). Bei diesem Flug wurde, wie bereits erwähnt, die untere Stratosphäre erreicht. Vergleicht man die übrigen troposphärischen Daten mit den in der Vergangenheit von unserer Gruppe gewonnenen Daten [Sch98], ist zu erkennen, dass die Werte im gleichen Größenbereich liegen und stark variieren. Die gemessenen  $\text{HNO}_3$ -Werte liegen zwischen 0.1 nmol/mol und 2 nmol/mol. Diese Werte sind z. T. höher als die Ergebnisse einer Modellierung von Singh et al. für mittlere Breiten [Sin96]. Unterschiedliche Modellrechnungen weichen aber stark voneinander ab. Im Vergleich mit gemittelten Messdaten ergeben sich deutliche Unterschiede bis zu einem Faktor 4 [Tha99]. Auch in neueren Veröffentlichungen für die obere Troposphäre in mittleren Breiten finden Singh et al. eine deutliche Abweichung zwischen Messdaten und Modelldaten [Sin98].  $\text{HNO}_3$  ist in der Troposphäre schwierig zu modellieren. Während die chemische Bildung von  $\text{HNO}_3$  durch die Modelle noch wiedergegeben werden kann, sind Transport- und Auswaschprozesse nicht vollständig in den Modellen abgebildet. Vor allen Dingen kleinskalige Prozesse können durch globale Chemie-Modelle nur sehr unvollständig wiedergegeben werden.

LeBel et al. geben für die freie Troposphäre  $\text{HNO}_3$ -Mittelwerte zwischen 0.05 und 0.2 nmol/mol an [LeB90]. Über dem Pazifik wurden im Sommer in 0 bis 5 km Höhe im Mittel zwischen 0.05 und 0.15 nmol/mol gemessen. In 10 km Höhe wurden in mittleren Breiten ebenfalls über dem Pazifik 0.15 bis 0.2 nmol/mol gemessen [Tha99].

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit ergibt sich aus den Daten von Miller et al., die ebenfalls mit einer CIMS-Technik in der Troposphäre über Kanada gemessen wurden [Mil00]. Allerdings kann es bei diesen Messungen zu einer Einmischung stratosphärischer Luft in die Troposphäre gekommen sein. Die CIMS-Messungen während KONVEX liegen damit über den Modell-Daten aber auch über den Daten, die mit einer anderen Messtechnik über dem Pazifik und dem Westen der USA gemessen wurden.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Messdaten von KONVEX atmosphärisches  $\text{HNO}_3$  überschätzen. Von den Wänden der Sammelleitung desorbierendes  $\text{HNO}_3$  kann dazu beitragen. Dieser Untergrund ist schwer zu bestimmen und konnte in der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Messungen des Untergrundsignals konnten nur während des Messflugs am 20.07.99 durchgeführt werden; dies wird in Kapitel 3.2 erläutert.

Da die Luftmassen in denen gemessen wurde, durch Verschmutzungen beeinflusst sind, kann auch eine verstärkte  $\text{HNO}_3$ -Bildung stattgefunden haben. Durch verstärkte  $\text{HO}_x$ -Bildung aus Aceton findet neben PAN-Bildung (PAN=Peroxy-Acetyl-Nitrat ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OONO}_2$ )) auch eine verstärkte  $\text{HNO}_3$ -Bildung statt [Kei99]. Die gemessenen Konzentrationen bedürfen daher einer genaueren Untersuchung. Ein Vergleich mit der  $\text{NO}_y$ -Messung des DLR kann weitere Aufschlüsse geben.

### Verhältnis $\text{HNO}_3$ zu $\text{NO}_y$

Die Summe aller reaktiven Stickstoffverbindungen  $\text{NO}_y$  (=  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HONO} + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4 + \text{PAN}$ ) beinhaltet neben  $\text{NO}_x$  alle Oxidationsprodukte, die aus  $\text{NO}_x$  entstehen [Sei98, Way00]. Das Institut für Physik der Atmosphäre misst  $\text{NO}_y$ , indem reaktive Stickstoffverbindungen katalytisch an einer Goldoberfläche unter Zugabe von CO in NO umgewandelt werden, welches dann mittels Chemilumineszenz nachgewiesen wird [Fah85, Fei98].  $\text{HNO}_3$  ist ein wesentlicher Bestandteil der

$\text{NO}_y$ -Familie (vgl. Kap 2.2). Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich der beiden Messungen am 12.07.99. Zusätzlich ist das gemessene  $\text{NO}$  und die Differenz von  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}$  dargestellt. Sowohl die relativen als auch die absoluten Verläufe der  $\text{NO}_y$ - und der  $\text{HNO}_3$ -Messungen zeigen gute Übereinstimmung. Unseren Messungen zufolge ist in der Troposphäre  $\text{HNO}_3$  der Hauptbestandteil von  $\text{NO}_y$ . Die Differenz aus  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}$  ist in manchen Abschnitten geringer als das gemessene  $\text{HNO}_3$ , aber im Rahmen der Fehler kann eine Übereinstimmung festgestellt werden. Keim et al. finden, dass zwischen 10 und 35 % des  $\text{NO}_y$  als PAN vorliegen [Kei99]. Unseren Messungen zufolge ist aber der PAN-Anteil geringer, wobei der Messfehler der beiden Messungen berücksichtigt werden muss.

Das Verhältnis  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NO}_y$  in Abb. 4.5 liegt zwischen 0.55 und 1.1. Es schwankt deutlich und ist am geringsten in Abschnitten, in denen hohe  $\text{NO}$ -Werte gemessen werden. Die Bildung von  $\text{HNO}_3$  benötigt je nach  $\text{HO}_x$ -Konzentration einige Stunden

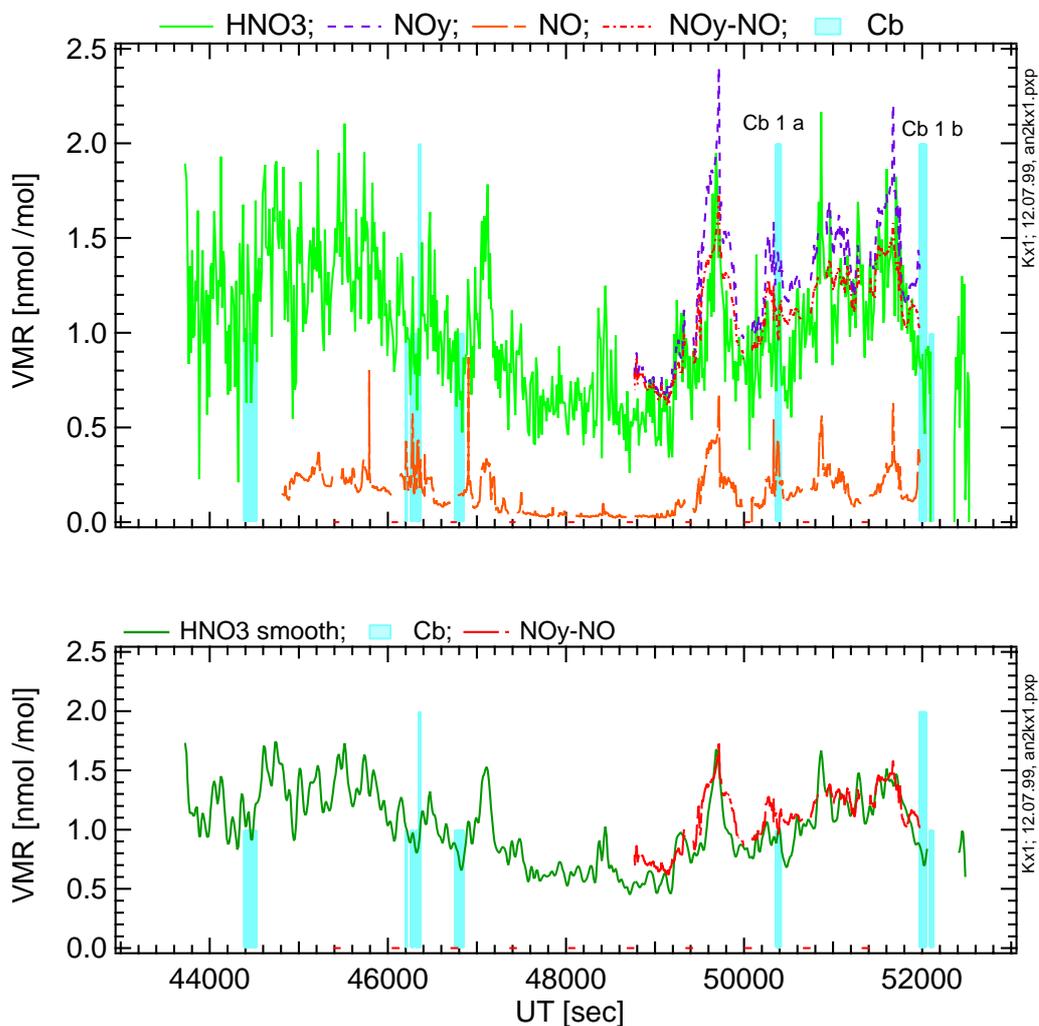


Abbildung 4.4: Vergleich von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NO}_y$  am 12.07.99 (Kx1). Im oberen Bild sind die  $\text{HNO}_3$ - zusammen mit den  $\text{NO}_y$ -Daten und der Differenz der  $\text{NO}_y$ - und der  $\text{NO}$ -Werte abgebildet. Im unteren Teilbild sind gemittelte  $\text{HNO}_3$ -Werte zusammen mit der Differenz von  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}$  abgebildet.

bis Tage (vgl. Abb. 2.4). Ist die Zeit zwischen Emission und Messung der Stickoxide nur kurz, konnte noch kein  $\text{HNO}_3$  gebildet werden. Singh et al. bestimmten den  $\text{HNO}_3$ -Anteil an  $\text{NO}_y$  zu ca. 50% [Sin98]. Der  $\text{NO}$ -Anteil am  $\text{NO}_y$  beträgt zwischen 3.5 und 28%. Der Anteil von  $\text{NO}_2$  liegt nach photochemischen Modellen bei 20 bis 30% des  $\text{NO}$  [Sin98].

Das Verhältnis von  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NO}$  schwankt deutlich zwischen Luftmassen, die sehr wenig  $\text{NO}$  enthalten ( $\text{HNO}_3/\text{NO}=25$ ) und solchen, in denen  $\text{HNO}_3$  ca. dreimal häufiger ist als  $\text{NO}$ . Sowohl die Absolutkonzentrationen als auch die Verhältnisse der Stickoxidverbindungen sind in den Luftmassen sehr unterschiedlich. Diese Variationen sind bedingt durch Transport und Durchmischung sowie chemische Umwandlung dieser Luftmassen. Für die Konzentration von  $\text{HNO}_3$  ist neben der Bildung auch der Verlust durch Auswaschen und Partikelbildung entscheidend.

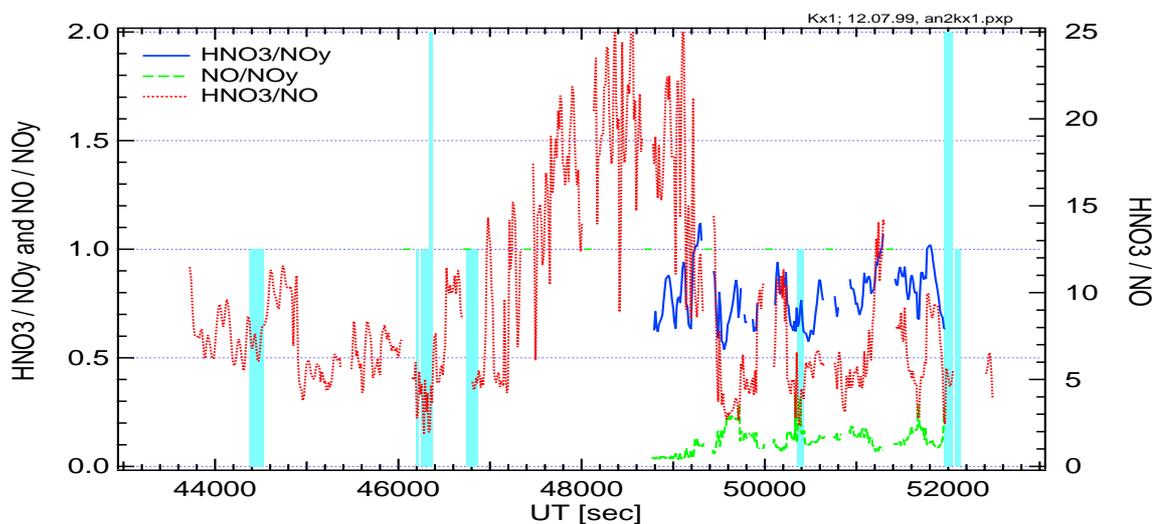


Abbildung 4.5: Verhältnis  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NO}_y$ ,  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NO}$  und  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_y$ .

Für den Flug am 20.07.99 (Abb. 4.6) sind weitere Vergleiche der  $\text{HNO}_3$ -Daten mit  $\text{NO}_y$  möglich. Während dieses Fluges wurde im Zeitabschnitt 45800 bis 46700 s die  $\text{HNO}_3$ -Messung geeicht (vgl. Abb. 3.18).  $\text{NO}$  Spitzenwerte zu den Zeitpunkten 45860 und 46460 können vermutlich den Abgasfahnen von Flugzeugen zugeschrieben werden. Im Zeitabschnitt von 46660 bis 47250 liegen die  $\text{HNO}_3$ -Werte höher als die gemessenen  $\text{NO}_y$ -Werte. Da aber im Zeitabschnitt zuvor geeicht wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Desorption von den Wänden die  $\text{HNO}_3$ -Werte künstlich erhöht wurden. In den anderen Zeitabschnitten ist die Differenz von  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}$  mit  $\text{HNO}_3$  korreliert, wenn auch nicht so eindeutig wie bei den Messungen am 12.07.99. Dennoch stellt auch hier  $\text{HNO}_3$  den Hauptbestandteil von  $\text{NO}_y$  dar.

### Messungen im Ausflussgebiet von Konvektionszellen

In Abb. 4.4 sind die Abschnitte des Flugs am 12.07.99 gekennzeichnet, bei denen in Cumulonimbus gemessen wurde. Diese Abschnitte wurden anhand des Flugprotokolls von H. Huntrieser bestimmt [Hun00]. Um etwa 50350 und 52000 s ist dies z. B. der Fall. Diese Zeitabschnitte werden mit *Cb1a* und *Cb1b* bezeichnet.  $\text{NO}$ -Konzentrationen sind

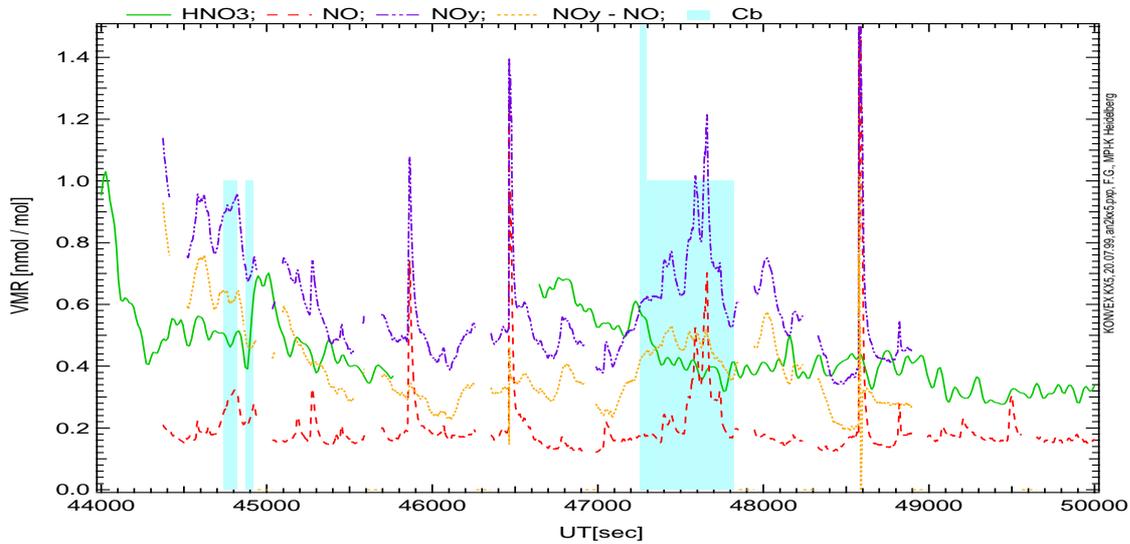


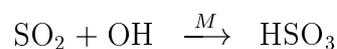
Abbildung 4.6: Vergleich von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NO}_y$  am 20.07.99.

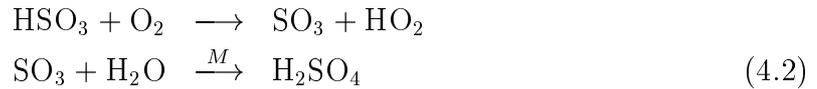
in diesen Phasen teilweise höher als außerhalb von Cb. Dies lässt sich durch den Transport von verschmutzten Luftmassen aus bodennahen Schichten erklären. Bei 50350 s (*Cb1a*) wurden keine erhöhten  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen gemessen. Um etwa 52000 s (*Cb1b*) nimmt die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration von 0.9 auf 0.7 nmol/mol ab. Auch in Phasen, in denen NO im Cb während des Flugs am 20.07.99 ansteigt, wurde keine Zunahme von  $\text{HNO}_3$  gemessen (vgl Abb. 4.6). Die Messungen am 19.07.99, die im Anhang dargestellt sind, zeigen deutliche NO-Erhöhungen bis zu 3 nmol/mol in Cb (Abb. A.8 und A.9). Zu den Zeiten 52500 (*Cb4b*), 55400 und 56500 s (*Cb4d*) nimmt  $\text{HNO}_3$  von 1.3 auf 0.9, 1.0 auf 0.7 und 0.7 auf 0.6 nmol/mol ab. Entweder wurde in diesen Luftmassen  $\text{HNO}_3$  ausgewaschen oder die NO-reiche Luft der Grenzschicht enthielt wenig  $\text{HNO}_3$ .

Aus diesen Messungen wird gefolgert, dass schneller Vertikaltransport zwar NO-reiche verschmutzte Luftmassen aus der Grenzschicht transportiert, dass aber  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen in der oberen Troposphäre nicht direkt erhöht werden. Dies kann daran liegen, dass in den verschmutzten Luftmassen noch kein  $\text{HNO}_3$  entstanden ist, oder dass es während des Transports durch Auswaschen oder Partikelbildung aus der Gasphase entfernt wurde. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das beobachtete NO durch Blitze erst in der oberen Troposphäre gebildet wurde. Um dies auszuschließen müssen weitere Analysen der CO und  $\text{CO}_2$ -Daten herangezogen werden, die als Marker für Luft aus der Grenzschicht dienen können. Wenn das gemessene NO durch Blitze entstanden ist, konnte es noch nicht zu  $\text{HNO}_3$  weiterreagieren. Dye et al. folgern aus Messungen in einer Gewitterwolke, dass NO hauptsächlich durch Blitze produziert wurde [Dye00].

#### 4.1.2 $\text{SO}_2$ -Messungen in der Troposphäre

$\text{SO}_2$  ist wie  $\text{HNO}_3$  gut wasserlöslich. Es kann daher auch aus der Gasphase durch Auswaschen entfernt werden. Außerdem kann  $\text{SO}_2$  auch über einen nach Stockwell und Calvert benannten Mechanismus in Schwefelsäure umgewandelt werden [Rei94]:





$\text{H}_2\text{SO}_4$  kann durch homogene bimolekulare Nukleation mit Wasser zur Bildung neuer Aerosole beitragen.

$\text{SO}_2$  entsteht bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, hat damit seine hauptsächlichen Quellen am Erdboden. Die im Sommer 1999 gemessene Höhenverteilung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Volumenmischungsverhältnisse liegen in der Troposphäre zwischen 0.02 und 1 nmol/mol. In der untersten Stratosphäre werden VMR zwischen 0.02 und 0.2 nmol/mol gemessen. Die Konzentrationen variieren sehr stark.

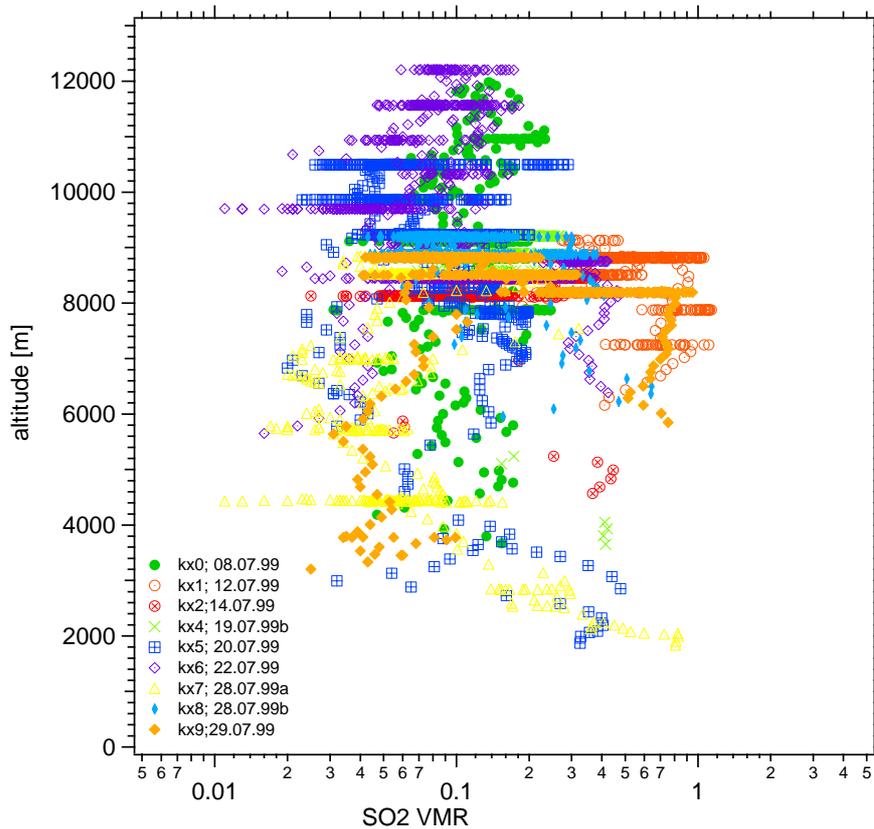


Abbildung 4.7:  $\text{SO}_2$ -Daten als Höhenprofil dargestellt.

In der Messphase in einem Cb am 12.07.99 (Abb. 4.8) bei 50350 s (*Cb1a*) nimmt das  $\text{SO}_2$ -Signal von 0.35 auf 0.3 nmol/mol ab. Solche Variationen werden auch in der Hintergrundatmosphäre beobachtet, liegen aber über dem statistischen Fehler, der in Abbildung 4.8 für einige Messpunkte eingezeichnet ist. In keiner der Phasen, in denen in Cb gemessen wurde, wurde ein Anstieg des  $\text{SO}_2$ -Signals beobachtet.

Während des Fluges am nachmittag des 28.07.99 (Kx8) konnte eine konvektive Zelle zweimal durchflogen werden (vgl. Abb. A.16 und A.17). Diese Flugphasen werden im folgenden mit *Cb8a* und *Cb8b* bezeichnet. Bei diesen Messabschnitten konnte keine Zunahme der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Vergleich zur Hintergrundkonzentration festgestellt werden (vgl. Tabelle 4.2). In Abbildung A.17 werden aber zu den Zeitpunkten

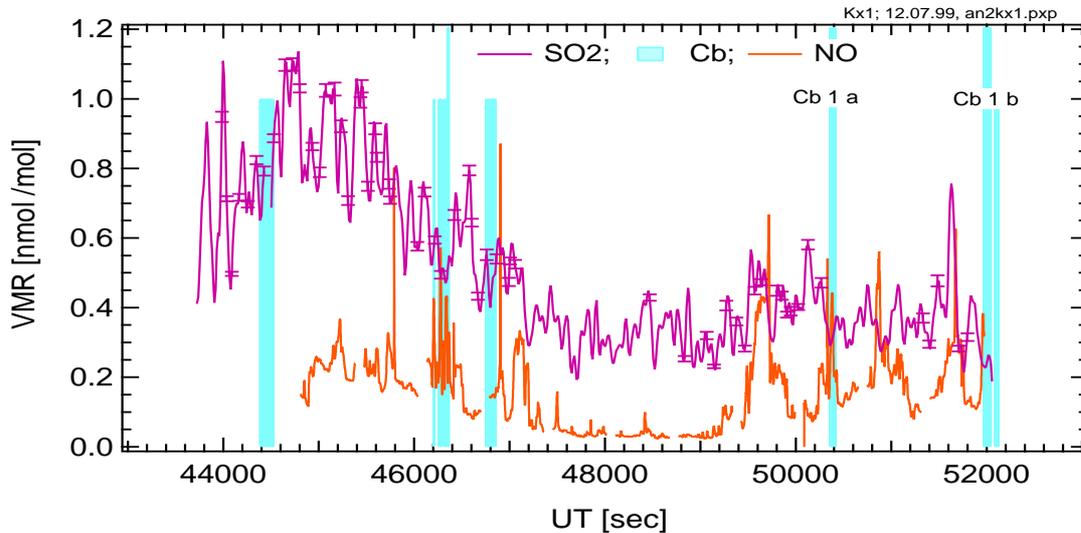


Abbildung 4.8: Vergleich von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{NO}$  am 12.07.99.

55200 bis 55400 und 58200 bis 58300 Erhöhungen der  $\text{SO}_2$ -Konzentration auf 0.3 bzw. 0.35 nmol/Mol gemessen. In den Zeiträumen davor und danach variieren die Daten zwischen 0.06 und 0.12 nmol/mol. Aus berechneten Rückwärtstrajektorien lässt sich schließen, dass genau diese Luftmassen aus der Grenzschicht im Norden Afrikas stammen (vgl. Abb. 4.12). Großräumiger Vertikaltransport in die obere Troposphäre kann ein Grund für die erhöhten  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen am 20.07.99 sein.

### 4.1.3 Aceton-Messungen in der Troposphäre

Aceton wurde in der oberen Troposphäre erstmals durch Kompositionsmessungen positiver Ionen entdeckt [Hau84]. Erste CIMS Messungen an Bord eines Flugzeugs ergaben Volumenmischungsverhältnisse zwischen 0.1 und 0.2 nmol/mol in der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre [Arn86]. Eine eindeutige Identifikation von Aceton konnte mit einem Triple Quadrupol-Massenspektrometer erzielt werden [Möh93, Rei98]. Ein Vergleich von Fragmentierungs-Spektren in der Atmosphäre mit im Labor gemessenen Massenspektren ergab die eindeutige chemische Identifikation des Ions mit der Masse 59 als protoniertes Acetonmolekül. Weitere Messungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre unserer Gruppe ergaben VMR bis zu 3 nmol/mol [Arn97a]. Vergleichsmessungen mit einer gaschromatografischen Methode lieferten eine Übereinstimmung der beiden Messtechniken [Woh99, Woh00, Sin00]. Die direkte Bestimmung der Abhängigkeit der Nachweeffizienz von der Wasserdampfkonzentration, die in dieser Arbeit durchgeführt wurde, erlaubt Messungen nicht nur in der obersten Troposphäre. Die experimentelle Korrekturfunktion (Glg. 3.26) ermöglicht Messungen bis in 4 km Höhe. Der Messaufbau und Eichmessungen sind in Abschnitt 3.4.3 erläutert. An dieser Stelle wird auf die Ergebnisse der atmosphärischen Messungen im Sommer 99 eingegangen.

Abbildung 4.9 zeigt das Aceton-VMR als Funktion der Flughöhe. Das VMR variiert in der Troposphäre zwischen 0.7 und 5 nmol/mol. Am 08.07.99 wurde teilweise in der Stratosphäre gemessen, wo VMR zwischen 0.28 und 1 nmol/mol gefunden wurden.

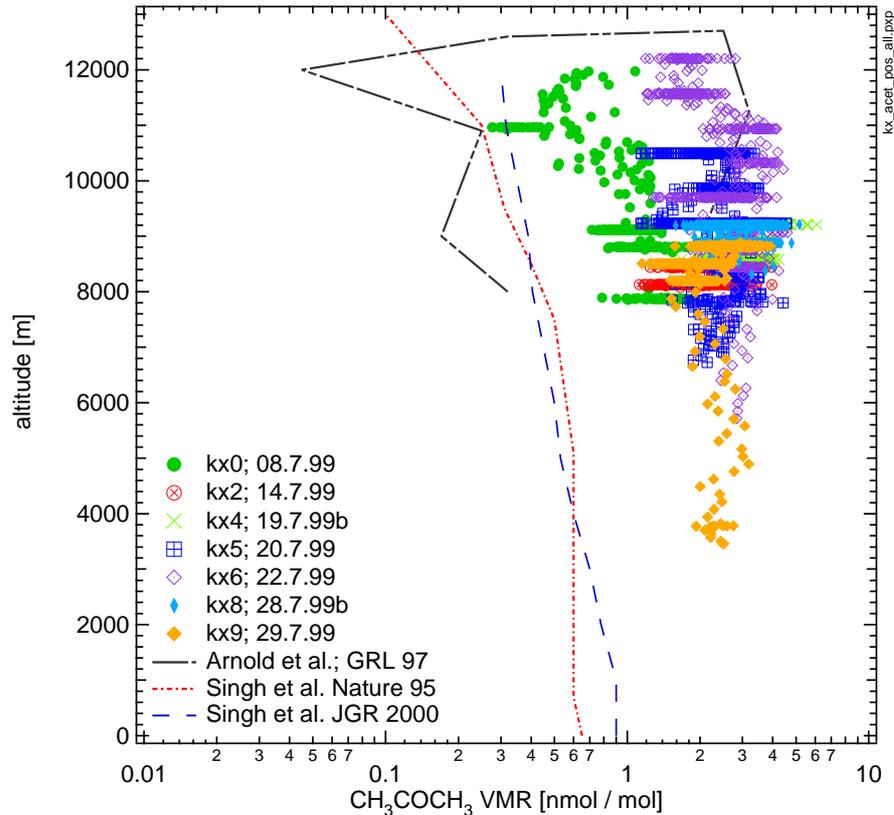


Abbildung 4.9: Zusammenstellung aller Aceton-Daten, die während Konvex gemessen wurden. Mit eingezeichnet sind frühere Daten unserer Gruppe [Arn97a] und Modelldaten von Singh et al. [Sin95, Sin00].

Ein Vergleich mit früheren Aceton-Messungen zeigt, dass zwischen 7 und 11 km im Sommer 99 höhere VMR gemessen wurden. Die Messungen unserer Gruppe [Arn97a] fanden teilweise über dem Nordatlantik und teilweise im Winter statt. Die Messungen STREAM 98 fanden in Kanada im Sommer 98 statt [Woh00]. Die Messungen im Juli 99 wurden ausnahmslos über Mitteleuropa stellenweise direkt im Ausflussgebiet konvektiver Wolken durchgeführt. In Abbildung 4.9 ist auch ein Ergebnis einer Modellierung für die Pazifik-Region eingezeichnet [Sin95]. Eine Modellierung unabhängig von der geographischen Länge ergibt für 45°N zwischen 0.25 nmol/mol in 0-1 km Höhe bis 0.02 nmol/mol in ca. 11 km Höhe [Sin94]. Jüngste Modellrechnungen für mittlere Breiten ergeben leicht höhere Konzentrationen in der unteren Troposphäre [Sin00]. Damit liegen alle Modellrechnungen jedoch deutlich unter den CIMS-Messungen.

Tabelle 4.1 stellt einige Aceton-Messungen, die in der Literatur zu finden sind, zusammen. Gaschromatografische Messungen von Singh et al. ergaben in der freien Troposphäre zwischen 0.2 und 2.3 nmol/mol. Hohe Aceton-Werte wurden mit einer massenspektrometrischen Methode über den tropischen Regenwald von Surinam gemessen [Cru00b]. Verschiedene Bodenmessungen meist in ländlichen Gebieten ergaben im Mittel zwischen 2 und 4.2 nmol/mol. Messungen, die an verschiedenen Messstationen in Europa gewonnen wurden, weisen zum Teil jahreszeitliche Variationen mit einem Maximum im April und Mai auf. In den Monaten Mai bis August wird in Europa auch

Ort	Höhe	min. VMR [nmol/mol]	max. VMR [nmol/mol]	Mittelwert [nmol/mol]	Literatur
Ost-Kanada	0 - 6 km	0.36	2.31	1.14	[Sin94]
Pazifik	5 - 10 km	0.2	0.6		[Sin95]
Pazifik	8 - 12 km			0.15	[Sin97]
Atlantik	3 - 11 km	0.42	0.9		[Sin00]
Surinam	0 - 12 km	2	4	2.6	[Cru00b]
USA	Boden	0.5	20		[Hen89]
USA	Boden	2	7	4.2 (tags) 3.3 (nachts)	[Gol95]
Deutschland	Schauinsland	0.2	4.8	2.6	[Sle96]
Europa	Boden	0.2	3.1		[Sol96]
USA	Boden	2	8	3.83 (tags) 3.55 (nachts)	[Rie98]

Tabelle 4.1: Aceton-Messungen an verschiedenen Orten

eine Zunahme von nördlichen Breiten hin zu südlichen Breiten festgestellt [Sol96]. Aus all diesen Messungen wird geschlossen, dass biogene Emissionen eine Quelle für Aceton darstellen.

Die Quellen von Aceton sind nicht sehr genau bekannt. Neben der direkten biogenen und anthropogenen Emission spielt die Bildung aus volatilen Kohlenwasserstoffen eine große Rolle [Sin94]. Singh et al. schätzen ab, dass die Hälfte des beobachteten Aceton aus der Oxidation von Propan ( $C_3H_8$ ) gebildet wurde (vgl. auch Kap. 2.3). Obwohl im Sommer Photolyse eine sehr effektive Senke für Aceton darstellt, sind die im Sommer gemessenen Konzentrationen in der freien Troposphäre am höchsten. Frühere Modellrechnungen ergaben, dass im Winter die Acetonkonzentration in der oberen Troposphäre deutlich höher als im Sommer sein sollte [Hen89]. Die mittlere Lebensdauer von Aceton in der oberen Troposphäre im Sommer in mittleren Breiten beträgt 10 bis 20 Tage [Sin94, Cha87]. In der oberen Troposphäre ist die Photolyse der hauptsächliche Verlustprozess; in der unteren Troposphäre hingegen ist die Reaktion mit OH entscheidend. Aceton ist zwar löslich in Wasser, besitzt aber einen hohen Dampfdruck, so dass Auswaschprozesse keine effiziente Senke für Aceton darstellen [Cha87, Sin95].

### Messungen in Cumulonimbus

Abbildung 4.10 stellt die Aceton und NO-Messungen am Nachmittag des 19.07.99 dar. An diesem Tag wurden in der oberen Troposphäre hohe NO-Konzentrationen bis zu 5 nmol/mol gemessen. Ein Vergleich mit den Acetonkonzentrationen zeigt, dass auch diese an diesem Tag sehr hoch waren. Zum Zeitpunkt 51300 (*Cb4a*) werden 5.1 nmol/mol NO und 5 nmol/mol Aceton gemessen. Im gesamten Zeitraum zwischen 51250 und 51500 s werden Acetonkonzentrationen zwischen 3.5 und 5 nmol/mol gemessen. Diese Zeitdauer entspricht bei einer Fluggeschwindigkeit von 200 m/s einer horizontalen Ausdehnung von 60 km. Das Flugzeug befand sich auf der Strecke von Frankfurt nach München in 9.2 km Höhe (vgl. Abb. A.8). Im Zeitraum davor (51050 - 51200 s) variieren die NO-Konzentrationen zwischen 0.15 und 0.2 nmol/mol. Die Aceton-Werte

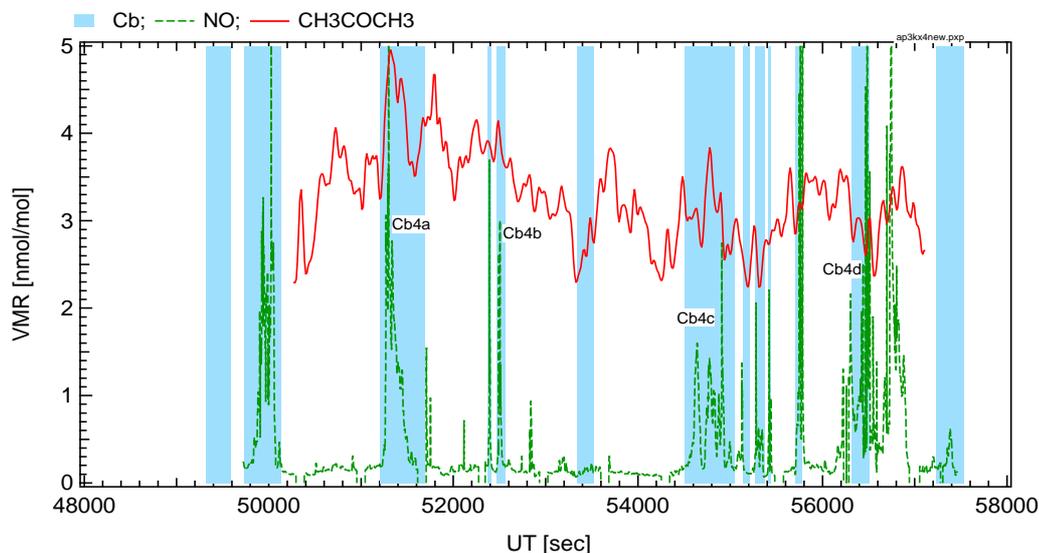


Abbildung 4.10:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und NO VMR am 19.07.99b teilweise in Cumulonimbus. Messphasen in Cb wurden aus dem Protokoll von H. Huntrieser ermittelt [Hun00]

in diesem Bereich variieren zwischen 3.2 und 3.7 nmol/mol. Die CO-Konzentration steigt von 70-90 nmol/mol außerhalb des Cb auf 130 nmol/mol an (s. Abb. A.9). Daher wurde zumindest ein Teil des gemessenen NO aus der planetaren Grenzschicht nach oben transportiert. Im Zeitraum von 51400 bis 51450 s konnte vom FHG-IFU eine Luftprobe in Kanister gezogen werden. Daraus wurden 0.15 nmol/mol Propan bestimmt; während in einer Probe, die kurz zuvor gefüllt wurde, die Propan-Konzentration nur 0.088 nmol/mol betrug. Im späteren Zeitraum von 54700 s bis 54940 s (*Cb4c*) wurde in 8.5 km nochmals dieselbe Strecke überflogen. NO nimmt in diesem Flugabschnitt auf bis zu 2.7 nmol/mol zu. Eine Zunahme der Aceton-Konzentration kann auch zu diesen Zeitpunkten festgestellt werden.

Zum Zeitpunkt 52500 s (*Cb4b*) nehmen im Cb sowohl NO als auch Aceton deutlich zu. Da aber auch im Hintergrund, das heißt außerhalb von Cumulonimbus, die Aceton-Konzentration sehr hoch ist, ist die relative Zunahme geringer als die für NO. Bei 56450 bis 56500 s (*Cb4d*) und 56700 bis 56800 s wurde in 9 km eine Gewitterwolke durchflogen. Darin wurden auch Blitze beobachtet, was die Erhöhungen im NO erklären kann.

Während des 2. Fluges am 28.07.99 konnte zweimal ein Cumulonimbus in der Nähe Innsbrucks durchflogen werden (54400 - 54500 s (*Cb8a*) und 57350 - 57450 s (*Cb8b*)). Abbildung 4.11 zeigt die Spurengasmessungen an diesem Tag. In Tabelle 4.2 sind die Spurengaskonzentrationen dieser Abschnitte mit aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass während des gesamten Flugs Aceton stark mit CO korreliert ist. Zu beiden Zeitpunkten in Cb steigen sowohl die CO- als auch die Aceton-Konzentrationen an. In diesem Cb wurden keine Blitze beobachtet, so dass vermutlich kein NO durch Blitze gebildet wurde. Die NO-Konzentrationen steigen in beiden Cb-Durchflügen ebenfalls an. Es hat also Luftmassentransport aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre stattgefunden. Für diese Wolke sollen vom FHG-IFU Chemie-Transport Modellierungen durchgeführt werden. Ein Vergleich mit den Messdaten kann dazu beitragen, auch die Modellierung zu testen und zu verbessern.  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen sind im Cb geringfügig

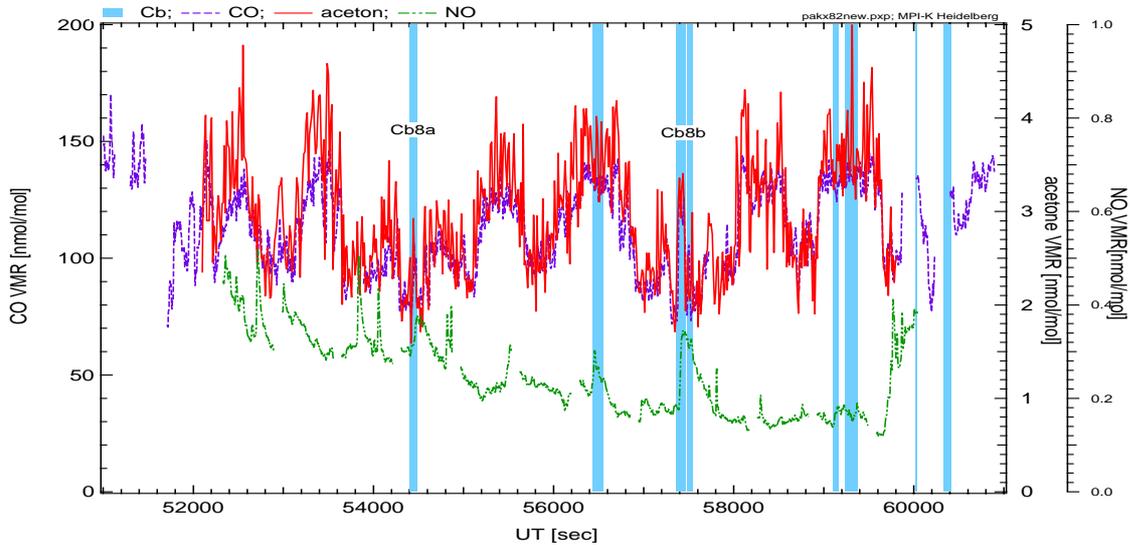


Abbildung 4.11:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , CO und NO am 28.07.99b teilweise in Cumulonimbus.

niedriger. Änderungen in der Hintergrundatmosphäre sind aber z. T. größer als die Änderungen, die in Cb auftreten.

Wie in Abbildung 4.11 auch zu erkennen ist, werden in Cb nicht die höchsten Konzentrationen überhaupt in der oberen Troposphäre gemessen. Sowohl die Aceton als auch die CO-Werte sind auch außerhalb von Konvektionsgebieten sehr variabel. Dies kann daran liegen, dass sich in der oberen Troposphäre schon Aceton angereichert hat. Durch die lange Lebensdauer von Aceton ist für die Aceton-Konzentration auch der Transport, der schon lange vor der Messung stattgefunden hat, von Bedeutung. Berechnete Rückwärtstrajektorien können Aufschluss über die Zeit 5 Tage vor der Messung geben. Solche Trajektorien wurden von A. Stohl von der Technischen Universität (TU) München berechnet. Abb. 4.12 zeigt sowohl eine geographische Darstellung als auch die Druckänderung im Zeitverlauf über 5 Tage vor dem Flug am 28.07.99. Demnach sind die Luftmassen in 9 km Höhe vornehmlich aus Südwesten gekommen. Die Veränderung

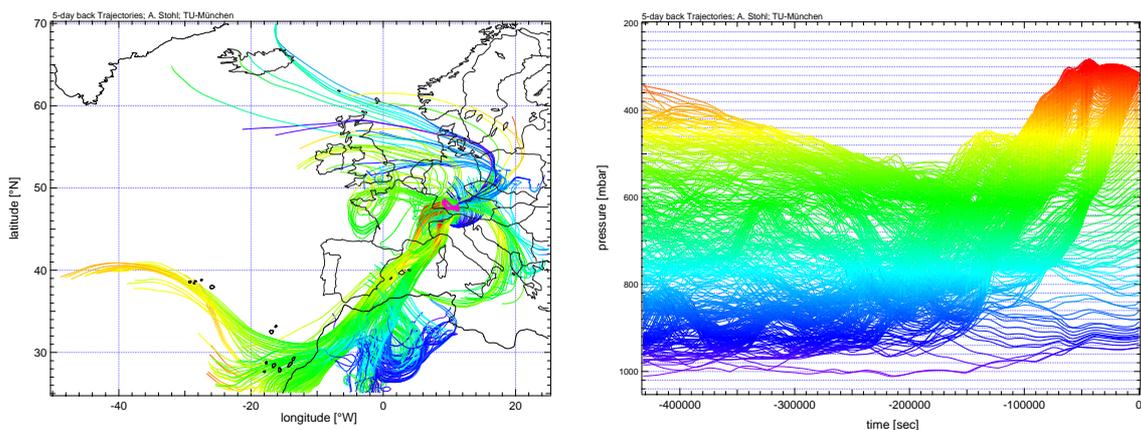


Abbildung 4.12: 5-Tage Rückwärtstrajektorien vom 28.07.99 gerechnet von A. Stohl TU München.

des Drucks in der Zeit vor der Messung gibt Aufschluss über den Vertikaltransport der Luftmassen. Die Rechnung zeigt, dass die Luftmassen auch großräumig vertikal transportiert wurden. Für die chemische Zusammensetzung sind auch diese Bewegungen wichtig. Kleinskalige Konvektionsereignisse können aber durch solche Trajektorien, die aus großräumigen Windfeldern berechnet werden, nicht aufgelöst werden. Trajektorien, die für einen noch längeren Zeitraum zurück gerechnet werden, werden immer ungenauer. Die komplette Vergangenheit einer Luftmasse kann daher nicht vollständig untersucht werden.

Datum	Zeit [UTC]	NO	CO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
12.07.99 (kx1)	50100 - 50200	0.1	110		0.85	0.52
Cb1a	<b>50350 - 50400</b>	<b>0.22</b>	<b>120</b>		<b>0.95</b>	<b>0.31</b>
14.07.99 (kx2)	30600 - 30700	0.18	100	1.9	0.82	0.16
Cb2a	<b>31300 - 31350</b>	<b>0.21</b>	<b>120</b>	<b>2.0</b>	<b>0.51</b>	<b>0.19</b>
	35000 - 35100	0.1	50	1.5	0.38	0.05
Cb2b	<b>35200 - 35300</b>	<b>0.2</b>	<b>94</b>	<b>2.3</b>	<b>0.42</b>	<b>0.1</b>
19.07.99b (kx4)	51050 - 51200	0.190	90	3.6	1.3	0.19
Cb4a	<b>51250 - 51500</b>	<b>1.45</b>	<b>130</b>	<b>4.5</b>	<b>1.07</b>	<b>(0.19)</b>
Cb4b	<b>52450 - 52550</b>	<b>0.67</b>	<b>123</b>	<b>3.93</b>	<b>0.91</b>	<b>0.14</b>
	54000 - 54200	0.092	85	2.47		0.18
Cb4c	<b>54550 - 54950</b>	<b>0.59</b>	<b>118</b>	<b>3.1</b>		<b>0.096</b>
Cb4d	<b>56300 - 56500</b>	<b>1.33</b>	<b>130</b>	<b>2.84</b>	<b>0.64</b>	
28.07.99b (Kx8)	54300 - 54400	0.30	80	2.05	0.14	0.08
Cb8a	<b>54400 - 54500</b>	<b>0.35</b>	<b>86</b>	<b>2.3</b>	<b>0.13</b>	<b>0.074</b>
	57000 - 57200	0.18	86	2.35	0.09	0.09
Cb8b	<b>57350 - 57450</b>	<b>0.28</b>	<b>110</b>	<b>2.96</b>	<b>0.08</b>	<b>0.06</b>

Tabelle 4.2: Spurengasmessungen außerhalb und innerhalb (fett) von Cb (alle Werte sind Mittel über die Zeiträume in nmol/mol).

Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht von Daten, die auf verschiedenen Flügen im Sommer 99 innerhalb und außerhalb von Cb und Gewitterwolken gemessen wurden. NO steigt in den meisten Fällen, in denen in Cb gemessen wurde, deutlich an und erreichte Spitzenwerte bis zu 5 nmol/mol. Auch die Werte für CO, dessen Quellen in bodennahen Schichten sind, stiegen in Cb an. Für HNO<sub>3</sub> konnte keine Zunahme in Cb festgestellt werden. Stellenweise scheinen die Konzentrationen in Cb eher niedriger zu sein. Auswaschen von HNO<sub>3</sub> auf dem Transportweg der Luft könnte eine mögliche Erklärung dafür sein. Allerdings variieren die HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen auch in der Hintergrundatmosphäre teilweise sehr stark. Ähnliches lässt sich auch für SO<sub>2</sub> feststellen.

Für Aceton wurde in einigen Gebieten eine Erhöhung innerhalb von Ausflussgebieten von Cb gemessen. Eine deutliche Korrelation zu CO bestätigt diese Aussage. Allerdings wurden allgemein in der oberen Troposphäre sehr hohe Konzentrationen gemessen. Mit einer Lebensdauer von 10 bis 20 Tagen in der oberen Troposphäre kann Vertikal-Transport auch schon früher stattgefunden haben. Die Aceton-Konzentrationen sind höher, als sie aus Modellberechnungen erwartet werden. Allerdings sind die Quellen von Aceton noch nicht sehr genau bekannt.

#### 4.1.4 Methanol-Messungen in der Troposphäre

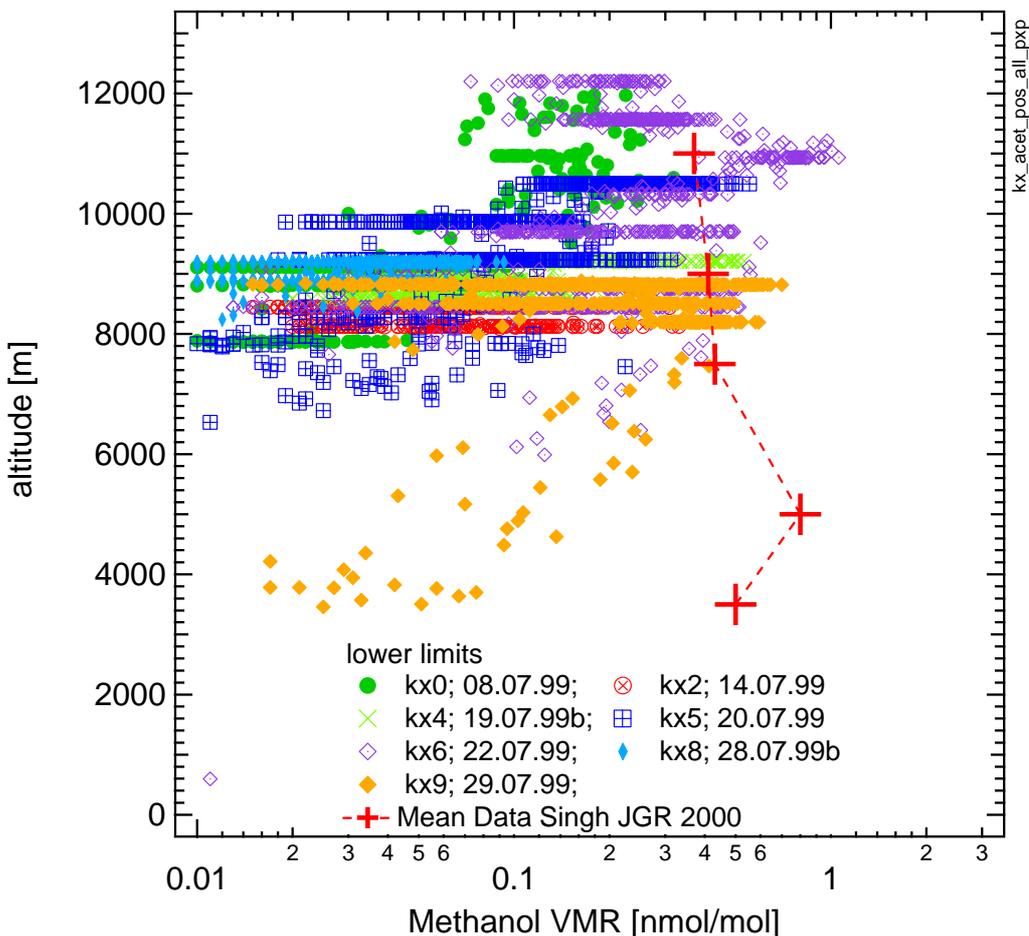


Abbildung 4.13:  $\text{CH}_3\text{OH}$  Messungen im Sommer 99.

Am Boden gemessene Methanol-Konzentrationen sind z. T. doppelt so hoch wie gleichzeitig gemessene Aceton-Konzentrationen [Gol95, Rie98]. Diese beiden Substanzen gelten als die häufigsten oxidierten volatilen organischen Substanzen (=oVOC) in der oberen Troposphäre. Im Labor konnte festgestellt werden, dass Methanol stärker von Rückreaktionen betroffen ist als Aceton (vgl. Kap. 3.4.5). Daher ist die Messung von Methanol mit dieser CIMS-Methode schwierig. Es können in weiten Teilen der Troposphäre nur Untergrenzen abgeschätzt werden. Die in Abbildung 4.13 angegebenen Volumenmischungsverhältnisse sind daher nur Untergrenzen. In der obersten Troposphäre allerdings, wo Wasserdampf-VMR unter  $100 \mu\text{mol/mol}$  vorkommen, sollte die

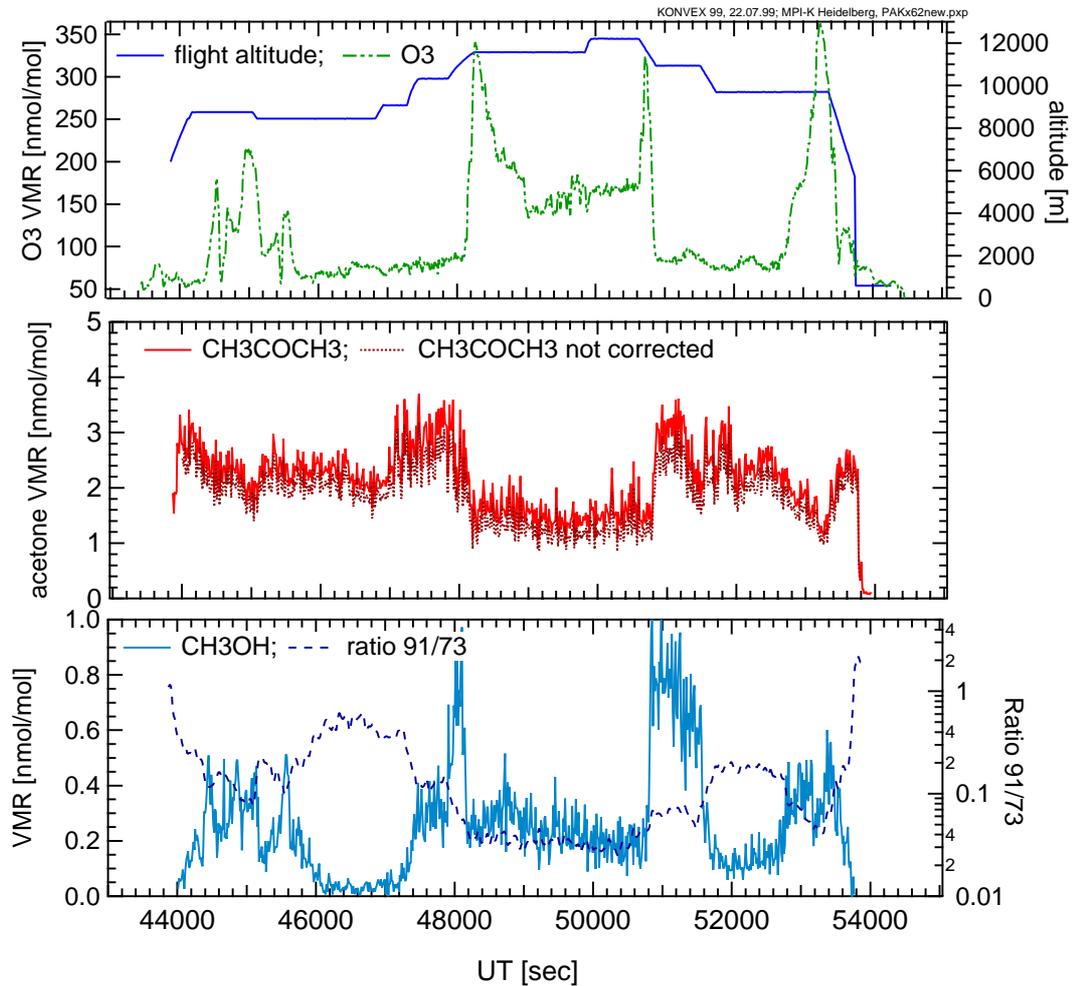


Abbildung 4.14:  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Messungen am 22.07.99 im Vergleich mit  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und  $\text{O}_3$ .

quantitative Messung von Methanol möglich sein.

Die Methanol-VMR variieren zwischen 0.01 und 1 nmol/mol in der Troposphäre. Singh et al. geben für die Troposphäre Werte zwischen 0.4 und 0.8 nmol/mol an [Sin00]. Wie zu erkennen ist, wurden während des Flugs am 22.07.99 die höchsten Methanol-VMR gemessen. Dieser Flug verlief in der obersten Troposphäre und teilweise in der untersten Stratosphäre. In der obersten Troposphäre wurden bis zu 1 nmol/mol beobachtet. Die Abnahme von Methanol oberhalb von 11 km ist durch den Einfluss stratosphärischer Luft zu erklären.

Abbildung 4.14 zeigt die zeitlichen Verläufe von  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  am 22.07.99. Auffallend sind drei  $\text{O}_3$ -Spitzen zu den Zeitpunkten 48300, 50700 und 53300 UTC mit  $\text{O}_3$ -Werten über 300 nmol/mol. Hierbei handelt es sich um stratosphärische Luftmassen. Am Rande der ersten zwei  $\text{O}_3$ -Spitzen wurden Aceton Werte bis zu 3 nmol/mol gemessen. Die Methanol-Werte stiegen bei 48000 und 51000 UTC auf bis zu 1 nmol/mol an. Aus dem Verhältnis der Zählraten der Protonenhydrate mit den Massen 91 und 73 amu lässt sich mit Abbildung 3.24 folgern, dass die Luft weniger als 100  $\mu\text{mol/mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Das Flugzeug befand sich zu den Zeitpunkten, als die höchsten Methanol-Werte gemessen wurden, noch in der obersten Troposphäre. Ein

Einfluss stratosphärischer Luft trat erst ein als auch  $O_3$  zu nahm. Zusammen mit einer Zunahme von  $O_3$  wurde eine Abnahme von Methanol und auch Aceton festgestellt. Dennoch wurden 1.5 nmol/mol Aceton und 0.2 bis 0.3 nmol/mol Methanol gemessen. Es kann aus diesen Messungen gefolgert werden, dass in der obersten Troposphäre Methanol eine häufige volatile organische Substanz ist. Methanol ist aber in der oberen Troposphäre weniger häufig als Aceton, obwohl es eine deutlich längere Lebensdauer haben sollte. Singh et al. vermuten weitere noch nicht bekannte Verlustprozesse für Methanol [Sin00]. Für Aceton sind sowohl die nach Glg. 3.26 korrigierten Werte als auch die nicht korrigierten Werte eingezeichnet. Die Korrektur wirkt sich auf die absoluten Größen nur sehr gering aus, da die Wasserdampfkonzentration gering ist.

In Anhang A sind die  $CH_3OH$ -Daten der jeweiligen Flüge abgebildet. Allerdings stellen die Werte in vielen Bereichen der Troposphäre nur Untergrenzen dar. Aufgrund der Rückreaktion mit Wasser können keine zuverlässigen Aussagen über Methanol in Konvektionsgebieten getroffen werden. In Abschnitt 4.2 wird die Korrelation von Methanol zu anderen Spurengasen diskutiert.

## 4.2 Korrelationen von Aceton mit CO und Methanol

Die Quellen von Aceton sind nicht vollständig bekannt. Neben primären biogenen Emissionen und Emissionen von Biomassenverbrennung sowie anthropogenen Emissionen ist vermutlich die hauptsächliche Quelle die Sekundärbildung aus Vorläufer-Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich Propan) [Sin94, Sin00] (vgl. Abschnitt 2.3). Alle Quellen liegen in der kontinentalen planetaren Grenzschicht. Die Quellen von CO sind neben biogenen Emissionen, Biomassenverbrennung und anthropogenen Emissionen ebenfalls die sekundäre Bildung aus Kohlenwasserstoffen (sowohl Methan als auch Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC)) [Sei98]. Die Lebensdauer in der Troposphäre von CO ist etwas länger als die von Aceton. McKeen et al. ermittelten eine lineare Abhängigkeit von Aceton zu CO aus Daten, die über dem Pazifik gemessen wurden [McK97, Sin95]. Die gefundene Abhängigkeit lautet:  $CO=162*Aceton+127$  (CO und Aceton in nmol/mol).

Von unserer Gruppe konnten in den vergangenen Jahren Aceton-Messungen in der Troposphäre durchgeführt werden, bei denen gleichzeitig auch CO gemessen wurde. Messungen in der Stratosphäre im Sommer über Kanada ergab eine lineare Näherung die Beziehung  $CO=68*Aceton+10$  [Woh00].

In den Zeitreihen der Spurengasmessungen im Juli 99 ist für den Großteil der Flüge eine ausgeprägte Korrelation zwischen CO und Aceton zu erkennen (vgl. Abb. A.3 - A.19). Abbildung 4.15 zeigt die Beziehung der beiden Spurengase für Juli 99. Der Flug am 08.07.99 liegt außerhalb des Datenfeldes aller anderen Messungen. Hohe Ozon-Konzentrationen zeigen, dass an diesem Tag die Stratosphäre erreicht wurde (vgl. Abb. 4.3). Für die stratosphärischen Daten kann man abschätzen, dass ca. 108 CO-Moleküle pro Aceton-Molekül gemessen wurden. Dieser Wert ist höher als der von Wohlfrom [Woh00], aber niedriger als die Beziehung, die für Daten aus der Pazifik-Region abgeleitet wurde [McK97].

Für troposphärische Flüge können unterschiedliche lineare Korrelationen festgestellt

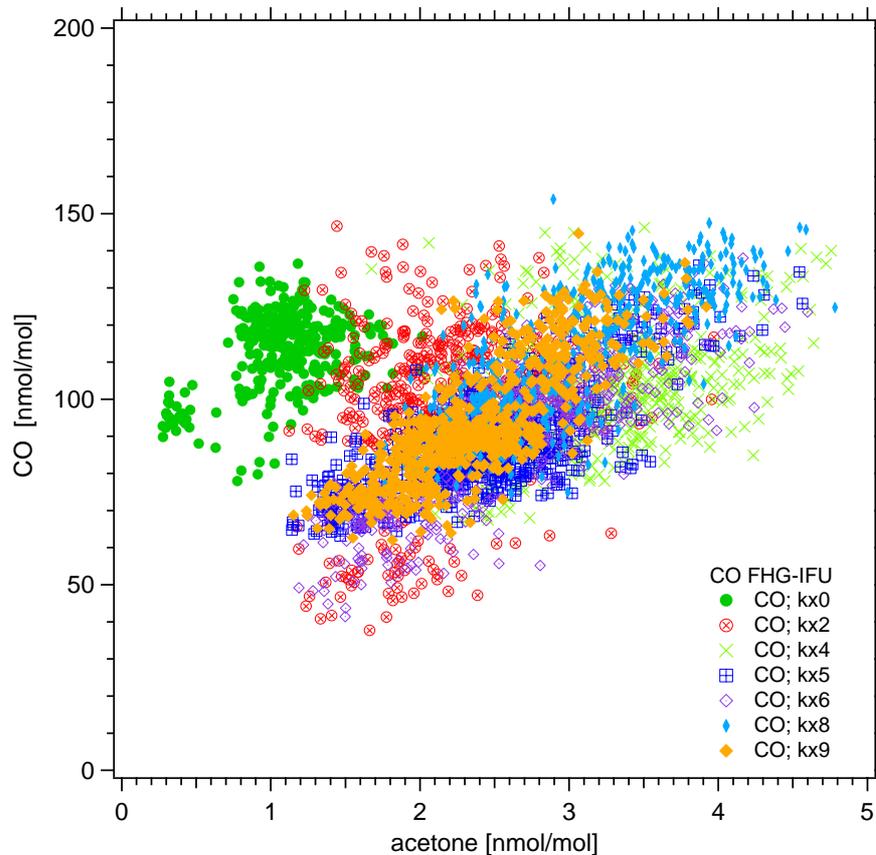


Abbildung 4.15:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  in Abhängigkeit von CO.

werden. Für die Daten des 29.7.99 ergibt die lineare Näherung  $\text{CO} = 32 \cdot \text{Aceton} + 17.2$ . Daraus ist ersichtlich, dass der CO-Anteil deutlich anders ist als in den Messungen von Singh et al. [Sin94]. Die Zusammensetzung variiert aber von Flug zu Flug. Minimal werden 22 und maximal 52 CO-Moleküle pro Aceton-Molekül in der Troposphäre bestimmt. Wie schon im Abschnitt 4.1.3 festgestellt, wurden im Juli 99 sehr hohe Aceton-Werte ermittelt. Der Anteil von Aceton im Vergleich zu CO ist ebenfalls sehr hoch. Im Juli wurde sehr häufig Konvektion beobachtet, die frische Verschmutzungen in die obere Troposphäre einbringen kann.

Der Aceton-Anteil beträgt im Mittel 3 % und maximal bis zu 4.5 %. Setzt man voraus, dass die Quellen und Senken von CO genau bekannt sind und auch die Senke von Aceton bekannt ist, kann man eine Abschätzung über die Quellstärke von Aceton machen. Im Gleichgewicht sollte das Verhältnis von CO zu  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  gleich dem Verhältnis der Quellen multipliziert mit den Lebensdauern sein ( $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]} = \frac{Q_{\text{CO}} \cdot \tau_{\text{CO}}}{Q_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} \cdot \tau_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}$ ) [Woh00]. Setzt man die Lebensdauer von CO  $\tau_{\text{CO}} = 60$  d und die Quellstärke  $Q_{\text{CO}} = 1800 - 2700$  Tg/a [Sei98] und die Lebensdauer von Aceton  $\tau_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 20$  d [Sin94], erhält man eine Quellstärke für Aceton von  $Q_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 169 - 253$  Tg/a. Diese Werte sind deutlich höher als eine Abschätzung von Singh et al. mit 56 Tg/a [Sin00]. Wie oben beschrieben, sind aber die Quellen nur sehr ungenau bekannt. In ländlichen Gegenden Europas werden maximale Aceton-Konzentrationen gemessen, wie sie auch in der oberen Troposphäre gemessen werden [Sol96].

### Korrelation von Aceton und Methanol

Messungen am Boden in ländlichen Gebieten ergaben Korrelationen zwischen Methanol und Aceton [Rie98, Sol96]. Die CIMS-Messung von Methanol ist wie in Abschnitt 3.4.5 und 4.1.4 beschrieben mit Problemen durch Rückreaktionen verbunden. Daher können in weiten Teilen der Troposphäre nur Untergrenzen angegeben werden. Unter diesen Einschränkungen kann das Verhältnis von Methanol und Aceton in der Troposphäre untersucht werden. Abb. 4.16 zeigt die Messdaten aller Flüge im Sommer 99, wie sie in den Abbildungen 4.9 und 4.13 schon als Höhenprofil dargestellt wurden.

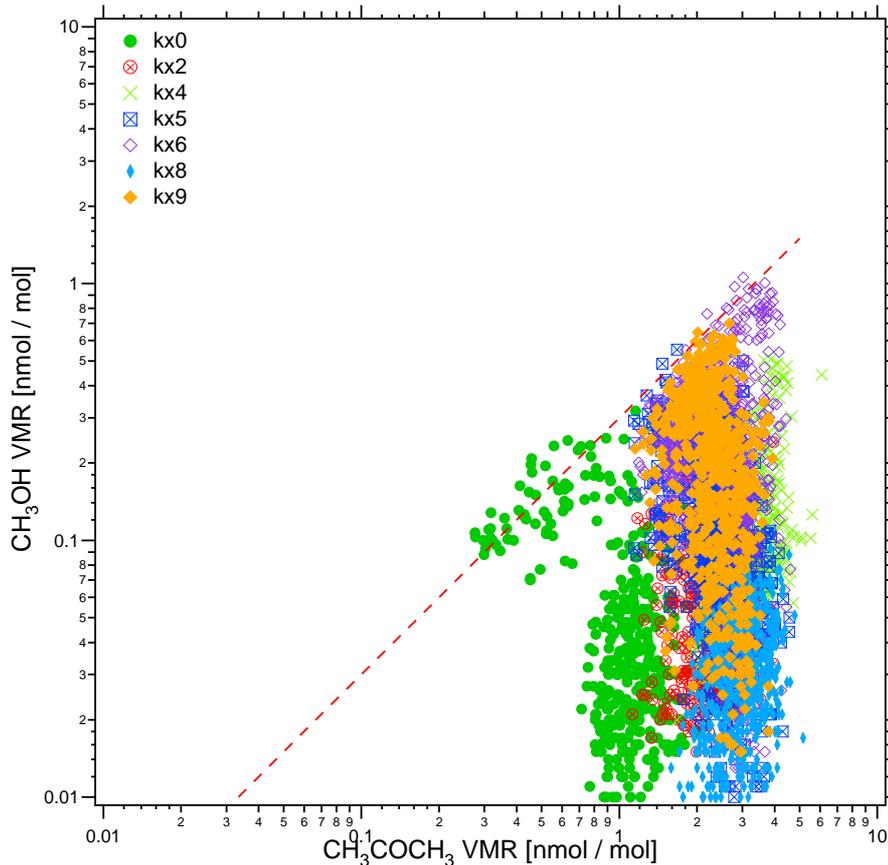
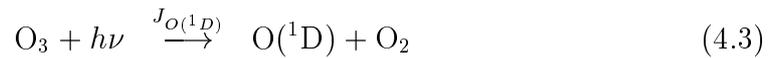


Abbildung 4.16:  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Abhängigkeit von  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

Auch in dieser Abbildung fallen die stratosphärischen Messpunkte vom 08.07.99 auf. Dort wurden geringe Methanol- und geringe Aceton-Werte gemessen, wie es auch zu erwarten ist. Gerade in der Stratosphäre ist die Wasserdampfkonzentration niedrig, was die korrekte Messung von Methanol ermöglichen sollte. Ansonsten streuen die Methanol-Werte in einem großen Bereich. Der maximale Methanol-Anteil beträgt 27%, d. h. dass in der oberen Troposphäre ungefähr viermal soviel Aceton wie Methanol gemessen wird. Am Boden wurde in ländlichen Gegenden ungefähr doppelt soviel Methanol wie Aceton gemessen. Singh et al. stellen Vermutungen über eine unbekannte Methanol-Senke an, da auch in anderen Gegenden in der Troposphäre weniger Methanol im Vergleich zu Aceton gemessen wurde [Sin00]. Wie für Aceton gilt aber auch für Methanol, dass die Quellen nicht sehr genau bekannt sind.

### 4.3 Einfluss von Aceton auf die HO<sub>x</sub>-Bildung

Bei der Photolyse von O<sub>3</sub> durch kurzwellige Strahlung ( $\lambda < 320$  nm) entstehen angeregte Sauerstoffatome O(<sup>1</sup>D). Diese sind metastabil, d. h. der Übergang in den Grundzustand O(<sup>3</sup>P) durch Strahlungsemission ist verboten. Der Übergang kann durch Stoß mit einem Stoßpartner (N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>) erfolgen. Bei Stößen mit einem Wassermolekül werden OH-Radikale gebildet. Folgende Gleichungen geben die wichtigsten ablaufenden Reaktionen wieder [Zel99]:



Die Reaktionen 4.4 - 4.6 laufen sehr schnell ab. Daher lässt sich die HO<sub>x</sub>-Bildung aus einer Betrachtung des Gleichgewichts der Reaktionen 4.3 - 4.6 berechnen.

$$P_{\text{OH}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{k_{\text{N}_2}[\text{N}_2] + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} * 2J_{\text{O}^{(1D)}}[\text{O}_3] \quad (4.7)$$

Die Ratenkoeffizienten  $k_{\text{N}_2} = 1.8 * 10^{-11}$ ,  $k_{\text{O}_2} = 2.3 * 10^{-11}$  und  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 2.2 * 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>/s sind aus der Literatur bekannt [Zel99, DeM97]. Die Photolyserate  $J = \int q(\lambda)\sigma(\lambda)I(\lambda, z)d\lambda$  hängt über den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  und die Quantenausbeute  $q$  von der Wellenlänge und über die Intensität  $I$  auch von der Höhe  $z$  ab. Abschätzungen von Photolyseraten können der Literatur entnommen werden. Die Konzentrationen von N<sub>2</sub> = 78.084 Vol.% und O<sub>2</sub> = 20.946 Vol.% sind allgemein bekannt [Zel99].

Zur Abschätzung der HO<sub>x</sub>-Bildungsraten aus Gleichung 4.7 müssen H<sub>2</sub>O- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen angenommen werden. Diese wurden aus den Daten der Messungen im Sommer 99 bestimmt (vgl. Abbildungen 3.25 und 4.3). Die in Abbildung 4.17 dargestellten Ozon-Werte sind höher als klimatologische Daten von Logan et al. und Modelldaten von Singh et al. [Log81, Sin00]. Teilweise wurden in der oberen Troposphäre im Sommer 99 noch höhere Ozon-Konzentrationen gemessen. Diese hohen Ozon-Konzentrationen können durch die Einmischung stratosphärischer Luft in die obere Troposphäre entstanden sein. Die O<sub>3</sub>-Konzentration ist daher nur eine grobe Abschätzung.

Unter der Annahme, dass OH-Radikale hauptsächlich aus der Reaktion von O(<sup>1</sup>D) mit H<sub>2</sub>O entstehen, sollte die OH-Konzentration in der Atmosphäre mit abnehmender H<sub>2</sub>O-Konzentration ebenfalls abnehmen.

Der hauptsächliche Verlustprozess für Aceton in der oberen Troposphäre ist die Photolyse [Cha87, Sin94]. In der unteren Troposphäre ist hingegen die Reaktion mit OH entscheidend. Singh et al. und unsere Gruppe haben auf HO<sub>x</sub>-Bildung aus Aceton-Photolyseprodukten hingewiesen [Sin95, Arn97a, McK97].

In Abbildung 4.18 ist schematisch dargestellt, wie Photolyseprodukte von Aceton weiterreagieren und dabei HO<sub>x</sub> gebildet werden kann. Direkte Produkte aus der Photolyse von Aceton sind Peroxymethyl- (CH<sub>3</sub>OO) und Peroxyacetyl-Radikale (CH<sub>3</sub>(CO)OO). Aus Peroxyacetyl-Radikalen kann Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH), Peressigsäure (CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>H) und Peroxyacetylnitrat (=PAN, CH<sub>3</sub>(CO)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) entstehen.

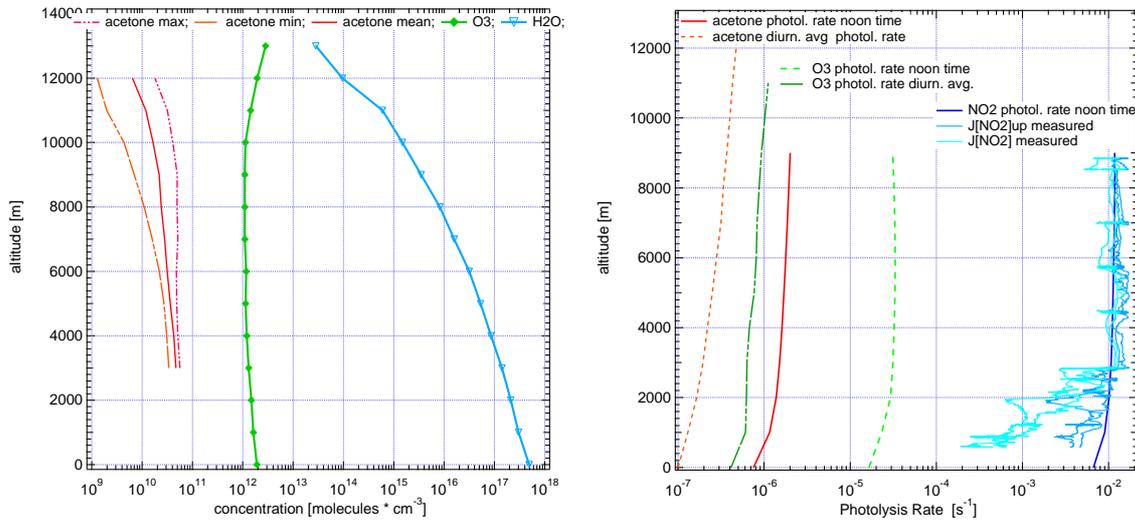


Abbildung 4.17: Mittlere Konzentrationen von Aceton, O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O (links), sowie Photolyseraten (rechts). Gemittelte Photolyseraten für Aceton nach Gierczak et al. [Gie98], Mittagswerte nach Ruggaber et al. [Rug94, STA00]. Gemittelte Ozonphotolyseraten nach Logan et al. [Log81]. Die für Mitte Juli berechneten NO<sub>2</sub>-Photolyseraten zur Mittagszeit sind mit Messungen des DLR während KONVEX abgebildet.

PAN ist thermisch nicht stabil und kann dadurch einen temporären Speicher für NO<sub>2</sub> darstellen. CH<sub>3</sub>(CO)OO reagiert mit NO weiter zu CH<sub>3</sub>OO. Aus CH<sub>3</sub>OO kann in weiteren Reaktionsschritten mit NO HO<sub>x</sub> gebildet werden, bis schließlich CO entsteht, welches in Folge zu CO<sub>2</sub> aufoxidiert wird.

Singh et al. fanden, dass pro photolysiertem Acetonmolekül 3.2 HO<sub>x</sub>-Radikale entstehen können [Sin95]. Die HO<sub>x</sub>-Bildung hängt von der NO<sub>x</sub>-Konzentration ab. Folkins und Chatfield fanden, dass bei niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen 1 HO<sub>x</sub>-Radikal und bei hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen 3.2 HO<sub>x</sub>-Radikale gebildet werden [Fol00]. Für die Abschätzung der mittleren HO<sub>x</sub>-Bildungsrate in Abb. 4.20 wurde angenommen, dass pro Aceton-Molekül 3 HO<sub>x</sub> entstehen. Zur Abschätzung der maximalen HO<sub>x</sub>-Bildungsrate wurden gemessene maximale Aceton-Konzentrationen (s. Abb. 4.17) und 3.2 HO<sub>x</sub>-Radikale pro Aceton-Molekül angenommen. Für die minimalen HO<sub>x</sub>-Produktionsraten wurden hingegen minimale Aceton-Konzentrationen und nur 1 HO<sub>x</sub>-Radikal pro Aceton-Molekül verwendet.

Während die Spurengaskonzentrationen aus Messungen bestimmt werden können, wurden die Photolyseraten für Aceton und Ozon im Sommer 99 nicht gemessen. Es können jedoch Abschätzungen für Tagesmittel und maximale Photolyseraten zur Mittagszeit aus der Literatur und aus Strahlungsmodellen verwendet werden. Vom DLR wurde die NO<sub>2</sub>-Photolyserate  $J_{NO_2}$  mit Strahlungs-Sensoren an Bord des Messflugzeugs bestimmt. Ein Sensor befindet sich am Boden des Flugzeugs und misst die von unten kommende Strahlung, ein anderer befindet sich in der Decke des Flugzeugs und misst die von oben kommende Strahlung. Die Messwerte dieser Sensoren sind für einen Flug als Höhenprofil in Abb. 4.17 als  $J[NO_2]_{up}$  measured und  $J[NO_2]$  measured abgebildet. Zum Vergleich wurden  $J_{NO_2}$  aus dem Modell von Ruggaber et al. für die Mittagszeit Mitte Juli in 48°N geografischer Breite ohne Bewölkung berechnet [Rug94, STA00]. Der

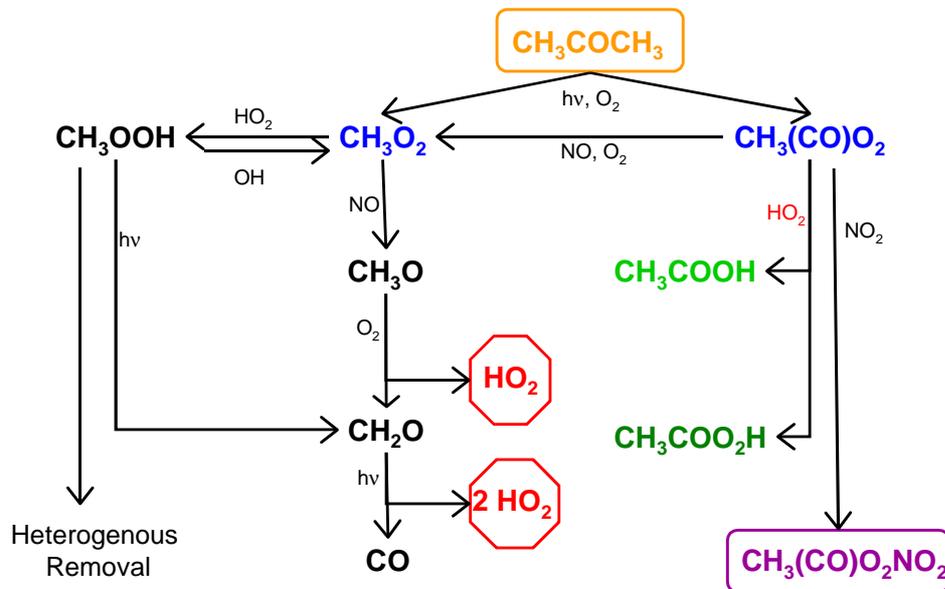


Abbildung 4.18: Produkte, die aus der Photolyse von Aceton entstehen (nach [Arn97a]).

Vergleich zeigt, dass in der freien Troposphäre die Modelldaten gut mit den gemessenen Daten übereinstimmen. In der Grenzschicht sind die gemessenen Daten kleiner als die Modelldaten. Die gemessenen Höhenprofile wurden jeweils bei Start und Landung über dem Flughafen Oberpfaffenhofen im Großraum München gewonnen, wo die Aerosol-Konzentration evtl. größer ist, als im Strahlungsmodell angenommen wird.

Zur Abschätzung der Aceton-Photolyseraten werden Daten von Gierczak et al. verwendet, die für Sommerbedingungen in  $40^\circ \text{N}$  als Tagesmittel berechnet wurden [Gie98]. Strahlungsmodellrechnungen für die Mittagszeit Mitte Juli in  $48^\circ \text{N}$  geografischer Breite werden in Abb. 4.17 ebenfalls als Funktion der Höhe angegeben.

Zur Abschätzung der  $\text{O}(^1\text{D})$ -Bildungsrate  $J_{\text{O}(^1\text{D})}$  wurden in Abb. 4.17 Daten von Logan et al. verwendet [Log81]. Maximale  $\text{O}(^1\text{D})$ -Bildungsraten zur Mittagszeit wurden aus dem Strahlungsmodell wie schon für die Aceton-Photolyse berechnet.

Abbildung 4.19 zeigt berechnete Aceton-Photolyseraten und  $J_{\text{O}(^1\text{D})}$  im Tagesverlauf für 15. Juli in mittleren Breiten an der Erdoberfläche und in 5 km Höhe. Daraus ist ersichtlich, dass die  $\text{O}(^1\text{D})$ -Bildung stärker vom Zenithwinkel abhängt als die Aceton-Photolyse.  $J_{\text{O}(^1\text{D})}$  weist daher einen ausgeprägteren Tagesgang auf. Die Bildung von  $\text{O}(^1\text{D})$  benötigt energiereichere Strahlung bei kleineren Wellenlängen, wodurch die stärkere Abhängigkeit vom Sonnenstand zu erklären ist [Wen98]. Zu beachten ist, dass der Tagesverlauf für  $11^\circ \text{W}$  berechnet wurde, die Tageszeit aber als *Universal Time* für  $0^\circ$  angegeben ist.

Abb. 4.20 stellt die Tagesmittel der  $\text{HO}_x$ -Produktionsraten aus der Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  dar. Verwendet wurden gemessene  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Profile und  $J_{\text{O}(^1\text{D})}$  aus

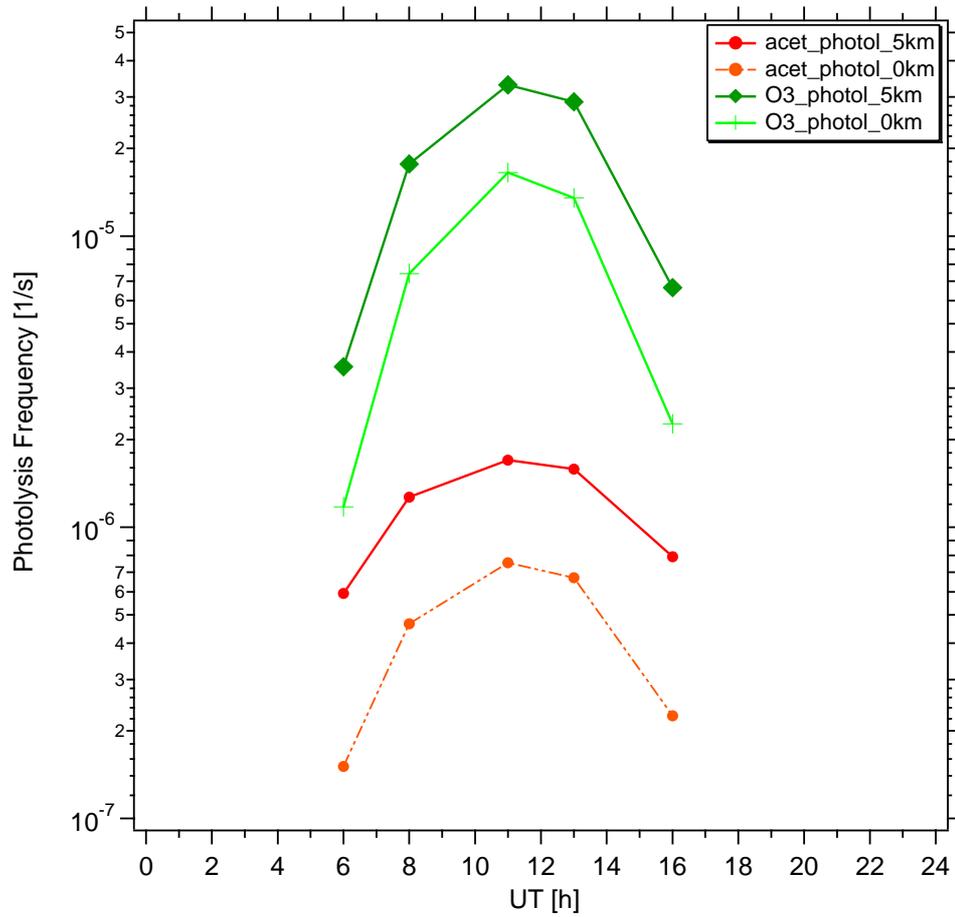


Abbildung 4.19: Tagesgänge der Photolyseraten von Ozon und Aceton für mittlere Verhältnisse im Juli.

[Log81]. Zum Vergleich ist die  $\text{HO}_x$ -Produktion aus der Aceton-Photolyse angegeben. Oberhalb von 7 km ist die mittlere  $\text{HO}_x$ -Produktion aus der Aceton-Photolyse größer als die aus der Ozon-Photolyse. Maximale Bildungsrate sind oberhalb 6 km höher und bis zu einem Faktor 20 größer.

Maximale  $\text{HO}_x$ -Bildungsrate aus der Aceton- und Ozon-Photolyse zur Mittagszeit sind in Abb. 4.21 gezeigt. Die verwendeten Photolyseraten wurden mit dem Strahlungsmodell von Ruggaber et al. für  $48^\circ \text{N}$  ohne Bewölkung berechnet [Rug94, STA00]. In Höhen ab 11 km werden mittlere Produktionsrate aus der Aceton-Photolyse vergleichbar mit Bildungsrate aus  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Maximale Bildungsrate für  $\text{HO}_x$  aus Produkten der Aceton-Photolyse sind in der oberen Troposphäre höher als Bildungsrate aus  $\text{O}(^1\text{D})$ .

Abbildungen 4.20 und 4.21 belegen, dass Aceton in der oberen Troposphäre einen großen Einfluss auf die  $\text{HO}_x$ -Konzentration hat. Mit den im Juli 99 gemessenen Aceton-Konzentrationen erwartet man in der oberen Troposphäre deutlich höhere  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen als vielfach angenommen. Die hier gemachten Abschätzungen sind allerdings sehr grob. Die  $\text{HO}_x$ -Bildung hängt von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration und vom Anteil  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}$  an  $\text{NO}_x$  ab [Fol00]. Im Sommer 99 wurden allerdings auch hohe  $\text{NO}$ -Konzentrationen in der oberen Troposphäre gemessen.

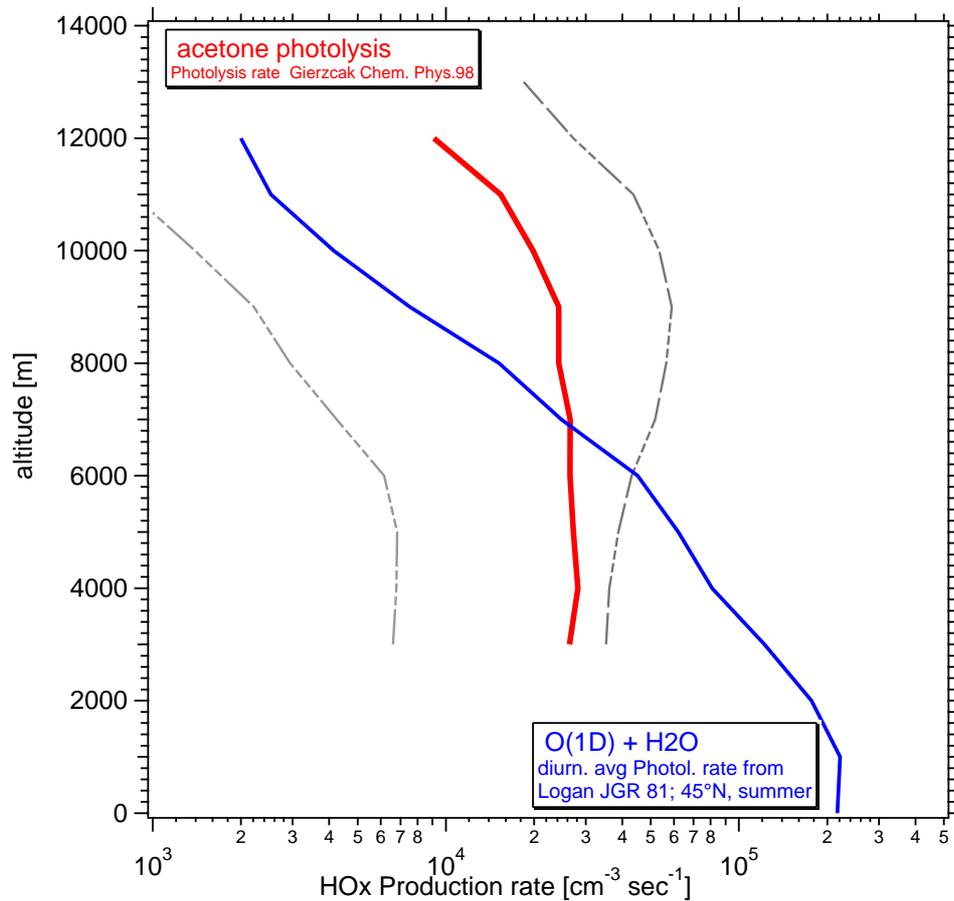


Abbildung 4.20: Über den Tag gemittelte HO<sub>x</sub>-Produktionsraten aus der Photolyse von Aceton (durchgezogene Linie mittlere Rate, gestrichelte Linien minimale und maximale Raten, weitere Erläuterungen s. Text) und der Reaktion O(<sup>1</sup>D) mit H<sub>2</sub>O für Sommer mittlere Breiten.

Die Messung von HO<sub>x</sub>-Radikalen ist äußerst schwierig und konnte im Sommer 99 nicht durchgeführt werden. Daher können diese Abschätzungen nicht mit Messungen verglichen werden. Wennberg et al. beobachteten höhere HO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der Troposphäre, als Berechnungen der Reaktion O(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>O ergeben. Unter der Annahme einer Aceton-Konzentration, die aus einer Korrelation mit CO berechnet wurde, konnten die gemessenen HO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit Modellrechnungen besser in Einklang gebracht werden [Wen98, Jae98]. Allerdings lagen die gemessenen HO<sub>x</sub>-Konzentrationen auch mit einer angenommenen Aceton-Konzentration von 0.55 nmol/mol und 1.1 nmol/mol noch höher als die Ergebnisse der Modellierung. Von den Autoren wird darauf hingewiesen, dass die Berechnung der Aceton-Konzentration aus einer Korrelation, die für Luftmassen über dem Pazifik bestimmt wurde [McK97], nicht für kontinentale Luftmassen gültig sein muss [Jae98]. Die Messungen im Juli 99 über Europa zeigen, dass über Kontinenten die Aceton-Konzentrationen erheblich höher sein können als vielfach angenommen.

Durch höhere HO<sub>x</sub>-Konzentrationen kann eine Zunahme der Stickoxid-Konzentration, etwa durch Flugzeugemissionen, eine höhere Ozonbildung bewirken

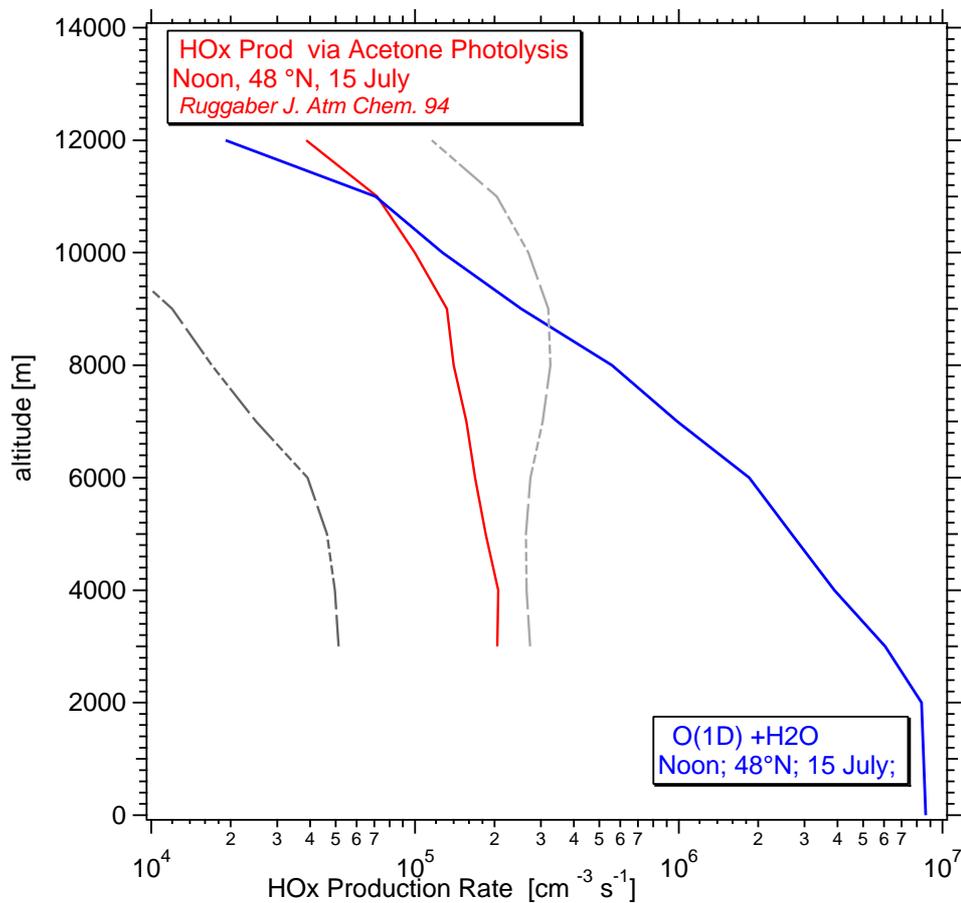


Abbildung 4.21:  $\text{HO}_x$ -Produktionsraten für die Mittagszeit im Juli ( $48^\circ \text{N}$ ). Bezeichnungen wie in Abb. 4.20.

[Wen98, Mül99, Jae99]. Auch der Transport von stickoxidreicher Luft aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre hat einen größeren Einfluss auf die Ozonbildung. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Photochemie in der oberen Troposphäre nicht vollständig verstanden ist. In-situ Messungen insbesondere von  $\text{HO}_x$  und Aceton können wichtige Aufschlüsse geben.

## 4.4 Spurengasmessungen in hohen geographischen Breiten

Im Winter 1997/98 wurden im Rahmen der Messkampagne **POLSTAR II** (Polar Stratospheric Aerosol Experiment) von Kiruna/Nordschweden aus Messflüge in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre durchgeführt. Neben der Partikelbildung wurde die großräumige Verteilung von Spurengasen und die Korrelation einiger Spurengase in der Stratosphäre untersucht. Im Lee des skandinavischen Gebirges expandieren die Luftmassen und kühlen dadurch in der Tropopausenregion stark ab. Durch die kalten Temperaturen kann es zu Partikelbildung und -wachstum kommen. In dieser Arbeit werden Korrelationen der von unserer Gruppe gemessenen Spurengase  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCN}$ , Aceton, Acetonitril und Methanol untersucht. Die Ergebnisse der 5 Messflüge und 2 Transferflüge können mit Messungen verglichen werden, die während früherer Messkampagnen (STREAM II 1995, POLSTAR I 1997, STREAM III 1997 [Sch97a]) durchgeführt wurden. In Anhang B werden die Instrumentierung der Messflugzeuge und die Messergebnisse der einzelnen Flüge dargestellt.

Zur CIMS-Messung von Spurengasen wurde ein Aufbau benutzt, wie er in Abb. 3.4 schematisch dargestellt ist. Ionenquellen erzeugen Ionen in der Luftströmung, deren Verteilung dann mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gemessen wird. Im Gegensatz zu den Messungen der KONVEX-Kampagne wurde eine sog. *passive* Strömung benutzt. Die Luft wird dabei aufgrund der Bewegung des Flugzeugs durch eine Edelstahlrohrleitung ( $\emptyset = 4 \text{ cm}$ ), die außerhalb der Grenzschicht des Flugzeugs in Flugrichtung gerichtet ist, geleitet und am Boden des Flugzeugs wieder nach außen geführt. In der Sammelleitung herrscht durch den Staudruck ein verglichen zum Außendruck etwas höherer Druck. Die Aufenthaltszeit des Gases in der Sammelleitung ist sehr kurz, da das Gas mit ca.  $60 \text{ m/s}$  durch die Leitung strömt. Wandkontakte können dadurch minimiert werden. Die Strömung ist turbulent. Die Geschwindigkeitsmessung der Gasströmung wird mit einem Flügelradanemometer durchgeführt, wie es in Anhang C.2 beschrieben ist. Ebenfalls im Gegensatz zu den KONVEX-Messungen wurde eine sog. *offene Ionenquelle* benutzt. Bei dieser Anordnung wird direkt in der Luftströmung zwischen zwei Elektroden eine Hochfrequenz-Spannung angelegt, die eine Gasentladung erzeugt. Durch den Einsatz zweier Quellen, die in unterschiedlichem Abstand zum Massenspektrometer wechselweise Ionen erzeugen, kann die Messmethode überprüft werden [Gri97, Woh00]. Die Spektren unterscheiden sich dann im Verhältnis der Edukt- zu den Produkt-Ionen.

### 4.4.1 $\text{HNO}_3$ in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre

$\text{HNO}_3$  entsteht hauptsächlich aus der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH-Radikalen ( $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ ).  $\text{NO}_2$  in der Troposphäre stammt entweder aus Stickoxid-Emissionen in der Grenzschicht oder wird durch Blitze oder durch Flugzeugabgase direkt gebildet (vgl. Kap. 4.1.1). In der Stratosphäre werden Stickoxide aus der Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{O}(^1\text{D})$  gebildet. Die Bildung von  $\text{O}(^1\text{D})$  nimmt in der Stratosphäre

mit der Zunahme der Intensität kurzwelliger UV-Strahlung zu.  $\text{HNO}_3$  hat in der Stratosphäre eine lange Lebensdauer, vergleichbar mit der von  $\text{O}_3$  [Mur93]. Daher wird erwartet, dass die Konzentration von  $\text{HNO}_3$  in der Stratosphäre zunimmt.

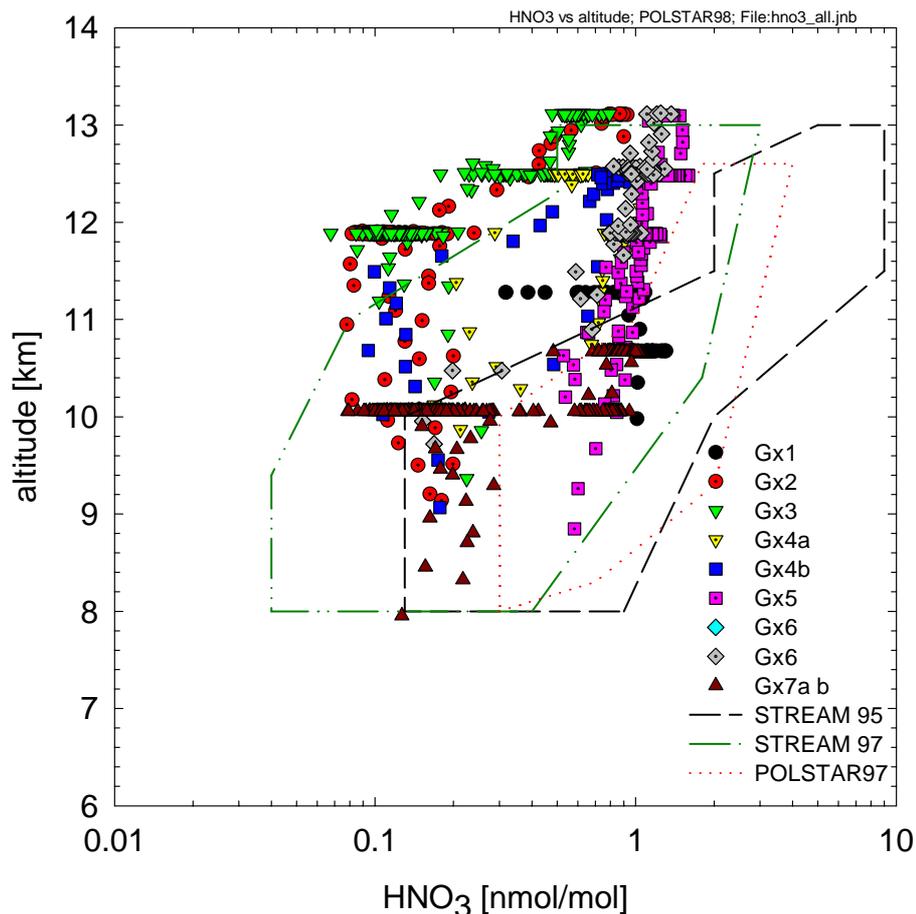


Abbildung 4.22:  $\text{HNO}_3$ -Höhenprofil im Vergleich mit Messdaten früherer Jahre [Sch97a].

Abb. 4.22 zeigt die gemessenen  $\text{HNO}_3$ -Volumenmischungsverhältnisse als Funktion der Höhe. Die  $\text{HNO}_3$ -VMR liegen in der oberen Troposphäre zwischen 0.08 und 0.5 nmol/mol und in der Stratosphäre zwischen 0.05 und 1.5 nmol/mol. Die Nachweismethode konnte während zwei Messflügen durch den wechselweisen Einsatz zweier Ionenquellen in unterschiedlichem Abstand zum Massenspektrometer überprüft werden. Durch die unterschiedliche Ionenverweilzeit erwartet man eine unterschiedliche Verteilung der Produkt- zu den Edukt-Ionen. Die CIMS-Auswertung ergab für die Messungen mit den unterschiedlichen Ionenquellen eine gute Übereinstimmung.

Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen im Winter 98 waren insgesamt deutlich niedriger als in den Jahren 95 und 97. Im Winter 95 wurden die hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen durch eine Denitrifizierung der mittleren Stratosphäre und eine dadurch bedingte Nitrifizierung der unteren Stratosphäre erklärt. Darunter wird der Prozess verstanden, durch

den in der mittleren Stratosphäre PSC-Partikel\* aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet werden und so stark anwachsen, dass sie sedimentieren und in der unteren Stratosphäre wieder verdampfen können. Dadurch wird effektiv  $\text{HNO}_3$  aus der mittleren in die untere Stratosphäre transportiert [Fah90, Fis97, Arn98].

Ozon wird in der mittleren Stratosphäre hauptsächlich durch den sog. Chapman-Zyklus aus der Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{O}_2$  gebildet (vgl. Glgn. 2.1 und [Mur93, Way00]). Es hat in der ungestörten Stratosphäre eine lange photochemische Lebensdauer von einigen Monaten [Mur93]. Es ist daher zu erwarten, dass die  $\text{O}_3$ -Konzentration in der Stratosphäre mit zunehmender Höhe ansteigt. Abb. 4.23 zeigt die gemessene Ozon-Konzentration in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration. Es ist eine Korrelation zu erkennen. Ab  $\text{O}_3$ -Werten von ca. 200 nmol/mol findet man die Abhängigkeit  $\text{O}_3 = 660 \cdot \text{HNO}_3 - 235$ . Bei geringeren  $\text{O}_3$ -Werten zwischen 100 und 200 nmol/mol ist die Korrelation mit  $\text{O}_3 = 250 \cdot \text{HNO}_3 + 60$  hingegen deutlich anders. Im Bereich zwischen 100 und 200 nmol/mol  $\text{O}_3$  ist der Übergangsbereich von der Tropopausenregion in die untere Stratosphäre anzusiedeln. Vielfach wird die chemische Tropopause bei Ozonwerten über 100 nmol/mol definiert [Fis97]. Singh et al. benutzen als Kriterium für rein stratosphärische Daten  $\text{O}_3 > 200$  nmol/mol [Sin97]. Aus Abb. 4.23 ist zu erkennen, dass die Wasserdampfkonzentration unterhalb von 200 nmol/mol  $\text{O}_3$  deutlich zunimmt, ein weiterer Hinweis für den Einfluss troposphärischer Luft. Auswasch- und Partikelbildungsprozesse sind in der Troposphäre die hauptsächliche Senke für  $\text{HNO}_3$ . Daher kann der stärkere Rückgang von  $\text{HNO}_3$  bei  $\text{O}_3$ -Werten unter ca. 200 nmol/mol mit der ansteigenden Wasserdampfkonzentrationen zusammenhängen.  $\text{O}_3$  ist hingegen nicht von diesen Verlustprozessen betroffen und hat in der obersten Troposphäre eine lange Lebensdauer. Die Änderung der Verhältnisse von  $\text{O}_3$  zu  $\text{HNO}_3$  kann daher durch zusätzliche Verlustprozesse von  $\text{HNO}_3$  erklärt werden.

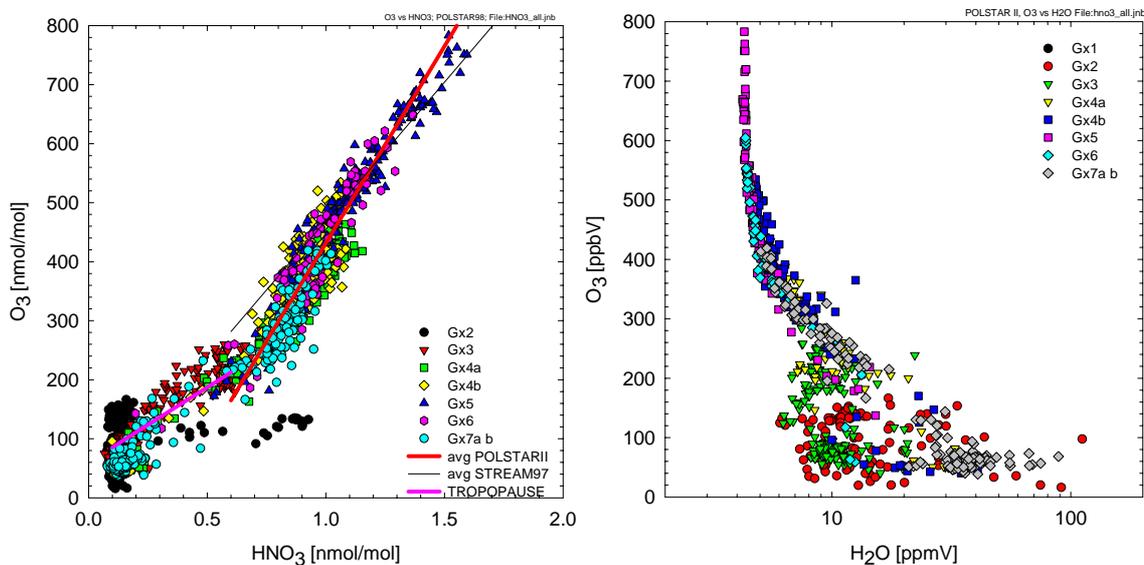


Abbildung 4.23:  $\text{HNO}_3$  in Abhängigkeit von Ozon (links).  $\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von Ozon (rechts).

\*PSC=Polar Stratospheric Clouds, näheres zu PSC findet sich z. B. in [Way00]

Im Winter 1997 wurde ein geringeres Verhältnis von  $O_3$  zu  $HNO_3$  gefunden [Sch97a, Sch99]. Für Messungen im Januar (POLSTAR I) wurde für stratosphärischen Daten die Beziehung  $O_3 = 241 \cdot HNO_3 + 64$  im März (STREAM II) hingegen  $O_3 = 560 \cdot HNO_3 + 120$  gefunden. Gleichzeitig wurde eine Abnahme des  $HNO_3$ -Anteils am  $NO_y$  festgestellt.

Im Winter 98 hat vermutlich keine Umverteilung reaktiven Stickstoffs aus der mittleren Stratosphäre in die untere Stratosphäre stattgefunden. Es wurden im Vergleich zu  $O_3$  geringe  $HNO_3$ -Konzentrationen gefunden, wie sie ungestörten Bedingungen entsprechen. Ziereis et al. führen aus  $NO_y$ - und  $O_3$ -Messungen den Transport von Luftmassen aus tropischen Regionen als Grund für den großen  $O_3$ -Anteil an [Zie00].

### Verhältnis $HNO_3$ zu $NO_y$

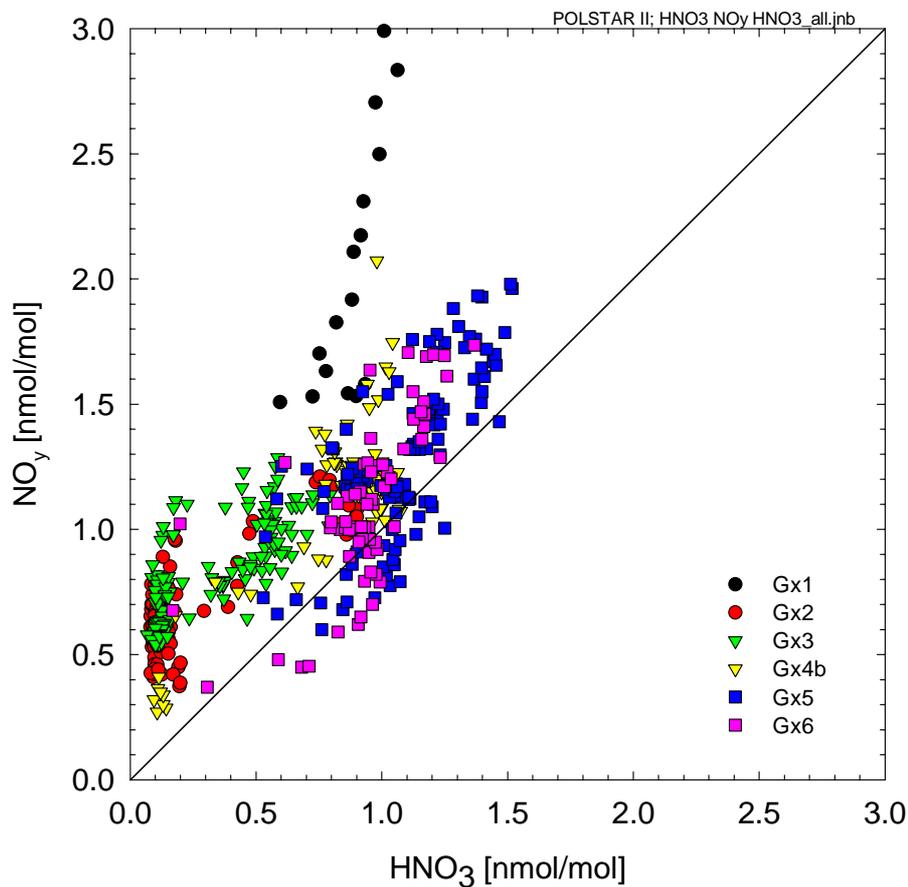


Abbildung 4.24:  $HNO_3$  verglichen mit der  $NO_y$ -Messung des DLR.

Vergleicht man Messungen der Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen  $NO_y$  mit denen von  $HNO_3$ , ist die in Abb. 4.24 dargestellte Abhängigkeit zu erkennen: Der  $HNO_3$ -Anteil am  $NO_y$  beträgt ca. 80 %. Die Messwerte streuen jedoch sehr stark. In wenigen Fällen wurde mehr  $HNO_3$  als  $NO_y$  gemessen. Dies war bei den Flügen am 29.01.98 (Gx5) und 01.02.98 (Gx6) der Fall. Wie im Anhang in den Abb. B.8 und B.9

zu erkennen, wurde jeweils zu Beginn der Flüge mehr  $\text{HNO}_3$  als  $\text{NO}_y$  gemessen.  $\text{HNO}_3$  nahm ähnlich wie  $\text{O}_3$  schnell bei Erreichen der Stratosphäre zu, während für  $\text{NO}_y$  ein langsames Ansteigen beobachtet wurde. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass in diesen Flugabschnitten  $\text{NO}_y$  unterschätzt wird. Klammert man diese Datenpunkte aus, kann ein Verhältnis  $\text{HNO}_3/\text{NO}_y = 0.8$  abgeleitet werden, das schon früher z. B. im Januar 97 gemessen wurde. Deutlich davon abweichend wurde auf dem Transferflug am 19.1.98, der vor allem in der Troposphäre stattfand, ein deutlich geringerer  $\text{HNO}_3$ -Anteil an  $\text{NO}_y$  gemessen.

#### 4.4.2 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre

Da die Quellen von Aceton sich am Boden befinden und die Photolyse als Senke mit zunehmender Höhe stärker wird, sollte die Aceton-Konzentration in der Stratosphäre deutlich abnehmen. Durch die Temperaturinversion an der Tropopause wird der Austausch von der Troposphäre in die Stratosphäre unterdrückt.

Wie Abbildung 4.25 zeigt, lagen die Aceton-Konzentrationen im Winter 98 zwischen

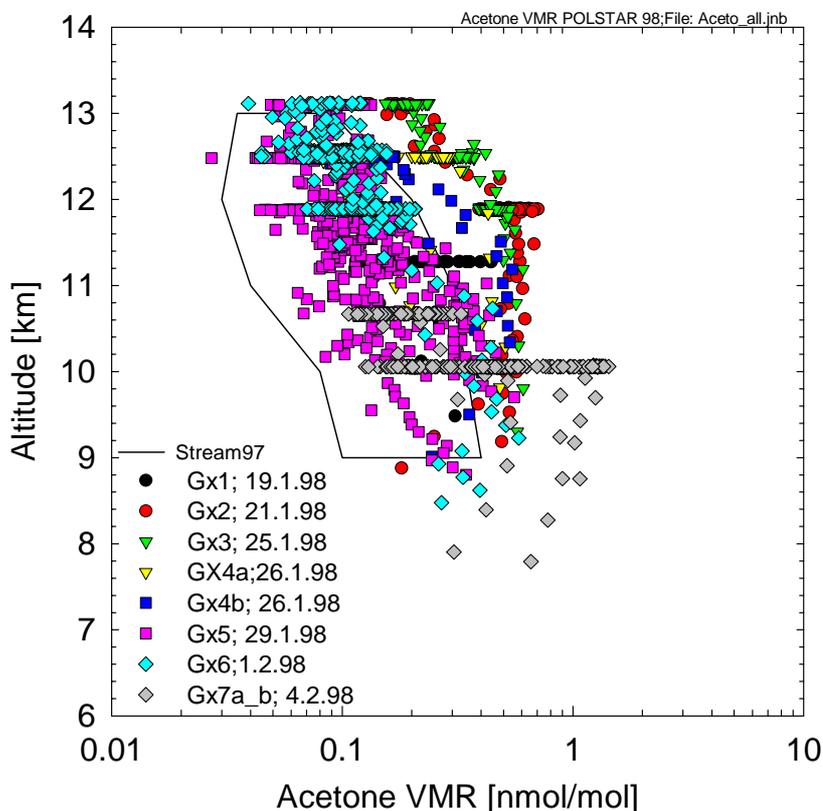


Abbildung 4.25:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ -Höhenprofil im Winter 98. Zum Vergleich sind Daten eingezeichnet, die im Winter 97 gewonnen wurden [Sch97a].

0.05 und 1.2 nmol/mol und nehmen mit zunehmender Höhe ab. Da die Wasserdampfkonzentrationen in der polaren oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre sehr gering sind (vgl. Abb. 4.23), ist eine Beeinflussung der Messungen durch Rückreaktionen nicht zu erwarten. Wie in den Kapiteln 3.4.3 und 4.1.3 beschrieben, ist die Rückreaktion bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen deutlich unter  $1000 \mu\text{mol/mol}$  zu vernachlässigen. Eine weitere Bestätigung dafür liefern die Messungen, die durch Variation der Ionenverweilzeit mittels zweier Ionenquellen durchgeführt wurden. Diese Messungen ergaben, dass bis auf wenige Ausnahmen während der Transferflüge Gx7a und Gx7b am 04.02.98 die Ergebnisse von der Ionenverweilzeit unabhängig waren.

In Abbildung 4.26 sind die Aceton-VMR gegen  $\text{H}_2\text{O}$  aufgetragen. Geringe Wasserdampfkonzentrationen können stratosphärischer Luft zugeordnet werden. Gleichzeitig wurden dort geringe Aceton-Konzentrationen gemessen. Bei höheren Wasserdampfkonzentration nimmt die Aceton-Konzentration zu. Daraus kann gefolgert werden, dass bei diesen geringen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen Rückreaktionen noch vernachlässigt werden können. Aceton ist mit  $\text{O}_3$  antikorreliert. In der Stratosphäre nimmt Aceton deutlich ab, da es dort photolytisiert aber nur langsam nachtransportiert wird. Höchste Aceton-VMR werden in der Troposphäre gemessen.

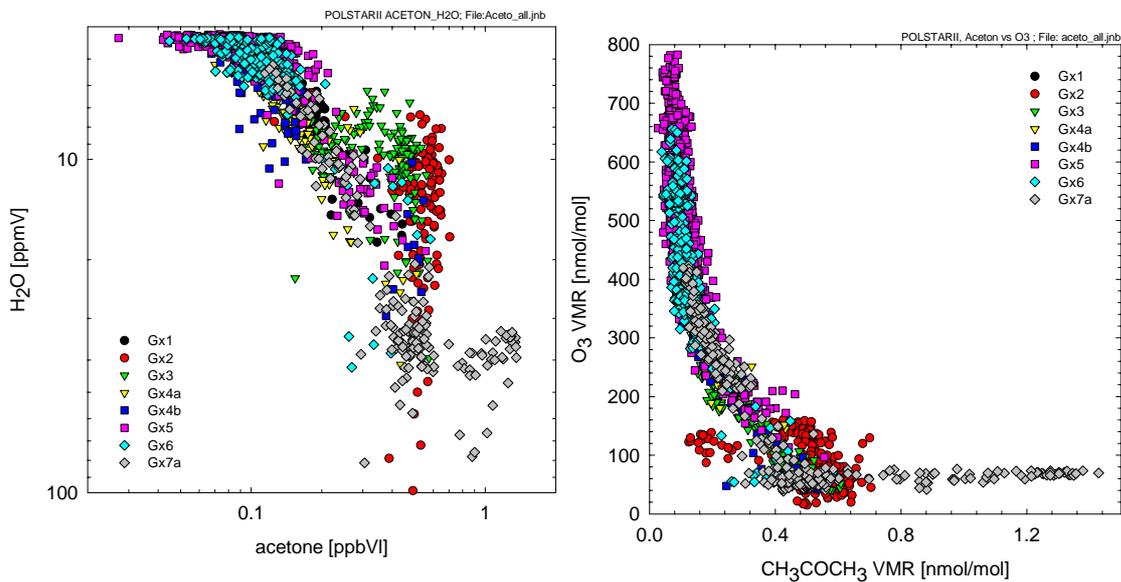


Abbildung 4.26:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  in Abhängigkeit von  $\text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{O}_3$  (rechts). Die Wasserdampfskala nimmt von  $100 \mu\text{mol/mol}$  am Ursprung auf  $4 \mu\text{mol/mol}$  ab, da geringerer Wasserdampf größeren Höhen und damit auch höheren Ozonwerten entspricht ( $\text{H}_2\text{O}$ -Messung vom FZ-Jülich,  $\text{O}_3$  vom DLR-IPA).

In Abb. 4.27 ist eine deutliche Antikorrelation von Aceton und  $\text{HNO}_3$  zu erkennen. Dies ist durch die unterschiedlichen Quellen der beiden Spurengase zu erklären. Einige Messpunkte des Flugs Gx7 am 04.02.98 fallen aus dieser Antikorrelation heraus. An diesem Tag wurden aus Berechnungen eines chemischen Transportmodells höhere  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen in der Nähe der Westküste Irlands vorhergesagt. Wie in Abbildung B.10 zu erkennen, nahmen gleichzeitig mit  $\text{NO}$  auch die Aceton- und  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen zu. Ein Produkt der Masse 120 amu kann Essigsäure zugeordnet

werden ( $\text{CO}_3^- \text{CH}_3\text{COOH}$ ) [Vii98, Rei99]. Die Zunahme von Aceton wird begleitet von einer Zunahme von Essigsäure auf bis zu  $0.04 \text{ nmol/mol}$  (vgl. Abb. B.10). In diesem Flugabschnitt stammen die Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht. Durch den Eintrag von neuen Emissionen in die obere Troposphäre, fallen diese Luftmassen aus der Korrelation heraus.

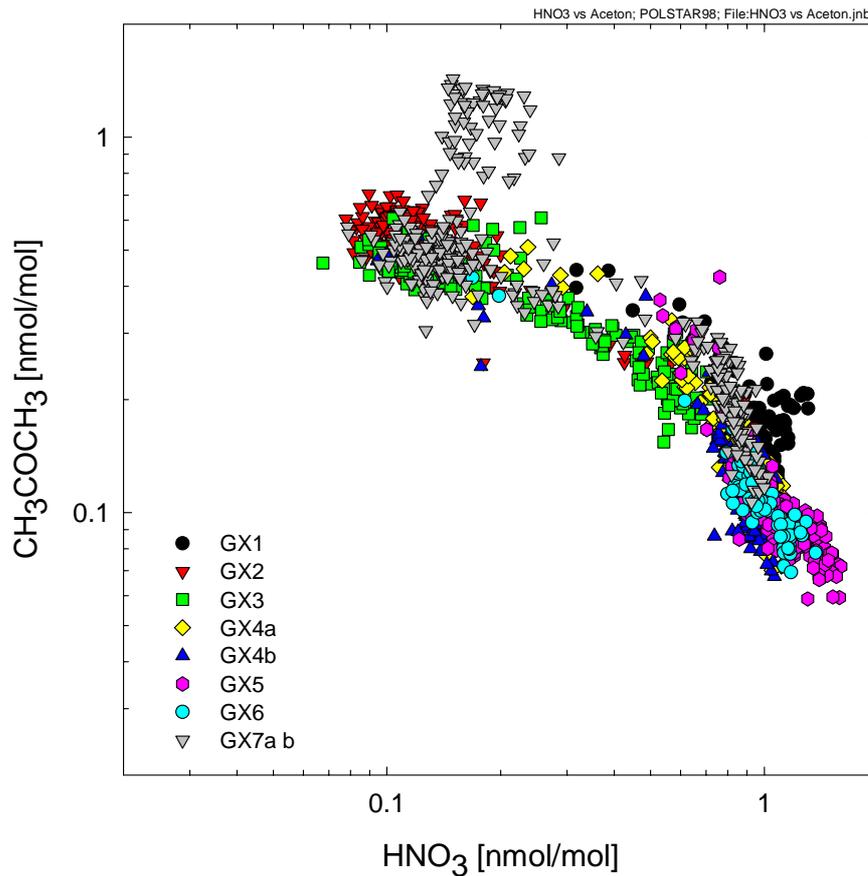


Abbildung 4.27: Aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) in Abhängigkeit von  $\text{HNO}_3$  im Winter 98.

### Verhältnis Aceton zu CO

Wie schon für die Messungen im Sommer 99 gezeigt, ist in der Troposphäre eine Korrelation zwischen CO und Aceton zu finden (vgl. Kap. 4.2). Dies ist durch vergleichbare Quellen am Erdboden und durch vergleichbare Lebensdauern in der oberen Troposphäre begründet. Abbildung 4.28 zeigt das Verhältnis von CO zu Aceton für die Messungen im Winter 98. Die CO-Messungen wurden vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz mit einem TDLAS-Instrument durchgeführt. Eine genauere Beschreibung der Messmethode ist in [Fis97] zu finden. Im Vergleich zu den Messungen im Sommer 99 wurden deutlich geringere Aceton-Konzentrationen gefunden. Eine lineare Näherung durch alle Messpunkte ergibt  $\text{CO} = 240 * \text{aceton} + 15$  mit einer maximalen Abhängigkeit  $\text{CO} = 382 * \text{aceton} + 26$  und einer minimalen  $\text{CO} = 139 * \text{aceton} + 15$ . In

Abb. 4.28 ist zusätzlich eine Abhängigkeit eingezeichnet, wie sie aus Daten der Pazifikregion bestimmt wurde [McK97]. Aus den Daten im Winter 97 (STREAM III) wurde eine Beziehung ( $\text{CO} = 266 * \text{Aceton} + 8.4$ ) abgeleitet [Sch97a]. Daraus folgt, dass Aceton mit CO auch in Gebieten, die entfernt von Quellen sind, korreliert ist.

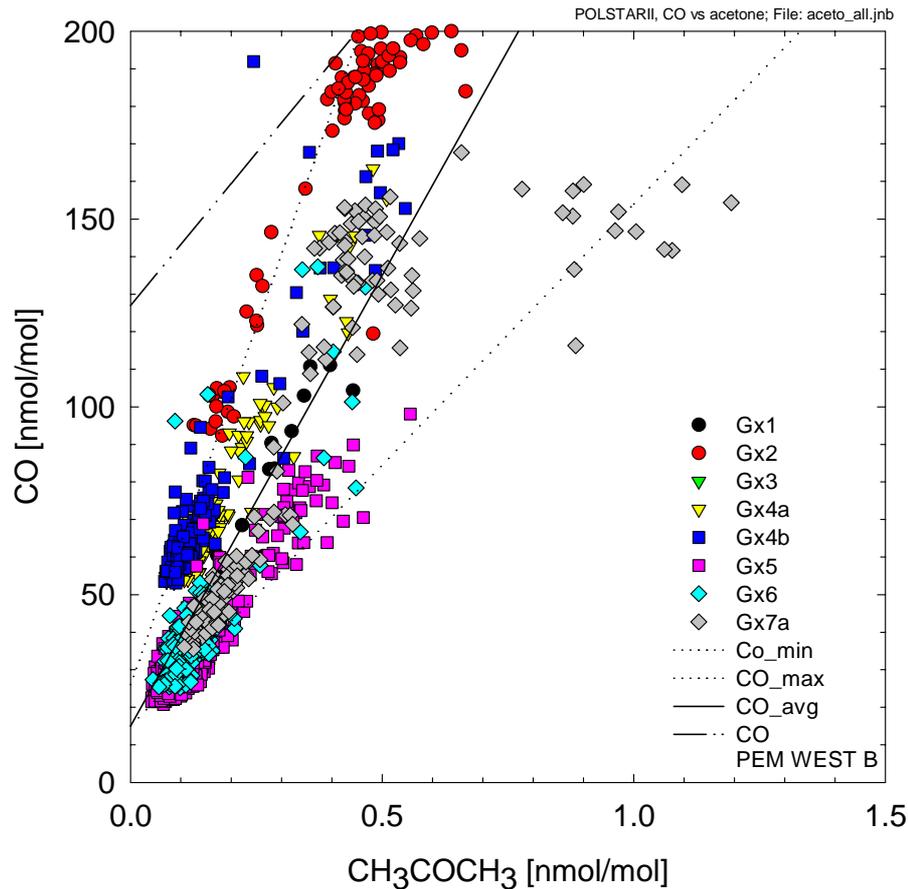


Abbildung 4.28: Verhältnis Aceton zu CO im Winter 98. CO-Messung vom MPI-C Mainz.

#### 4.4.3 $\text{CH}_3\text{OH}$ in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre

Die Messung von Methanol wird durch Rückreaktionen beeinflusst (vgl. Kap. 3.4.5). In der Stratosphäre sind die Wasserdampfkonzentrationen jedoch so gering, dass Rückreaktionen vernachlässigt werden können. Wie aber aus Abb. 4.26 zu erkennen, steigen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen in der Tropopausenregion an. Es kann dann zu einer Unterschätzung der Methanol-Konzentrationen aus der ACIMS-Auswertung kommen. Abb. 4.29 zeigt die Abhängigkeit der Methanol-Konzentration von der Ozon- und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration. Abb. 4.30 zeigt die im Winter 98 gemessenen Methanol-Konzentrationen, deren höchster Wert 0.2 nmol/mol ist, als Funktion der Höhe. In der Troposphäre ist die angegebene Konzentration nur eine Untergrenze.

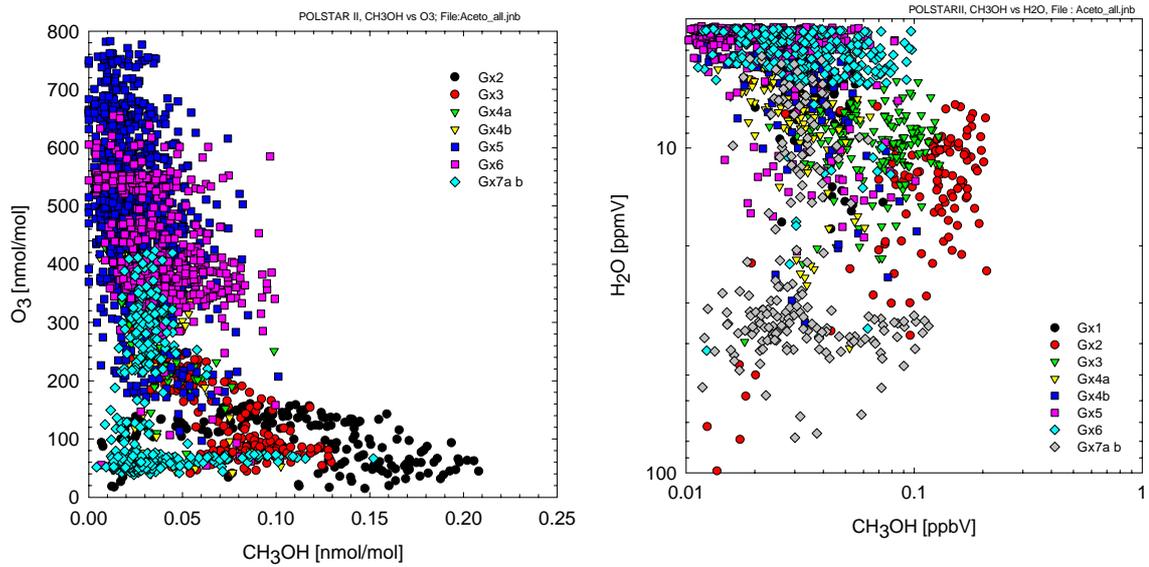


Abbildung 4.29: CH<sub>3</sub>OH- als Funktion der Ozon- (links) und der H<sub>2</sub>O-Konzentration (rechts) im Winter 98.

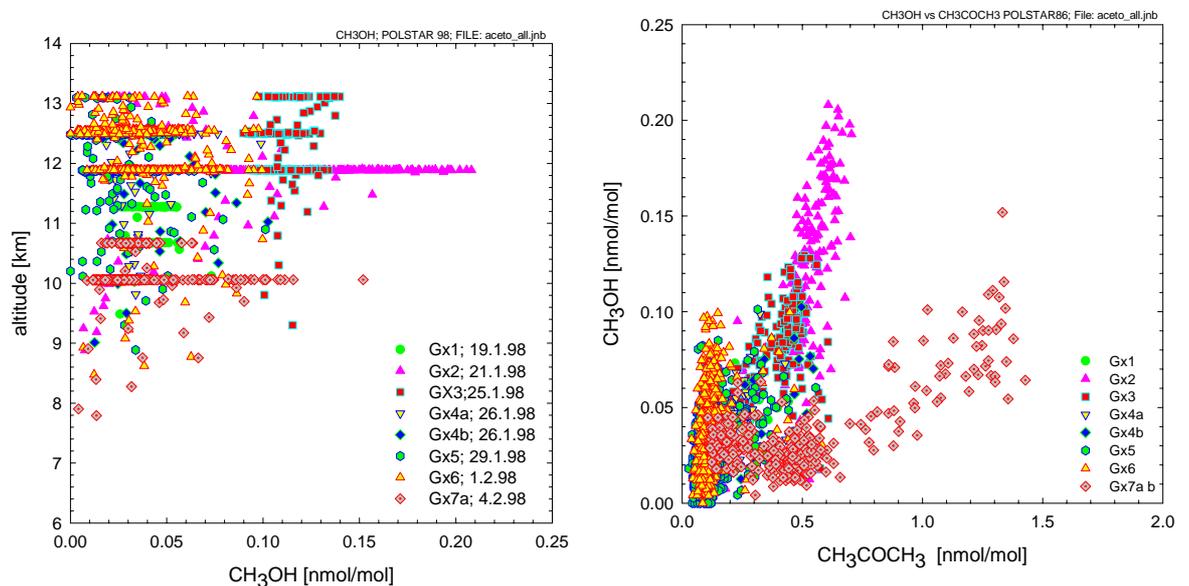


Abbildung 4.30: CH<sub>3</sub>OH- Höhenprofil im Winter 98 (links). CH<sub>3</sub>OH in Abhängigkeit von Aceton (rechts).

Da die Quellen von Aceton und Methanol ähnlich sind und auch die Lebensdauern vergleichbar sind, kann man eine Korrelation der Spurengase erwarten. Aus Messungen am Boden wurden Korrelationen für die Spurengase gefunden [Sol96, Rie98]. Abb. 4.30 zeigt die Abhängigkeit der beiden Spurengase in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Für die einzelnen Flüge sind jeweils deutliche Korrelationen zu erkennen. Allerdings streuen die Daten insgesamt deutlich. Obwohl angenommen wird,

dass Methanol eine etwas höhere Lebensdauer als Aceton hat und in einigen Bodenmessungen deutlich mehr Methanol als Aceton gemessen wurde, fanden wir deutlich geringere Methanol-Konzentrationen verglichen zu Aceton. Singh et al. vermuten, dass es zusätzliche noch nicht bekannte Verlustprozesse für Methanol gibt [Sin00]. Weitere Messungen von Methanol sind wünschenswert.

#### 4.4.4 $\text{CH}_3\text{CN}$ in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre

Es wird davon ausgegangen, dass Acetonitril aus Biomassenverbrennung, Industrie- und Automobil-Emissionen stammt [Sch97b]. Die Lebensdauer ist so lange, dass es auch in der Stratosphäre zu finden ist [Arn78]. Messungen in der unteren Stratosphäre ergaben im Mittel Volumenmischungsverhältnisse zwischen 0.10 und 0.16 nmol/mol [Sch97b]. Wie schon in Abschnitt 3.4.4 durch Labormessungen gezeigt, wird die Ionen-Molekül-Reaktion von Acetonitril und  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  durch Rückreaktionen beeinflusst. Die geringen Wasserdampfkonzentrationen in der Stratosphäre rechtfertigen jedoch die Annahme, dass diese zu vernachlässigen sind. Dies wird auch durch Messungen von Acetonitril über zwei unterschiedliche Ionenverweilzeiten unterstützt. Jedoch schon in der oberen Troposphäre kann es zu einer Unterschätzung der  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Konzentration kommen.

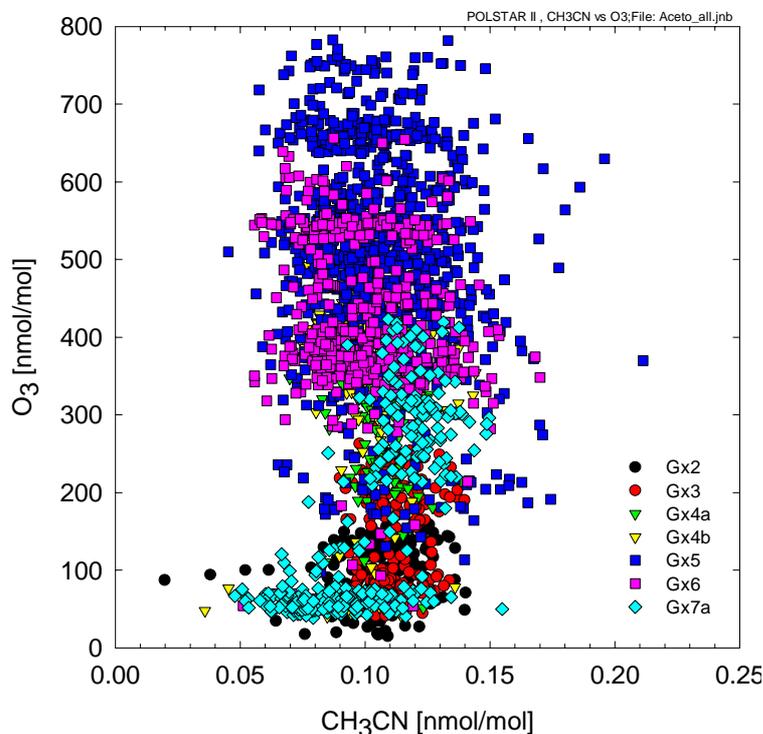


Abbildung 4.31:  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Abhängigkeit von Ozon im Winter 98.

Die Korrekturfunktion, die für die Messungen im Sommer 99 im Labor gefunden wurde (Glg. 3.29), kann nicht auf die Messungen im Winter 98 angewendet werden,

da die Druckverhältnisse, Ionenverweilzeiten und Wasserdampfkonzentrationen bei der passiven Strömung, prinzipiell anders sind. Es ist daher zu berücksichtigen, dass die Messdaten in Abb. 4.31 nur eine Untergrenze darstellen, wenn die Wasserdampfkonzentrationen hoch sind. In Abbildung 4.31 sind die Acetonitril-Daten gegen Ozon aufgetragen. Über die Ozondaten kann man stratosphärische von troposphärischen Messungen unterscheiden.

Die  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Konzentrationen im Winter 98 lagen im Bereich zwischen 0.05 und 0.15 nmol/mol. Im Mittel wurden 0.11 nmol/mol aus den vornehmlich stratosphärischen Daten abgeleitet. Die Daten liegen damit an der Untergrenze der Daten, die im Winter 95 gemessen wurden [Sch97b]. Unterschiedliche Herkunft der Luftmassen kann vermutlich dafür verantwortlich gemacht werden. Ein Rückgang von Acetonitril in der Stratosphäre mit zunehmender Höhe, der durch zusätzliche Verlustprozesse begründet wäre, wie sie von Schneider et al. aufgeführt werden [Sch97b], konnte aus den Messungen im Winter 98 nicht abgeleitet werden.

#### 4.4.5 HCN in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre

HCN entsteht am Boden hauptsächlich aus Biomassenverbrennung. Nimmt man an, dass es eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre hat, würde man eine nahezu gleichmäßige Verteilung erwarten. In der Stratosphäre wurden in der Vergangenheit von unserer Gruppe einheitliche Werte um 0.16 nmol/mol gefunden [Sch97b]. Jedoch wurden auch deutlich kleinere Werte gemessen [Sch97a]. Messungen von Zhao et al. in der Troposphäre über Japan weisen eine deutliche jahreszeitliche Schwankung zwischen 0.195 nmol/mol im Winter und 0.333 nmol/mol im Sommer auf [Zha00]. Spitzenwerte über 0.4 nmol/mol wurden beobachtet. Diese werden auf die jahreszeitliche Schwankung von Biomassenverbrennung mit einem Maximum im Sommer zurückgeführt. Solche jahreszeitlichen Schwankungen sind nur dann möglich, wenn die Lebensdauer nur im Bereich einiger Monate liegt. Vermutungen über zusätzliche Verluste in Ozeanen wurden angestellt [Li00]. Modellierungen ergaben in der Stratosphäre in nördlichen Breiten zwischen 0.18 und 0.22 nmol/mol HCN [Li00]. Messungen in der oberen Troposphäre in den Tropen und Subtropen ergaben Volumenmischungsverhältnisse zwischen 0.2 und 0.9 nmol/mol HCN. Die erhöhten HCN-Werte werden auf Biomassenverbrennung zurückgeführt [Rin98]. Über den Zeitraum von 1996 bis Anfang 1998 beobachteten Rinsland et al. in der freien Troposphäre über Hawaii neben einer jahreszeitlichen Variation einen deutlichen Anstieg [Rin99]. Dieser Anstieg der HCN-Konzentration wird auf eine Zunahme von Waldbränden in Asien (insbesondere Indonesien) zurückgeführt. Es zeigte sich also in den vergangenen Jahren, dass die HCN-Konzentration durchaus variabel sein kann.

HCN wird mit CIMS über die Reaktion mit  $\text{CO}_3^-$ -Ionen gemessen. Der Ratenkoeffizient beträgt  $3.17 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [Sch97b]. Da die Messung von HCN auch durch Rückreaktionen beeinträchtigt sein kann, sind Konzentrationen in der Troposphäre nur als Untergrenzen zu betrachten. Durch die geringe Wasserdampfkonzentration in der Stratosphäre ist dort die Annahme gerechtfertigt, dass Rückreaktionen vernachlässigt werden können. Wie Abb. 4.32 zeigt, variieren die gemessenen Konzentrationen von

HCN stark. Die HCN-Daten sind als Funktion der Ozon-Werte dargestellt, um stratosphärische Messungen ( $O_3 > 100$  nmol/mol) von troposphärischen zu unterscheiden. In der Stratosphäre wurden HCN-VMR zwischen 0.09 und 0.45 nmol/mol gemessen. In der Stratosphäre ist die Lebensdauer sehr lange, auch wenn es zusätzliche Verlustprozesse durch Aufnahme in Ozeane gibt. Variationen von HCN geben daher evtl. Aufschluss über die Herkunft der Luftmassen. Es kann sein, dass durch starke Biomassenverbrennung im Jahr 1997 in Asien sich die HCN-Konzentration in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre erhöht hat.

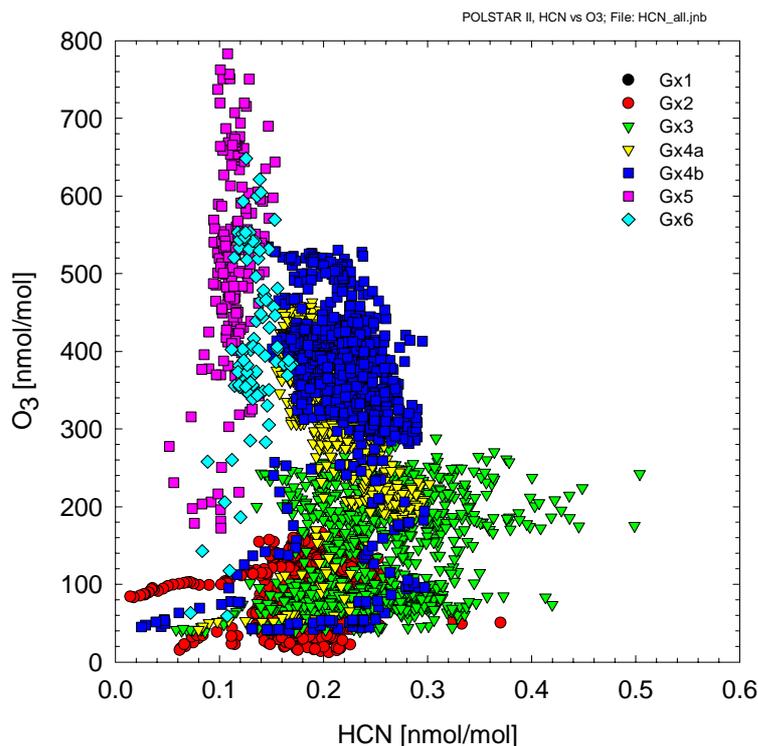


Abbildung 4.32: HCN in Abhängigkeit von der O<sub>3</sub>-Konzentration im Winter 98.

Bei den Flügen am 29.01. und 01.02.98 wurde in nördliche Richtung geflogen (vgl. Abb. B.2). Dabei konnte zum einen weit in die Stratosphäre eingedrungen werden ( $O_3$  bis 800 nmol/mol), zum anderen Luftmassen aus polaren Gegenden analysiert werden. Die HCN-Konzentrationen sind hier am niedrigsten und relativ konstant. Die anderen Flüge führten von Kiruna aus in südliche Richtung. Bei diesen Flügen variierten die HCN-Konzentrationen deutlicher. Ziereis et al. fanden aus Rückwärts-Trajektorien, dass die Luftmassen vornehmlich aus tropischen und subtropischen Gegenden stammen [Zie00]. Die hohen HCN-Konzentrationen im Winter 98 können daher mit einer Zunahme von Biomassenverbrennung im Jahr 97 zusammenhängen.

# Kapitel 5

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Ein Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Frage, wie der schnelle Vertikaltransport durch konvektive Zellen die Zusammensetzung der oberen Troposphäre verändert. Dazu wurden Flugzeug-gestützte Spurengasmessungen mit der Methode der Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS) durchgeführt. Im Hinblick auf die im Ausflussgebiet von Cumulonimbus-Wolken zu erwartenden Bedingungen wurde der Messaufbau gegenüber früheren Messungen verändert. Mit Kalibrationsmessungen im Labor konnte gezeigt werden, dass die Methode reproduzierbare Ergebnisse liefert. In Ausflussgebieten einzelner Cumulonimbus-Wolken wurden bei verschiedenen Messflügen erhöhte Aceton-Konzentrationen gemessen. Sehr hohe mittlere Aceton-Konzentrationen im Monat Juli über Mitteleuropa deuten darauf hin, dass es größere Quellen als bisher angenommen gibt und dass der Transport in die obere Troposphäre effektiv ist. Hohe Aceton-Konzentrationen in der oberen Troposphäre haben große Auswirkungen auf die  $\text{HO}_x$ -Produktion.

Um jeweils der Fragestellung und den Messbedingungen gerecht zu werden, wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Varianten der Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS) eingesetzt. Messungen zur großräumigen Verteilung von Spurengasen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre im Winter wurden mit einer schon in der Vergangenheit eingesetzten Variante der CIMS-Methode durchgeführt (z. B. [Sch97a, Woh00]). Dabei konnte gezeigt werden, dass Aceton auch im Winter in der oberen Troposphäre häufig ist. Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen im Winter 1998 waren niedriger als in den Jahren zuvor. Daraus wird geschlossen, dass in diesem Winter keine vertikale Umverteilung von  $\text{HNO}_3$  durch Sedimentation von Partikeln aus der mittleren in die untere Stratosphäre stattfand. Die Spurengasmessungen im Winter 1998 können mit Messungen in den Jahren zuvor verglichen werden und bilden damit einen umfassenden Datensatz. Messungen in der sehr kalten oberen Troposphäre sollen in weitergehenden Untersuchungen über diese Arbeit hinaus zur Klärung der Fragestellung herangezogen werden, wie es zu Partikelbildung und -Wachstum in der oberen Troposphäre kommt.

Zur CIMS-Messung von Spurengasen im Ausflussgebiet von konvektiven Zellen wurde die Luft über einen entgegen der Flugrichtung zeigenden Einlass durch eine Pumpe angesaugt. Dadurch konnte zum einen der Druck im Ionen-Molekül-Reaktor abgesenkt werden, zum anderen konnte vermieden werden, dass sich Wolkentröpfchen im Einlass

anreichern. Durch die Druckabsenkung konnte in geringeren Flughöhen gemessen werden. Ähnliche Aufbauten wurden in den letzten Jahren erstmals in unserer Gruppe eingesetzt [Cur99, Woh00]. Wie sich allerdings zeigte, hat eine solche Strömungsform den Nachteil, dass das Probengas verstärkt mit den Wänden der Sammelleitung in Kontakt kommt. Dies kann für Substanzen wie  $\text{HNO}_3$  bedeuten, dass die gemessene Konzentration nicht der atmosphärischen entspricht, da ein Großteil des Gases an den Wänden adsorbiert wird. Unter bestimmten Bedingungen eignet sich Teflon als Material für die Probennahme von  $\text{HNO}_3$  [Neu99]. In dieser Arbeit wurde Teflon auch bei höherem Wasserdampfgehalt bezüglich seiner  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme getestet. Es wurde festgestellt, dass die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  an den Sammelleitungen vernachlässigbar bleibt.

Der so gewählte Aufbau hat den weiteren Vorteil, dass atmosphärische Messungen im Labor besser nachgestellt werden können. Prinzipiell kann die CIMS-Methode eine absolute Methode sein, d. h. sie muss nicht unbedingt kalibriert werden. Kalibrationsmessungen können jedoch in die Auswertung eingehende Annahmen absichern. Um Labormessungen von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , Aceton, Acetonitril und Methanol mit atmosphärisch relevanten Volumenmischungsverhältnissen durchführen zu können, wurde eine neue Apparatur aufgebaut. Viele Substanzen muss man direkt zur Messung aus der reinen Flüssigphase in die Gasphase überführen, da sie nicht lange in der Gasphase stabil sind. Permeationsquellen sind dafür geeignet. In einem Permeationsröhrchen werden reine flüssige Substanzen in einer Teflonmembran eingeschlossen, die bei konstanter Temperatur gelagert wird. Der Fluss durch die Membran ist abhängig von der Größe und Beschaffenheit dieser Membran sowie von der Temperatur. Emissionsraten der Permeationsquellen wurden gravimetrisch oder wie für  $\text{HNO}_3$  mittels Ionenchromatografie bestimmt. Über die Mischung des Permeationsflusses mit einem Verdünnungsfluss wurde die Konzentration der gewünschten Substanz variiert. Diese Technik wurde für  $\text{HNO}_3$ , Aceton, Acetonitril und Methanol eingesetzt.

Die gemessenen  $\text{HNO}_3$ -Werte stimmen im Rahmen der Messfehler mit den erwarteten überein. Eine während eines der Messflüge durchgeführte Kalibration ergab ebenfalls eine Bestätigung der Anwendbarkeit der CIMS-Messung. Für die Substanzen  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , Aceton und Acetonitril lagen die gemessenen Konzentrationen jeweils unter den erwarteten Konzentrationen, jedoch noch im Rahmen der Fehlergrenzen. Ein Begründung für diese Diskrepanz kann darin gefunden werden, dass die tatsächliche Geschwindigkeit der Ionen größer ist, als die über eine Messung der mittleren Geschwindigkeit ermittelte. Die Ionen werden mit hoher Geschwindigkeit aus der Gasentladung in die Probengasströmung injiziert und bewegen sich dann durch eine Verengung des Stömungsquerschnitts schneller als mit der zweifachen mittleren Geschwindigkeit, die mit einem Anemometer an anderer Stelle gemessen wurde. Über den jeweils ermittelten Kalibrationsfaktor wird die möglicherweise falsche Abschätzung der Ionengeschwindigkeit korrigiert.

Für die organischen Substanzen Aceton, Acetonitril und Methanol ist bekannt, dass die CIMS-Messtechnik unserer Gruppe durch Rückreaktion beeinflusst werden kann, was bedeutet, dass die Nachweisempfindlichkeit abhängig von der Wasserdampfkonzentration ist [Dro96, Wol98, Woh00]. Daher wurden im Labor CIMS-Messungen unter Variation der Wasserdampfkonzentrationen durchgeführt. Auf diesem Weg kann erkannt werden, wann Rückreaktionen den Nachweis dieser Substanzen stark beeinflussen und

ob die Rückreaktionen eventuell korrigiert werden können. Für Aceton und Acetonitril konnte bei minimaler Wasserdampfkonzentration eine Übereinstimmung der erwarteten mit der gemessenen Konzentration festgestellt werden. Für Messungen mit höherem Wasserdampf konnte eine empirische Korrekturformel abgeleitet werden. Die Messung von Methanol stellte sich als schwierig heraus, da es stärker von Rückreaktionen betroffen ist. Außerdem weicht die eigens bestimmte Permeationsrate von der vom Hersteller zertifizierten ab. Die Messung der Wasserdampfkonzentration stellte sich als schwierig heraus. Eine bessere Wasserdampfmessung im Labor könnte ermöglichen, dass die Korrektur der Rückreaktion verbessert werden kann und auch für andere Messaufbauten benutzt werden kann.

Die im Labor kalibrierte Methode kam im Sommer 99 bei flugzeuggetragenen Messungen zum Einsatz. Im Rahmen des Projektes KONVEX wurde die Fragestellung untersucht, inwieweit schneller Vertikaltransport durch einzelne Cumulonimbus-Wolken die chemische Zusammensetzung der oberen Troposphäre verändert. Die  $\text{HNO}_3$ -Messungen konnten mit einer  $\text{NO}_y$ -Messung des DLR-IPA (Institut für Physik der Atmosphäre) verglichen werden. Der Vergleich ergab, dass  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NO}_y$  korreliert ist. Der Großteil (70-90 %) des  $\text{NO}_y$  lag in Form von  $\text{HNO}_3$  vor. In einzelnen Phasen wurde mehr  $\text{HNO}_3$  als  $\text{NO}_y$  gemessen. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass von den Wänden desorbiertes  $\text{HNO}_3$  die Messungen teilweise verfälscht. Der Untergrund konnte nicht regelmäßig kontrolliert werden. In Phasen in denen durch Cumulonimbus-Wolken geflogen wurde, stieg der Anteil von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  am  $\text{NO}_y$  an. Es wird erwartet, dass durch konvektive Zellen  $\text{NO}$ -reiche Luft aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre transportiert wird. Allerdings wurde im Ausflussgebiet von Cumulonimbus keine Erhöhung für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  festgestellt. Zum Teil waren die Messwerte niedriger als außerhalb von Cumulonimbus.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  sind beide sehr wasserlöslich, wodurch diese Substanzen während des Vertikaltransportes ausgewaschen werden können.

Weiterhin konnte bei allen Messflügen eine ausgeprägte Korrelation zwischen Aceton und  $\text{CO}$  festgestellt werden. Bei früheren gleichzeitigen Messungen von Aceton und  $\text{CO}$  konnte schon eine Korrelation beobachtet werden, woraus geschlossen wurde, dass  $\text{CO}$  und Aceton ähnliche Quellen und Lebensdauern besitzen [Sin00, McK97, Woh00]. Die Aceton-VMR bis zu 5 nmol/mol waren im Sommer 1999 über Europa sehr hoch. In einigen Ausflussgebieten von Cumulonimbus konnte ein Anstieg des Aceton-VMR festgestellt werden. Aceton-reiche Luft wurde also aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre transportiert. Allerdings sind die Konzentrationen von Aceton auch außerhalb von Cumulonimbus-Wolken sehr hoch. In den Tagen vor den Messflügen kann schon Vertikaltransport stattgefunden haben. Trajektorien, die den Weg beschreiben, den die Luftmassen 5 Tage vor der Messung zurückgelegt haben, deuten auch auf großräumigen Vertikaltransport hin. Für relativ langlebige Substanzen wie Aceton und  $\text{CO}$  im Gegensatz zu  $\text{NO}_x$  ist der Zeitraum einige Tage vor den Messungen entscheidend für die Konzentrationen.

Auch wenn die CIMS-Messung von Methanol aufgrund der starken Rückreaktion mit großer Unsicherheit behaftet ist, konnte gezeigt werden, dass Methanol in der oberen Troposphäre sehr häufig ist. Nahe der Tropopause wurden Volumenmischungsverhältnisse bis 1 nmol/mol gemessen.

Die hohen Aceton-Werte, die im Sommer 1999 in der oberen Troposphäre gemessen

wurden, haben große Auswirkungen für die Photochemie in diesen Höhen. Aus Photolyseprodukten von Aceton können  $\text{HO}_x$ -Radikale entstehen. Diese werden auch aus der Reaktion von angeregten Sauerstoffatomen mit  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet. Da die Wasserdampfkonzentration jedoch mit der Höhe stark abnimmt, nimmt auch die  $\text{HO}_x$ -Bildung aus dieser Reaktion stark ab. Wie Vergleichsrechnungen der beiden  $\text{HO}_x$ -Bildungsmöglichkeiten gezeigt haben, kann oberhalb von 6 km Höhe die Aceton-Photolyse der dominierende Weg zur  $\text{HO}_x$ -Bildung sein. Die  $\text{HO}_x$ -Konzentration hat wiederum entscheidenden Einfluss auf die Ozonbildung in der oberen Troposphäre. Ozon ist in der oberen Troposphäre ein sehr effektives Treibhausgas.

Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die CIMS-Methode ist eine sehr empfindliche Methode zur Messung von Spurengasen in der Troposphäre
- Aceton ist im Sommer in der oberen Troposphäre häufiger als Modelle vorhersagen
- Aceton wird auch durch einzelne konvektive Zellen in die obere Troposphäre transportiert
- Aceton-Photolyseprodukte stellen in der oberen Troposphäre eine äußerst wichtige  $\text{HO}_x$ -Quelle dar
- $\text{HNO}_3$  ist in der oberen Troposphäre im Sommer ebenfalls häufig
- $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_2$  werden aber nicht direkt durch konvektive Zellen in die obere Troposphäre transportiert

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass die eingesetzte Variante der CIMS-Messung Vorteile bietet. Um in Zukunft noch zuverlässigere Messergebnisse zu erzielen, sollten für alle Substanzen regelmäßig Messungen des Untergrunds durchgeführt werden. Hierzu sollten zum einen geeignete Filter eingesetzt werden zum anderen hochreine synthetische Luft.

Weitere Messungen von Aceton und anderen Kohlenwasserstoffen zu anderen Jahreszeiten und in anderen Gegenden sollten durchgeführt werden um deren Verteilung besser zu kennen und damit auch die Ozonbildung in der oberen Troposphäre detaillierter verstehen zu können. Gleichzeitige Messungen von  $\text{HO}_x$ - und Peroxy-Radikalen und Aceton sollten angestrebt werden um die photochemischen Reaktionen in der Atmosphäre untersuchen zu können.

Es ist geplant für einige ausgewählte atmosphärische Situationen Rechnungen mit einem Chemie-Transport Modell durchzuführen. Der Vergleich mit den Messungen erlaubt evtl. auch die Parametrisierungen des Modells zu verbessern.

# Anhang A

## Gesamtdaten der KONVEX Kampagne 1999

Die Messkampagne KONVEX fand im Juli 1999 statt. In einem gemeinschaftlichen Projekt mit dem Institut für Physik der Atmosphäre des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt und dem Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung wurden Messungen im Ausflussgebiet von konvektiven Zellen wie Cumulonimbus (Cb) oder Gewitterwolken durchgeführt. Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziell gefördert (FKZ 01LA9845/4). Im Monat Juli ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass im Gebiet über Süddeutschland starke Konvektion entsteht. Mit dem Messflugzeug FALCON können diese Gebiete erreicht werden. Tabelle A.1 stellt die durchgeführten Flüge zusammen. In Tabelle A.2 sind die Größen, die gemessen wurden, aufgelistet. Abbildung A.1 zeigt die Routen aller Flüge im Juli 99.

In den folgenden Abbildungen A.2 bis A.19 sind die Messdaten dargestellt. In Kapitel 4.1 wird auf die Ergebnisse dieser Messungen näher eingegangen. In einigen Zeitabschnitten konnte das Ausflussgebiet von Cumulonimbus durchflogen werden. Diese Zeitabschnitte wurden von H. Huntrieser während der Messflüge protokolliert und sind

Nr.	Bezeichnung	Datum	Bemerkungen
1	Kx0	08.07.1999	Testflug
2	Kx1	12.07.1999	
3	Kx2	14.07.1999	
4	Kx3	19.07.1999	keine CIMS-Daten
5	Kx4	19.07.1999	
6	Kx5	20.07.1999	HNO <sub>3</sub> -Kalibration
7	Kx6	22.07.1999	
8	Kx7	28.07.1999	Vergleich mit C-130
9	Kx8	28.07.1999	
10	Kx9	29.07.1999	

Tabelle A.1: Übersicht über die durchgeführten Flüge im Sommer 99

FALCON D-CMET	Instrument	Messgrößen
DLR- Flugbereitschaft		Positionsdaten, H <sub>2</sub> O
DLR- Institut für Physik der Atmosphäre	Chemilumineszenz NO <sub>y</sub> -Konverter + Chemilumineszenz IR -Absorption UV-Photometer	NO, NO <sub>2</sub> NO <sub>y</sub> CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Doppler-Radar	met. Vorhersageparam. Wolkeneigenschaften
FHG- Institut für Atmosphärische Umweltforschung	Gaschromatographische Probenanalyse UV-Fluoreszenz	NMHC CO CTM-Modellierung
MPI-K Heidelberg	CIMS	HNO <sub>3</sub> , Aceton, SO <sub>2</sub> , HCN, Acetonitril, Methanol

*Tabelle A.2:* Im Rahmen der Messkampagne KONVEX gemessene Größen

in den Abbildungen der meteorologischen Daten als Cb gekennzeichnet [Hun00]. Neben den Positionsdaten ist in den Abbildungen der meteorologischen Parameter auch der vom DLR gemessene Wasserdampf als relative Feuchte und als Volumenmischungsverhältnis angegeben. In den untersten beiden Abbildungen sind jeweils die Parameter angegeben, die im Strömungsreaktor (FT = Flow Tube) gemessen wurden. Der Druck im Strömungsreaktor wurde über eine Pumpe gegenüber dem Außendruck abgesenkt. Die Gastemperatur ist ungefähr gleich der Kabinentemperatur, da das Gas in der Sammelleitung erwärmt wird. Aus der gemessenen mittleren Geschwindigkeit des Proben-gases wird die Ionenverweilzeit bestimmt. Das Zählratenverhältnis der Masse 91 zur Masse 73 ist proportional zum Wasserdampf und dient im Labor zur Messung des Wasserdampfs (s. Abb. 3.24).

Die NO-Daten wurden vom DLR-IPA gemessen. Die angegebenen NO<sub>2</sub>-Daten sind berechnete Konzentrationen aus den gemessenen J(NO<sub>2</sub>) Photolyseraten, den Ozonkonzentrationen und den NO-Werten. Es wurde aber in manchen Flugabschnitten auch direkt NO<sub>2</sub> gemessen, so dass diese verglichen werden können. Zu den Flügen Kx1, Kx3 und Kx5 wurde vom DLR auch NO<sub>y</sub>, die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen gemessen. O<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> wurden ebenfalls vom DLR gemessen.

Vom FHG-IFU wurde CO gemessen und zu bestimmten Flugabschnitten Luft in Probenkanister abgefüllt, die dann mit einem Gaschromatografen analysiert wurde.

Unsere Arbeitsgruppe hatte eine CIMS-Messsonde an Bord des Flugzeugs installiert. Der Messaufbau ist schematisch in Abb. 3.16 dargestellt. Die Daten wurden wie in Abschnitt 3.5 beschrieben ausgewertet. Für Aceton und Acetonitril wurde der Einfluss

der Rückreaktion durch die Korrekturfunktion (Gleichung 3.26 und 3.29) berücksichtigt. Methanol- und HCN-Daten sind hingegen nicht korrigiert und müssen daher als Untergrenzen angesehen werden. In manchen Flugabschnitten und Flügen war eine unbekannte Kontamination in den Massenspektren zu erkennen. Diese Daten sind nicht abgebildet. In Luftmassen, die mehr als  $1000 \mu\text{mol/mol H}_2\text{O}$  enthalten, können Aceton, Acetonitril und Methanol mit diesem Messaufbau nicht zuverlässig bestimmt werden. Solche Datenpunkte sind daher in den Abbildungen nicht enthalten.

Von den Wänden desorbierendes  $\text{HNO}_3$  kann einen zusätzlichen Untergrund zur reinen Gasphase bilden. Dieser Einfluss ist nicht abzuschätzen. Abb. 3.18 zeigt dass der Untergrund weit geringer als das atmosphärische Signal ist. Dies muss aber nicht zu allen Flugabschnitten gelten. Das Sammeln von Aerosolen, die in der Sammelleitung verdampfen könnten, konnte durch einen entgegen die Flugrichtung weisenden Einlass verhindert werden.

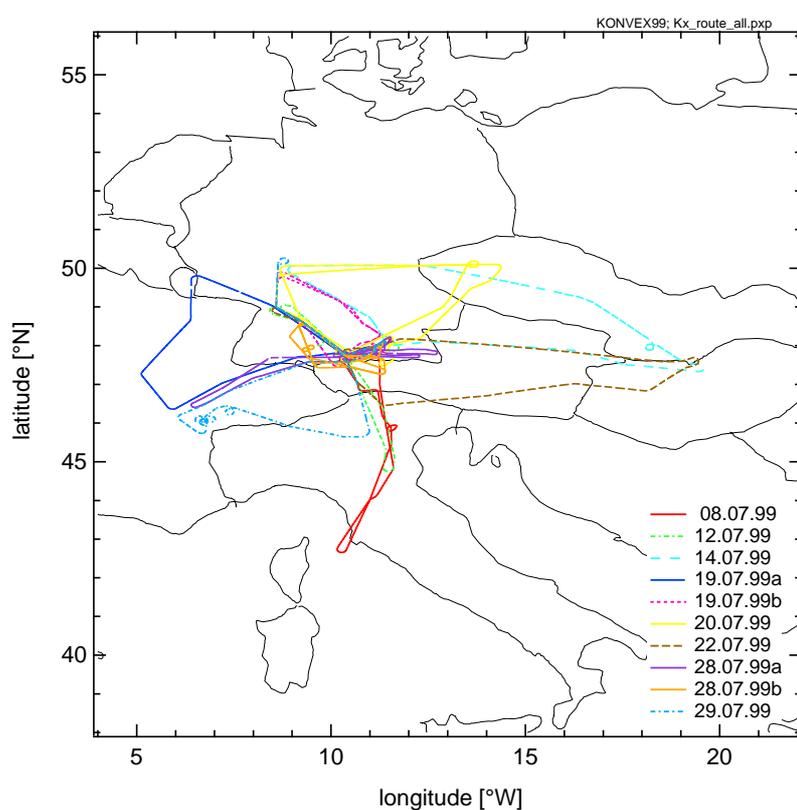


Abbildung A.1: Flugrouten aller KONVEX-Flüge

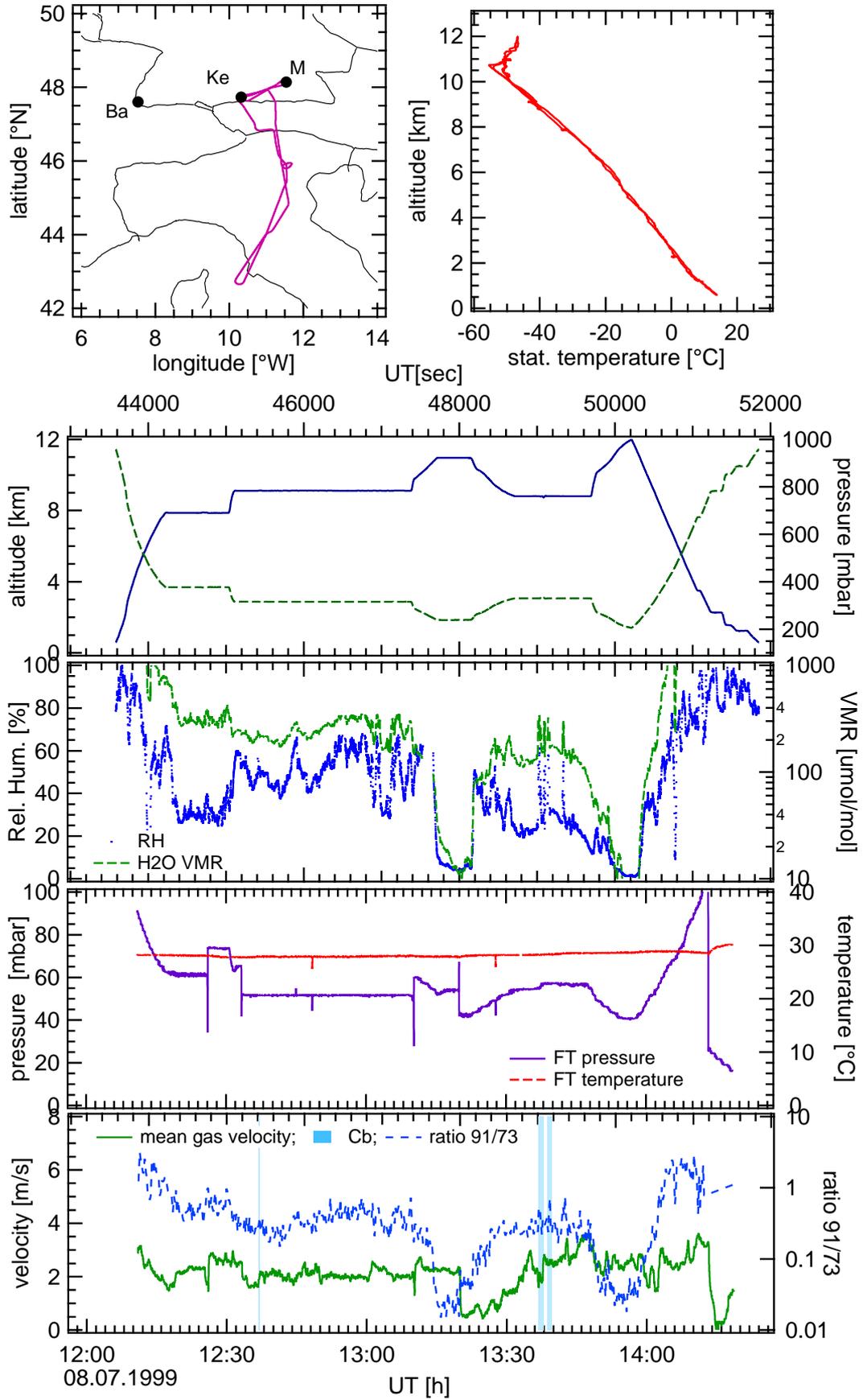


Abbildung A.2: Meteorologische Daten Flug Kx0, 08.07.99

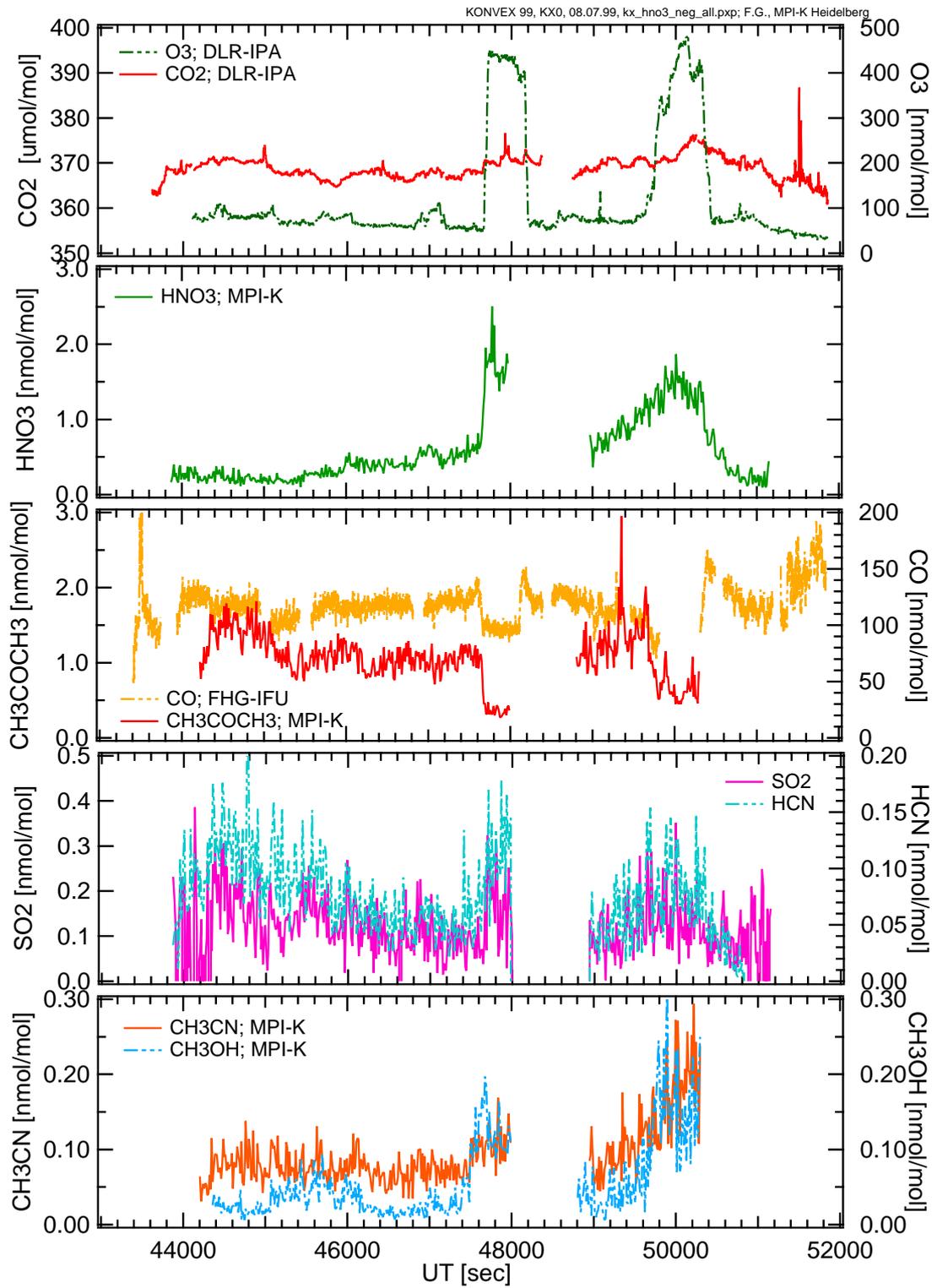


Abbildung A.3: Spurengasmessungen Flug Kx0, 08.07.99

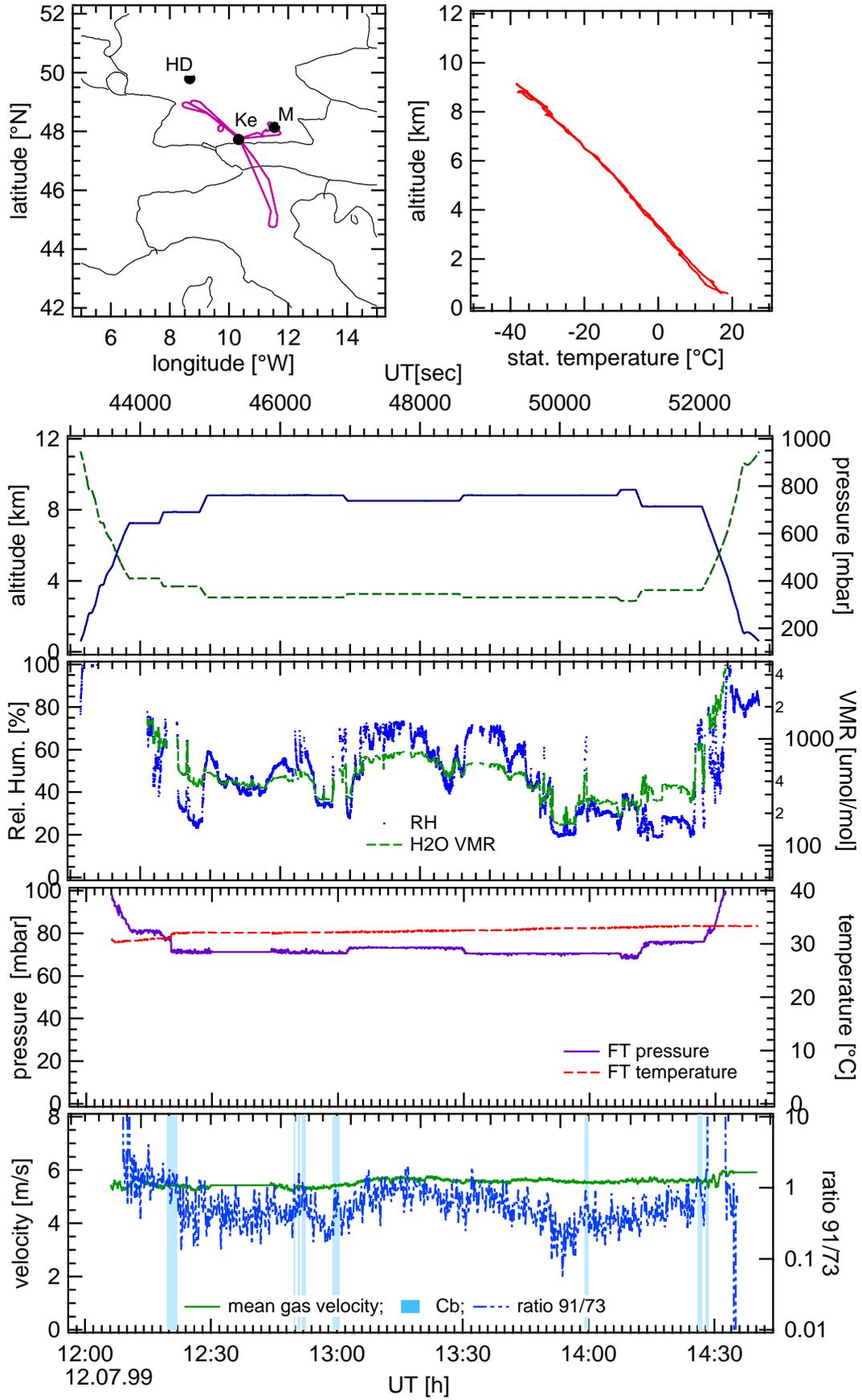


Abbildung A.4: Meteorologische Daten Flug Kx1, 12.07.99

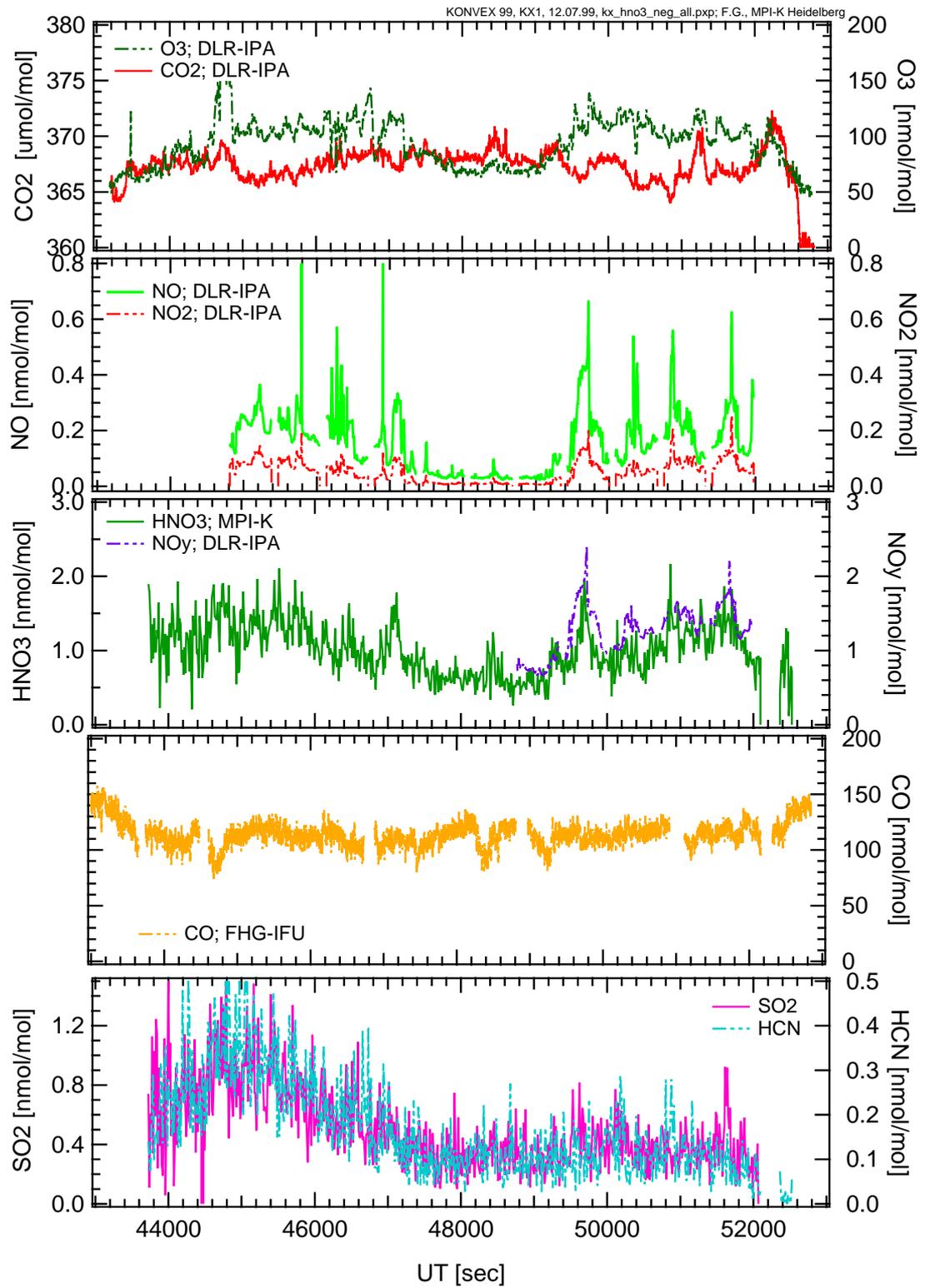


Abbildung A.5: Spurengasmessungen Flug Kx1, 12.07.99

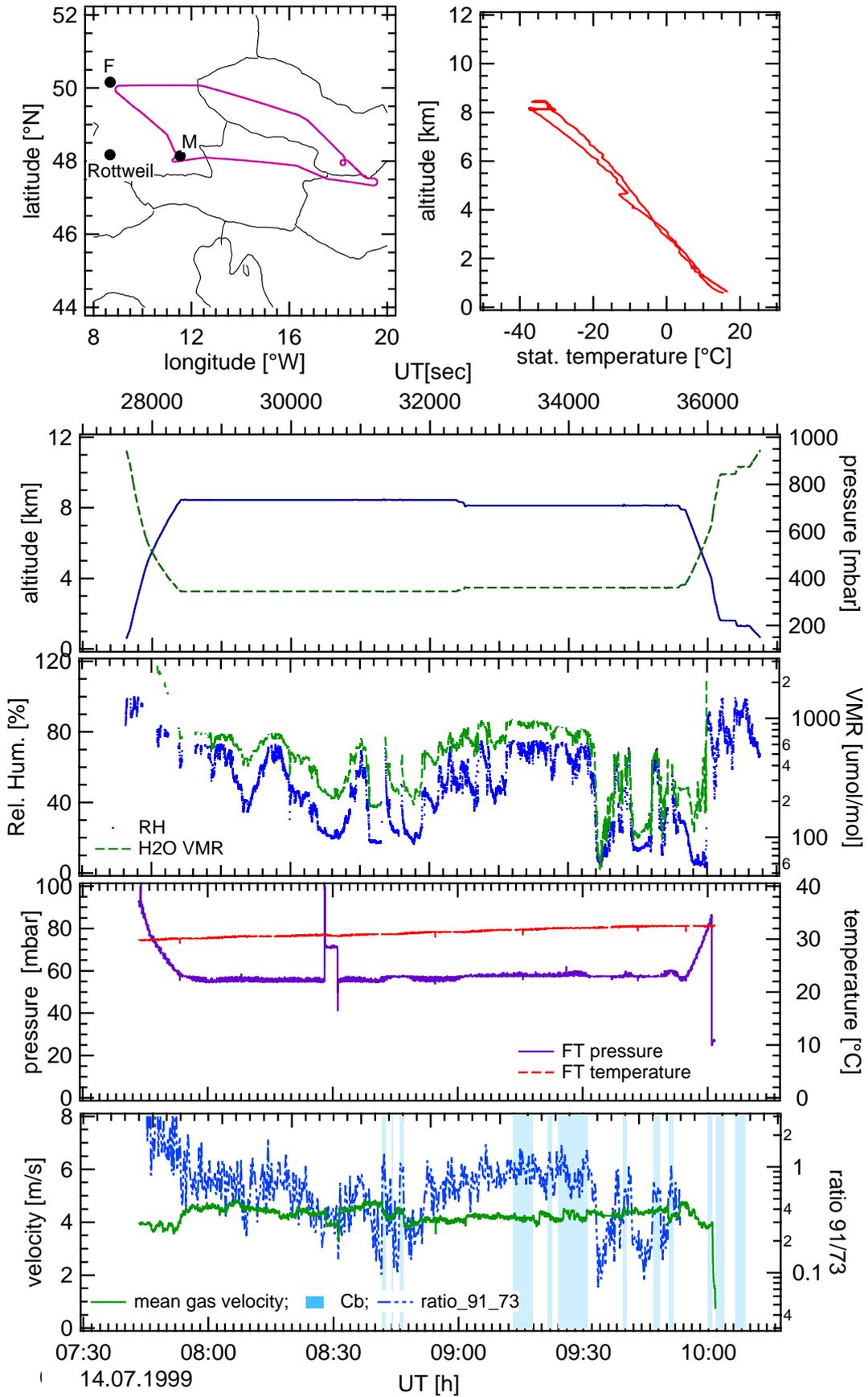


Abbildung A.6: Meteorologische Daten Flug Kx2, 14.07.99

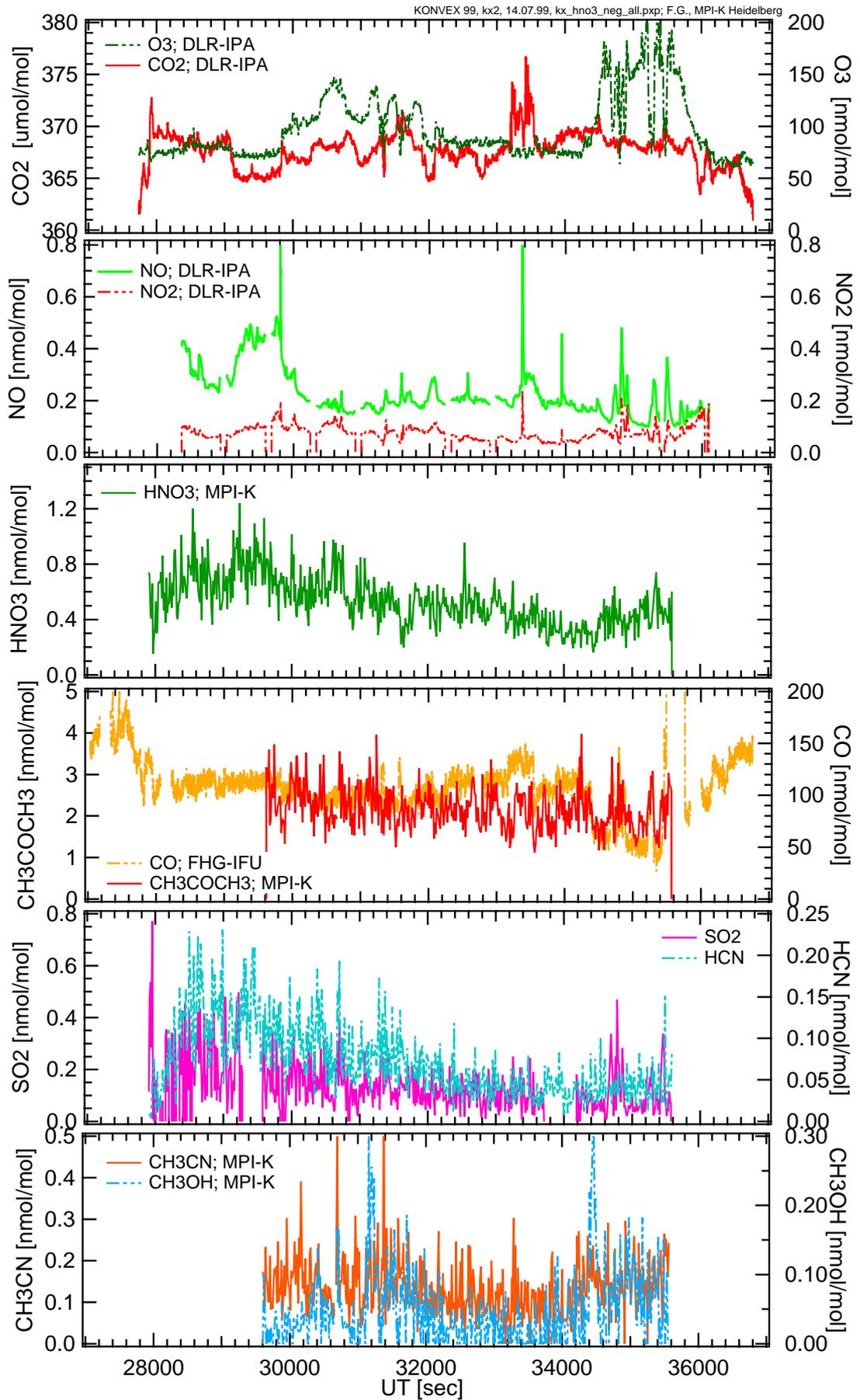


Abbildung A.7: Spurengasmessungen Flug Kx2, 14.07.99

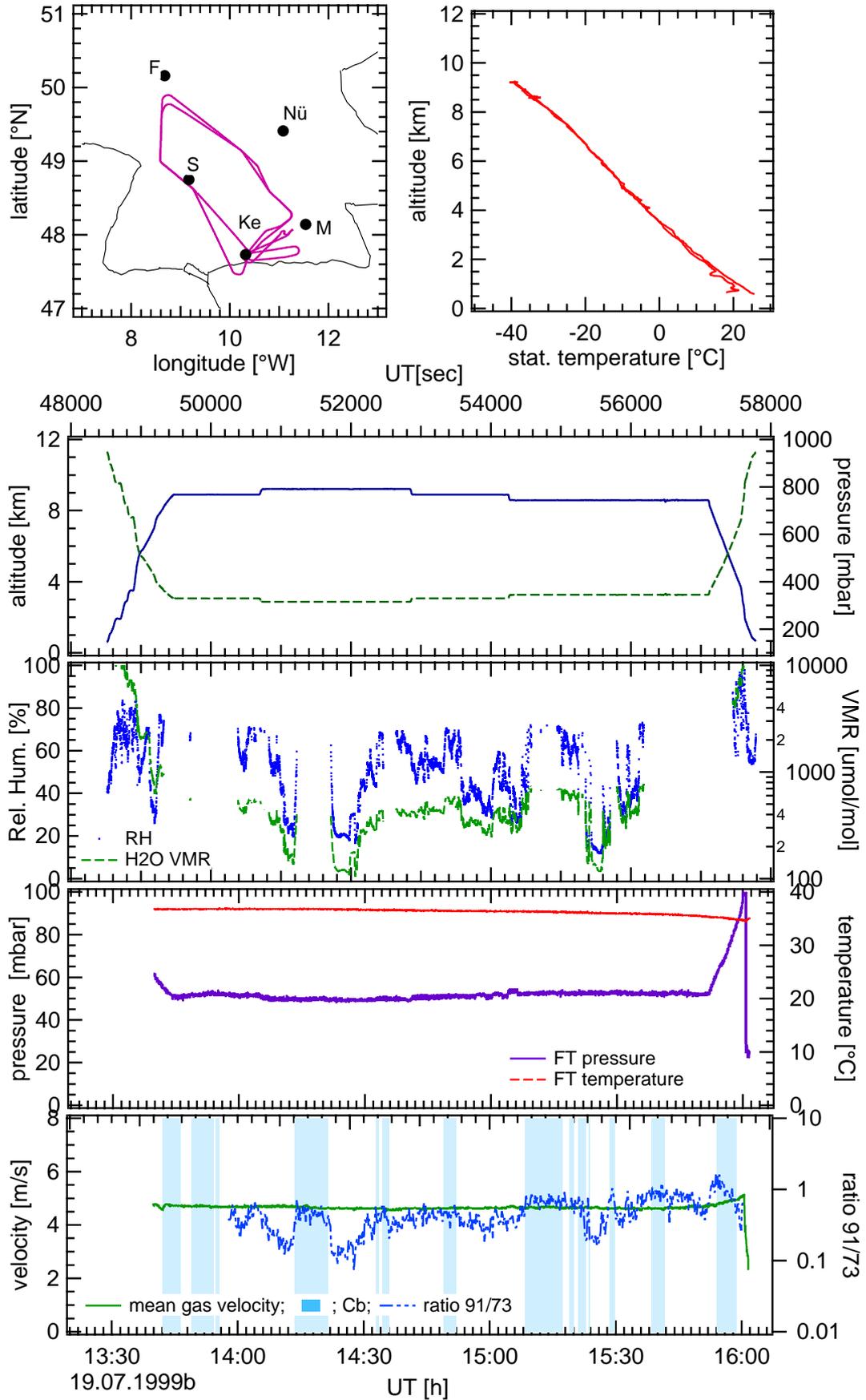


Abbildung A.8: Meteorologische Daten Flug Kx4, 19.07.99

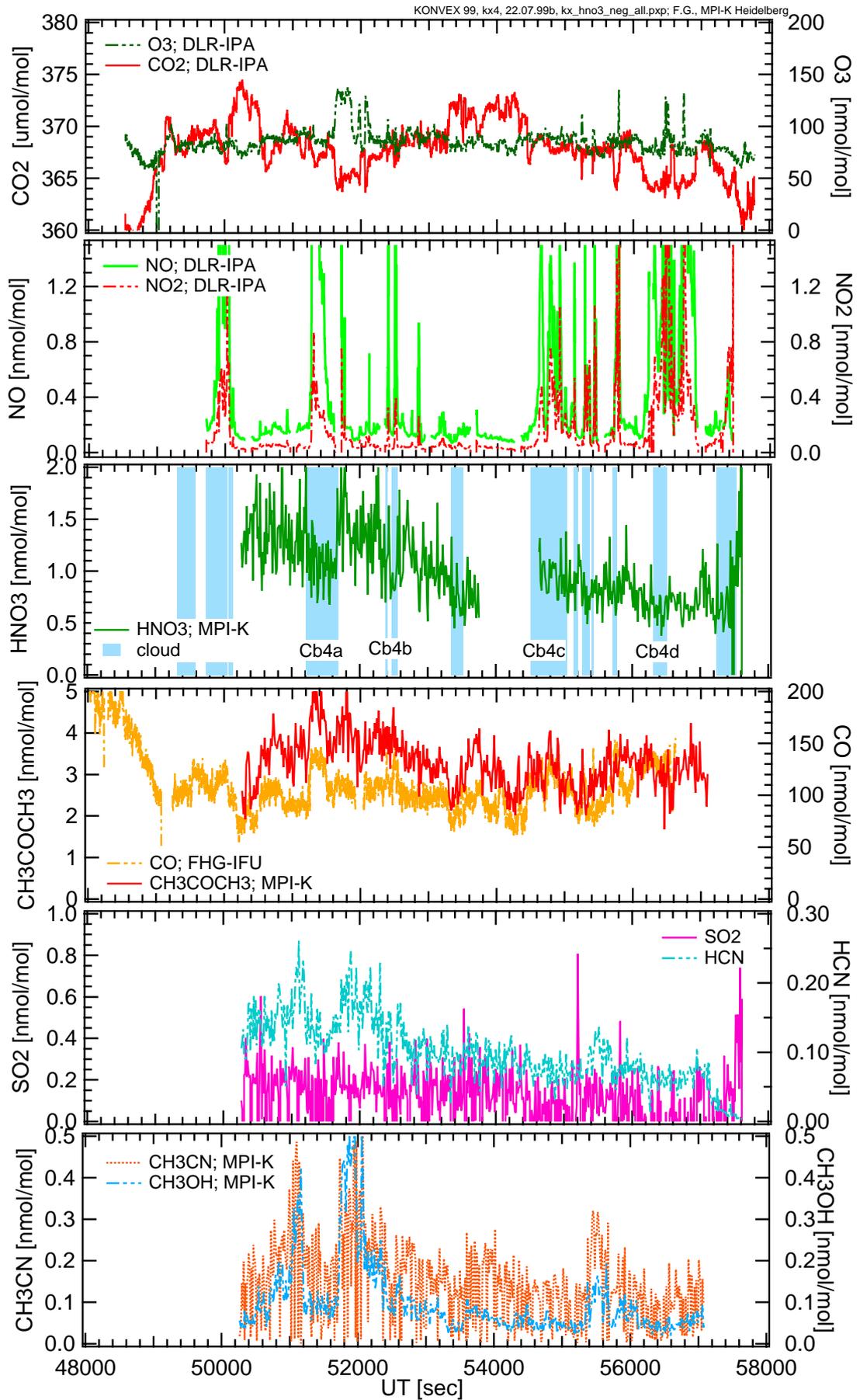


Abbildung A.9: Spurengasmessungen Flug Kx4, 19.07.99

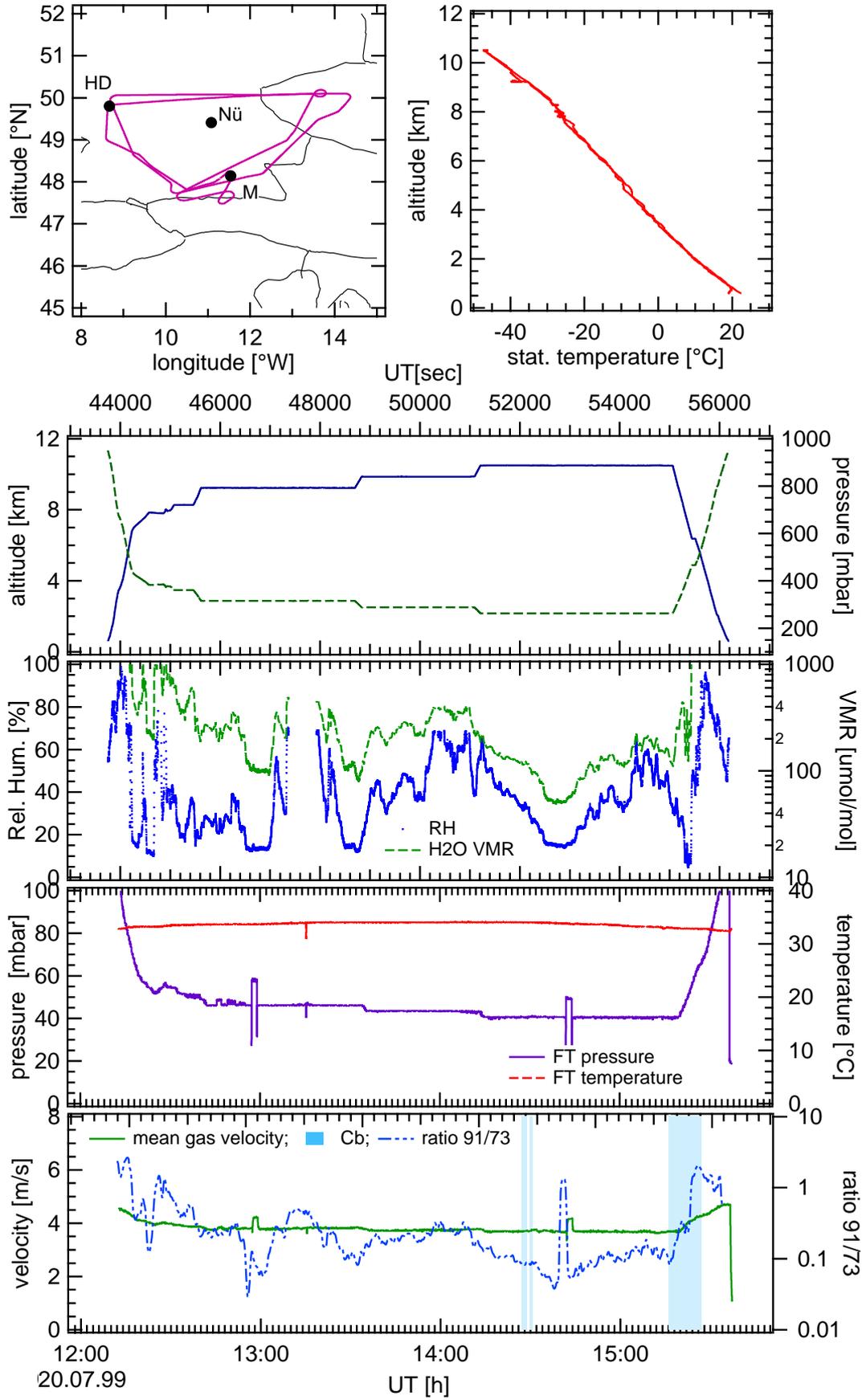


Abbildung A.10: Meteorologische Daten Flug Kx5, 20.07.99

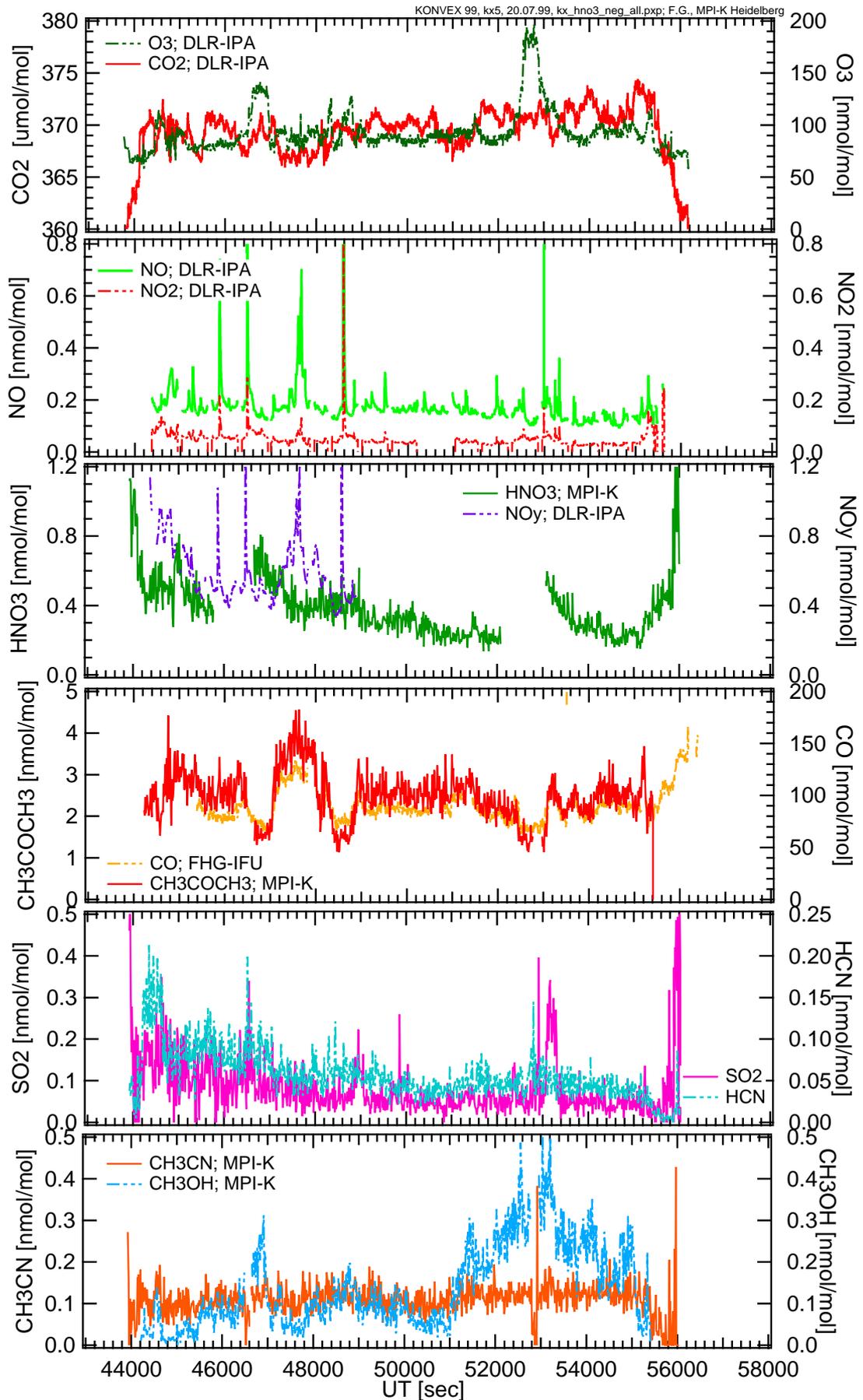


Abbildung A.11: Spurengasmessungen Flug Kx5, 20.07.99

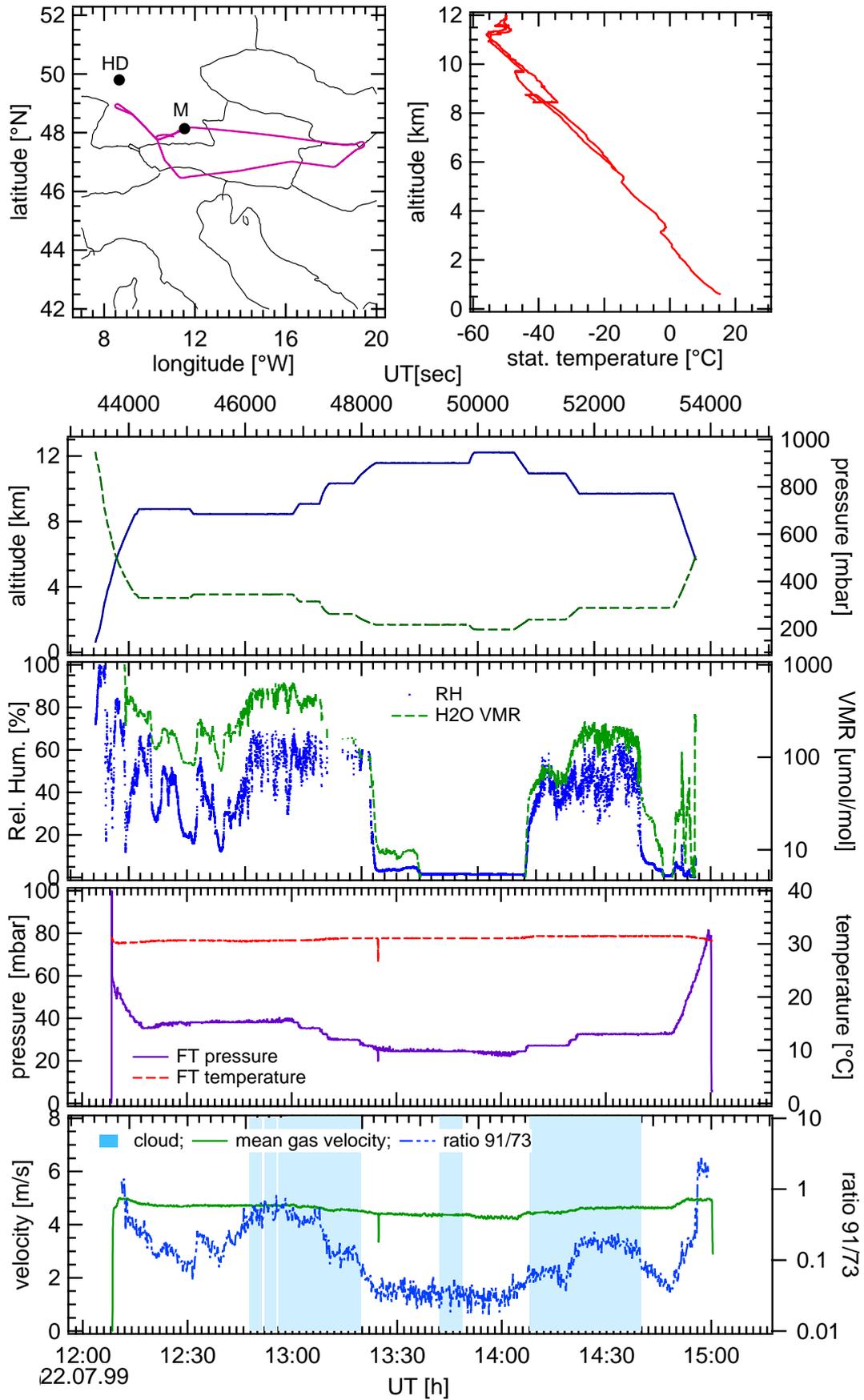


Abbildung A.12: Meteorologische Daten Flug Kx6, 22.07.99

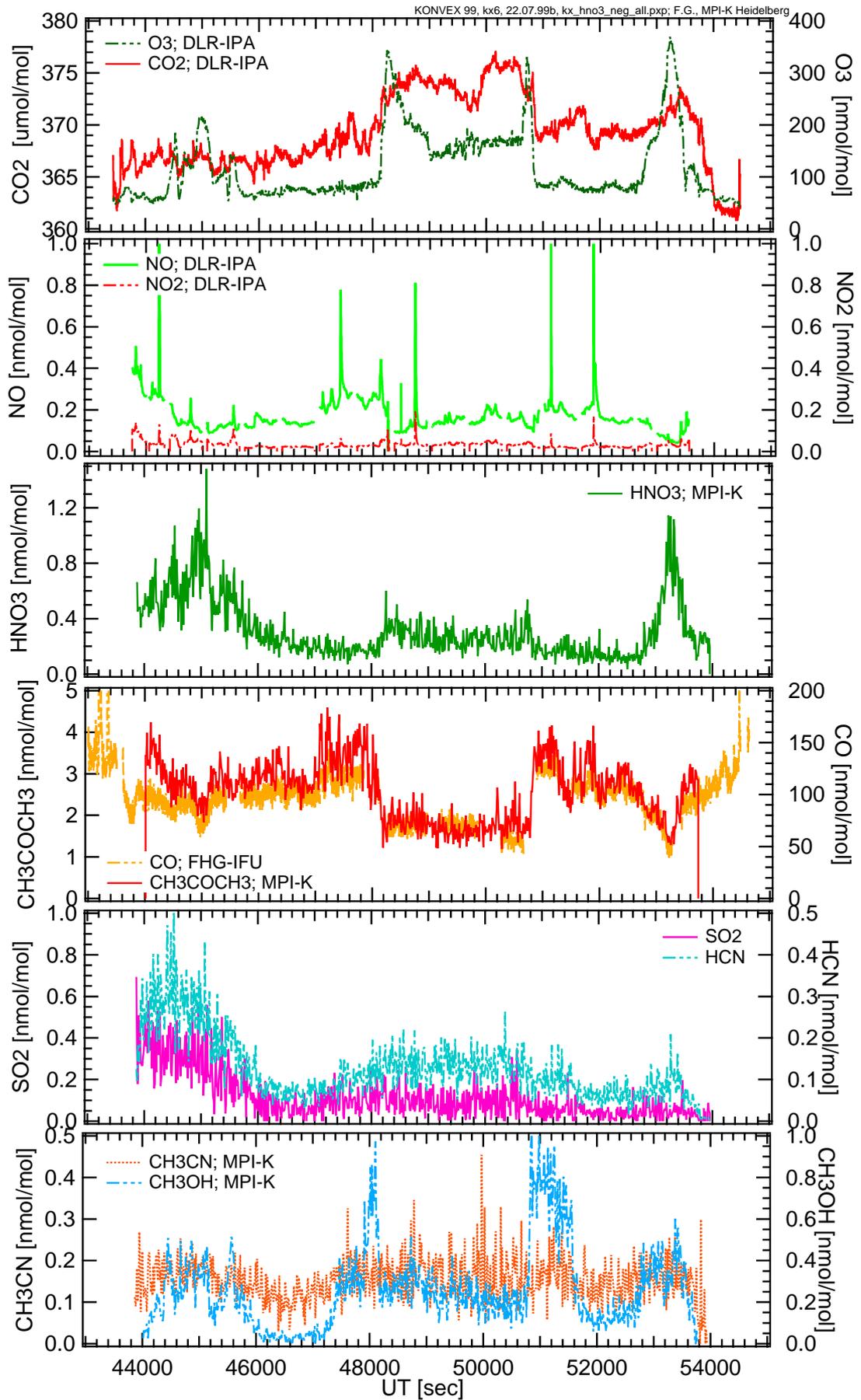


Abbildung A.13: Spurengasmessungen Flug Kx6, 22.07.99

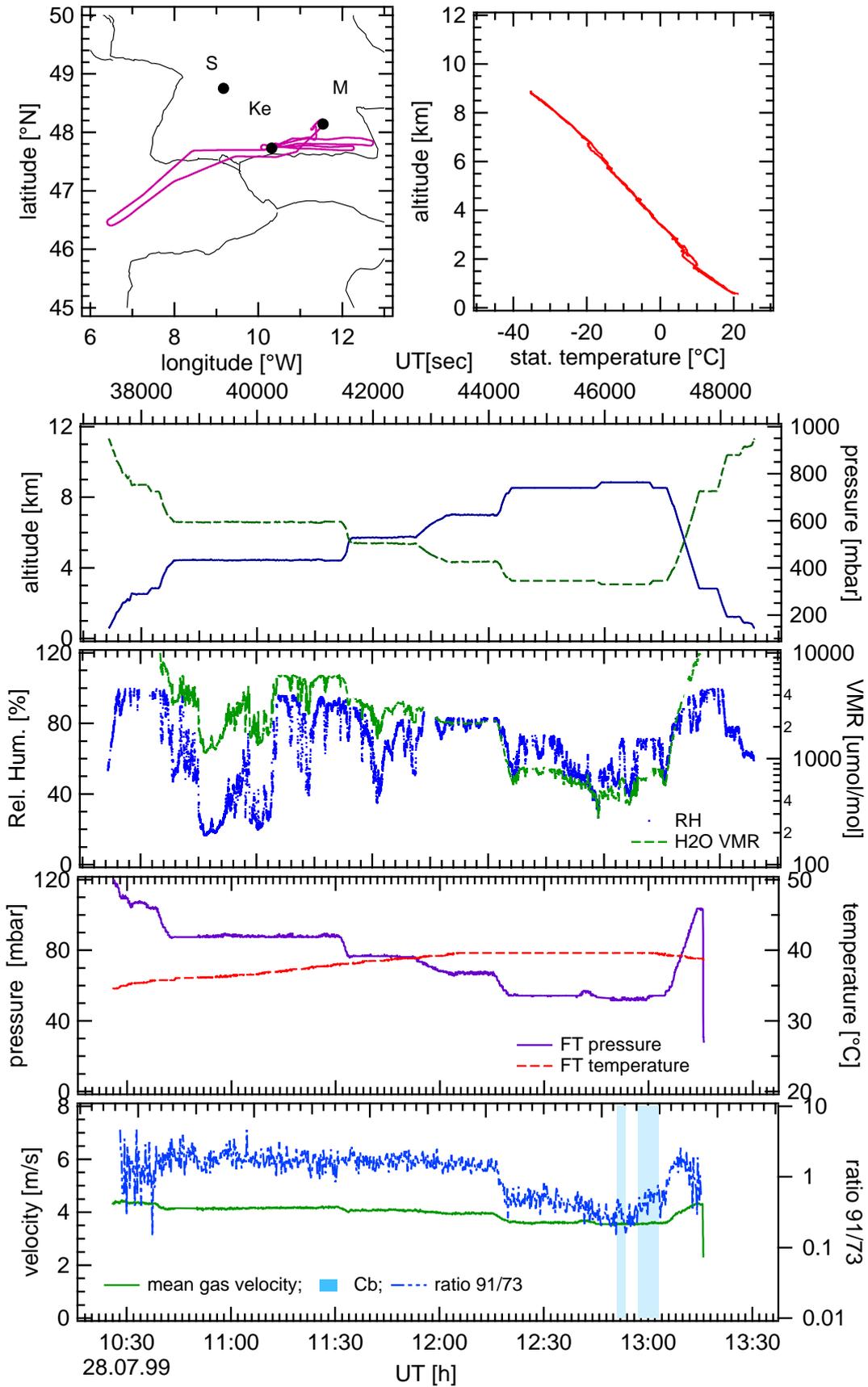


Abbildung A.14: Meteorologische Daten Flug Kx7, 28.07.99

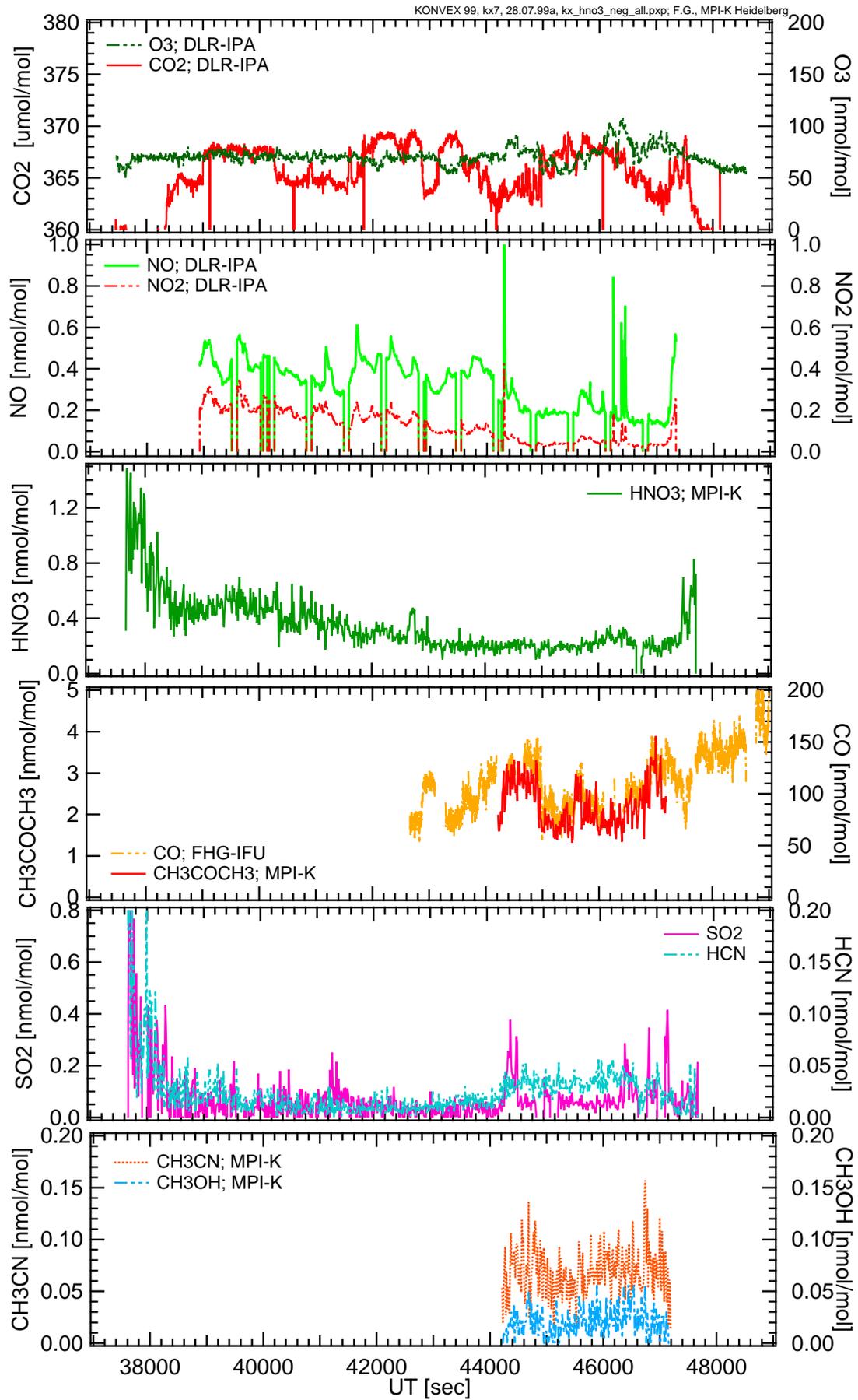


Abbildung A.15: Spurengasmessungen Flug Kx7, 28.07.99

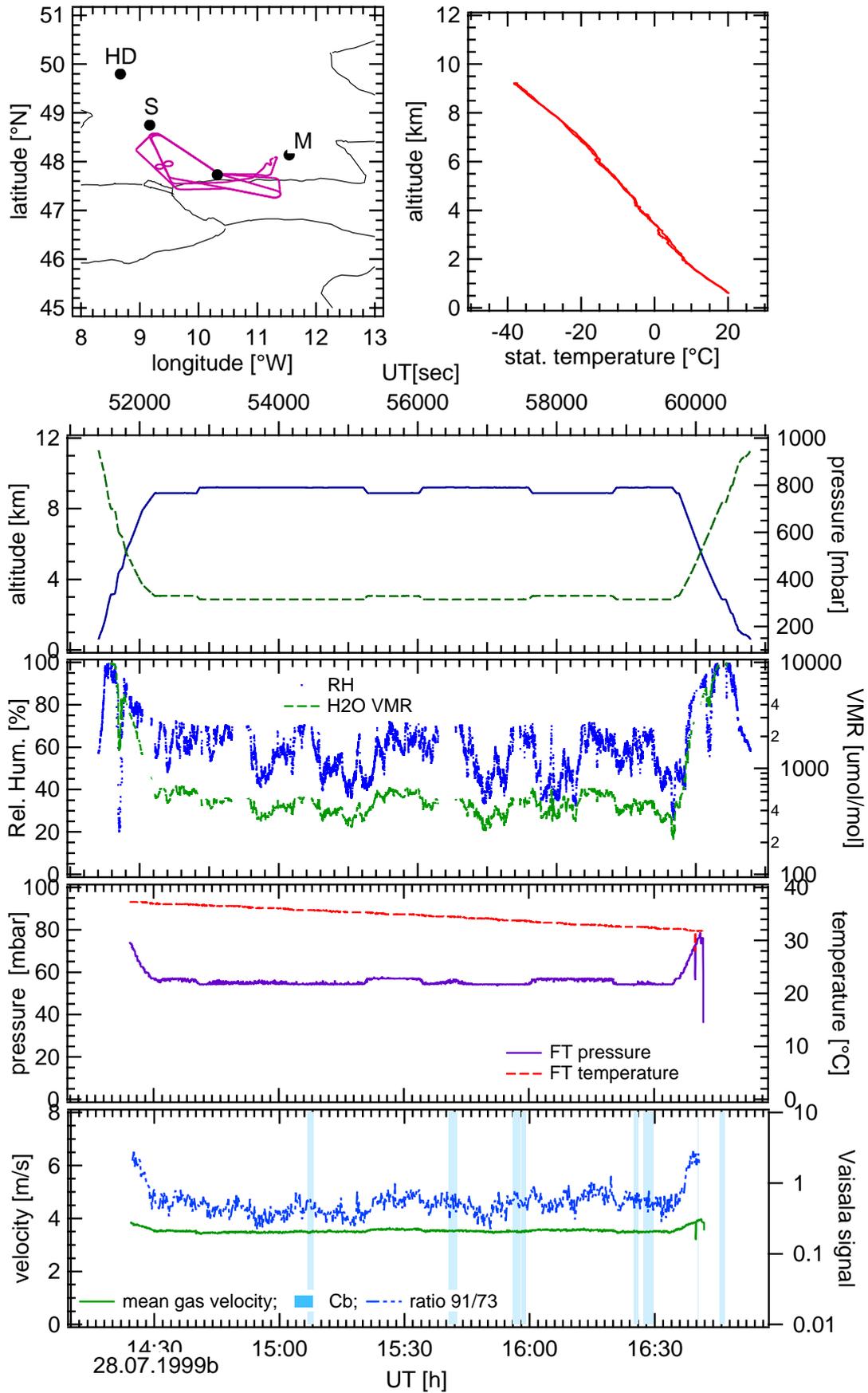


Abbildung A.16: Meteorologische Daten Flug Kx8, 28.07.99

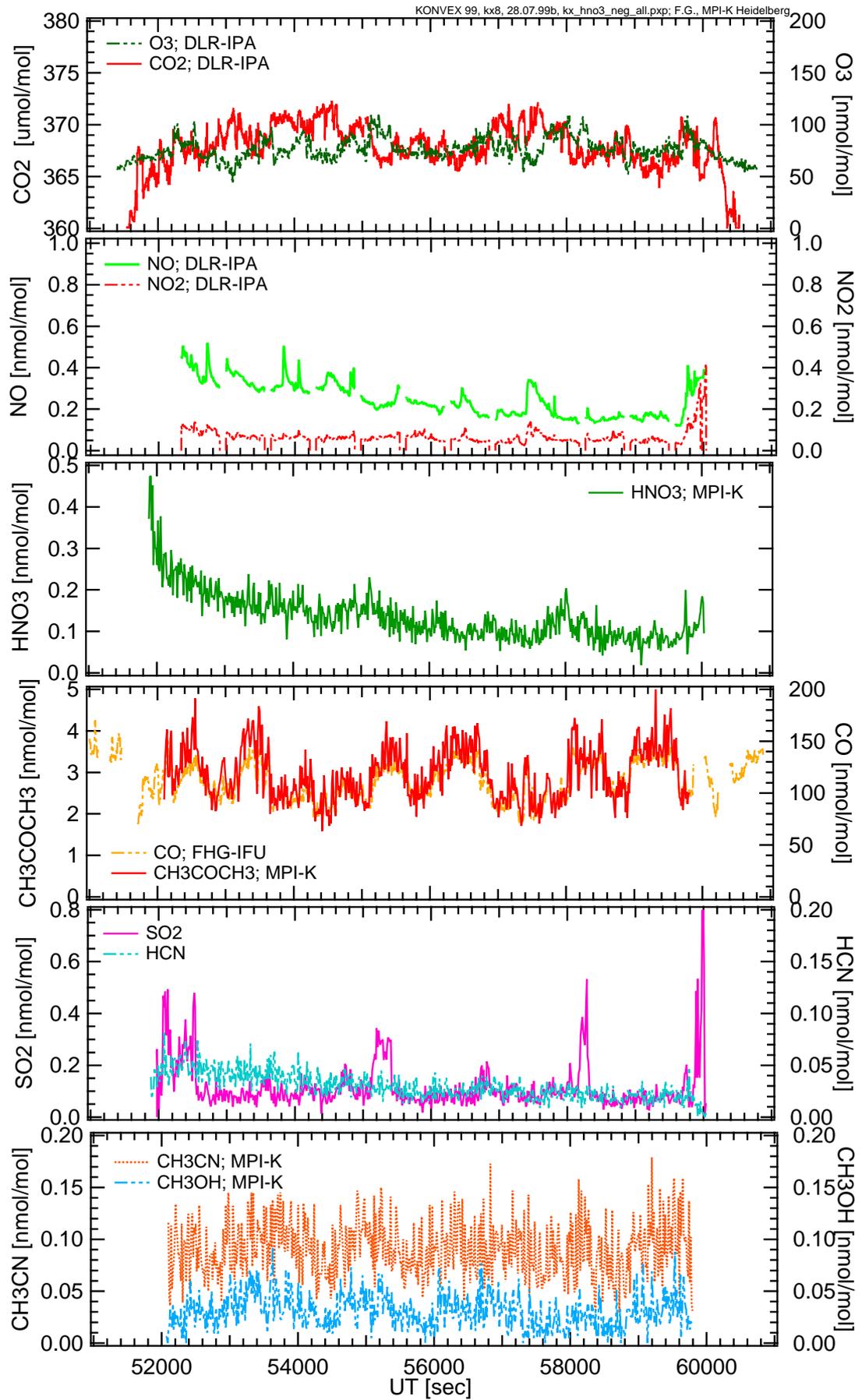


Abbildung A.17: Spurengasmessungen Flug Kx8, 28.07.99

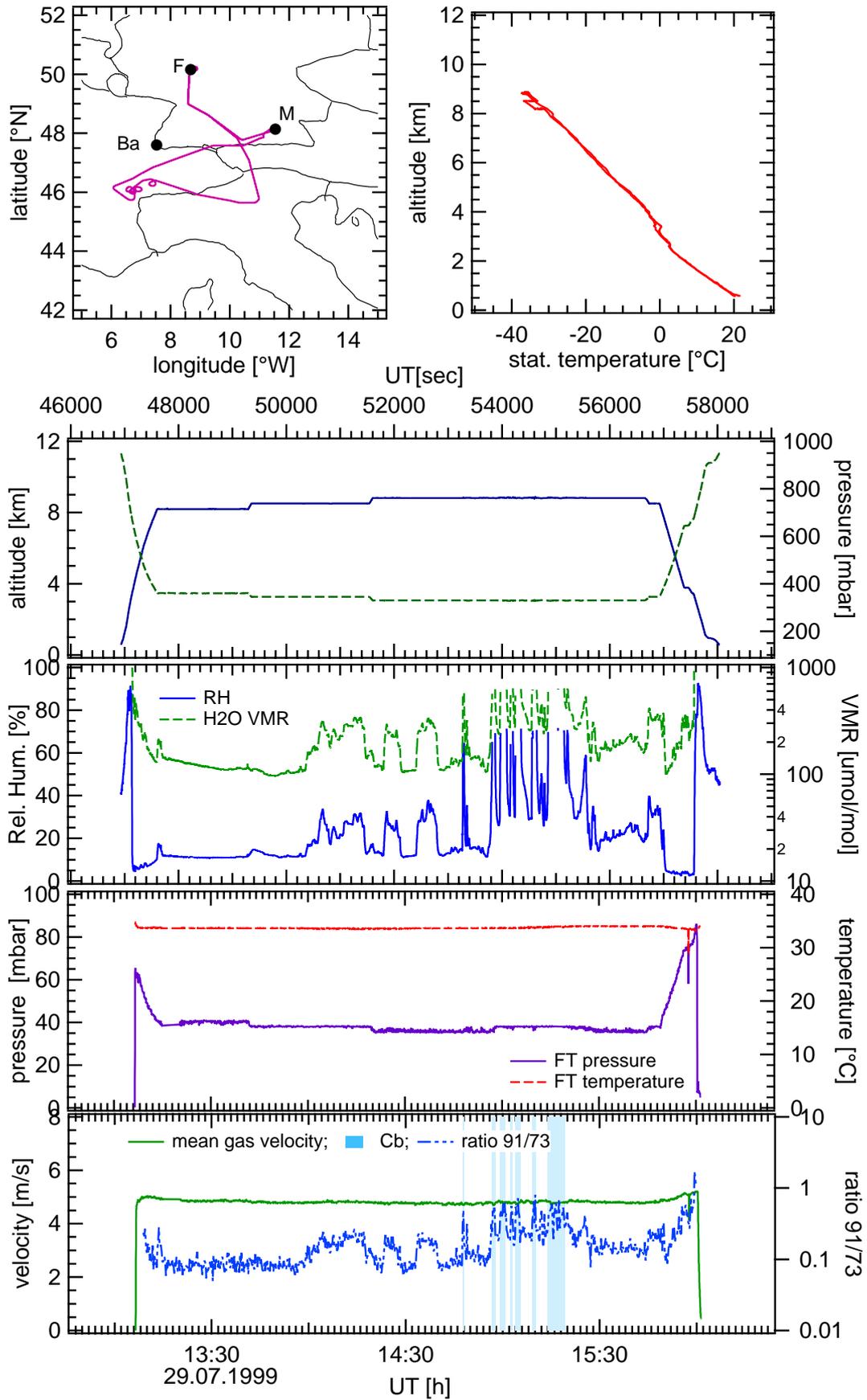


Abbildung A.18: Meteorologische Daten Flug Kx9, 29.07.99

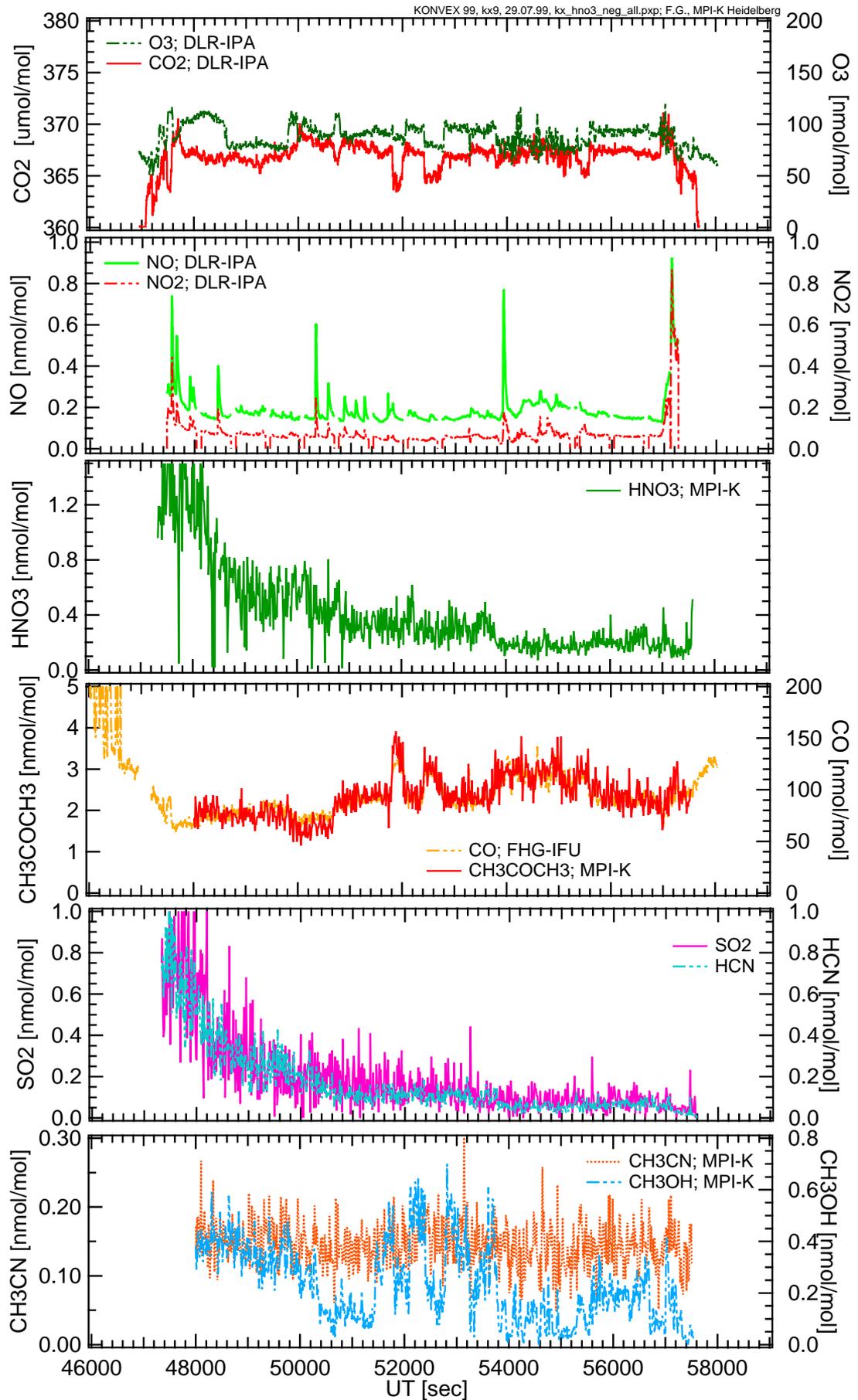


Abbildung A.19: Spurengasmessungen Flug Kx9, 29.07.99



## Anhang B

# Gesamtdaten der POLSTAR II Kampagne 1998



*Abbildung B.1:* Falcon D-CMET des DLR und Learjet D-CGFD während der POLSTAR II Kampagne im Winter 98 in Kiruna vor ARENA ARCTICA.

Jeweils im Januar/Februar 1997 und 1998 wurden von Kiruna (Nordschweden) aus Messflüge im Rahmen des Projekts POLSTAR (Polar Stratospheric Aerosol Experiment) durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen 1998 dargestellt (POLSTAR II). Vom 19.01.98 bis zum 04.02.98 wurden 5 Messflüge und 2 Transferflüge durchgeführt. Unsere Gruppe hat während dieser Flüge an Bord des Messflugzeugs FALCON des DLR mit einer AAMAS-Sonde CIMS-Messungen von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  durchgeführt. Zum ersten Mal konnte ein LEARJET der Gesellschaft für Flugziendarstellung (GFD), der von der Firma enviscope umgerüstet wurde, zu Messzwecken genutzt werden (s. Abb.B.1). An Bord des LEARJET wurden mit einer VACA-Apparatur (Volatile Aerosol Component Analyzer) Partikel verdampft und deren Bestandteile ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit der CIMS-Technik analysiert [Cur99]. Bei 3 Flügen wurde erstmals ein Ionenfallen-Massenspektrometer

(PITMAS) für CIMS-Messungen in der Atmosphäre eingesetzt [Kie99]. Auf die Messungen des Ionenfallen-Massenspektrometers und der VACA-Apparatur wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Abbildung B.2 zeigt die Flugrouten der FALCON. Tabelle B.1 gibt eine Auflistung der Messflüge mit einer Charakterisierung der Flüge.

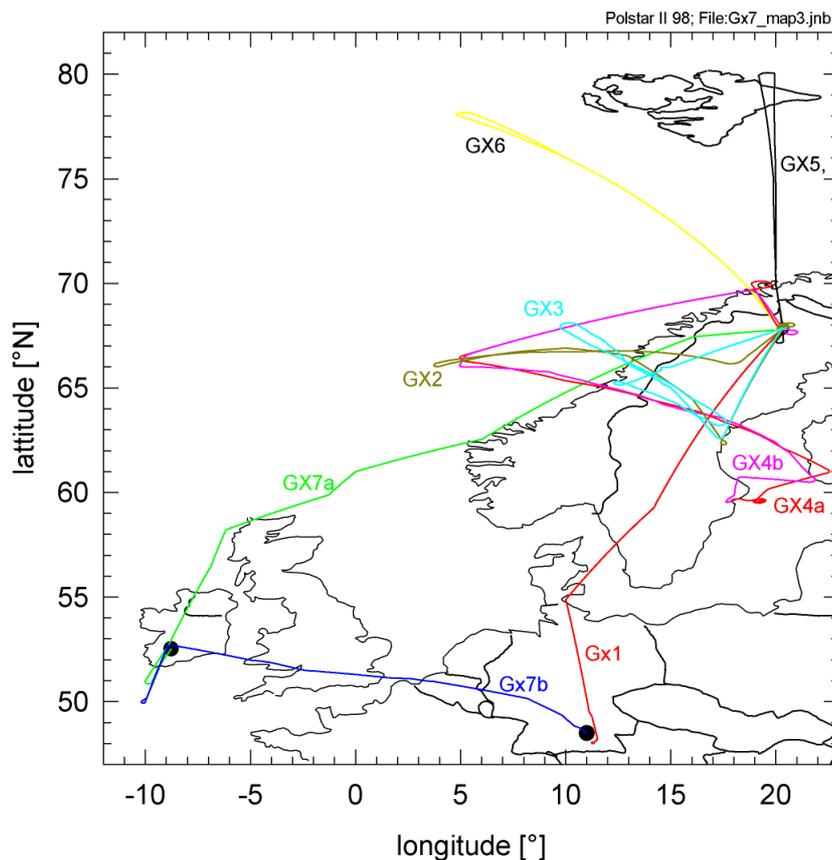


Abbildung B.2: Flugrouten der POLSTAR II Kampagne im Winter 98.

Flug	Datum	Messziel
Gx1	19.01.98	Transfer, großräumige Verteilung
Gx2	21.01.98	Partikelevolution im Kaltgebiet
Gx3	25.01.98	Partikelevolution im Kaltgebiet
Gx4a	26.01.98	Partikelevolution im Kaltgebiet
Gx4b	26.01.98	Partikelevolution im Kaltgebiet
Gx5	29.01.98	großräumige Verteilung
Gx6	01.02.98	Tracerkorrelation
Gx7a,b	04.02.98	Transfer, großräumige Verteilung

Tabelle B.1: Übersicht über die durchgeführten Messflüge im Winter 98

Neben der großräumigen Verteilung von Spurengasen, die auch während der Transferflüge gemessen werden konnte, war die Partikelevolution im Lee des skandinavischen Gebirges von Interesse. Dort können die Temperaturen in der Tropopausenregion niedrig genug sein, dass Cirren entstehen. Daher waren die Flugzeuge sowohl mit Techniken zur Spurengasmessung als auch zur Messung von Partikeleigenschaften ausgerüstet. Tabelle B.2 gibt einen Überblick über die Instrumentierung und die beteiligten Forschungsgruppen.

<b>FALCON</b>	Gerät	Messgrößen
DLR- Flugbereitschaft		meteorologische Parameter, Position
DLR- Institut für Physik der Atmosphäre	Chemilumneszenz FSSP 300 MASP, FSSP 100 TSI 3760 UV-Photometer	NO <sub>y</sub> (NO <sub>y</sub> -Konverter), NO Partikel-Spektrometer Partikel-Spektrometer Kondensationskerne 5 – 14nm und 14nm – 1μm O <sub>3</sub>
FZ Jülich	FISH	H <sub>2</sub> O
Universität Mainz	TSI 3760	Kondensationskernzähler
MPI-Chemie Mainz	TDLAS Tunable Diode Laser	N <sub>2</sub> O, CO, (CH <sub>4</sub> )
MPI-K Heidelberg	CIMS	HNO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HCN CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> OH
<b>LEARJET</b>	Gerät	Messgrößen
enviscope GmbH		meteorologische Parameter, Position
Universität Mainz	HACOPAC FSSP 300	Partikel-Spektrometer
FZ Jülich	FISH	H <sub>2</sub> O
MPI-K Heidelberg	VACA PITMAS	Gesamt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

*Tabelle B.2:* Instrumentierung bei der Kampagne POLSTAR II im Winter 98

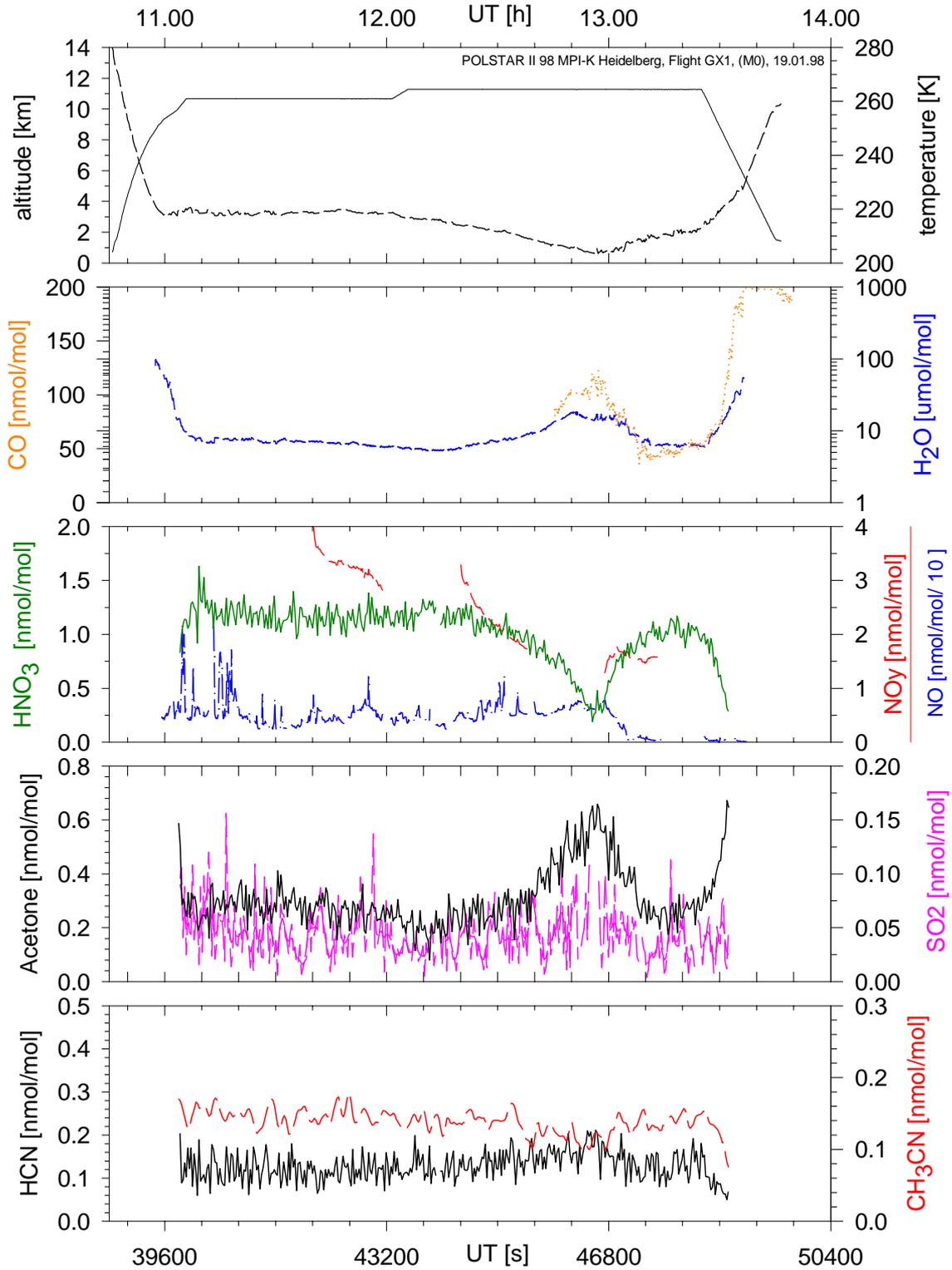


Abbildung B.3: Daten des Messflugs am 19.01.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

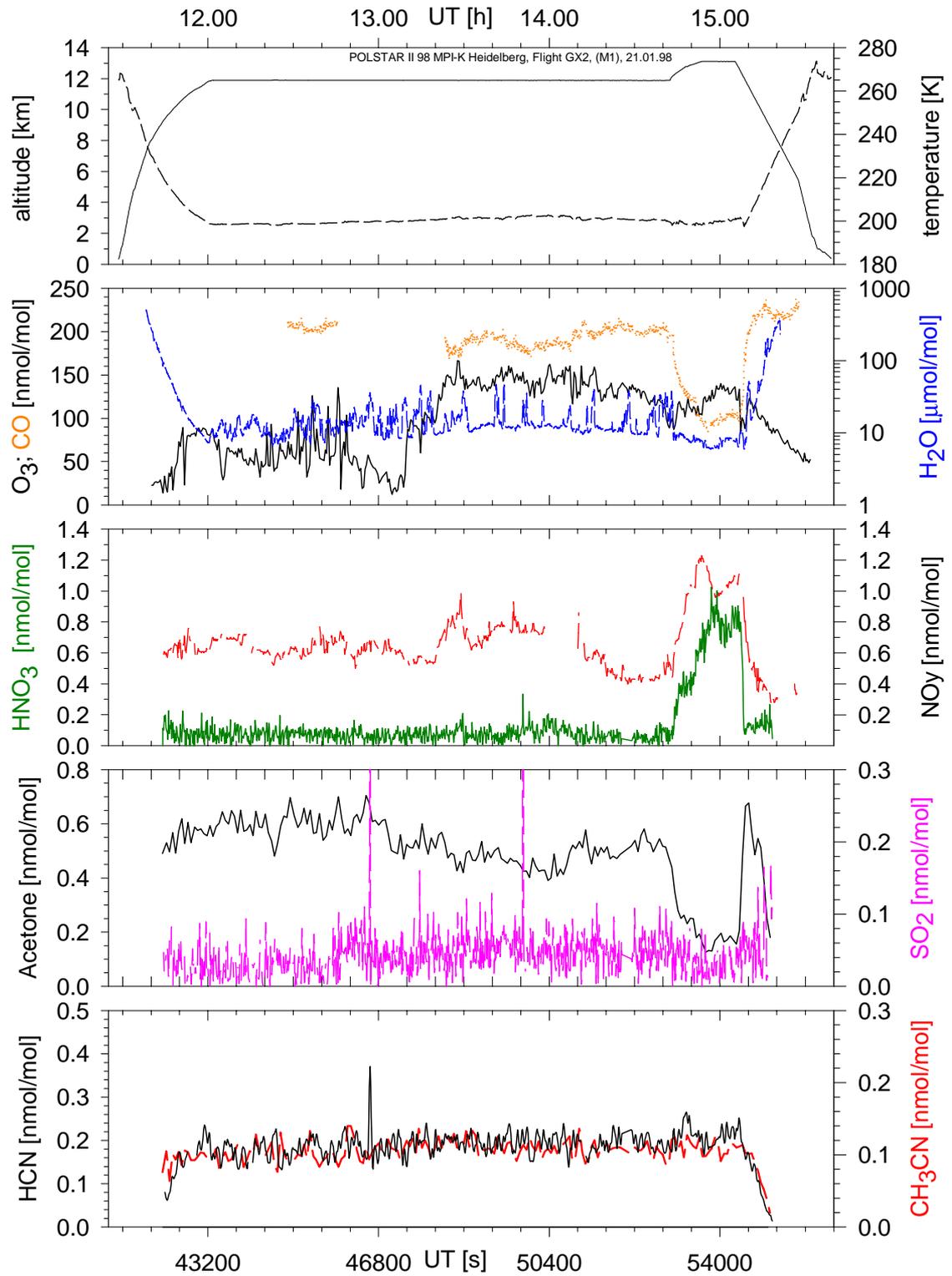


Abbildung B.4: Daten des Messflugs am 21.01.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

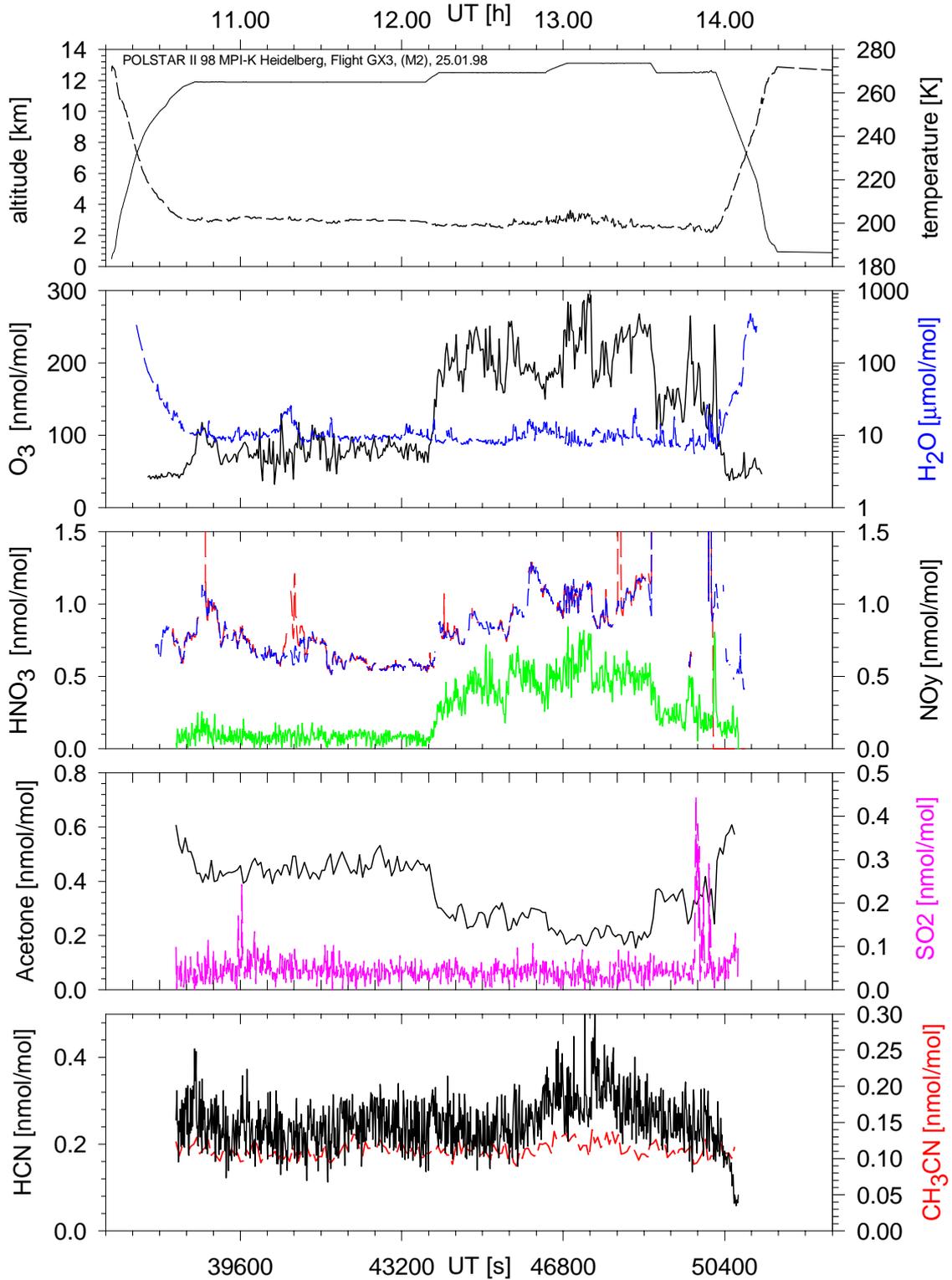


Abbildung B.5: Daten des Messflugs am 25.01.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

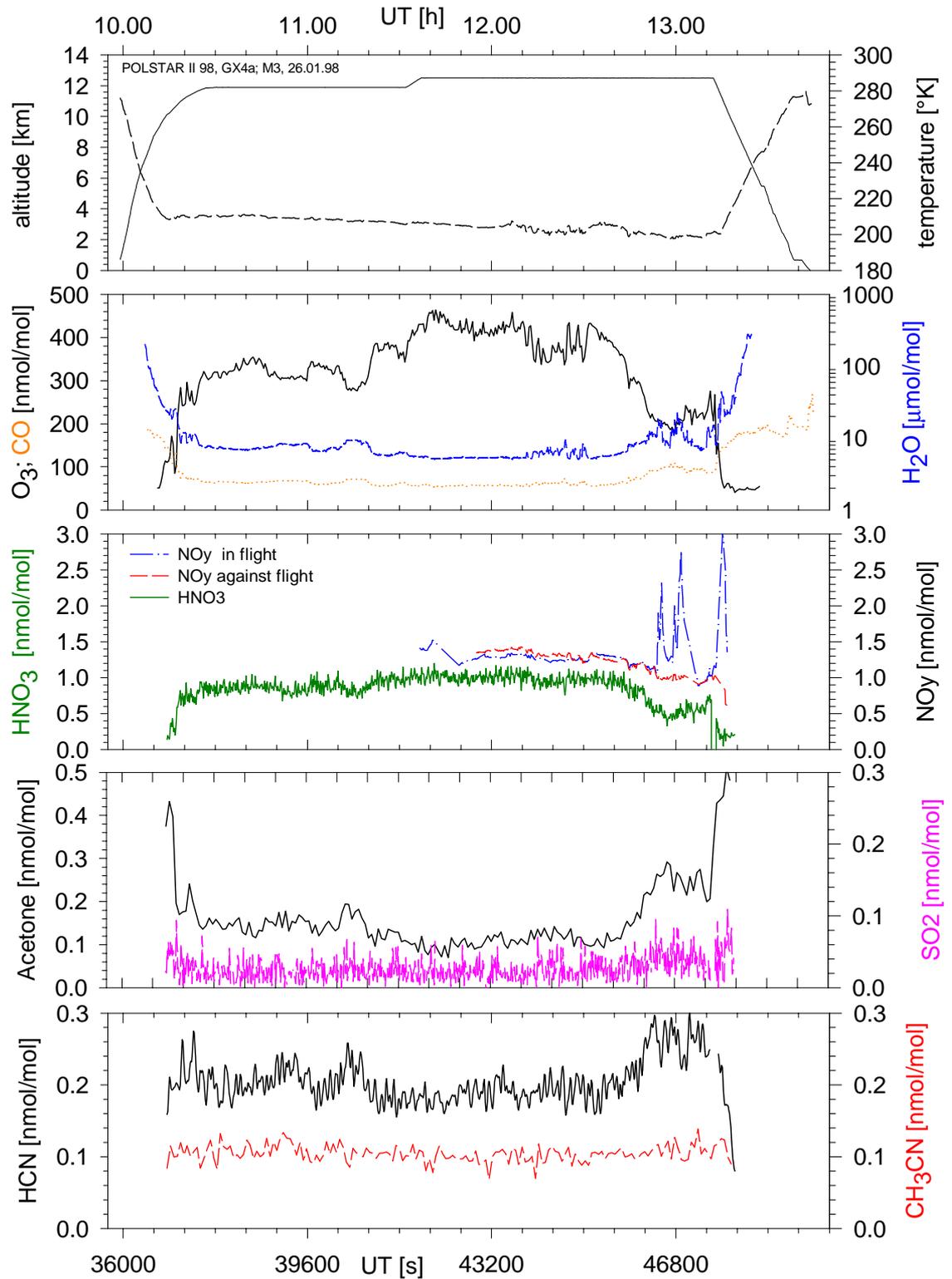


Abbildung B.6: Daten des 1. Messflugs am 26.01.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

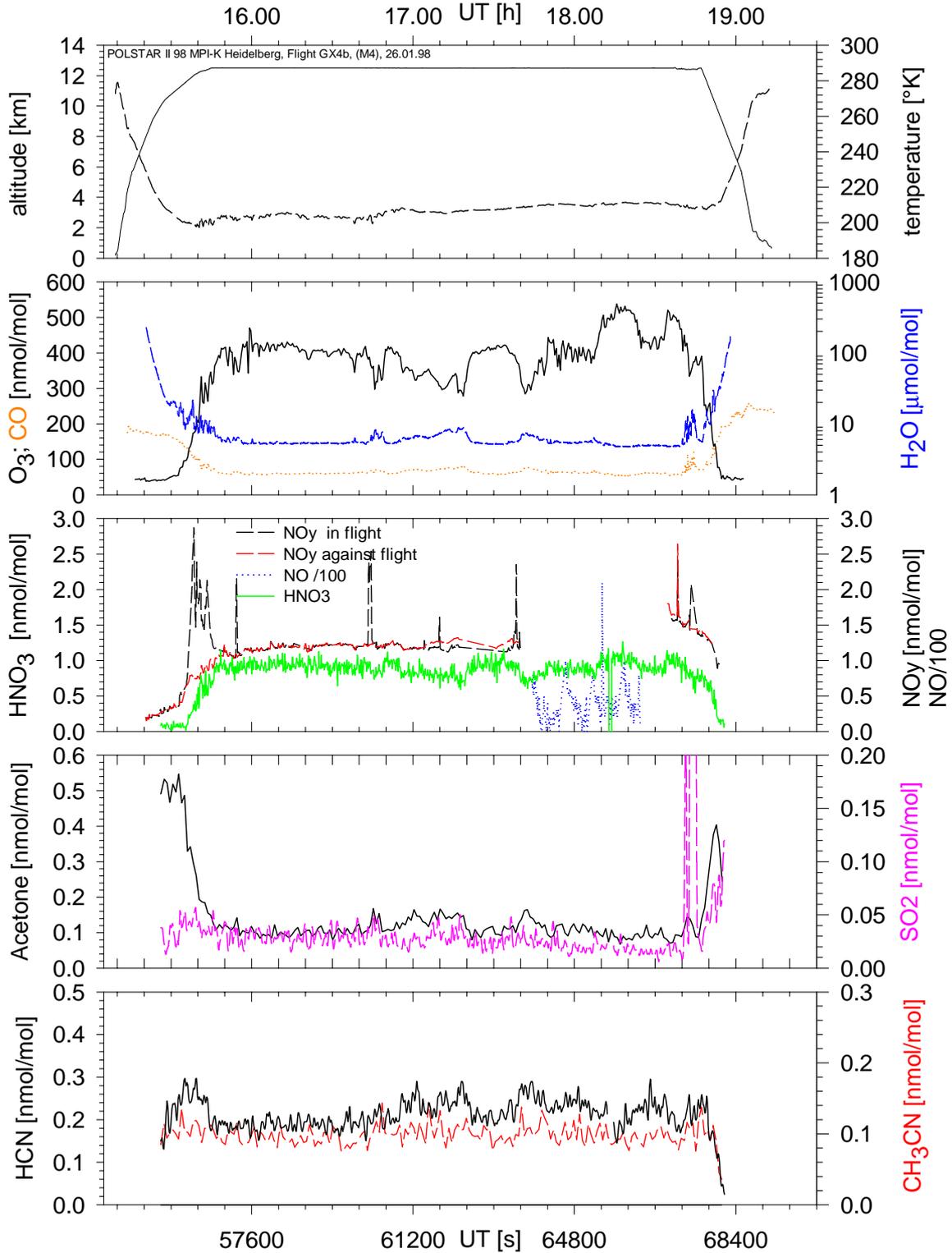


Abbildung B.7: Daten des 2. Messflugs am 26.01.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

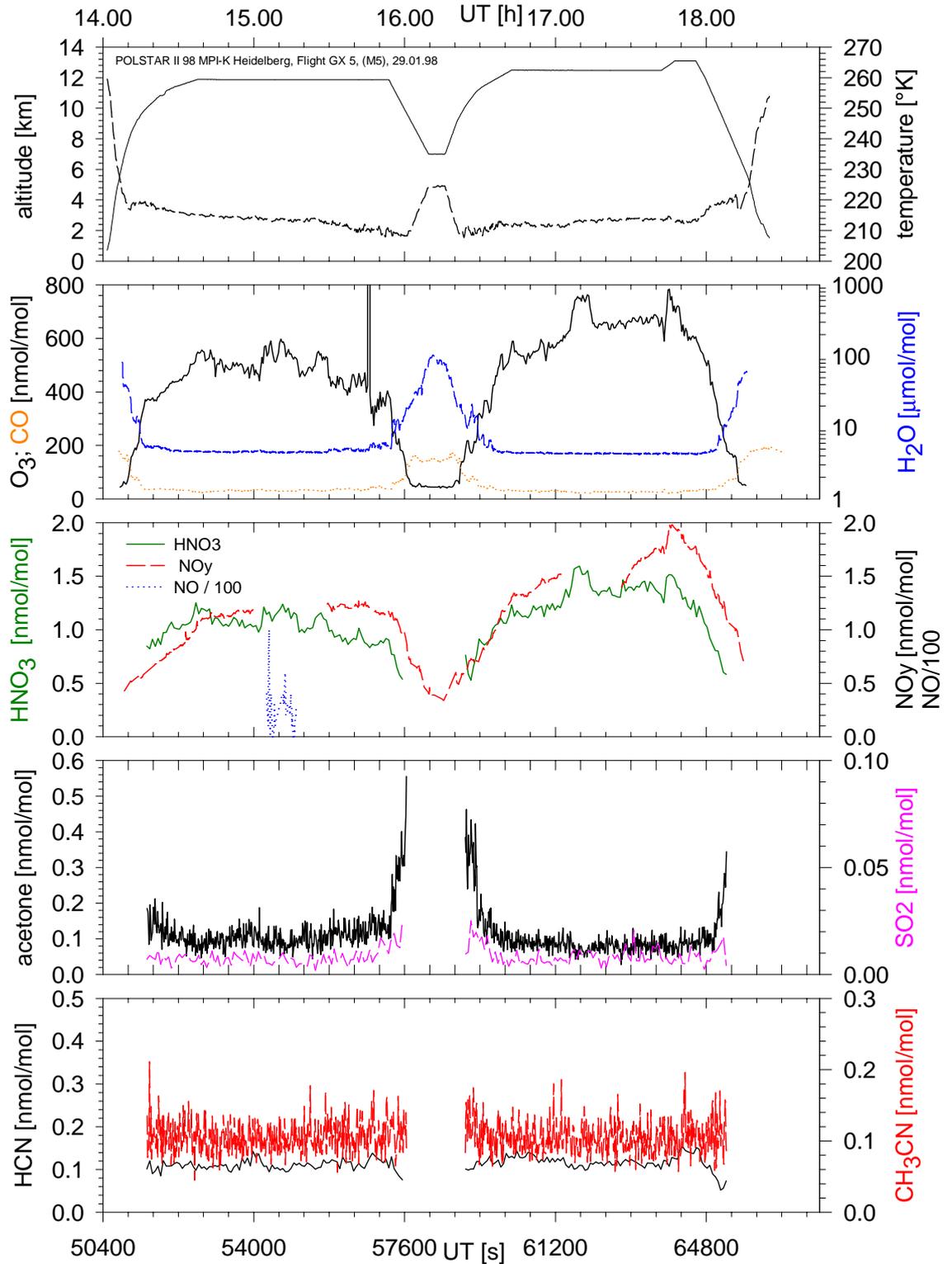


Abbildung B.8: Daten des Messflugs am 29.01.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

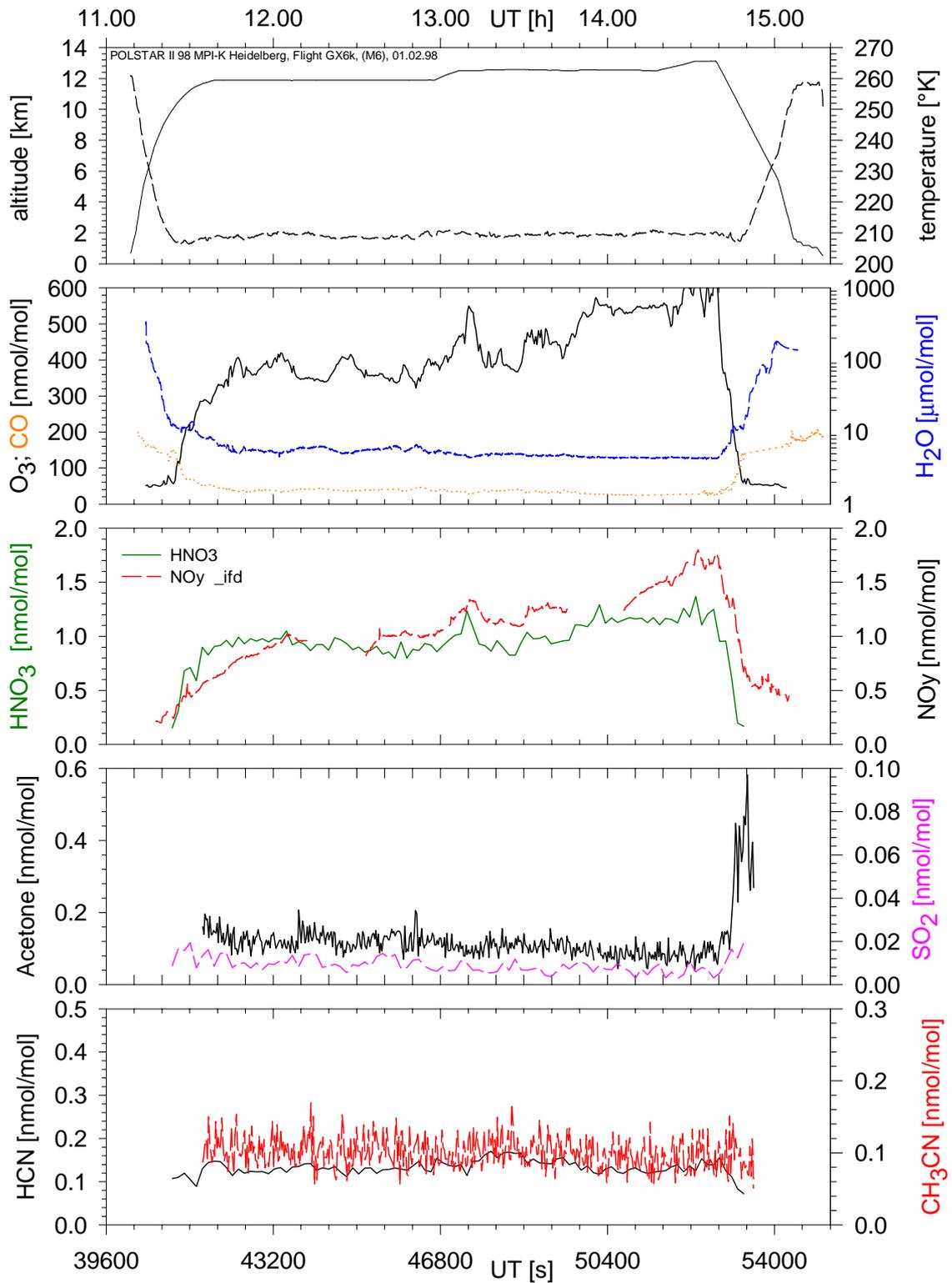


Abbildung B.9: Daten des Messflugs am 01.02.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

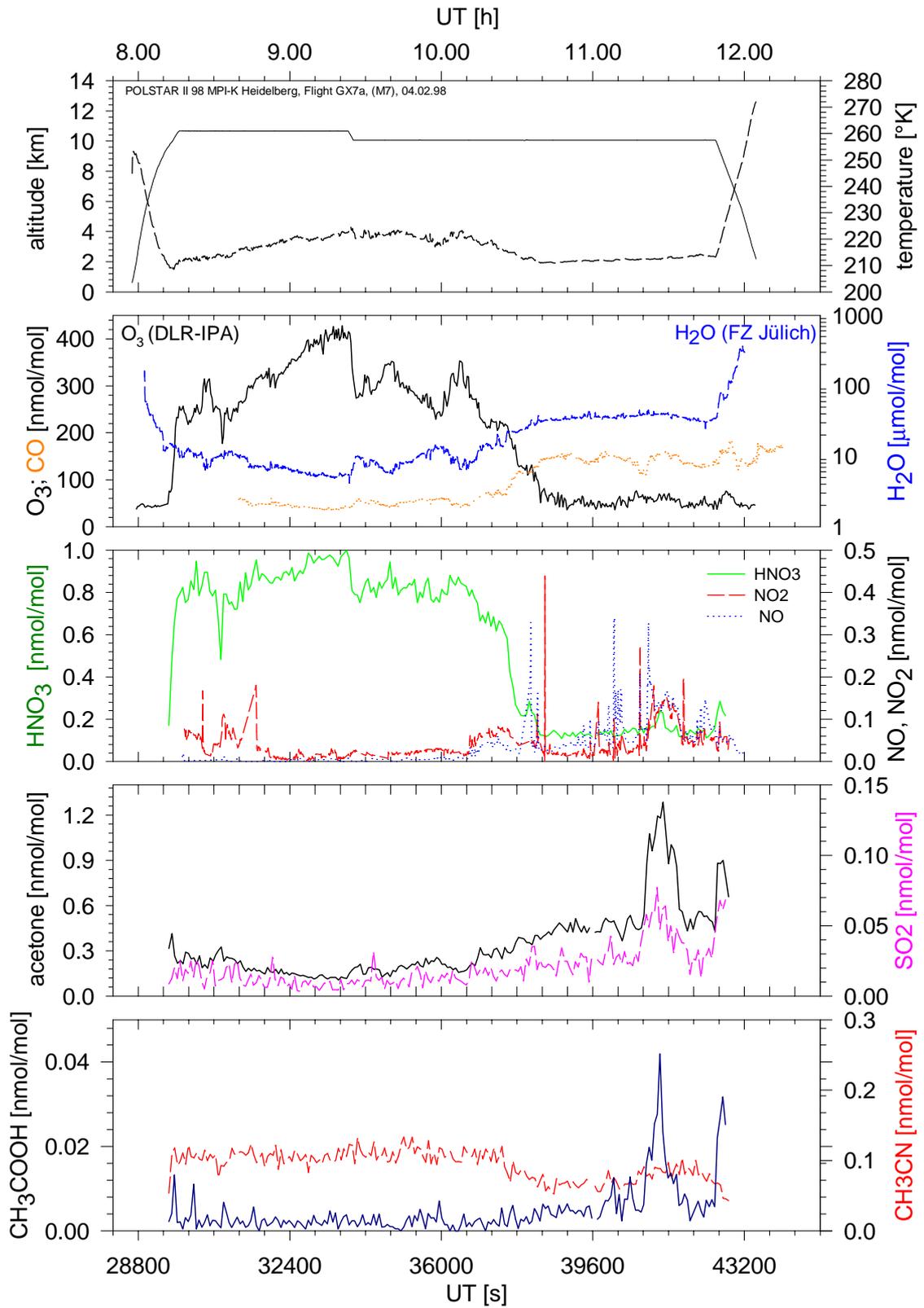


Abbildung B.10: Daten des 1. Messflugs am 04.02.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

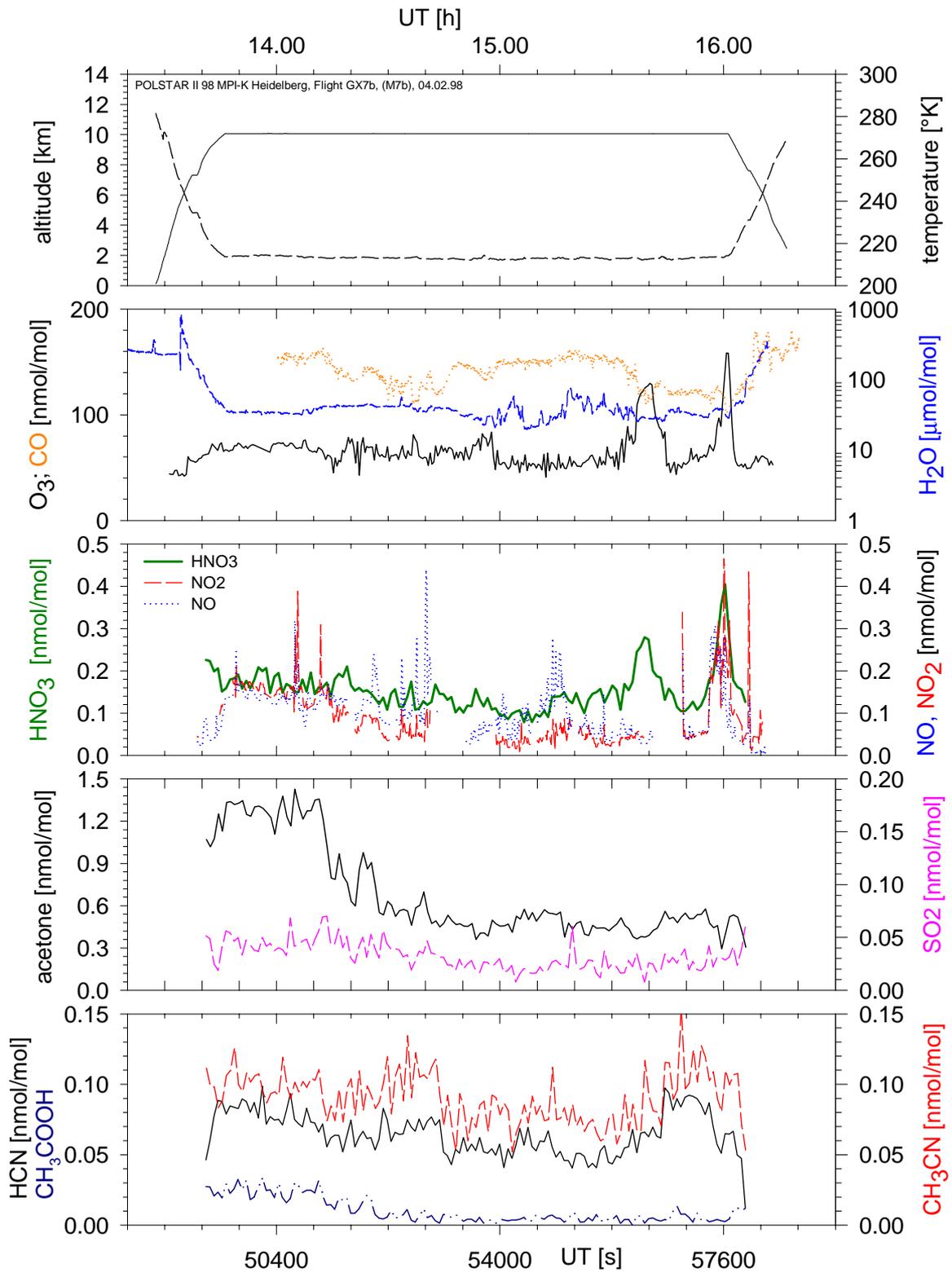


Abbildung B.11: Daten des 2. Messflugs am 04.02.98 der POLSTAR II Kampagne (linke Skala durchgezogene Linien; rechte Skala gestrichelte Linien).

# Anhang C

## Kalibrierung von Volumenflüssen

Eine genaue Kenntnis der Volumenflüsse in einer CIMS-Apparatur ist zur Bestimmung korrekter Volumenmischungsverhältnisse wichtig. In der vorliegenden Arbeit wurden zertifizierte Gas-Gemische verwendet ( $10 \mu\text{mol/mol SO}_2$  in  $\text{N}_2$ ) und aus Permeations-Quellen bekannte Gas-Konzentrationen erzeugt ( $\text{HNO}_3$ , Aceton, Acetonitril und Methanol). Um jedoch in atmosphärisch relevanten Größenbereichen zu messen, müssen die so vorliegenden Substanzen mit einem genau bekannten Gasfluss verdünnt werden. Die so erhaltenen Spurengaskonzentrationen liegen im  $\text{pmol/mol}$  bis  $\text{nmol/mol}$ -Bereich ( $10^{-12} - 10^{-9}$ ). Es müssen Geräte verwendet werden, die es erlauben, Gasflüsse reproduzierbar regeln zu können. Dazu werden von unserer Gruppe sog. Massenflussregler benutzt (engl.=Mass Flow Controller (MFC)). Diese Geräte wurden für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen mit einem anderen Messverfahren verglichen und geeicht. Diese sog. Seifenblasen-Durchflussmessung (engl = Bubble Flow Meter) der Firma Sensidyne/Gilian ist auf einen Primärstandard zurückzuführen. Die Messungen werden im Anhang C.1 aufgeführt.

Weiterhin wichtig zur Messung von Spurengasen mit der CIMS-Methode ist die Kenntnis der für die Ionen-Molekül Reaktion zur Verfügung stehenden Zeit. Diese wird während der Messungen an Bord eines Flugzeuges über eine Geschwindigkeitsmessung des Gasstroms realisiert. Die verwendete Geschwindigkeitsmessung ist ein Flügelradanemometer der Firma Höntzsch [Hoe]. Die Bestimmung der Gasgeschwindigkeit muss während flugzeuggetragenen Messungen bei unterschiedlichen Druckeinstellungen und im Bereich von 3 bis 80 m/s gewährleistet sein. Der Vergleich der Messung des Flügelrad-Sensors mit einer Volumenmessung wird in Anhang C.2 beschrieben.

### C.1 Kalibrierung von Massenfluss-Reglern

Das Prinzip eines Massenflussreglers beruht auf der Wärmekapazitätsmessung einer bestimmten Gasart. Dazu wird an zwei verschiedenen Stellen eines Gasflusses die Temperatur gemessen, während das Medium zwischen den beiden Temperatursensoren konstant geheizt wird. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Temperatursensoren ist damit proportional zur aufgenommenen Wärme. Bei bekannter Wärmekapazität des Probengases ist der Temperaturunterschied damit auch proportional zum Massenfluss. Eine genaue Beschreibung des Funktionsprinzips ist in den Bedienungsanleitungen nachzulesen [Tyl, MIL].

Vom Hersteller werden die Geräte für eine Gasart geeicht. Das ausgegebene Analogsignal ist dem Fluss in Litern pro Minute bei Standardbedingungen (engl. = slm, mit  $p_0=1013$  mbar;  $T_0=273$  K) proportional. Eine unabhängige Volumenflussbestimmung kann mit einem Seifenblasen-Flussmessgerät durchgeführt werden. Dabei wird in einem Rohr mit genau bekannten Durchmesser die Zeit gemessen, die eine Seifenblasenhaut (damit eine Querschnittsfläche) für eine bekannte Strecke benötigt. Mit einer zusätzlichen Messung der Temperatur und des Druckes kann man den Volumenfluss auf Standardbedingungen umrechnen (unter der Annahme, dass es sich um ein ideales Gas handelt). Vom Hersteller (Sensidyne-Gilian) werden die Messgeräte mit einem Standard des „National Institute of Standards and Technologie (NIST)“ geeicht. Der Fehler wird kleiner als 1% angegeben (z.B. 0.25% für das Gerät mit dem Messbereich 0.2 - 6 Liter pro Minute und 0.87% für das Gerät mit dem Messbereich 0.01- 0.25 lpm).

Da die verwendeten Massenflussregler zum Teil schon länger im Labor eingesetzt werden, wurden die eingesetzten Geräte mit der oben beschriebenen Technik verglichen. Diese Technik wurde als genauer erachtet, da das zugrundeliegende Messprinzip einfacher ist (Laufzeitmessung einer Seifenblasenhaut mittels Lichtschranke). Darüberhinaus spricht für diese Vorgehensweise, dass die Eichung dieser Geräte noch nicht lange zurück liegt.

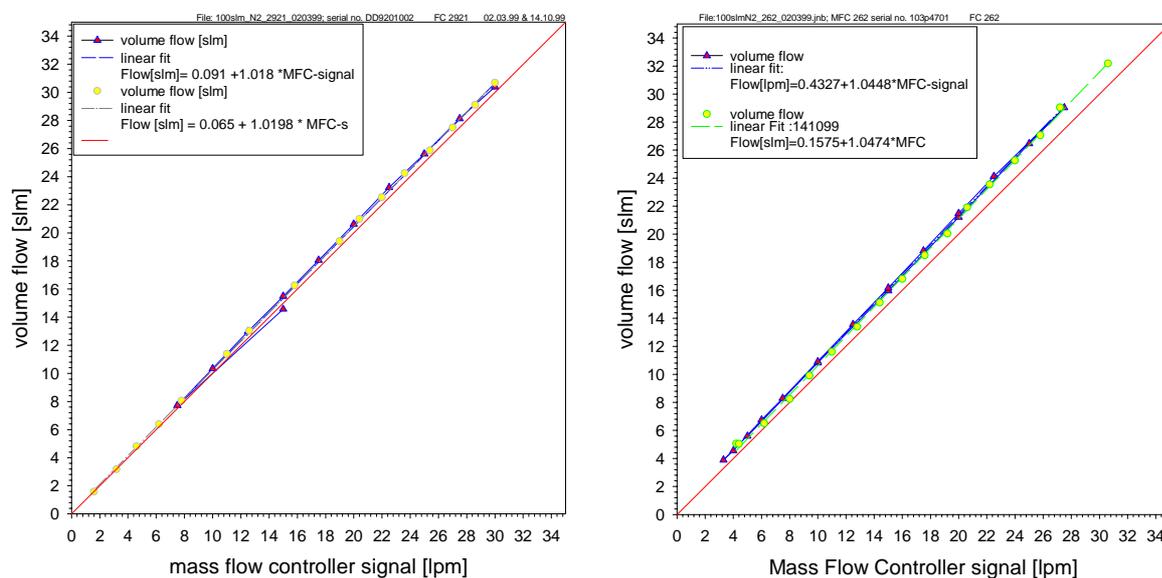


Abbildung C.1: Vergleich der Flussmessung der Massenfluss-Regler mit der Volumenflussbestimmung des Seifenblasen-Gerätes. Die Ergebnisse des linearen Fits sind in der Legende abzulesen. Das linke Teilbild zeigt die Daten des Geräts MFC 2921 100 slm N<sub>2</sub>, rechts das Gerät MFC 262 100 slm N<sub>2</sub>.

Solche Vergleichs-Messungen wurden für alle eingesetzten Massenflussregler durchgeführt. Exemplarisch sind solche Messungen in Abbildung C.1 zu sehen. Das Ergebnis der linearen Näherung zeigt, dass sich die Massenflussregler sehr linear verhalten und dass die Abweichung von der Herstellereichung für den Typ 2921 ca. 2%, und für den Typ 262 ca. 4.7% betragen. Die  $1\sigma$ -Standardabweichung der Fitparameter liegt typischerweise bei 0.3%. Diese Korrekturen wurden für alle weiteren Berechnungen verwendet. Insbesondere wenn man das Verhältnis zweier Flüsse als Verdünnung rechnet, ist

es wichtig beide Flüsse mit derselben Methode geeicht zu haben. Methodische Fehler spielen dann keine Rolle.

In Tabelle C.1 sind die Ergebnisse der Messungen der verschiedenen verwendeten Massenfluss-Regler angegeben. Neben den Beschreibungen und Bezeichnungen sind die Ergebnisse der linearen Näherung in Form der Parameter a und b angegeben. Die Größe a ist der Y-Achsenabschnitt und die Größe b die Steigung der linearen Beziehung zwischen den Signalen der Geräte und dem geeichten Volumenfluss bei Standardbedingungen. Geräte, die eine große Abweichung zu den Messungen des Sekundärstandards gezeigt haben, wurden nicht verwendet und teilweise zur Reparatur oder erneuten Kalibrierung eingeschickt.

### Massenfluss-Regler, Überblick über verwendete Geräte:

Volumenfluss=		a + b * MFC signal [lpm]		
Bezeichnung	Seriennummer	a	b	r <sup>2</sup>
MFC 262 100 slm N <sub>2</sub>	103p4701	0.1575	1.0473	0.9993
MFC 2921 100 slm N <sub>2</sub> s. Abb. C.1	DD92010002	0.0649	1.0198	0.9999
MFC 2901 100 sccm N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Einlass Regler	AE0090199	0.2807	1.0178	0.9998
MFC 280 10 slm O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -SIQ Einlass Regler	206P3701	0.1457	1.0176	0.9997
MFC 2901 500 sccm N <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ofen Fluss Permeations rack	AE0021297	0.0006	1.0266	0.9999
MFC 2901 10 slm N <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Verdünnungs-Fluss Permeations rack	97011102	0.3962	0.9563	0.9996
MFC 2901 1 slm N <sub>2</sub>	9606901	0.005	0.9945	0.9999
MFC 2921 100 slm N <sub>2</sub>	AG00700697	-0.215	1.1217	0.9996
MFC 2900 50 slm N <sub>2</sub>	AG0011297	0.201	1.0748	0.9998

*Tabelle C.1:* Ergebnisse der Volumenfluss-Messungen der verwendeten Geräte. Neben den Bezeichnungen ist das Ergebnis der linearen Näherung durch die Messpunkte angegeben. a bezeichnet den Y-Achsenabschnitt und b die Steigung der Näherungs-Gerade.

Die Verwendung der einzelnen Massenfluss-Regler ist teilweise angegeben. Die Geräte mit einem Durchsatz bis zu 100 „slm“ (slm=Litern pro Minute bei Standardbedingungen) wurden im folgenden zur Kalibrierung der Anemometer verwendet.

## C.2 Kalibrierung der Flügelrad-Sensoren

Die verwendeten Flügelradanemometer sind in der Arbeitsgruppe seit längerem im Einsatz. Eine Beschreibung der Flügelrad-Stömungssensoren und erste Kalibrierungen sind in der Diplomarbeit von Matthias Klemm nachzulesen [Kle94]. Weitere Informationen finden sich unter [Hoe]. Da die Geräte mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, erschien es angebracht die Funktion zu überprüfen und mit einer anderen Messmethode zu vergleichen. Mittlerweile sind in unserer Gruppe drei unterschiedliche Typen für die Messbereiche 0 - 20 m/s , 0 - 40 m/s und 0 - 120 m/s vorhanden.

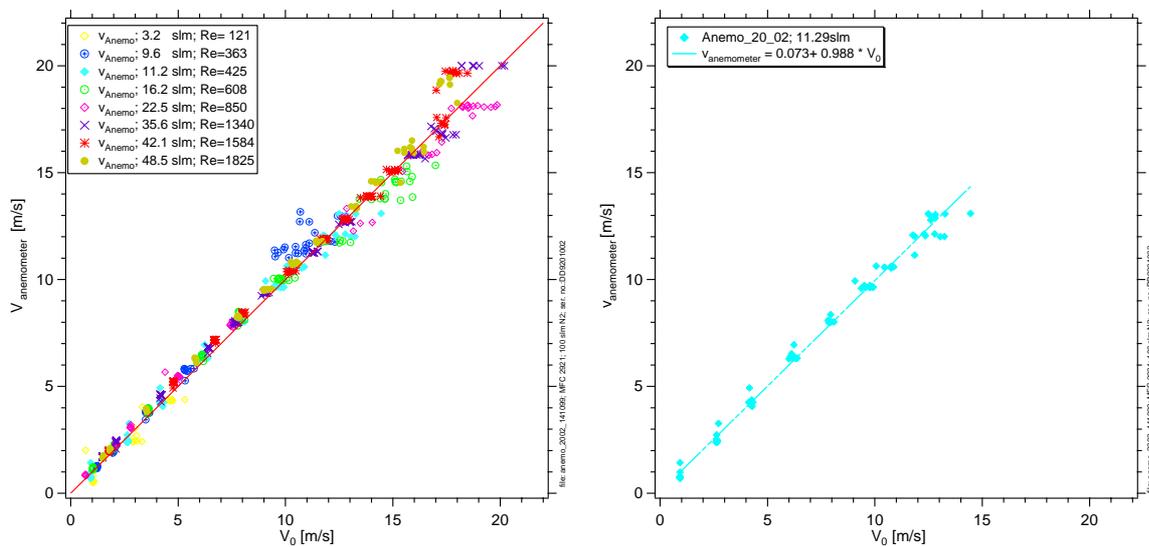


Abbildung C.2: Vergleich der Geschwindigkeitsmessung der Flügelrad-Anemometer 20 m/s mit der berechneten mittleren Geschwindigkeit einer Volumenfluss-Messung.

Mit den im Labor zur Verfügung stehenden Drehschieber- und Wälzkolben-Pumpen können große Saugleistungen erzeugt werden. Mit den im vorigen Kapitel beschriebenen Massenfluss-Reglern kann man einen genau bekannten Gesamtfluss erzeugen. Misst man den Druck und die Temperatur des strömenden Gases im Rohr, lässt sich die mittlere Geschwindigkeit berechnen [Fer69]:

$$v_0 = \frac{\Phi_{ges} p_0 T}{A p T_0} \quad (C.1)$$

In Gleichung C.1 bezeichnen  $A = \pi * a^2$  die Querschnittsfläche und  $\Phi_{ges}$  den Gesamtvolumenfluss. Diese Formel wurde bei der Berechnung der Geschwindigkeit in den Abbildungen C.2 und C.4 benutzt (x-Achse).

Ein Vergleich mit den Messwerten des Anemometers zeigt für das Anemometer 20\_02 eine lineare 1:1 Abhängigkeit. Damit ist gezeigt, dass das so verwendete Anemometer (20\_02) die mittlere Geschwindigkeit misst. Das rechte Teilbild in Abb. C.2 zeigt die Abhängigkeit für einen Fluss von ca. 11 slm.

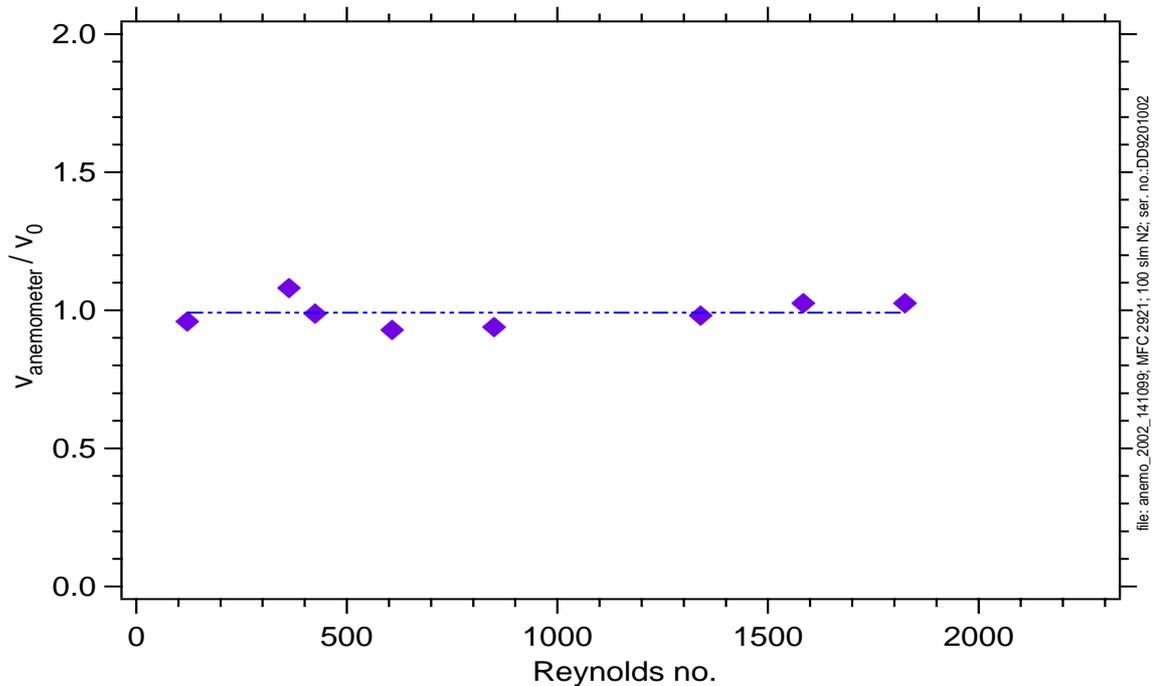


Abbildung C.3: Verhältnis der Geschwindigkeitsmesswerte des Anemometers zu den berechneten mittleren Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Reynoldszahl.

Bei diesen Messungen lagen die Reynoldszahlen zwischen 121 und 1800. Die Strömung ist daher als laminar zu beschreiben. Eine Definition der Reynoldszahl ist in [Gri97] oder [Wut86] zu finden. Da bei der Messung darauf geachtet wurde, dass ca 1 m vor und hinter dem Sensor ein gerades Rohrstück als Ein- und Auslauf-Strecke ist, sollte sich ein parabolisches Strömungsprofil ausbilden können. In einem laminaren parabolischen Flussprofil ist die maximale Geschwindigkeit genau doppelt so groß als die mittlere Geschwindigkeit [Smi88].

$$v(r) = 2v_0[1 - (r/a)^2] \quad (\text{C.2})$$

In Abbildung C.3 ist keine Abhängigkeit des Verhältnisses der gemessenen Anemometergeschwindigkeit zur mittleren Geschwindigkeit von der Reynoldszahl zu erkennen. Die atmosphärischen Messungen mit der bepumpten Sammelleitung sind durch Reynoldszahlen im Bereich von 165 bis 1400 charakterisiert. Die Labormessungen lassen sich daher auf die atmosphärischen Messungen übertragen. Der Mittelwert der Verhältnisse ist ebenfalls eingezeichnet und liegt bei 0.991. Die Standardabweichung beträgt 5 %.

Um maximale Geschwindigkeiten mit den im Labor zur Verfügung stehenden Einrichtungen zu erzielen, wurden zum Test der 120 m/s Anemometer zwei Massenfluss-Regler parallel geschaltet. Damit konnten maximale Flüsse von bis zu 200 slm erzielt werden. Die so erzielten Reynoldszahlen lagen im Bereich zwischen 3800 und 7000; nach [Wut86] also im turbulenten Bereich. Bei einer durch die Eigenbewegung des Flugzeugs erzeugten passiven Strömung im Strömungsrohr werden aber Geschwindigkeiten von 60 - 80 m/s in einem Druckbereich von 200 - 500 mbar erreicht. Die Volumenflüsse sind damit um ein Vielfaches größer als die im Labor erzeugbaren. Die Reynoldszahlen

liegen zwischen 60000 und 90000.

Abbildung C.4 zeigt die Messung der Anemometergeschwindigkeit aufgetragen gegen die berechnete mittlere Geschwindigkeit für das Anemometer 120\_02. Die Messung wurde im Oktober 1999 mit Flüssen zwischen 100 und 200 slm durchgeführt (links) und im Oktober 1998 mit Flüssen bis max. 100 slm (rechts).

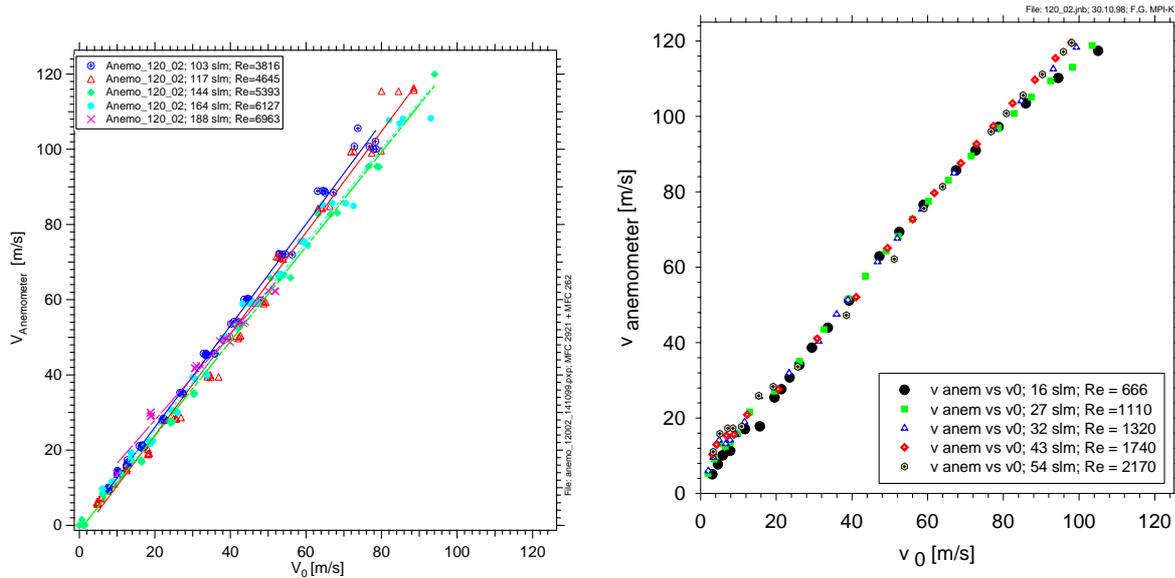


Abbildung C.4: Vergleich der Geschwindigkeitsmessung des Flügelrad-Anemometers 120\_02 bei großen Reynoldszahlen (rechts) und bei kleineren Reynoldszahlen (links) mit der berechneten mittleren Geschwindigkeit.

Die Verhältnisse  $v_{\text{anemometer}}/v_0$  sind in Abbildung C.5 abgebildet. Zum Vergleich wurden die Mittelwerte der beiden Messreihen berechnet. Diese liegen bei 1.27 mit einer Standardabweichung von 4 bzw. 2 %. Um die so gewonnenen Ergebnisse auf Bedingungen im Flug zu übertragen, wurde der Mittelwert der Messungen im turbulenten Bereich verwendet. Wie sich die Anemometer bei sehr viel höheren Reynoldszahlen wirklich verhalten, bleibt ungeklärt. Legt man einen exponentiellen Fit durch die 5 Messpunkte ergibt sich eine Abnahme zu größeren Reynoldszahlen hin. Deshalb ist der Fehler des Messensors sicherlich größer anzugeben als die Standardabweichung der Messwerte aus Abb. C.5.

Weiterhin wurde festgestellt, dass sich nicht alle Anemometer gleich verhalten. Der hier gefundene Faktor ist anders als der von Klemm (1.45). Das damals verwendete Anemometer war der Typ 120\_01\_a [Kle94]. In Abbildung C.6 sind die Messungen mit dem Anemometer 120\_03 abgebildet. Der gefundene Faktor  $v_{\text{anemometer}}/v_0$  liegt bei 0.99 mit einer Standardabweichung von 0.01. Dass sich dieses Anemometer nicht exakt linear verhält, sondern bei kleinen Geschwindigkeiten kleinere Werte misst und bei großen Geschwindigkeiten ebenfalls kleinere Geschwindigkeiten, ist zu erkennen. Daher wurden bei der linearen Näherung die Werte im mittleren Geschwindigkeitsbereich am stärksten gewichtet. Die Standardabweichung ist daher auch als Fehler der Messwerte zu klein. Der Fehler der Anemometer muss daher mindestens als 10 % angenommen

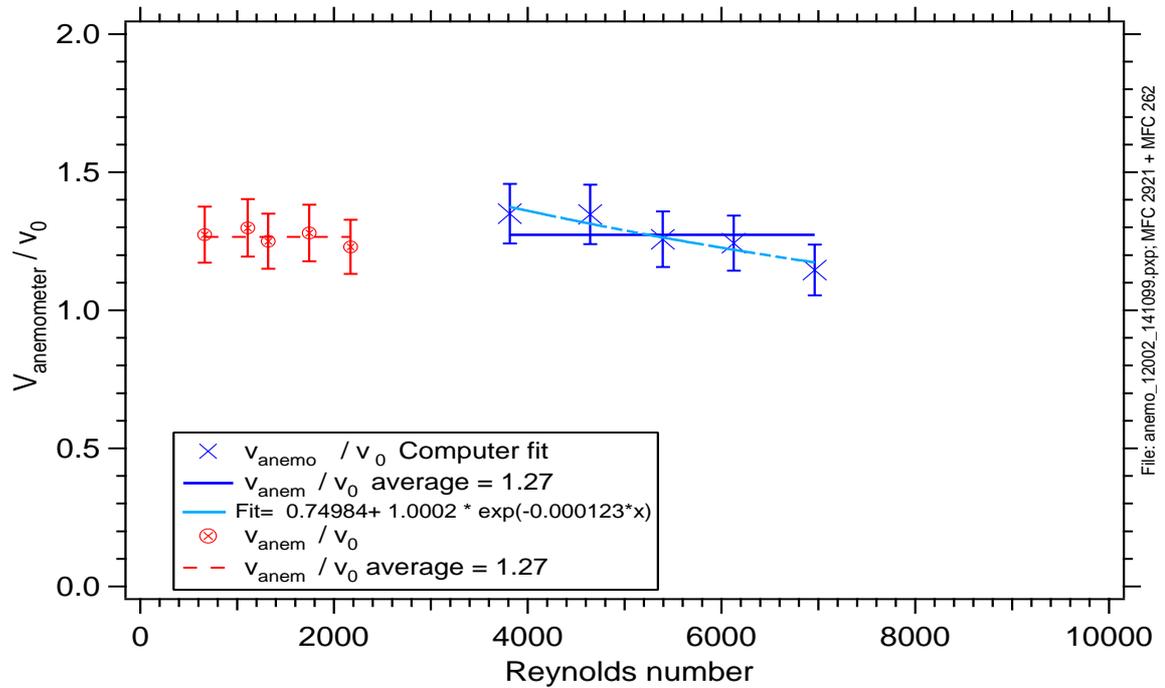


Abbildung C.5: Verhältnis der Geschwindigkeitsmesswerte des Anemometers 120\_02 zu den berechneten mittleren Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Reynoldszahl.

werden.

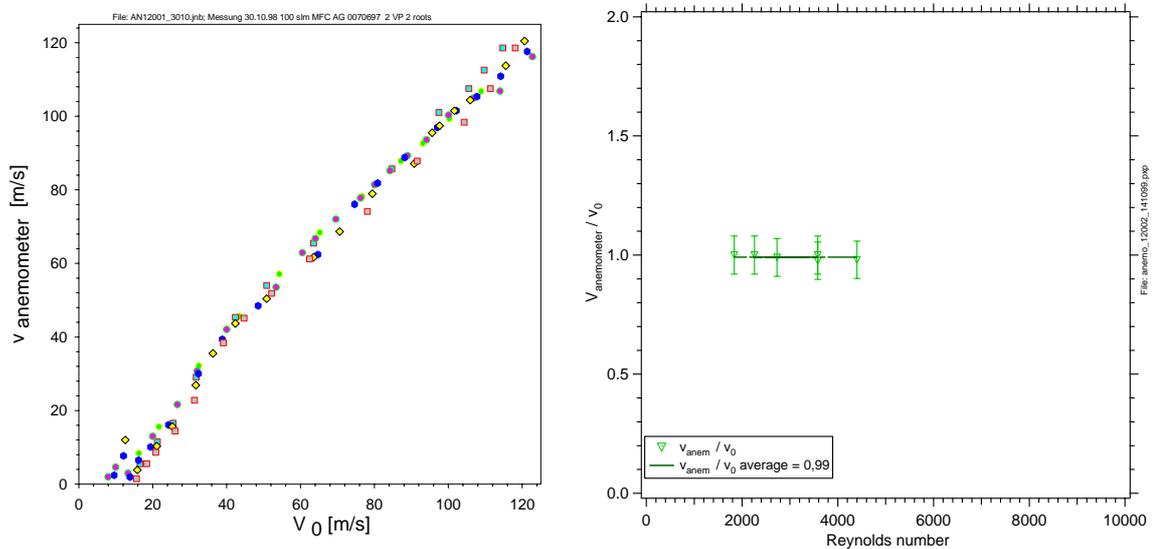


Abbildung C.6: Vergleich der Geschwindigkeitsmessung des Flügelrad-Anemometers 120\_03 mit der berechneten mittleren Geschwindigkeit. Im rechten Teilbild ist die Abhängigkeit des Faktors von der Reynoldszahl abgebildet



# Anhang D

## Massendiskriminierung

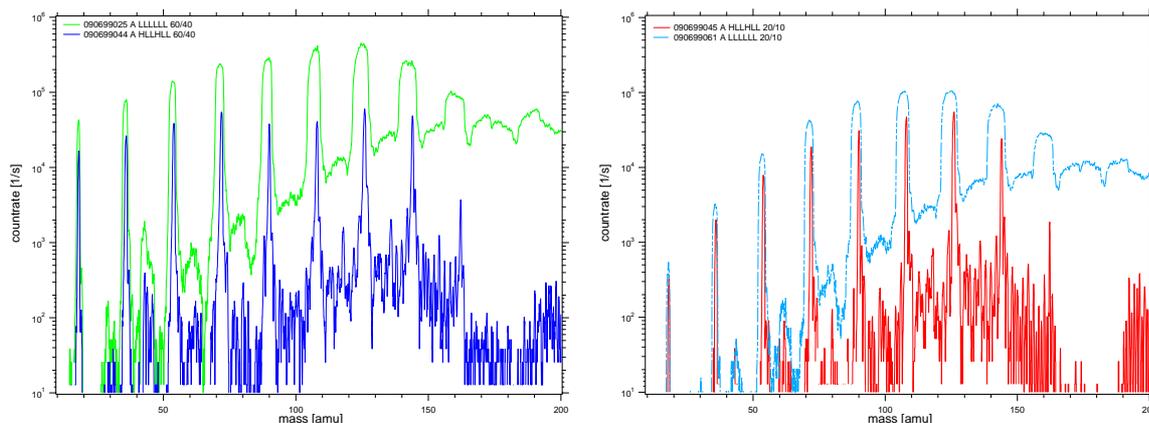
Die Transmission eines linearen Quadrupol-Massenfilters ist eine Funktion der Auflösung. Die Einstellungen eines verwendeten Massenspektrometers werden einerseits optimiert um möglichst gute Massenauflösung zu erhalten, andererseits um noch eine gute Transmission der Ionen zu erhalten.

Um Konzentrationen von Spurengasen nach der ACIMS-Formel zu berechnen, werden die Zählraten der einzelnen Massenlinien mit einem Korrekturfaktor multipliziert, um die Massendiskriminierung des Quadrupol-Systems auszugleichen. Um den Korrekturfaktor zu bestimmen, vergleicht man idealerweise ein Integralspektrum mit maximaler Transmission mit einem besser aufgelösten Spektrum. Allerdings sind Integralspektren schwierig auszuwerten, da vor allem im unteren Massenbereich, keine Massen aufgelöst werden können. Daher wird in der Praxis oft ein Spektrum mit schlechtmöglichst eingestellter Auflösung, das nur geringe Massendiskriminierung aufweisen sollte, mit einem optimal aufgelösten Spektrum verglichen. Dabei macht man zwar einen Fehler, aber nur so ist im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten ein Korrekturfaktor zu bestimmen.

### D.1 Das Massenspektrometer AAMAS 2

Im Vorfeld der Messkampagne KONVEX 99 wurden Tests der Massenspektrometer durchgeführt. Dabei wurden die Parameter Auflösungswiderstände und Zugspannungen an Quadrupollinse und -Stäben variiert. Der Einfluss einer Quadrupollinse wurde in unserer Gruppe von Möhler untersucht ([Möh89]). Abbildung D.1 zeigt Ergebnisse der hier vorgenommenen Variationen. Die Ionen wurden mit einer offenen Ionenquelle in Laborluft erzeugt. Bei höheren Spannungswerten am Stabsystem verbessert sich die Gesamttransmission und damit die Zählrate. Dies liegt daran, dass durch Anlegen einer Spannung an die Quadrupollinse sich die Akzeptanzfläche des Ionenstroms nach der Einlassöffnung vergrößert. Verändert man beispielsweise die Spannungen von 40 bzw. 60 V an Quadrupollinse bzw. -stäben auf 10 und 20 V verliert man ungefähr einen Faktor 5 an Ionenzählrate (Vergleich von A LLLLLL bei 40/60 und 10/20 V in Abb. D.1). Eine höhere Spannung an Quadrupollinse und -stäben hat auch einen Einfluss auf die Linienform. Mit zunehmender Spannung wird die Linie schlechter aufgelöst, da die Ionen weniger HF-Schwingungen im Stabsystem durchführen. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Gollinger aufgeführt [Gol96]. Verändert man aber die Auflösung, so wirkt

sich die verbesserte Transmission vor allem auf kleine Massen aus. Dadurch erhält man ein Transmissionsverhalten, das ein Minimum bei ca. 90 amu aufweist. In den vergangenen Jahren wurden immer wieder die Einstellungen so gewählt, dass um die Masse 90 amu ein Transmissionsminimum gefunden wurde [Gri97, Woh00, Sch97a]. Von den Autoren wurde keine schlüssige Erklärung angegeben. Durch die hier gemachten Tests kann dieses Verhalten erklärt werden. Für die Messkampagne KONVEX 99 wurden die



*Abbildung D.1:* Vergleich von Spektren mit schlechter Auflösung (A LLLLLL) und besserer Auflösung (A HLLHLL) für verschiedene Einstellungen der Spannungen an Quadrupollinse und -Stäben. Im linken Teilbild wurde eine Spannungseinstellung von 40 V an der Quadrupollinse und 60 V an den Quadrupolstäben gewählt. Im rechten Teilbild waren diese jeweils 10 und 20 V.

Einstellungen so gewählt, dass im Bereich von 0 - 140 amu eine geringe Massendiskriminierung vorliegt, jedoch bei Massen um 170 amu ein Transmissionsminimum in Kauf genommen wurde. Dies kann für die Messung von  $\text{HNO}_3$  ein Problem darstellen, da eine Produktmasse bei 186 amu ( $\text{CO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ ) liegt. Durch die Eichung kann aber dieser Störeinfluss vernachlässigt werden. Der Verlust an Gesamtzählrate durch die gewählten Achsspannungen (10 und 20 V) konnte hingenommen werden, da bei den gewählten Strömungsformen die Gefahr bestand, dass einzelne Linien zu hohe Zählraten aufweisen und die Elektronik diese nicht mehr erfassen kann. Mit diesen Einstellungen kann gewährleistet werden, dass benachbarte Massen aufgelöst werden können.

### D.1.1 Einstellungen für POLSTAR 98

Im Rahmen der POLSTAR 98 Kampagne war das Massenspektrometer mit höheren Spannungen an Quadrupollinse und -stäben eingestellt. Daher ergibt sich eine Massendiskriminierungskurve wie sie ähnlich schon in [Gri97, Sch97a, Cur99, Woh00] angegeben wird.

## D.2 Das Massenspektrometer AAMAS 3

Die Quadrupol-Spannungen beim Massenspektrometer AAMAS 3 wurden auf 20 und 30 V eingestellt. Die Transmission ist damit noch ausreichend und insbesondere im unteren Massenbereich konstant. Ein Problem ist die Massendiskriminierung von Massen

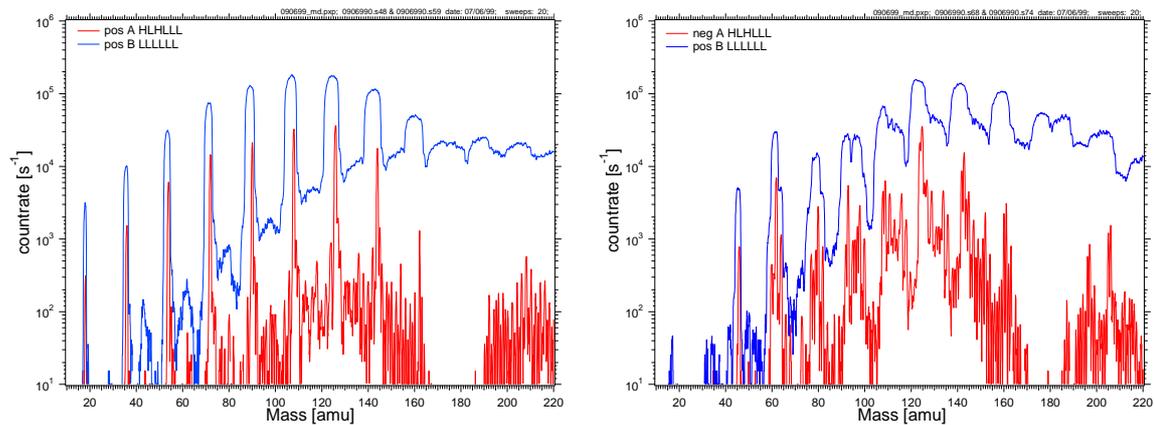


Abbildung D.2: Vergleich von Spektren mit schlechtmöglicher Auflösung (B LLLLLL) und optimierter Auflösung (A HLHLLL) für positive (links) und negative Ionen (rechts). Diese Spektren wurden zur Bestimmung der Korrekturkurve in Abb. D.3 verwendet.

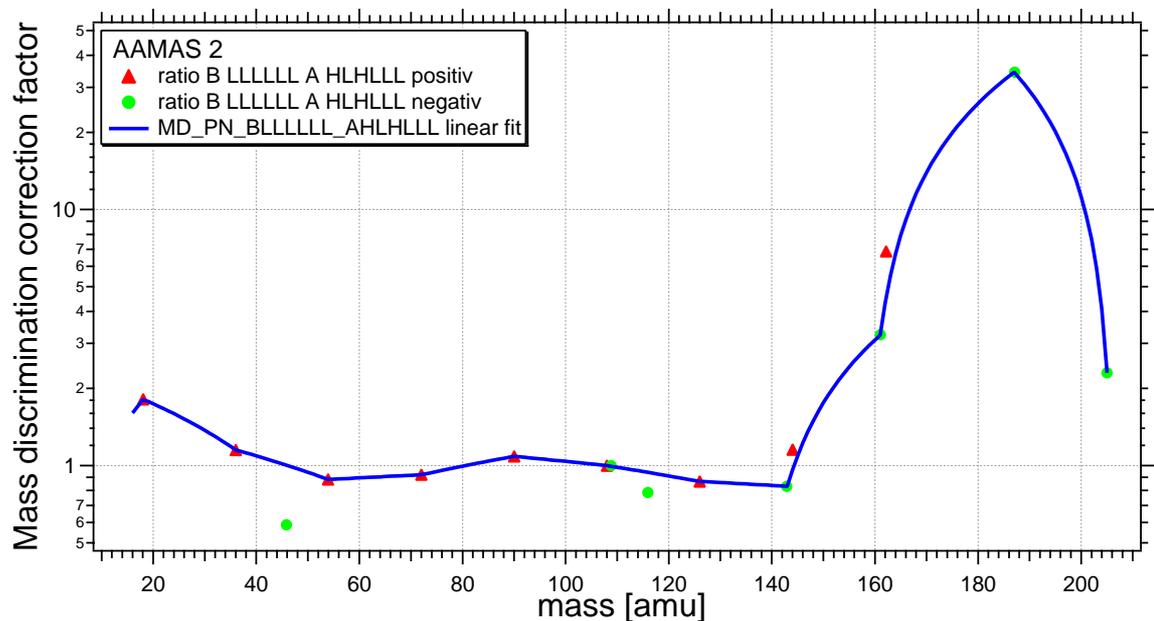


Abbildung D.3: Massendiskriminierungskorrekturfaktor der AAMAS 2 Sonde im Sommer 99 (KONVEX) mit Spannungen von 10 V an Quadrupollinse und 20 V an Quadrupolstäben (vgl. Abb. D.2)

größer als 150 amu. Für einen Teil der Messungen wurde die Auflösung bei höheren Massen verschlechtert.

### D.2.1 Einstellungen für POLSTAR 98

Im Rahmen der POLSTAR 98 Kampagne war das Massenspektrometer AAMAS 3 gleich eingestellt wie zur Messkampagne POLINAT 97. Massenspektren, die im Laufe der Messungen um POLSTAR 98 gemacht wurden, ergeben jedoch eine andere Kurve.

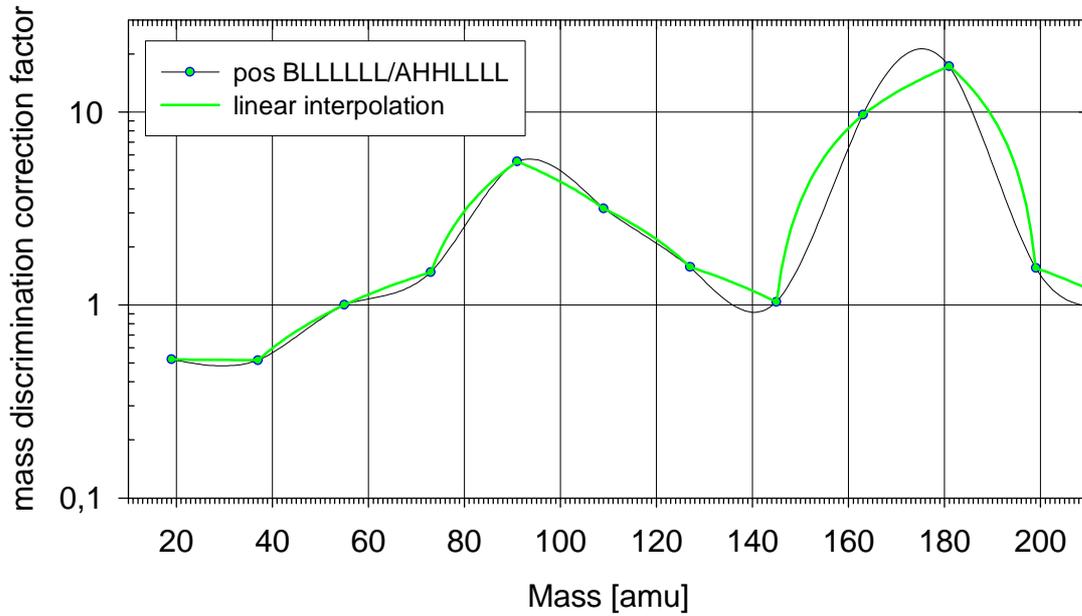


Abbildung D.4: Massendiskriminierung für die Messungen im Winter 98 (POLSTAR). Das Verhalten um die Masse 90 amu wurde schon öfters beobachtet und ist im Text erklärt.

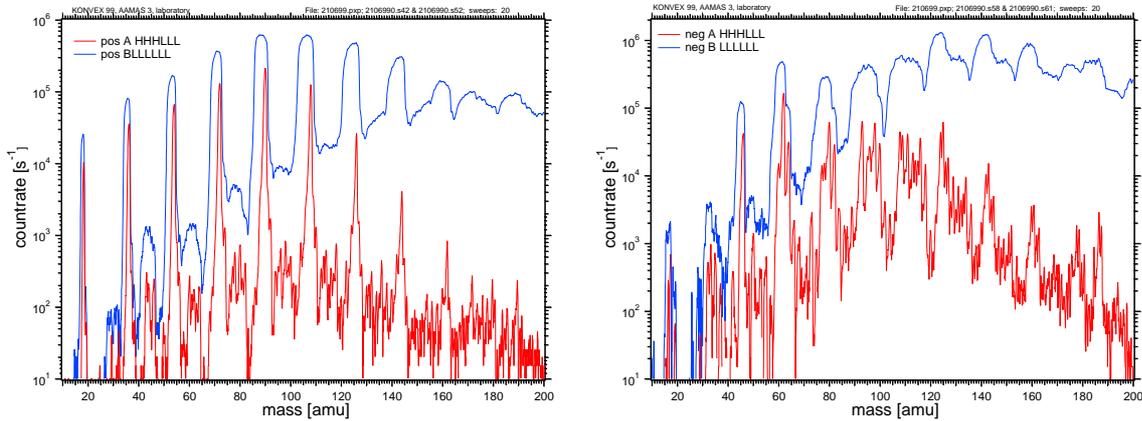


Abbildung D.5: Vergleich von Spektren mit schlechtmöglicher Auflösung (B LLLLLL) und optimierter Auflösung (A HHHLLL) für positive (links) und negative (rechts) Ionen der Messsonde AAMAS 3.

Im Rahmen der Auswertung wurde der Faktor von POLINAT 97 benutzt. Die Unsicherheit in der Korrekturfunktion ist daher als eine mögliche Fehlerquelle zu berücksichtigen.

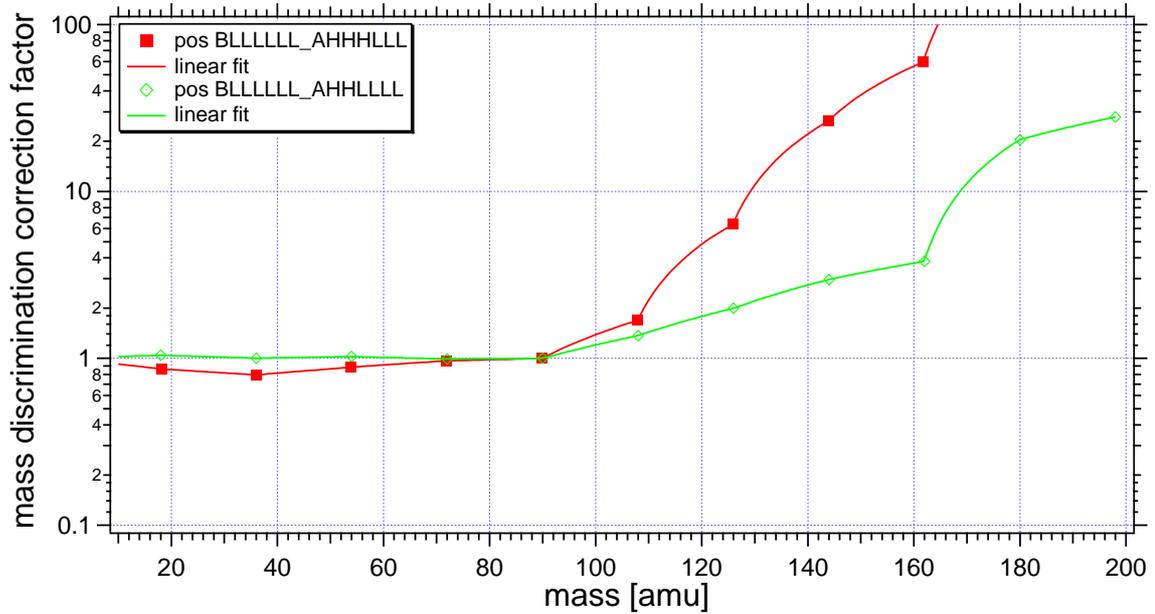


Abbildung D.6: Verhältnis der normierten Zählraten des schlecht aufgelösten Spektrum (B LLLLLL) zum gut aufgelösten Spektrum(A HHHLLL) für die Messsonde AAMAS 3 im Sommer 1999.

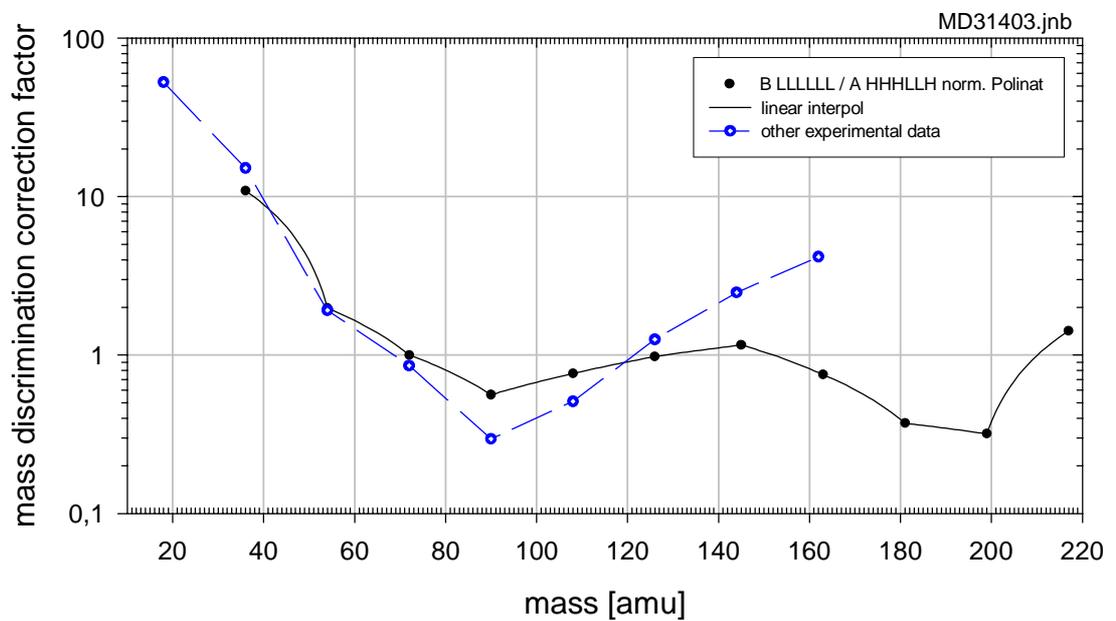


Abbildung D.7: Der benutzte Korrekturfaktor für die Messungen im Winter 98 (POLSTAR) wurde auch schon von Wohlfrom für die Messungen während POLINAT 97 benutzt (durchgezogene Kurve) [Woh00]. Die gestrichelte Kurve gibt einen Verlauf der Kurve wie er bei Messungen im Winter 98 gefunden wurde.



# Literaturverzeichnis

- [Aer99] Aero Laser GMBH, Prof. D. Haaks, Unterfeldstr. 12, 82487 Garmisch Partenkirchen: *persönliche Mitteilung*, 1999.
- [Arn78] Arnold, F., H. Böhringer und G. Henschen: Composition measurements of stratospheric positive ions, *Geophysical Research Letters* **5** (1978), 653–655.
- [Arn82] Arnold, F., A. A. Viggiano und H. Schlager: Implications for trace gases and aerosols of large negative ion clusters in the stratosphere, *Nature* **297** (1982), 371–376.
- [Arn85] Arnold, F. und G. Hauck: lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry, *Nature* **315** (1985), 307–309.
- [Arn86] Arnold, F., G. Knop und H. Ziereis: Acetone measurements in the upper troposphere and lower stratosphere: implications for hydroxyl radical abundances, *Nature* **321** (1986), 505–507.
- [Arn97a] Arnold, F., V. Bürger, B. D. Franke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider und T. Stalp: Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: impact on trace gases and aerosols, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3017 – 3020.
- [Arn97b] Arnold, F., J. Schneider, K. Gollinger, H. Schlager, P. Schulte, D. Hagen, P.D.Whitefield und P. von Velthoven: Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: Potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 57 – 60.
- [Arn98] Arnold, F., V. Bürger, K. Gollinger, M. Roncossek, J. Schneider und S. Spreng: Observations of nitric acid perturbations in the winter Arctic stratosphere: Evidence for PSC sedimentation, *Journal of Atmospheric Chemistry* **30** (1998), 49 – 59.
- [Aue79] Aue, D. und M. T. Bowers: *Stabilities of positive ions from equilibrium gas-phase basicity measurements; in: Gas phase Ion Chemistry*, Bd. 2, Kap. 9, S. 1 – 51, Academic Press Inc., New York, 1979.
- [Böh81] Böhringer, H. und F. Arnold: Acetonitrile in the stratosphere - implications from laboratory studies, *Nature* **290** (1981), 321–322.

- [Bra99] Brasseur, G., J. Orlando und G. Tyndall: *Atmospheric chemistry and global change*, Oxford University press, 1999.
- [Bra00] Bradshaw, J., D. Davis, G. Grodzinsky, S. Smyth, R. Newell, S. Sandholm und S. Liu: Observed Distributions of Nitrogen Oxides in the remote free troposphere from the NASA Global Tropospheric Experiment Programs, *Review of Geophysics* **38** (2000), 61–116.
- [Cha87] Chatfield, R. B., E. P. Gardner und L. G. Calvert: Sources and Sinks of Acetone in the Troposphere: Behavior of Reactive Hydrocarbons and a Stable Product, *Journal of Geophysical Research* **92** (1987), 4208 – 4216.
- [Cru99] Crutzen, P. J., M. G. Lawrence und U. Pöschl: On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus* **51 A-B** (1999), 123 – 146.
- [Cru00a] Crutzen, P. J. und M. G. Lawrence: The Impact of Precipitation Scavenging on the Transport of Trace Gases: A 3-Dimensional Model Sensitivity Study, *Journal of Atmospheric Chemistry* **37** (2000), 81 – 112.
- [Cru00b] Crutzen, P. J., J. Williams, U. Pöschl, P. Hoor, H. Fischer, C. Warneke, R. Holzinger, A. Hansel, W. Lindinger, B. Scheeren und J. Lelieveld: High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam, *Atmospheric Environment* **34** (2000), 1161 – 1165.
- [Cur99] Curtius, J.: *Aerosol Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [Daw76] Dawson, P.: *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976.
- [Dea86] Deakyne, C. A., M. Meot-Ner, C. L. Campbell, M. G. Hughes und S. P. Murphy: Multicomponent cluster ions. I. The proton solvated by CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O, *Journal of Chemical Physics* **84** (1986), 4958 – 4969.
- [DeM97] DeMore, W. P. *et al.*: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Techn. Ber., Jet propulsion laboratory, California institute of technology, Evaluation No. 12, JPL publ.97-4, 1997.
- [Dic87] Dickerson, R. R., G. J. Huffman, W. T. Luke, L. J. Nunnermacker, K. E. Pickering, C. D. Leslie, C. G. Lindsey, W. G. Slinn, T. J. Kelly, P. H. Daum, A. C. Delaney, P. R. Greenberg, P. R. Zimmerman, J. F. Boatman, J. D. Ray und D. H. Stedman: Thunderstorms: An Important Mechanism in the Transport of Air Pollutants, *Science* **235** (1987), 460 – 465.
- [Dro96] Droste-Franke, B.: *Flugzeuggetragene Acetonmessungen in der oberen Troposphäre: Implikationen für die Atmosphärenchemie*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1996.

- [Dye00] Dye, J. E. *et al.*: An overview of the Stratospheric -Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep Convection experiment with results for the July 10, 1996 storm, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 10023 – 10045.
- [Fah85] Fahey, D. W., C. S. Eubank, G. Hübler und F. C. Fehsenfeld: Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen  $\text{NO}_y$  in the atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry* **3** (1985), 435 – 468.
- [Fah90] Fahey, D. W., K. K. Kelly, S. R. Kawa, A. F. Tuck, M. Loewenstein, K. R. Chan und L. E. Heidt: Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratospheres, *Nature* **344** (1990), 321.
- [Fei98] Feigl, C.: *Aufbau und Charakterisierung eines Messsystems für NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>y</sub>: Laboruntersuchungen und Einsatz in der unteren Stratosphäre*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998.
- [Fer69] Ferguson, F., F. C. Fehsenfeld und A. L. Schmeltekopf: Flowing afterglow measurements of ion-neutral reactions, *Advances in Atomic and Molecular Physics* **5** (1969), 1–56.
- [Fer79] Ferguson, E. E., F. C. Fehsenfeld und D. L. Albritton: *Ion chemistry of the earths atmosphere; in: Gas phase Ion Chemistry*, Bd. 1, Kap. 2, S. 45 – 82, Academic Press Inc., New York, 1979.
- [Fis97] Fischer, H., A. E. Waibel, M. Welling, F. G. Wienhold, T. Zenker, P. Crutzen, F. Arnold, V. Bürger, J. Schneider, A. Bregman, J. Lelieveld und P. C. Siegmund: Observation of high concentrations of total reactive nitrogen ( $\text{NO}_y$ ) and nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) in the lower arctic stratosphere during the STREAM II campaign in February 1995, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 23559–23571.
- [Fol00] Folkins, I. und R. Chatfield: Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high  $\text{NO}_x$ , *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 11685 – 11599.
- [Gie98] Gierczak, K., J. B. Burkholder, S. Bauerle und A. R. Ravishankara: Photochemistry of acetone under tropospheric conditions, *Chemical Physics* **231** (1998), 229–244.
- [Gol95] Goldan, P. D., W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld und S. A. Montzka: Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990, *Journal of Geophysical Research* **100** (1995), 25945 – 25963.
- [Gol96] Gollinger, K.: *Ballon- und flugzeuggetragene massenspektrometrische Messungen zur Untersuchung der Spurenstoffchemie der Stratosphäre und im Tropopausenbereich*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1996.

- [Gri97] Grimm, F.: *Flugzeuggetragene Messungen mittels Ionen-Molekül-Reaktionen Massenspektrometrie: Grossräumige Verteilung atmosphärischer Spurengase*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [Gui98] Guimbaud, C., D. Labonette, V. Catoire und R. Thomas: High-pressure flowing afterglow setup validated by the study of the  $\text{CO}_3^- + \text{HNO}_3$  reaction, *International Journal of Mass Spectrometry* **178** (1998), 161–171.
- [Han96] Hanke, M.: *Entwicklungsarbeiten zu einer neuartigen Messmethode für den Nachweis atmosphärischer Peroxy-Radikale: Bodenluftmessungen und flugzeuggetragene Messungen in der freien Troposphäre*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1996.
- [Han00] Hanke, M.: persönliche Mitteilung, 2000.
- [Har92] Harrison, A. G.: *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, 2. Aufl., 1992.
- [Hau84] Hauck, G. und F. Arnold: Improved positive ion composition measurements in the upper troposphere and lower stratosphere and the detection of acetone, *Nature* **311** (1984), 547–550.
- [Hen89] Henderson, G. S., J. C. McConnel und W. F. J. Evans: A Comparison of Model Calculations and Measurements of Acetone in the Troposphere and Stratosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry* **8** (1989), 277 – 298.
- [Hoe] Hoentzsch Instruments, Robert-Bosch-Straße 8, D-71334 Waiblingen, Deutschland, <http://www.hoentzsch.com/index.html>: *Handbuch: Flügelrad-Strömungssensoren*.
- [Hol95] Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood und L. Pfister: Stratosphere-troposphere exchange, *Reviews of Geophysics* **33** (1995), 403–439.
- [Hue96] Huey, L. G.: The kinetics of the reactions of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^-$ , and  $\text{O}_2^-$  with  $\text{HNO}_3$ : Implications for measurement of  $\text{HNO}_3$  in the atmosphere, *Int. Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **153** (1996), 145–150.
- [Hue98] Huey, L. G., E. J. Dunlea, E. R. Lovejoy, D. R. Hanson, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld und C. J. Howard: Fast time response measurements of  $\text{HNO}_3$  in air with a chemical ionization mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 3355–3360.
- [Hun98a] Hunter, E. P. und S. G. Lias: Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update, *Journal of Physical Chemistry Reference Data; available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry>* **27** (1998).
- [Hun98b] Huntrieser, H., H. Schlager, C. Feigl und H. Höller: Transport and production of  $\text{NO}_x$  in electrified thunderstorms: Survey of previous studies and new observations at midlatitudes, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 28247 – 28264.

- [Hun00] Huntrieser, H.: persönliche Mitteilung, 2000.
- [Jae98] Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, D. Tan, I. C. Faloona, A. J. Weinheimer, B. A. Ridley, T. L. Campos und G. W. Sachse: Sources of HO<sub>x</sub> and production of ozone in the upper troposphere over the United States, *Geophysical Research Letters* **25** (1998), 1709 – 1712.
- [Jae99] Jaeglé, L., D. Jacob, W. H. Brune, I. C. Faloona, D. Tan, Y. Kondo, G. W. Sachse, B. Anderson, G. L. Gregory, S. Vay, H. B. Singh, D. R. Blake und R. Shetter: Ozone production in the upper troposphere and the influence of aircraft during SONEX: Approach of NO<sub>x</sub>-saturated conditions, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 3081–3084.
- [Kee86] Keesee, R. und A. Castleman: Thermodynamic data on gas-phase Ion-molecule association and clustering reactions, *Journal of Physical Chemistry Reference Data* **15** (1986), 1011–1071.
- [Kei99] Keim, E. R. *et al.*: NO<sub>y</sub> partitioning from measurements of nitrogen and hydrogen radicals in the upper troposphere, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 51 – 54.
- [Kha99] Khalil, M. A. K.: Atmospheric Carbon Monoxide, *Chemosphere: Global Change Science* **1** (1999), XI – XIII.
- [Kie99] Kiendler, A.: *Aufbau und Einsatz einer neuartigen flugzeuggetragenen Ionenfallen-Massenspektrometersonde zur Analyse von Spurengasen und Ionen: Messungen im Labor, im Abgas von Düsentriebwerken und atmosphärische Spurengasmessungen mit Flugzeugen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [KIN99] KIN-TEK, 504 Laurel, La Marque, Texas 77568, USA; <http://www.kintek.com/>: *Trace Source Permeation Tube Certificate of Calibration*, 1999.
- [Kle94] Klemm, M.: *Messungen zum massenspektrometrischen Nachweis von Spurenstoffen im Abgasstrahl von Verkehrsflugzeugen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1994.
- [Kle97] Klemm, M.: *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Spurengase: Erkenntnisse zu Schwefel-Prozessen im Abgas von Verkehrsflugzeugen und zu Stickoxid Kreisläufen in der Troposphäre*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [Kno89] Knop, G.: *Messungen der stratosphärischen Salpetersäure mittels einer neuartigen ballongetragenen Massenspektrometersonde*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.
- [Lac90] Lacis, A. A., D. J. Wuebbles und J. A. Logan: Radiative Forcing of Climate by Changes in the Vertical Distribution of Ozone, *Journal of Geophysical Research* **95** (1990), 9971 – 9981.

- [LeB90] LeBel, P., B. Huebert, H. Schiff, S. A. Vay, S. VanBramer und D. Hastie: Measurements of Tropospheric Nitric Acid over the Western United States and Northeastern Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research* **95** (1990), 10199 – 10204.
- [Lel94] Lelieveld, J. und P. J. Crutzen: Role of Deep Cloud Convection in the Ozone Budget of the Troposphere, *Science* **264** (1994), 1759 – 1761.
- [Lel00] Lelieveld, J. und F. J. Dentener: What controls tropospheric ozone?, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 3531 – 3551.
- [Li00] Li, Q., D. J. Jacob, I. Bey, R. M. Yantosca, Y. Zhao, Y. Kondo und J. Notholt: Atmospheric Hydrogen Cyanide (HCN): Boimass Burning Source, Ocean Sink?, *Geophysical Research Letters* **27** (2000), 357–360.
- [Log81] Logan, J. A., M. Prather, S. Wofsy und M. B. McElroy: Tropospheric Chemistry: A Global Perspective, *Journal of Geophysical Research* **86** (1981), 7210 – 7254.
- [Lu00] Lu, R., C. Lin, R. Turco und A. Arakawa: Cumulus transport of chemical tracers 1. Cloud-resolving model calculations, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 10001 – 10021.
- [Mah97] Mahlman, J. D.: Dynamics of Transport Processes in the Upper Troposphere, *Science* **276** (1997), 1079 – 1083.
- [Mal94] Malberg, H.: *Meteorologie und Klimatologie; Eine Einführung*, Springer Verlag, Berlin, 2. Aufl., 1994.
- [McK97] McKeen, S. A. *et al.*: The photochemistry of acetone in the upper troposphere: A source of odd-hydrogen radicals, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3177 – 3180.
- [Mes00] Messer Griesheim, <http://www.spezialgase.de/spezialgasekatalog/>: *Spezialgasekatalog*, 2000.
- [Mid00] Midey, A. J., S. T. Arnold und A. A. Viggiano: Reactions of  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  with Formaldehyde and Acetaldehyde, *Journal of Physical Chemistry* **104** (2000), 2706 – 2709.
- [MIL] MILLIPORE GmbH, Kirchhoffstr. 8, 85386 Eching, Deutschland, <http://www.millipore.com/>: *Data sheet: Tylan series 260, 2900, 2920 Mass Flow Controllers*.
- [Mil00] Miller, T. M., J. O. Ballenthin, R. F. Meads, D. E. Hunton, W. F. Thorn, A. A. Viggiano, Y. Kondo, M. Koike und Y. Thao: Chemical ionization mass spectrometer technique for the measurement of  $\text{HNO}_3$  in air traffic corridors in the upper troposphere during the SONEX campaign, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 3701 – 3707.

- [Möh89] Möhler, O.: *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen und Laboruntersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.
- [Möh91] Möhler, O. und F. Arnold: Flow Reactor and Triple Quadrupole Mass Spectrometer Investigations of Negative Ion Reactions Involving Nitric Acid: Implications for Atmospheric HNO<sub>3</sub> Detection by Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Journal of Atmospheric Chemistry* **13** (1991), 33–61.
- [Möh92] Möhler, O., T. Reiner und F. Arnold: The formation of SO<sub>5</sub><sup>-</sup> by gas phase ion-molecule reactions, *Journal of Chemical Physics* **97** (1992), 8233–8239.
- [Möh93] Möhler, O., T. Reiner und F. Arnold: A novel aircraft based tandem Mass Spectrometer for atmospheric ion and trace gas measurements, *Review of Scientific Instruments* **64** (1993), 1199–1207.
- [Mül99] Müller, J. F. und G. Brasseur: Sources of tropospheric HO<sub>x</sub>: A three-dimensional study, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 1705–1715.
- [Mur93] Murphy, D. M., D. W. Fahey, M. H. Proffitt, S. C. Liu, K. R. Chan, C. S. Eubank, K. S. R. und K. K. Kelly: Reactive Nitrogen and its Correlation with Ozone in the Lower Stratosphere and Upper Troposphere, *Journal of Geophysical Research* **98** (1993), 8751 – 8773.
- [Neu99] Neumann, J. A., L. G. Huey, T. B. Ryerson und D. W. Fahey: Study of Inlet Materials for Sampling Atmospheric Nitric Acid, *Environmental Science & Technology* **33** (1999), 1133–1136.
- [Par00] Parrish, D. D. und F. C. Fehsenfeld: Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, *Atmospheric Environment* **34** (2000), 1921–1957.
- [Pau53] Paul, W. und H. Steinwedel: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Zeitschrift für Naturforschung* (1953), 448–450.
- [Pau58] Paul, W., H. P. Reinhard und U. von Zahn: Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner, *Zeitschrift für Physik* **152** (1958), 143–182.
- [Pau90] Paul, W.: Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen, *Physikalische Blätter* **46** (1990), 227–236.
- [Pen99] Penner, J. E., D. H. Lister, D. J. Griggs, D. Dokken und M. McFarland: *Aviation and the Global Atmosphere, special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, Cambridge University Press, 1999.
- [Pra97] Prather, M. J. und D. J. Jacob: A persistent imbalance in HO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 3189 – 3192.

- [Rei94] Reiner, T. und F. Arnold: Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ : Measurements of the rate constant and products identification, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994), 7399–7407.
- [Rei98] Reiner, T., O. Möhler und F. Arnold: Improved atmospheric trace gas measurements with an aircraft-based tandem mass spectrometer: Ion identification by mass-selected fragmentation studies, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 31309–31320.
- [Rei99] Reiner, T., O. Möhler und F. Arnold: Measurements of acetone, acetic acid and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 13943–13952.
- [Rie98] Riemer, D., W. Pos, P. Milne, C. Farmer, R. Zika, E. Apel, K. Olszyna, T. Kliendienst, W. Lonneman, S. Bertman, P. Shepson und T. Starn: Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 28111 – 28128.
- [Rin98] Rinsland, C. P. *et al.*: ATMOS/ATLAS 3 infrared profile measurements of trace gases in the November 1994 tropical and subtropical upper troposphere, *Journal of Quantum Spectroscopy and Radiation Transfer* **60** (1998), 891 – 901.
- [Rin99] Rinsland, C. P. *et al.*: Infrared solar spectroscopic measurements of free tropospheric CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and HCN above Mauna Loa, Hawaii: Seasonal variations and evidence for enhanced emissions from the Southeast Asian tropical fires of 1997-1998, *Journal of Geophysical Research* **105** (1999), 18667 – 18680.
- [Roe92] Roedel, W.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, 1992.
- [Rug94] Ruggaber, A., D. R. und T. Nakajima: Modelling of Radiation Quantities and Photolysis Frequencies in the Troposphere, *Journal of Atmospheric Chemistry* (1994), 171–210.
- [Rye99] Ryerson, T. B., L. G. Huey, K. Knapp, J. A. Neuman, D. D. Parrish, D. T. Sueper und F. C. Fehsenfeld: Design and initial characterization of an inlet for gas-phase NO<sub>y</sub> measurements from aircraft, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), 5483–5492.
- [Sch86] Schlager, H. und F. Arnold: Balloon borne ion mass spectrometry studies of stratospheric positive ions: Unambiguous detection of H<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>l</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> clusters, *Planet.Space Sci.* **33** (1986), 1363–1366.
- [Sch87a] Schlager, H.: *Verbesserte Identifizierung stratosphärischer Clusterionen mittels Fragmentationen-Massenspektrometrie: Laborstudien und Messungen auf Höhenforschungsballons*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1987.

- [Sch87b] Schlager, H. und F. Arnold: On Stratospheric Acetonitrile Detection by Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Planetary Space Science* **35** (1987), 715 – 725.
- [Sch94] Schneider, J.: *Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Verkehrsflugzeugen und im Nordatlantischen Luftkorridor*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1994.
- [Sch97a] Schneider, J.: *Aircraft-based mass spectrometric measurements of trace gas distributions in the tropopause region: Implications for stratosphere-troposphere exchange, ozone chemistry and global biomass burning*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [Sch97b] Schneider, J., V. Bürger und F. Arnold: Methyl cyanide and hydrogen cyanide measurements in the lower stratosphere: Implications for methyl cyanide sources and sinks, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), 25501–25506.
- [Sch98] Schneider, J., V. Bürger, B. Droste-Franke, F. Grimm, G. Kirchner, M. Klemm, T. Stilp, K.-H. Wohlfrom, T. Stilp, F. Arnold, P. Siegmund und P. F. J. van Velthoven: Nitric acid (HNO<sub>3</sub>) in the upper troposphere and lower stratosphere at midlatitudes: New results from aircraft-based mass spectrometric measurements, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 25337–25343.
- [Sch99] Schneider, J., F. Arnold, J. Curtius, B. Sierau, H. Fischer, P. Hoor, F. G. Wienhold, U. Parchatka, Y. C. Yang, H. Schlager, H. Ziereis, C. Feigl, J. Lelieveld, H. A. Scheeren und O. Bujok: The temporal evolution of the ratio HNO<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> in the Arctic lower stratosphere from January to March 1997, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 1125–1128.
- [See97] Seeley, J. V., R. A. Morris und A. A. Viggiano: Rate constants for the reaction of CO<sub>3</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n=0–5</sub> + SO<sub>2</sub>: Implications for CIMS detection of SO<sub>2</sub>, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 1379–1382.
- [Sei98] Seinfeld, J. und S. N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [Sie97] Sierau, B.: *Flugzeugmessungen von Spurengasen in der Troposphäre: Ionen Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie mit einem bepumpten Strömungsreaktor*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [Sin94] Singh, H., D. O’Hara, D. Herlth, W. Sachse, D. Blake, J. Bradshaw, M. Kanakidou und P. Crutzen: Acetone in the atmosphere: Distribution, sources and sinks, *Journal of Geophysical Research* **99** (1994), 1805–1819.
- [Sin95] Singh, H., M. Kanakidou, D. J. Jacob und P. Crutzen: High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the atmosphere, *Nature* **378** (1995), 50–54.

- [Sin96] Singh, H. *et al.*: Reactive nitrogen and ozone over the western Pacific: Distribution, partitioning and sources, *Journal of Geophysical Research* **101** (1996), 1793 – 1808.
- [Sin97] Singh, H. B. *et al.*: Trace chemical measurements from the northern midlatitude lowermost stratosphere in early spring: Distributions, correlations, and fate, *Geophysical Research Letters* **24** (1997), 127 – 130.
- [Sin98] Singh, H. *et al.*: Latitudinal distribution of reactive nitrogen in the free troposphere over the Pacific Ocean in late winter/early spring, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), 28237 – 28246.
- [Sin99] Singh, H. B., A. M. Thompson und H. Schlager: SONEX airborne mission and coordinated POLINAT-2 activity: overview and accomplishments, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 3053 – 3056.
- [Sin00] Singh, H. B., Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, I. Bey, R. Yantosca, D. Jacob, F. Arnold, K. Wohlfrom, D. Atlas, F. Flocke, D. Blake, N. Blake, B. Heikes, J. Snow, R. Talbot, G. Gregory, G. Sachse, S. Vay und Y. Kondo: Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic, *Journal of Geophysical Research* **105** (2000), 3795 – 3805.
- [Sle96] Slemr, J., W. Junkermann und A. Volz-Thomas: Temporal Variations in Formaldehyde, Acetaldehyde and Acetone and Budget of Formaldehyde at a rural site in southern germany, *Atmospheric Environment* **30** (1996), 3667 – 3676.
- [Smi81] Smith, D., N. G. Adams und E. Alge: Ion-Ion switching mutual Neutralizations and Ion-Neutral switching reactions of some stratospheric ions, *Planetary Space Science* **29** (1981), 449 – 454.
- [Smi88] Smith, D., und N. G. Adams: The selected Ion Flow Tube (SIFT): Studies of Ion-Neutral Reactions, *Advances in Atomic and Molecular Physics* **24** (1988), 1–49.
- [Sol96] Solberg, S., C. Dye, N. Schmidbauer, A. Herzog und G. R.: Carbonyls and Nonmethane Hydrocarbons at Rural European Sites from the Mediterranean to the Arctic, *Journal of Atmospheric Chemistry* **25** (1996), 33 – 66.
- [STA00] STARsci: System for Transfer of Atmospheric Radiation, Techn. Ber., Meteorologisches Institut der Universität München; <http://www.meteo.physik.uni-muenchen.de/strahlung/uvrad/Star/starprog.html>, 2000.
- [Su79] Su, T. und M. Bowers: *Classical ion-molecule collision theory; in: Gas phase Ion Chemistry*, Bd. 1, Kap. 3, S. 83 – 118, Academic Press Inc., New York, 1979.

- [Tha99] Thakur, A. N., H. B. Singh, P. Mariani, Y. Chen, Y. Wang, D. J. Jacob, G. Brasseur, J. F. Müller und M. Lawrence: Distribution of reactive nitrogen species in the remote free troposphere: data and model comparisons, *Atmospheric Environment* **33** (1999), 1403 – 1422, Daten verfügbar unter <http://george.arc.nasa.gov/~athakur>.
- [Tie00] Tiede, R.: *Chemionisations-Massenspektrometrie von HNO<sub>3</sub> an einer Simulationskammer für stratosphärische Aerosole*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [Tyl] Tylan General, Torrance California 90501, USA: *Instruction manual: FC-280 Mass Flow Controllers*.
- [VDI80] VDI: *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI 3490*, Bd. 5, Kap. Prüfgase Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundgasstrom, S. Blatt 9, Verein Deutscher Ingenieure (VDI)-Verlag GmbH Düsseldorf, 1980.
- [Vig88] Viggiano, A., F. Dale und J. F. Paulson: Proton transfer reactions of H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n=2–11</sub> with methanol, ammonia, pyridine, acetonitrile, and acetone, *Journal of Chemical Physics* **88** (1988), 2469–2477.
- [Vii98] Viidanoja, J., T. Reiner und F. Arnold: Laboratory investigations of negative ion molecule reactions of formic and acetic acids: Implications for atmospheric measurements by ion-molecule reaction mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* **181** (1998), 31–41.
- [Vii00] Viidanoja, J., T. Reiner, A. Kiendler, F. Grimm und F. Arnold: Laboratory investigations of negative ion molecule reactions of propionic, butyric, glyoxylic, pyruvic and pinonic acids, *International Journal of Mass Spectrometry* **194** (2000), 53–68.
- [War00] Warneck, P.: *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Bd. 71 von *International Geophysics Series*, Academic Press, San Diego, Ca, USA, 2. Aufl., 2000.
- [Way00] Wayne, R. P.: *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, 2000.
- [Wei91] Weiß, J.: *Ionenchromatographie*, VCH-Verlag, 1991.
- [Wen98] Wennberg, P. O. *et al.*: Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O<sub>3</sub> in the Upper Troposphere, *Science* **279** (1998), 49–53.
- [Whe69] Whetten, N. R. und P. H. Dawson: Some Causes of Poor Peak Shapes in Quadrupole Field Mass Analyzers, *The Journal of Vacuum Science and Technology* **6** (1969), 100 – 103.
- [Win95] Wincel, H., E. Mereand und A. W. Castleman, Jr.: Gas-Phase Reactions of HO<sub>2</sub><sup>-</sup>CO<sub>2</sub> with Molecular Species of Possible Atmospheric Interest, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 6601–6607.

- [Woh99] Wohlfrom, K.-H., T. Hauler, F. Arnold und H. Singh: Acetone in the free troposphere and lower stratosphere: Aircraft-based CIMS and GC measurements over the North Atlantic and a first comparison, *Geophysical Research Letters* **26** (1999), 2849–2852.
- [Woh00] Wohlfrom, K.-H.: *Messungen atmosphärischer Spurengase und Ionen mit flugzeuggetragenen Massenspektrometern: Neue Erkenntnisse für Ozon, Aerosole und den Einfluss des Luftverkehrs auf die Atmosphäre*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [Wol98] Wollny, A.: *Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1998.
- [Wut86] Wutz, M., H. Adam und W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2. Aufl., 1986.
- [Zel99] Zellner, R.: *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Bd. 6 von *Topics in Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York; Steinkopff-Verlag, Darmstadt, Deutsche Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1999.
- [Zha00] Zhao, Y., Y. Kondo, F. J. Murcray, X. Liu, M. Koike, H. Irie, K. Strong, K. Suzuki, M. Sera und Y. Ikegami: Seasonal variations of HCN over northern Japan measured by ground-based infrared solar spectroscopy, *Geophysical Research Letters* **27** (2000), 2085 – 2088.
- [Zie00] Ziereis, H., H. Schlager, C. Feigl, R. Marquardt, H. Fischer, P. Hoor und V. Wagner: Aircraft measurements of tracer correlations in the Arctic sub vortex region during POLSTAR, *Journal of Geophysical Research* (2000), in press.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schichtung der Atmosphäre . . . . .	5
2.2	O <sub>3</sub> -Bildungsmechanismus in der oberen Troposphäre . . . . .	9
2.3	Reaktionen der Stickstoffverbindungen . . . . .	11
2.4	NO <sub>y</sub> -Komposition in Abhängigkeit von der Höhe . . . . .	12
2.5	Aceton-Photolyse-Produkte . . . . .	15
2.6	O <sub>3</sub> -Produktionsrate in Abhängigkeit von NO <sub>x</sub> und HO <sub>x</sub> . . . . .	16
3.1	Produkt- und Edukt-Ionenevolution . . . . .	18
3.2	Produkt- und Edukt-Ionenevolution mit Folgereaktion . . . . .	19
3.3	Quadrupolstabsystem und Stabilitätsdiagramm . . . . .	21
3.4	Schematische Darstellung einer Flugapparatur . . . . .	23
3.5	Schemaabbildung einer CIMS-Messapparatur . . . . .	24
3.6	Permeationsquellen . . . . .	26
3.7	Entstehung negativer Ionen in einer Gasentladung . . . . .	30
3.8	Produkt-Ionen-Verteilung einer O <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> Gasentladung . . . . .	31
3.9	Spektren negativer CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ionen mit HNO <sub>3</sub> . . . . .	33
3.10	Fraktionszählraten unter Veränderung des HNO <sub>3</sub> -VMR . . . . .	34
3.11	Zusammenstellung aller HNO <sub>3</sub> -Kalibrierungen . . . . .	36
3.12	Materialien in Kontakt mit HNO <sub>3</sub> . . . . .	37
3.13	Einfluss der Sammelleitung . . . . .	39
3.14	Untergrundabklingkoeffizienten . . . . .	40
3.15	Fotos der AAMAS Apparatur . . . . .	41
3.16	Schematische Darstellung des Aufbaus zur in-Flug Kalibrierung . . . . .	42
3.17	Massenspektren während und nach der N <sub>2</sub> -Untergrundmessung . . . . .	43
3.18	HNO <sub>3</sub> -Eichung während KONVEX Flug 5 . . . . .	44
3.19	HNO <sub>3</sub> -Kalibrierung während KONVEX Flug 5 . . . . .	44
3.20	Fraktionszählraten-Verteilung in Abhängigkeit der SO <sub>2</sub> -Konzentration . . . . .	46
3.21	Kalibrierung von SO <sub>2</sub> im Labor . . . . .	47
3.22	SO <sub>2</sub> -Kalibrierung während der Konvex Flüge . . . . .	48
3.23	Spektren positiver Ionen einer Gasentladung in O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> . . . . .	49
3.24	Verhältnis F91/F73 gegen H <sub>2</sub> O-VMR . . . . .	53
3.25	Wasserdampfverteilung und Zählratenverhältnisse der Protonenhydrate . . . . .	54
3.26	Spektrum positiver Ionen mit Aceton . . . . .	56
3.27	Fraktionszählratenverhältnisse für Aceton . . . . .	57
3.28	Aceton-Kalibration . . . . .	58
3.29	Verhältnis des mit CIMS gemessenen zum erwarteten eingelassenen Aceton-VMR . . . . .	59

3.30	Messreihen zur Acetonitril und Methanol-Messung . . . . .	60
3.31	Spektrum positiver Ionen bei einem Acetonitril-VMR von ca 3 nmol/mol .	61
3.32	Struktur der Moleküle $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{CN})_3$ . . . . .	62
3.33	Fraktionszählratenverhältnisse für $\text{CH}_3\text{CN}$ . . . . .	62
3.34	Acetonitril-Kalibration . . . . .	63
3.35	Spektrum positiver Ionen mit Methanol . . . . .	65
3.36	Fraktionszählratenverhältnisse für Methanol . . . . .	66
3.37	Methanol-Kalibration . . . . .	67
3.38	Rückreaktion für $\text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	67
3.39	Auflösung der Massen 112 und 123 amu . . . . .	70
3.40	Verteilung der $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerungen . . . . .	71
3.41	Verteilung der $\text{H}^+\text{CH}_3\text{CNH}_2\text{O}$ -Cluster . . . . .	71
3.42	Verteilung der $\text{H}^+\text{CH}_3\text{OHH}_2\text{O}$ -Cluster . . . . .	72
3.43	Verteilung der $\text{H}_2\text{O}$ -Cluster . . . . .	72
3.44	Reaktionsschema von Protonenhydraten . . . . .	73
4.1	Schema einer Cumulonimbus-Wolke . . . . .	76
4.2	Cumulonimbus Wolke am 28.07.99 . . . . .	77
4.3	$\text{O}_3$ - und $\text{HNO}_3$ -Gesamtdateen . . . . .	78
4.4	Vergleich von $\text{HNO}_3$ mit $\text{NO}_y$ am 12.07.99 . . . . .	80
4.5	Verhältnis $\text{HNO}_3$ zu $\text{NO}_y$ , $\text{HNO}_3$ zu $\text{NO}$ und $\text{NO}$ zu $\text{NO}_y$ . . . . .	81
4.6	Vergleich von $\text{HNO}_3$ mit $\text{NO}_y$ am 20.07.99 . . . . .	82
4.7	$\text{SO}_2$ -Gesamtdateen Sommer 99 . . . . .	83
4.8	Vergleich von $\text{SO}_2$ mit $\text{NO}$ am 12.07.99 . . . . .	84
4.9	Acetondaten aller KONVEX-Flüge . . . . .	85
4.10	Aceton und $\text{NO}$ am 19.07.99 . . . . .	87
4.11	Aceton, $\text{CO}$ und $\text{NO}$ am 28.07.99 . . . . .	88
4.12	Rückwärtstrajektorien vom 28.07.99 . . . . .	88
4.13	Methanol-Daten im Sommer 99 . . . . .	90
4.14	Methanol-Daten am 22.07.99 . . . . .	91
4.15	Aceton in Abhängigkeit von der $\text{CO}$ -Konzentration . . . . .	93
4.16	Methanol- in Abhängigkeit von der Aceton Konzentration . . . . .	94
4.17	Parameter zur $\text{HO}_x$ -Produktion . . . . .	96
4.18	Aceton-Photolyseprodukte . . . . .	97
4.19	Tagesgänge der Photolyseraten von $\text{O}_3$ und Aceton. . . . .	98
4.20	Mittlere $\text{HO}_x$ -Produktionsraten. . . . .	99
4.21	$\text{HO}_x$ -Bildungsraten zur Mittagszeit . . . . .	100
4.22	$\text{HNO}_3$ -Höhenprofil im Winter 98 . . . . .	102
4.23	$\text{HNO}_3$ in Abhängigkeit von Ozon und $\text{H}_2\text{O}$ im Winter 98 . . . . .	103
4.24	$\text{HNO}_3$ in Abhängigkeit von $\text{NO}_y$ . . . . .	104
4.25	Aceton-Höhenprofil Winter 98 . . . . .	105
4.26	Aceton in Abhängigkeit vom Wasserdampf und von Ozon . . . . .	106
4.27	Aceton in Abhängigkeit von $\text{HNO}_3$ im Winter 98 . . . . .	107
4.28	Aceton in Abhängigkeit von $\text{CO}$ im Winter 98 . . . . .	108
4.29	Methanol in Abhängigkeit von $\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	109
4.30	Methanol-Höhenprofil und Korrelation zu Aceton im Winter 98 . . . .	109

4.31	Acetonitril in Abhängigkeit von Ozon Winter 98 . . . . .	110
4.32	HCN in Abhängigkeit von Ozon Winter 98 . . . . .	112
A.1	Flugrouten aller KONVEX-Flüge . . . . .	119
A.2	Meteorologische Daten Flug Kx0, 08.07.99 . . . . .	120
A.3	Spurengasmessungen Flug Kx0, 08.07.99 . . . . .	121
A.4	Meteorologische Daten Flug Kx1, 12.07.99 . . . . .	122
A.5	Spurengasmessungen Flug Kx1, 12.07.99 . . . . .	123
A.6	Meteorologische Daten Flug Kx2, 14.07.99 . . . . .	124
A.7	Spurengasmessungen Flug Kx2, 14.07.99 . . . . .	125
A.8	Meteorologische Daten Flug Kx4, 19.07.99 . . . . .	126
A.9	Spurengasmessungen Flug Kx4, 19.07.99 . . . . .	127
A.10	Meteorologische Daten Flug Kx5, 20.07.99 . . . . .	128
A.11	Spurengasmessungen Flug Kx5, 20.07.99 . . . . .	129
A.12	Meteorologische Daten Flug Kx6, 22.07.99 . . . . .	130
A.13	Spurengasmessungen Flug Kx6, 22.07.99 . . . . .	131
A.14	Meteorologische Daten Flug Kx7, 28.07.99 . . . . .	132
A.15	Spurengasmessungen Flug Kx7, 28.07.99 . . . . .	133
A.16	Meteorologische Daten Flug Kx8, 28.07.99 . . . . .	134
A.17	Spurengasmessungen Flug Kx8, 28.07.99 . . . . .	135
A.18	Meteorologische Daten Flug Kx9, 29.07.99 . . . . .	136
A.19	Spurengasmessungen Flug Kx9, 29.07.99 . . . . .	137
B.1	Falcon und Learjet in der POLSTAR II Kampagne . . . . .	139
B.2	Flugrouten der POLSTAR II Kampagne . . . . .	140
B.3	Daten des Flugs am 19.01.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	142
B.4	Daten des Flugs am 21.01.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	143
B.5	Daten des Flugs am 25.01.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	144
B.6	Daten des 1. Flugs am 26.01.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	145
B.7	Daten des 2. Flugs am 26.01.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	146
B.8	Daten des Flugs am 29.01.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	147
B.9	Daten des Flugs am 01.02.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	148
B.10	Daten des 1. Flugs am 04.02.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	149
B.11	Daten des 2. Flugs am 04.02.98 der POLSTAR II Kampagne . . . . .	150
C.1	Vergleich von Massendurchflussreglern mit einer direkten Volumenflussbestimmung . . . . .	152
C.2	Vergleich des Flügelrad-Sensors 20 02 mit einer Volumenflussbestimmung	154
C.3	Abhängigkeit des Flügelrad-Sensors 20 02 von der Reynolds-Zahl . . . . .	155
C.4	Vergleich des Flügelrad-Sensors 120 02 mit einer Volumenflussbestimmung	156
C.5	Abhängigkeit des Flügelrad-Sensors 120 02 von der Reynolds-Zahl . . . . .	157
C.6	Vergleich des Flügelrad-Sensors 120 03 mit einer Volumenflussbestimmung	157
D.1	Spektren unterschiedlicher Achsspannungen der Sonde AAMAS2 . . . . .	160
D.2	Spektren BLLLLLL und AHLHLLL der Sonde AAMAS 2 . . . . .	161
D.3	Massendiskriminierungskorrekturfaktor der AAMAS 2 Sonde im Jahr 99	161
D.4	Massendiskriminierung der Sonde AAMAS 2 für POLSTAR 98 . . . . .	162

D.5	Spektren unterschiedlicher Auflösung der Sonde AAMAS 3 . . . . .	162
D.6	Massendiskriminierungskorrekturfaktor der AAMAS 3 Sonde im Jahr 99	163
D.7	Massendiskriminierung der Sonde AAMAS 3 für POLSTAR 98 . . . . .	163

# Tabellenverzeichnis

2.1	Quellen von $\text{NO}_x$ . . . . .	10
2.2	Quellen von CO . . . . .	13
2.3	Quellen von Aceton . . . . .	14
2.4	Quellen von Methanol . . . . .	16
3.1	Permeationsraten für $\text{HNO}_3$ . . . . .	27
3.2	Negative Ionen . . . . .	32
3.3	Positive Ionen . . . . .	50
3.4	Protonenaffinitäten . . . . .	51
3.5	Permeationsraten für Aceton, Acetonitril und Methanol . . . . .	55
3.6	Untergrundmessungen während des Flugs am 20.07.99 (Kx5) . . . . .	68
4.1	Aceton-Messungen an verschiedenen Orten . . . . .	86
4.2	Spurengasmessungen außerhalb und innerhalb von Cb . . . . .	89
A.1	Übersicht über die durchgeführten Flüge im Sommer 99 . . . . .	117
A.2	Instrumentierung bei KONVEX . . . . .	118
B.1	Übersicht über die durchgeführten Messflüge im Winter 98 . . . . .	140
B.2	Instrumentierung bei POLSTAR II 98 . . . . .	141
C.1	Kalibrierungen der Massen-Flussregler . . . . .	153



# Abkürzungen

- **AAMAS** *Automatic Aircraft-Borne Mass Spectrometer*. Automatisches flugzeuggetragenes Massenspektrometer.
- **ACIMS** *Active Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation, die Ionen werden in einer Ionenquelle erzeugt.
- **Cb** Cumulonimbus.
- **CIMS** *Chemical Ionization Mass Spectrometry* Chemische Ionisations Massenspektrometrie.
- **DLR** Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt.
- **DLR-IPA** DLR- Institut für Physik der Atmosphäre.
- **FHG-IFU** Institut für Atmosphärische Umweltforschung der Fraunhofer-Gesellschaft.
- **IMR** *Ionen-Molekül-Reaktionen*.
- **IMRMS** Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie.
- **MFC** *Mass Flow Controller* Massen-Durchfluss-Regler
- **MS** Massenspektrometer oder Massenspektrometrie
- **NMKW** Nicht-Methan-Kohlen-Wasserstoff oder *engl. NMHC = Non Methane HydroCarbon*
- **oVOC** *oxygenated volatile organic compound* oder oxidierte volatile organische Substanz
- **PACIMS** *Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation, die Ionen sind natürlichen Ursprungs.
- **PA** Protonenaffinität
- **PBL** *Planetary Boundary Layer* Planetare Grenzschicht

- **ppmV, ppbV, pptV** *parts per million, billion, trillion by Volume*. Nicht-SI-Einheit für das Volumen-Mischungs-Verhältnis: eine Volumeneinheit des Spurengases auf eine Million / Milliarde / Billion Volumeneinheiten Luft.  
SI-Einheiten: 1 ppmV = 1  $\mu\text{mol/mol}$ ; 1 ppbV = 1 nmol/mol; 1 pptV = 1 pmol/mol.
- **QMS** Quadrupol-Massenspektrometer.
- **VMR** *Volume Mixing Ratio* Volumenmischungsverhältnis.

# Danksagung

Spätestens an dieser Stelle möchte ich all diejenigen erwähnen, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

- Das Direktorium des Max-Planck-Institutes für Kernphysik in Heidelberg hat mir die Möglichkeit gegeben diese Arbeit unter ausgezeichneten Bedingungen durchzuführen.
- Herr Prof. Dr. Frank Arnold gab mir ein sehr interessantes Thema und unterstützte mich nicht nur durch hilfreiche Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit.
- Herr Prof. Dr. Ulrich Platt hat die Aufgabe übernommen ein Gutachten der vorliegenden Arbeit zu erstellen.
- Die Kollegen der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurengase“ zeigten große Hilfsbereitschaft und es herrschte immer ein gutes Arbeitsklima: Steffen Aberle, Heinfried Aufmhoff, Stefan Bauhuis, Joachim Curtius, Bert Droste-Franke, Sven Eichkorn, Markus Hanke, Thorsten Hauler, Astrid Kiendler, Matthias Klemm, Jörg Reimann, Thomas Reiner, Bernhard Schmitt, Johannes Schneider, Berko Sierau, Stefan Spreng, Thilo Stilp, Jens Uecker, Jyrki Viidanoja, Stefan Wilhelm, Volker Wiedemer, Dirk Wiedner, Karl-Heinz Wohlfrom und Adam Wollny.
- Die Elektroniker Bernhard Preissler, Achim Jung und Hermann Sauer waren eine unersetzliche Hilfe bei der Durchführung der Messkampagnen. Es gelang ihnen immer wieder die Messapparaturen in Gang zu bekommen.
- Ute Schwan hat mich bei Messungen mit dem Ionenchromatografen und in allen chemischen Fragen unterstützt.
- Die technischen Werkstätten des MPI haben hervorragende Arbeit beim Bau und der Weiterentwicklung der Messgeräte geleistet.
- Die Kollegen der an den Messkampagnen beteiligten Forschungseinrichtungen haben nicht zuletzt auch durch die Bereitstellung teilweise noch unveröffentlichter Daten zu dieser Arbeit beigetragen. Die Koordinatoren der POLSTAR-Kampagne Dr. H. Schlager und der KONVEX-Kampagne Dr. F. Slemr haben viele Messungen erst möglich gemacht.
- Die Piloten und die Bodenmannschaften der Forschungsflugzeuge des DLR und der GFD zeigten großen Einsatz während der Messkampagnen.
- Mit den 8-Kanal-Schreibern der Fa. Gould konnte so manche Erkenntnis erst richtig zu Tage treten.
- Auf die Unterstützung meiner Mutter und meiner Familie konnte ich immer zählen.

Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.