

**Fakultät für Physik und
Astronomie**

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit
im Studiengang Physik

vorgelegt von
Rainer Nau
aus Darmstadt

November 2004

**Das atmosphärische Aerosol-Vorläufergas SO₂: Messungen
mit einem flugzeuggetragenen Massenspektrometer**

Diese Diplomarbeit wurde von Rainer Nau ausgeführt
am Max-Planck-Institut für Kernphysik
Bereich Atmosphärenphysik
unter der Betreuung von
Herrn Prof. Dr. F. Arnold

Das atmosphärische Aerosol-Vorläufergas SO₂: Messungen mit einem flugzeuggetragenen Massenspektrometer

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit Entwicklung, Charakterisierung und erfolgreichem Einsatz eines Massenspektrometers mit chemischer Ionisation (CIMS) zur präzisen Bestimmung des atmosphärischen Mischungsverhältnisses von Schwefeldioxid im Höhenbereich zwischen 0 und 12 km. Das CIMS-Instrument war während der internationalen ITOP-Kampagne (intercontinental transport of pollution) in das Forschungsflugzeug Falcon des DLR eingebaut. In dieser Diplomarbeit werden erste Ergebnisse der bei der ITOP-Kampagne durchgeführten Messungen vorgestellt. Die Zeitauflösung des Instruments beträgt etwa 1 s, und der Fehler für eine einzelne Messung liegt im Bereich von 10 bis 17 % bei durchschnittlichen atmosphärischen SO₂-Mischungsverhältnissen. Mit Hilfe von isopenmarkiertem Schwefeldioxid (³⁴SO₂) als Eichgas wurde ein Eichfaktor bestimmt, der die Einflüsse von Luftfeuchte, Wandverlusten, Temperatur und Druck auf die gemessene Gaskonzentration einschließt.

Atmospheric aerosol precursor gas SO₂: measurements with an aircraft-borne mass spectrometer

The present diploma thesis addresses the development, characterization, and successful deployment of a chemical ionization mass spectrometer (CIMS) to precisely determine the atmospheric mixing ratio of sulfur dioxide at altitudes ranging from 0 to 12 km. During the international campaign ITOP (intercontinental transport of pollution) the CIMS instrument was integrated in the research aircraft Falcon of the German Aerospace Center (DLR). First results of the measurements performed during the ITOP campaign are presented in this diploma thesis. The time resolution of the instrument is about 1 s, and the error for a single data point remains within 10 to 17 % for average atmospheric SO₂ mixing ratios. Using isotopically labeled sulfur dioxide (³⁴SO₂) as calibration gas, a calibration factor was determined which includes the influence of humidity, wall losses, temperature, and pressure on the measured gas concentrations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Schwefeldioxid in der Atmosphäre	3
2.1	Quellen und Senken von SO ₂ in der Atmosphäre	3
2.2	Konzentrationen von Schwefeldioxid	7
2.3	Wirkungen von Schwefeldioxid	8
2.4	Aerosolbildung, Schwefeldioxid und Umweltpolitik	8
3	Messmethoden für Schwefeldioxid	11
3.1	Einleitung	11
3.2	Ionen-Molekül-Reaktionen	11
3.3	Aktive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie (ACIMS)	12
3.4	Passive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie (PCIMS)	14
3.5	Detektion von atmosphärischem Schwefeldioxid	14
3.6	Parallel ACIMS	15
3.7	Zusammenfassung	15
3.8	Fluoreszenz	16
3.9	Andere Methoden	16
4	Flugzeuggetragenes Massenspektrometer	17
4.1	Einleitung	17
4.2	Ionen-fallen-Massenspektrometer	18
4.3	Aufbau des Strömungsrohrsystems	19
4.3.1	Grundlegende Überlegungen	19
4.3.2	Einlasssystem der Probenluft zum Massenspektrometer	21
4.4	Sensoren	22
4.5	Einbau in Flugzeugracks	25
4.6	Ansteuerung der Sensorik, Datenerfassung	25
4.7	Funktionsweise und Verwendung der Ionenquelle	25

4.7.1	Andere Aufbauarten	27
4.8	Labortests	31
4.8.1	Versuche mit kritischen Düsen als Einlass	31
4.8.2	ACIMS Eichung mit kritischen Düsen	36
4.8.3	Einlass mit Magnetventil	42
4.9	Kalibration mit isotopisch markiertem Schwefeldioxid $^{34}\text{SO}_2$	46
4.9.1	Bestimmung des Mischungsverhältnisses des isotopischen Eichgases	46
4.9.2	Konzentrationsbestimmung des isotopischen Eichgases	46
4.9.3	Absoluter Fehler der SO_2 -Messung	48
4.9.4	Untergrundbestimmung von SO_2	48
4.10	Ratenkoeffizient	54
5	Flugzeugmessungen von Schwefeldioxid	63
5.1	ITOP Kampagne	63
5.2	Testflug zu Erprobung der Messapparatur	66
5.3	ITOP Lagrange-Flug	72
5.3.1	Einleitung	72
5.3.2	Lagrange-Messflug vom 26.07.2004	72
5.4	Messkampagne SHIPS	77
5.4.1	Einleitung	77
5.4.2	Schiffsvermessung vom 30.07.2004 im Golf von Biskaya	77
5.4.3	Zusammenfassung	78
6	Zusammenfassung und Ausblick	81
7	Anhang	83
	Literaturverzeichnis	95

Kapitel 1

Einleitung

Der Strahlungshaushalt der Erde wird unter anderem durch Aerosole beeinflusst. Schwefeldioxid trägt neben anderen Spurengasen zur Bildung neuer Aerosole bei. Daher ist es wichtig, die genaue Konzentration und den Transport von Schwefeldioxid in der Atmosphäre zu kennen. Die gewonnenen Daten fließen in Klimamodelle ein, die den Transport von Schadstoffen simulieren.

Zu diesem Zweck wurde eine internationale Kampagne (ITOP) mit Teilnehmern aus England, Frankreich und Deutschland durchgeführt. Ziel dieser Kampagne war es, den Transport von mit Schadstoffen belasteten Luftmassen aus Amerika nach Europa genauer zu untersuchen.

Schwefeldioxid wurde bei dieser Kampagne vom MPI-K Heidelberg mit einer flugzeuggetragenen ACIMS-Apparatur (ACIMS = Active Chemical Ion Massspectrometry) gemessen. Kernstück der Apparatur war ein umgebautes Ionenfallenmassenspektrometer (PITMAS = Paul-Ion-Trap-Massenspektrometer). Damit war eine SO_2 -Messung bis ~ 10 pptv mit einer Datenrate von 1 Hz möglich. Durch Permanenteichung mit isotopisch markiertem Schwefeldioxid wurde eine zusätzliche Feuchtekorrektur überflüssig.

Die gewonnenen Schwefeldioxid Konzentrationen in der Atmosphäre lagen im erwarteten Bereich von 40 - 100 pptv in der Troposphäre und in der marinen Grenzschicht. Innerhalb der kontinentalen Grenzschicht wurden vereinzelt Konzentrationen bis zwei ppbv gemessen.

Einen weiteren klimarelevanten Aspekt stellen Verschmutzungen der maritimen Grenzschicht durch Schiffsabgase dar. Es wurden deshalb im Rahmen von ITOP zwei Flüge zur Vermessung von Abgasfahnen größerer Containerschiffe durchgeführt. Die Ergebnisse werden in dieser Arbeit einführend dargestellt über detaillierte Analysen kann nach aktuellem Stand der Datenvalidierung noch keine Aussage getroffen werden.

Kapitel 2

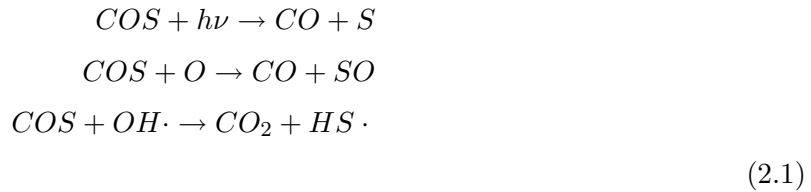
Schwefeldioxid in der Atmosphäre

2.1 Quellen und Senken von SO₂ in der Atmosphäre

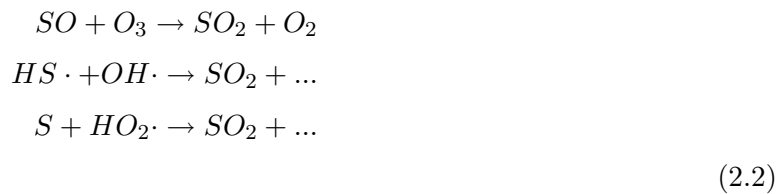
Die Erdkruste, auch Lithosphäre genannt, erstreckt sich je nach geographischer Lage bis ca 10 km Tiefe. Sie besteht zu etwa 2 % aus Schwefel. Der Schwefel kommt in kristalliner Form in vulkanisch aktiven Gebieten oder in organischen und anorganischen Verbindungen vor. Der Eintrag von Schwefel in die Atmosphäre kann entweder auf natürliche Weise oder antropogen geschehen. Etwa 25 % des Schwefels [Seinfeld and Pandis, 1998] werden auf natürliche Weise in die Atmosphäre abgegeben. Ein großer Teil davon entsteht bei biologischen Prozessen in den Ozeanen.

Die wichtigsten in den Meeren erzeugten Schwefelverbindungen sind Carbonylsulfid (COS), Dimethylsulfid (CH₃SCH₃), Schwefelwasserstoff (H₂S) und Kohlenstoffdisulfid (CS₂). Carbonylsulfid (COS) entsteht durch biologische Prozesse sowie durch Oxidation von Dimethylsulfid, Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdisulfid mit OH-Radikalen. Wegen seiner geringen Reaktivität und der daraus resultierenden langen Verweilzeit in der Troposphäre ist Carbonylsulfid die häufigste Schwefelverbindung. Die Konzentrationen liegen regional unabhängig bei 500 pptv, im Gegensatz zu den Konzentrationen von Dimethylsulfid, Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdisulfid, welche regionalbedingt um einen Faktor hundert unterschiedlich sein können ¹. Wegen der langen Lebensdauer ist Carbonylsulfid der wichtigste Schwefeleintrag in die obere Troposphäre und Stratosphäre. Die Reaktion von Carbonylsulfid mit UV-Licht und Sauerstoffradikalen zu Schwefeldioxid ist die wichtigste Senke von Carbonylsulfid (s. Gl. 2.1, 2.2).

¹H₂S: Marine Oberfläche 4-8 pptv, Wälder 30-60 pptv, Feuchtgebiete 400-800 pptv. CS₂: Marine Oberfläche 2-18 pptv, Kontinentaloberfläche 35-120 pptv [Seinfeld and Pandis, 1998]

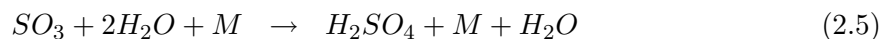
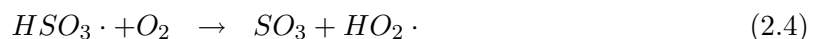
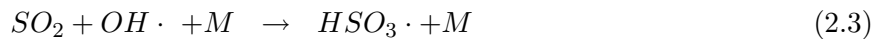


Die dabei entstehenden Produkte S, SO und HS werden von OH·, O₃ und HO₂· weiter zu SO₂ oxidiert.

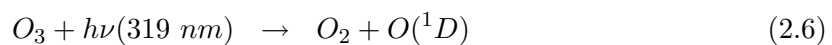


Dimethylsulfid, H₂S und CS₂ werden in der unteren Troposphäre durch NO₃- und HO-Radikale zu Schwefeldioxid und Carbonylsulfid abgebaut. Das natürliche SO₂-Vorkommen in der unteren Troposphäre beruht auf diesen Abbauprozessen.

Eine weitere nicht zu vernachlässigende natürliche Schwefeldioxidquelle ist der Vulkanismus. Dieser emittiert ca. 73 % [Seinfeld and Pandis, 1998] des natürlichen SO₂ in die Atmosphäre und ist gleichzeitig die wichtigste Quelle von SO₂ in der Stratosphäre. Der Mensch selber bringt durch Verbrennung fossiler Brennstoffe jedes Jahr den größten Teil von SO₂ in die Atmosphäre ein. Dieses und das natürliche Schwefeldioxid werden durch Senken abgebaut. In der oberen Troposphäre und in der Stratosphäre reagiert Schwefeldioxid durch Oxidation mit OH-Radikalen zu Schwefelsäure (s. Gl. 2.3).



Die für diesen Prozess benötigten OH-Radikale werden durch Ozonradikale erzeugt.



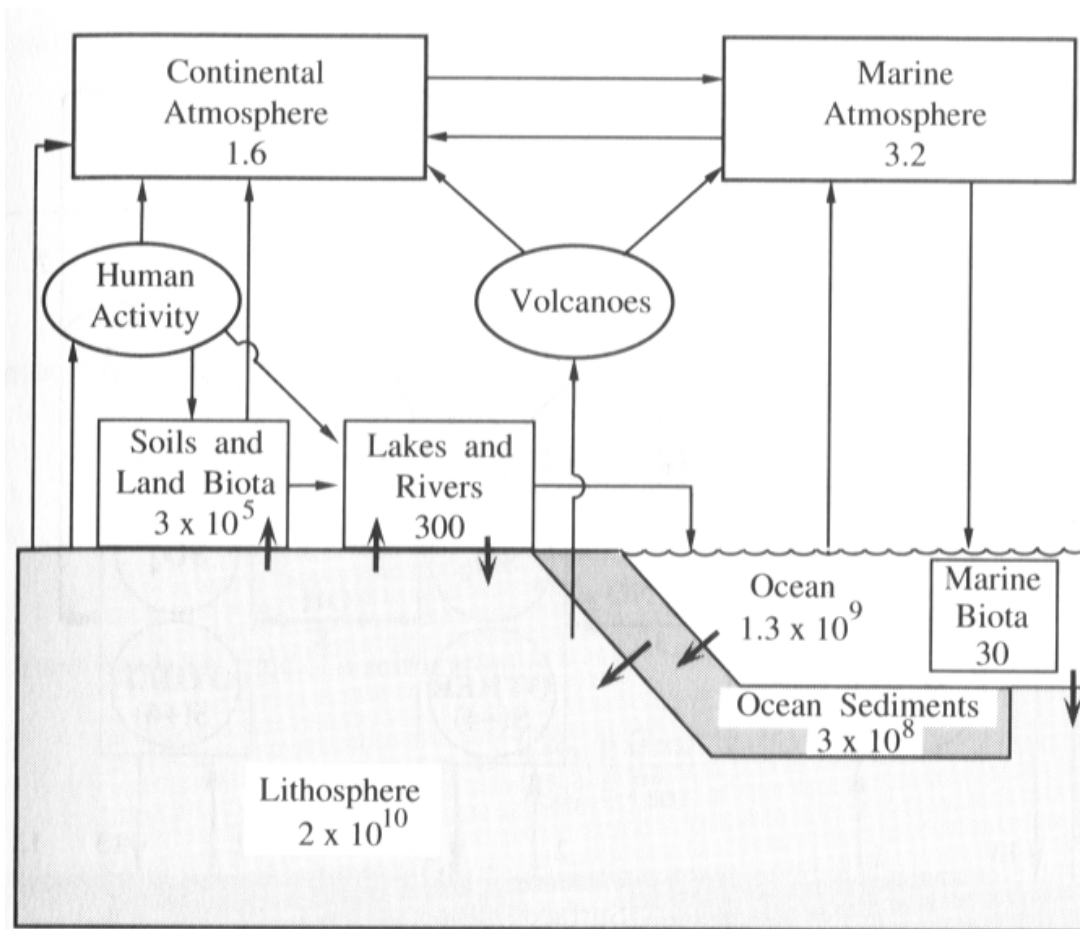


Abbildung 2.1: Die größten Schwefelreservoirs und deren Austausch in Tg(S) (Charlson et al.1992).

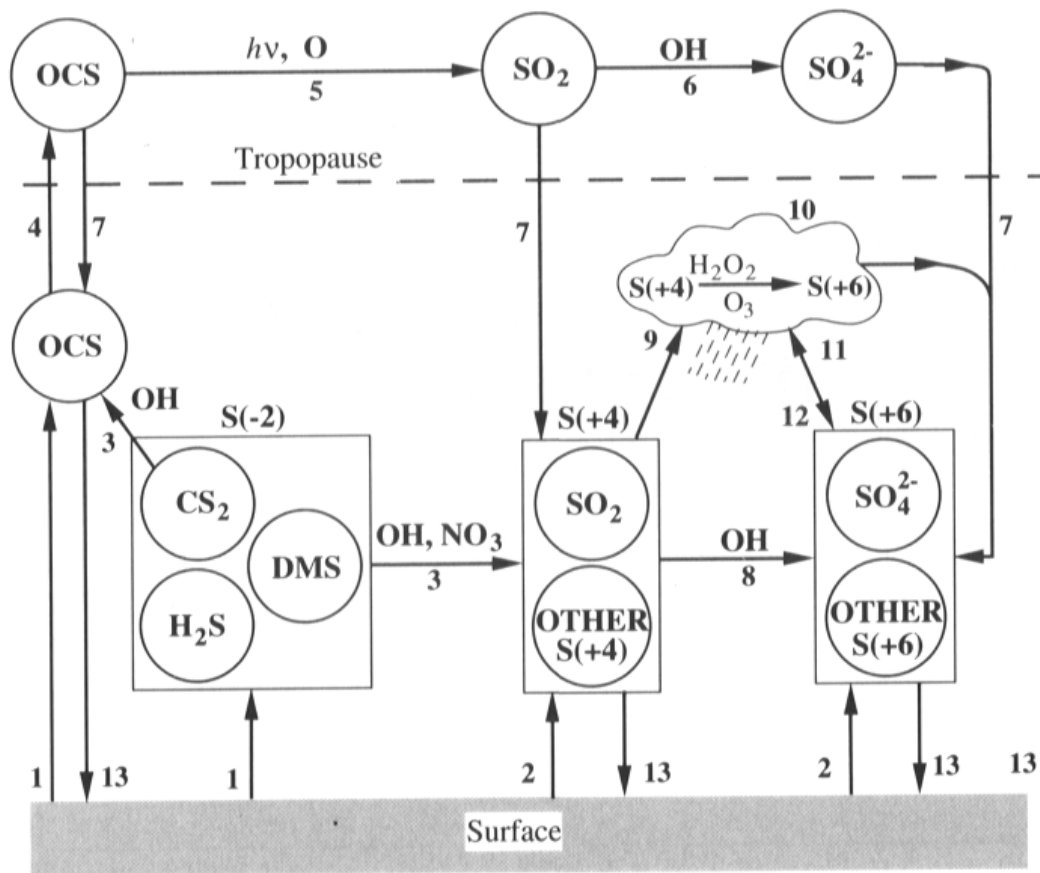


Abbildung 2.2: Die wichtigsten Kreisläufe von Schwefelverbindungen in der Atmosphäre [Seinfeld and Pandis, 1998].

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

Abbildung 2.3: Atmosphärische Molfraktionen in pptv von Schwefelverbindungen in der Atmosphäre nach [Seinfeld and Pandis, 1998].

Der gleiche Prozess findet in abgeschwächter Form auch in der unteren Troposphäre statt, da die Sonneneinstrahlung dort nicht so intensiv ist. Eine Senke ist die nasse Deposition von SO₂, bei der Schwefeldioxid in Wasser gelöst und bei Vorhandensein anderer Spurengase wie Ozon oder H₂O₂ zu Schwefelsäure oxidiert wird. Eine weitere wichtige Senke ist die trockene Deposition. Hierbei wird SO₂ an Aerosole gebunden und reagiert mit Feuchtigkeit zu Schwefliger Säure und wird weiter zu Schwefelsäure oxidiert. Da Aerosole eine endliche Lebensdauer in der Atmosphäre haben und ausgewaschen werden, wird auf diese Weise SO₂ aus der Atmosphäre entnommen.

2.2 Konzentrationen von Schwefeldioxid

Die Konzentration von SO₂ ist stark orts- und zeitabhängig. In der marinen Grenzschicht liegen die Konzentrationen zwischen 20 und 90 pptv. Über den Kontinenten können die Konzentrationen 1500 pptv erreichen. Oberhalb der kontinentalen Grenzschicht liegen die Konzentrationen bei etwa 40 pptv bis 150 pptv, die durch Verschmutzungen auf einige 100 pptv ansteigen können. In der mittleren Troposphäre bis 8000 m liegen die SO₂-Konzentrationen zwischen 40 und 80 pptv (s. Kap. 5.3). Ab 8000 m Höhe steigt die Schwefeldioxidkonzentration wieder leicht an, was möglicherweise auf den verstärkten Abbau von Carbonylsulfid zurückzuführen ist. Hier wurden Konzentrationen von 40 bis teilweise 200 pptv gemessen (s. **Abb. 5.10**).

2.3 Wirkungen von Schwefeldioxid

Schwefeldioxid ist ein stark toxisches Gas, welches schon in kleinen Konzentrationen ab ca. 300 ppm zu Gesundheitsschäden wie Atemnot und Zerstörung von Lungengewebe führen kann. Das Schwefeldioxid in der Lunge reagiert mit Wasser zu schwefliger Säure oder sogar Schwefelsäure und zerstört Lungenbläschen und das umliegende Kapillarnetz. Die SO_2 -Konzentrationen erreichen im Winter, wegen des höheren Energiebedarfs, ein Maximum. Dies kann in SMOG Situationen wie in den 60er Jahren in England zu lebensbedrohenden Situationen führen. Die Pflanzenwelt, insbesondere Nadelhölzer, Flechten und Moose sind durch SO_2 stark betroffen. So kann es zu Verätzungen, Einschränkungen bei der Keimfähigkeit und Zerstörung des Zellgewebes kommen. Die Versauerung von Böden und Gewässer ist hauptsächlich auf Schwefeldioxid zurückzuführen. Der MAK-Wert liegt bei 2 ppm. Wahrgenommen wird das Gas in Konzentrationen um die 15 ppm.

2.4 Aerosolbildung, Schwefeldioxid und Umweltpolitik

Wegen der Einführung des KFZ-Abgaskatalysators Ende der 80er Jahre musste der Benzin-kraftstoff von Schwefel gereinigt werden. Der Dieselmotorkraftstoff ist zum Teil bis heute noch mit Schwefel belastet. Auf Druck von Verbänden und Politik wurden der Industrie Schwefeldioxidfilter auferlegt. Durch die Öffnung des Ostens und die Wiedervereinigung Deutschlands schaltete man in Osteuropa stark Schwefeldioxid emittierende Kraftwerksanlagen ab oder rüstete sie mit Filtern nach. Mit dem wirtschaftlichen Aufstieg Chinas entstehen aber weitere Probleme. China ist nach den USA heute der zweitgrößte Erdölimporteur der Welt. Der gestiegene Energiebedarf Chinas wird jedoch durch veraltete Kraftwerke gedeckt. Nach westlichem Muster arbeitende Fabriken mit Rauchgasentschwefelung sind nicht verbreitet.

Die führenden Industrieländer in der Europäischen Union haben sich im Rahmen des Kyoto-Protokolls verpflichtet, ihre Treibhausgasemissionen bis 2008 - 2012 um 8 % unter die Werte von 1990 zu senken. Um diese Ziele zu erreichen, wurde unter anderem ein Handelssystem für Kohlendioxid eingeführt. Hierbei sollen Emissionsrechte für CO_2 -produzierende Werke im Falle des Mehrbedarfs an CO_2 -Emissionen von Firmen mit Minderbedarf erworben werden können. Dieser Handel soll für Unternehmen im Sektor der Energieumwandlung gelten (Kraftwerke über 20 WM, Raffinerien, Zement, Eisen und Stahl, Keramik, Zellstoff, Papier). In der späteren Phase (2008-2012) können weitere Gase, wie z.B. SO_2 in den Emissionshandel mit aufgenommen werden.

In den USA werden SO_2 -Emissionen mit Zertifikaten gehandelt. Das Sulfur Allowance Trading (SAT) soll bis zum Jahr 2010 eine Halbierung der SO_2 -Emissionen (Basiswert von 1990) aus Kraftwerken bewirken. Das Handelssystem sieht vor, eine bestimmte Emissions-

2.4. *AEROSOLBILDUNG, SCHWEFELDIOXID UND UMWELTPOLITIK* 9

menge kostenlos an die Unternehmen, frei handelbar in Stücken zu je einer Tonne SO₂, zu verteilen [Schwarze, 2003].

Kapitel 3

Messmethoden für Schwefeldioxid

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Ionen-Molekül-Reaktionen beschrieben. Speziell diejenige, welche der vorliegenden Arbeit als Nachweisreaktion für atmosphärisches Schwefeldioxid dient. Eine Formel für die Berechnung der zu messenden Spurengaskonzentration wird angegeben.

3.2 Ionen-Molekül-Reaktionen

Ein mögliches Nachweisverfahren atmosphärischer Spurengase mit Hilfe von Massenspektrometern basiert auf Ionen-Molekül-Reaktionen. Dabei wird das nachzuweisende Spurengasmolekül durch Stöße mit einem künstlich erzeugten Ion an dieses gebunden, so dass es über seine Ladung im Spektrometer detektiert werden kann.

Der geometrische Wirkungsquerschnitt einer Ionen-Molekül-Reaktion hängt von dem Durchmesser der Stoßpartner ab.

Findet ein reaktiver, inelastischer Stoß statt, muss von den Reaktionspartnern zusätzlich eine Energiebarriere überwunden werden, die von einer Umordnung der Valenzelektronen herrührt. Daher werden nur solche Moleküle miteinander reagieren, die entlang ihres Reaktionsweges ausreichend hohe kinetische Energie besitzen. Der Ratenkoeffizient k einer solchen Ionen-Molekül-Reaktion ist deswegen sowohl über die Energiebarriere, als auch über die Kollisionsfrequenz, mit der die Moleküle aufeinandertreffen, bestimmt. Geht man von einer maxwellverteilten Geschwindigkeit aus, so lässt sich der Ratenkoeffizient wie folgt angeben: $k = v \cdot \exp(-E/kT)$. Bei den hier betrachtenden Reaktionen ist k von der Größenordnung $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ [Harrison, 1992].

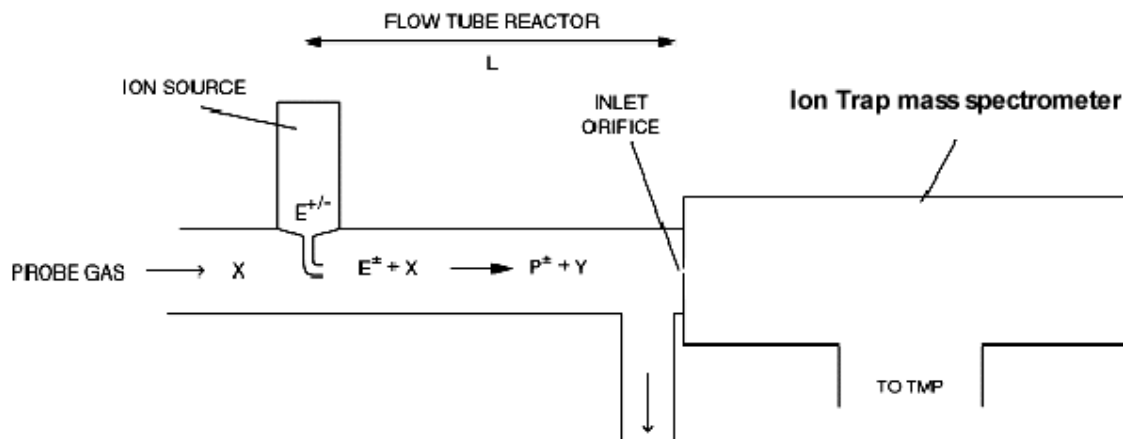


Abbildung 3.1: Aufbau für Aktive-Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie (ACIMS). Quellgas wird in eine Ionenquelle eingeleitet, dort ionisiert und dem Probengas beigemischt. Ein Teil der bei der ACIMS-Reaktion erzeugten Produktionen und noch vorhandenen Eduktionen gelangt über eine kritische Düse in das Massenspektrometer. Überschüssiges Probengas wird abgepumpt. [Aufmhoff, 2004]

3.3 Aktive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie (ACIMS)

Atmosphärische Spurengase in kleinen Konzentrationen von ca. 10^{-14} bis 10^{-9} Molekülen pro cm^3 lassen sich mit der sogenannten Chemischen-Ionisations-Massenspektrometrie effektiv nachweisen. Das Verfahren beruht auf einer Ionen-Molekül-Reaktion zwischen dem nachzuweisenden Spurengas X und den in einer Ionenquelle künstlich erzeugten Ionen (Eduktionen, E^\pm). Dabei verbinden sich Eduktionen mit dem Spurengas X zu definierten Produktionen (P^\pm) und neutralen Molekülen (Y). Diese spielen im weiteren keine Rolle, da sie im Spektrometer nicht nachgewiesen werden können. Die allgemeine Reaktionsgleichung für das Verfahren lautet:



Ein entsprechender experimenteller Aufbau zum Nachweis von Schwefeldioxid wurde in dieser Arbeit entwickelt. [Aufmhoff, 2004; Arnold and Hauck, 1985; Knop and F.Arnold, 1985]. **Abb. 3.1** zeigt den benutzten ACIMS Aufbau schematisch.

3.3. AKTIVE CHEMISCHE-IONISATIONS-MASSENSPEKTROMETRIE (ACIMS)13

Nimmt man an, dass $[X] \gg E^\pm$ (d.h. $[X](t) \sim [X]_0$)¹

$$[\dot{E}^\pm] = -k[X][E^\pm] \quad (3.2)$$

$$[\dot{P}^\pm] = k[X][E^\pm] \quad (3.3)$$

k ist der Ratenkoeffizient in cm^3/s der Reaktion. $(k[X])^{-1}$ lässt sich als Lebensdauer τ des zu messenden Spurengases X gegenüber Stößen mit Neutralgasionen interpretieren:

$$\tau = (k[X])^{-1} \quad (3.4)$$

Da $E_0^\pm = E^\pm(t) + P^\pm(t)$ gilt, kann eine Lösung der Gleichungen 3.2 und 3.3 angegeben werden:

$$P^\pm(t) = E_0^\pm(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (3.5)$$

$$E^\pm(t) = E_0^\pm e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.6)$$

Mit Gleichung 3.4, 3.5 und 3.6 erhält man die gesuchte Konzentration des zu messenden Spurengases X:

$$[X] = \frac{1}{t_{SR} \cdot k} \ln \left(1 + \frac{P_t^\pm}{E_t^\pm} \right) \quad (ACIMS - Gleichung) \quad (3.7)$$

1

Annahmen : $p_{\text{vor}} = 70 \text{ mbar}$ $D = 0.15 \text{ mm}$ und $10 \text{ pptv } [SO_2]$

$$\frac{0.15^2 \text{ mm}^2}{114.49} \cdot 70 \text{ mbar} = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ sl/s}$$

$\hat{=}$

$$\frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}}{22.4 \text{ sl}} \cdot 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ sl/s} = 6.18 \cdot 10^{18} \text{ Teilchen/s}$$

$$[X] = [SO_2] = 6.18 \cdot 10^{18} / s \cdot 10^{-11} = 6.18 \cdot 10^7 \text{ Teilchen/s}$$

Die Gesamtzeit eines Scans (Scantime) beträgt im Mittel 0.8 Sekunden. Die Auslesezeit in der die Falle keine Ionen sammelt berechnet sich zu:

$Auslesezeit = Scantime - Microscans * Injectiontime$

wobei die Microscans mit 5 und die Injectiontime mit $\sim 40 \text{ ms}$ vorgegeben sind. Die Konversionsdynode verstärkt das Signal der Ionen um drei Größenordnungen [Lörwald, 2004]. Die ungefähre Anzahl der CO_3^- -Ionen in der Falle berechnen bei einer Zählrate von 350000 zu:

$$\begin{aligned} CO_3^- \text{ Counts} &\sim 3.5 \cdot 10^5 \text{ Counts/Microscan} \rightarrow 1.75 \cdot 10^6 \text{ Counts/s} \\ &\frac{1.75 \cdot 10^6 \text{ Counts/s} \cdot s}{5 \cdot 0.040 \text{ s} \cdot 1000} \rightarrow 8750 \text{ Teilchen/s} \end{aligned}$$

Somit kommen auf jedes CO_3^- -Eduktion in etwa 1000 SO_2 -Teilchen.

Die Zeit bezieht sich auf die Verweilzeit der Moleküle im Strömungsreaktor bis zur Detektion durch das Massenspektrometer. Diese Formel wird in der Literatur [Arnold and Hauck, 1985] als ACIMS Formel bezeichnet.

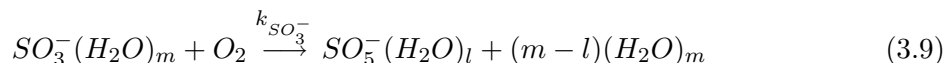
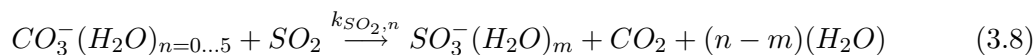
Die Einheit der berechneten Spurengaskonzentration $[X]$ ist in $[\text{Teilchen}/\text{cm}^3]$ gegeben, kann aber mit dem im Strömungsrohr herrschenden Druck und der Temperatur in ein Mischungsverhältnis (z.B. pptv) umgerechnet werden.

3.4 Passive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie (PCIMS)

Neben der aktiven Ionisierung des Probengases durch eine Quelle kann auch die natürliche Ionisation von Molekülen zum direkten Nachweis ausgenutzt werden. Dabei müssen die Eduktionen allerdings in ausreichend hoher Konzentration relativ zur Produktionenkonzentration vorhanden sein.

3.5 Detektion von atmosphärischem Schwefeldioxid

Beim Nachweis von atmosphärischem Schwefeldioxid über ACIMS wird Sauerstoff in eine SIQ (Strömungsrohr-Ionenquelle) eingelassen. Dabei verbindet sich der Sauerstoff direkt hinter der Ionisationskammer mit Kohlendioxid, welches aus der Probenluft stammt und CO_3^- -Ionen bildet. (s. Kap. 4.7). Die entstandenen CO_3^- -Ionen dienen als Eduktionen und reagieren mit Schwefeldioxid folgendermaßen weiter:



Hierbei ist zu beachten, dass Schwefeldioxid sich mit den Eduktionen zu zwei unterschiedlichen Produktionen verbindet.

Bei einer ACIMS-Reaktion mit 2 Reaktionsschritten kann eine von beiden, zeitlich zur anderen gesehen, instantan ablaufen, so dass die langsamere Reaktion von der Erzeugung der benötigten Produktionen nicht beeinflusst wird, oder die von der langsameren Reaktion erzeugten Produktionen instantan in die End-Produktionen übergehen. Ist dies der Fall, kann auch mit der ACIMS-Formel 3.7 gerechnet werden.

3.6 Parallel ACIMS

Normalerweise reagieren mehrere verschiedene Spurengase X_i in der Atmosphäre mit den Eduktionen E^\pm weiter zu Produktionen P_i^\pm . Wenn $P^\pm = \sum_{i=1}^s [P_i^\pm]$ die Summe der (unterscheidbaren) Produktionen P_i^\pm ist, dann kann man die Konzentration eines Spurengases X_i mit der verallgemeinerten ACIMS-Formel berechnen zu

$$[X_i] = \frac{1}{t_{SR} \cdot k_i} \cdot \frac{[P_i^\pm]}{\sum_{j=1}^n [P_j]} \ln \left(1 + \frac{\sum_{j=1}^n [P_j]}{[E^\pm]} \right). \quad (3.10)$$

Eine ausführliche Rechnung findet sich z.B. in [Wollny, 1998].

Da bei einer Permanenteichung mit isotopisch markiertem Schwefeldioxid das $^{32}\text{SO}_2$ und $^{34}\text{SO}_2$ mit den CO_3^- -Ionen gleichzeitig reagieren, muss hier eine Parallel ACIMS angewandt werden.

$$[^{32}\text{SO}_2] = \frac{1}{k \cdot t} \frac{[P_{32}]}{[P_{32}] + [P_{34}]} \ln \left(1 + \frac{P_{32} + P_{34}}{[E]} \right) \quad (3.11)$$

$$[^{34}\text{SO}_2] = \frac{1}{k \cdot t} \frac{[P_{34}]}{[P_{32}] + [P_{34}]} \ln \left(1 + \frac{P_{32} + P_{34}}{[E]} \right) \quad (3.12)$$

Aus Rechnung folgt dann

$$[^{32}\text{SO}_2] = \frac{[P_{32}]}{[P_{34}]} \cdot [^{34}\text{SO}_2] \quad (3.13)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Konzentration des zu messenden SO_2 in der Atmosphäre durch die relative Peakhöhe des Eichgases bestimmt werden kann. Mit ACIMS alleine würde diese Rechnung nicht auf Gleichung 3.13 hinauslaufen. Die Ergebnisse würden große Abweichung bei hohen Konzentrationen liefern. Bei kleinen Konzentrationen sind die Abweichungen marginal.

3.7 Zusammenfassung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Verfahren der

Aktiven-Chemischen-Ionisations-Massenspektrometrie (ACIMS) kann zum Nachweis von atmosphärischem Schwefeldioxid verwendet werden. Die gemessenen Zählraten der Produkt- und Eduktionen liefern unter Benutzung der ACIMS Formel (Gl. 3.7, 3.13) das gesuchte Mischungsverhältnis [*Teilchen/cm³*] des nachzuweisenden Spurengases.

3.8 Fluoreszenz

Die Fluoreszenzmethode kann zum Nachweis von Schwefeldioxid eingesetzt werden. Die SO_2 -Moleküle werden durch eine Cadmiumlampe ($\lambda=228.8$ nm) oder durch eine Zinklampe ($\lambda=213.8$ nm) angeregt. Die Lichtesintensität des fluoreszierenden Schwefeldioxid im Bereich von 200 - 400 nm lässt auf die Konzentration schließen. [Pitts and Pitts, 2000]. Diese Methode hat nur bei hohen Konzentrationen eine gute Zeitauflösung.

3.9 Andere Methoden

Bei der Chemilumineszenzmethode reagiert SO_2 in wässriger Lösung, unter Abgabe von elektromagnetischer Strahlung mit Kaliumpermanganat. Die emittierte Strahlung ist proportional zur Konzentration der Ausgangsstoffe SO_2 und Kaliumpermanganat. Daher kann über die Intensität die Konzentration bestimmt werden, solange die Konzentration des zweiten Ausgangsstoffes konstant bleibt [Pitts and Pitts, 2000].

Kapitel 4

Flugzeuggetragenes Massenspektrometer

4.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein speziell für den Einsatz im Forschungsflugzeug automatisierter sowie miniaturisierter Massenspektrometeraufbau entwickelt werden, der in der Lage ist, Schwefeldioxid in der Atmosphäre kontinuierlich zu messen, als auch die gemessenen Konzentrationen permanent zu eichen. Der Vorteil einer permanenten Eichung liegt hauptsächlich darin, dass die Feuchteabhängigkeit des Ratenkoeffizienten der ACIMS-Reaktion direkt berücksichtigt werden kann. Damit lässt sich eine Auswertung der gewonnenen Messdaten erheblich beschleunigen, vor allem aber werden die Messungen der Spurengaskonzentrationen präziser, da sich während eines Fluges in niedrigen Höhen (untere Troposphäre) die Luftfeuchte oft ändert. Spätere Korrekturen der Messdaten hinsichtlich der Feuchte sind hierbei zwar möglich, limitiert allerdings durch die zeitliche Auflösung und Genauigkeit eines Feuchtesensors im Strömungsrohr.

Diese neuartige Onlineeichung sollte durch isotopisch markiertes Schwefeldioxid als Eichgas erreicht werden. Das zu messende Schwefeldioxid und das isotopisch markierte Schwefeldioxid verhalten sich chemisch gleich und reagieren nach Gleichung (3.8, 3.9). Die im Strömungsrohr entstandenen Produktionen SO_5^- werden im Massenspektrometer als Linien der Masse 112 amu ($^{32}SO_5^-$) und der Masse 114 amu ($^{34}SO_5^-$) dargestellt. Im Idealfall sind bei identischen Peakhöhen des isotopisch markierten Schwefeldioxids und des zu messenden Schwefeldioxids die eingelassenen Konzentrationen beider Spurengase gleich groß. Bei bekannter eingelassener Konzentration des Eichgases ist somit die Konzentration des Spurengases bestimmt.

4.2 Ionen-fallen-Massenspektrometer

Als Massenspektrometer dient ein kommerzielles Paul-Ion-Trap-Massenspektrometer (PITMAS), der Firma Finnigan (Finnigan MAX LCQ). Das Gerät wurde am MPI-K in Heidelberg während dieser Arbeit umgebaut und für den Betrieb in einem Forschungsflugzeug zugelassen.

Das Kernstück des Massenspektrometers bildet eine sogenannte Manifold. In dieser sind zwei Oktupole und eine Linse zum Fokussieren der Ionen untergebracht. Die Falle und die Ausleseinheit, die aus einer Konversionsdynode und einer Kathode besteht, schließen sich an. Auf der Manifold sitzt eine Turbomolekularpumpe, die mit einer Membranpumpe, welche als Vorpumpe dient, gekoppelt ist. Die Turbomolekularpumpe bepumpt die erste Oktupolregion mit 100 L/s, die zweite mit 220 L/s (vgl. **Abb. 4.1**). An einer Frontelektrode (Kritische Düse), den Oktupolen und der Interoktupollinse kann durch Variation der Feldspannungen die Ausbeute von Ionen gesteigert werden, welche von der Falle eingefangen und später über die Konversionsdynode verstärkt und ausgelesen werden. Für einen tieferen Einblick in den Aufbau und die Funktionsweise des PITMAS s. [Kindler, 1999].

Wichtigste Änderung des am MPI-K Heidelberg verwendeten Spektrometers im Vergleich zu der kommerziellen Version ist der Einbau einer kritischen Düse am Eingang zur ersten Oktupolkammer. Dies erlaubt es, das Massenspektrometer bei einem wesentlich höheren Vor- druck zu betreiben, als dies bei dem kommerziellen Gerät der Fall ist (etwa 2 Größenord- nungen). Damit kann ein größerer Gasfluss bei gleicher Pumpleistung im Strömungsrohr transportiert werden, da die eingebaute kritische Düse die Druckverhältnisse ausgleicht. Als Einlass dient ein KF-40 Rohr, welches sich zum Ende hin auf ca. 1 cm Durchmesser verjüngt und den Gasfluss direkt auf die 0.15 mm kritische Düse fokussiert (vgl. **Abb. 4.1**).

Der Druck in der 1. Oktupolregion stellt sich durch den Druck in der Vorkammer und den Druck in der Analysatorregion ein und beträgt etwa 1 bis 2 mtorr. Der Druck in der Analysatorregion beträgt etwa 10^{-5} torr und wird von einer Ion Gauge gemessen. In der Falle liegt der Druck durch das dort eingelassene Helium von ~ 1.2 *smlpm* (Standard Milliliter) bei etwa 10^{-3} torr [Harrison, 1992].

Bei abgedichteter Vorkammer fällt der Druck in der Analysatorregion auf den Helium Par- tialdruck von 10^{-5} torr. Wird der Heliumfluss ausgeschaltet, fällt der Druck unter 10^{-6} torr, was benutzt werden kann, um die TMP schneller hochlaufen zu lassen. Nach dem Wiederein- schalten des Heliumflusses entsteht ein leichter Überdruck in der Analysatorregion ($1.4 \cdot 10^{-5}$ torr), der sich aber schnell wieder auf 10^{-5} torr abbaut (vgl. **Abb. 4.2**). Der normale Ar- beitsdruck in der Analysatorregion sollte $2.2 \cdot 10^{-5}$ torr nicht übersteigen, da sonst die Kon- versionsdynode überbeansprucht wird und Schaden nehmen kann.

Das in die Falle eingelassene Helium hat folgende Effekte: In die Falle eingelassene Ionen

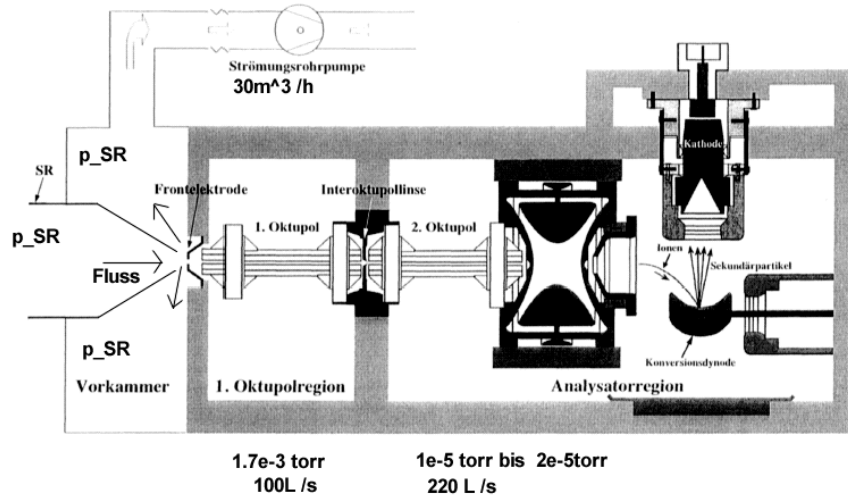


Abbildung 4.1: schematische Darstellung des Massenspektrometers mit neuem Einlasssystem sowie Teil des Strömungsrohrsystems, Ionenoptik, Ionenfalle und Detektorsystem [Kindler, 1999].

werden durch Stöße mit den Heliumatomen abgebremst¹. Des Weiteren werden durch die Stöße zwischen Ionen und Heliumatomen die an das Ion angelagerten H₂O-Moleküle abgestreift.

Die Paulfalle bietet auch die Möglichkeit der gezielten Fragmentierung einzelner Ionen. Derartige Studien sind wichtig, wenn es um die Natur einer Ionenverbindung geht. Dabei wird das zu fragmentierende Ion energetisch angeregt. Stößt das angeregte Ion mit einem Heliumatom zusammen, zerfällt es in stabilere Fragmente.



4.3 Aufbau des Strömungsrohrsystems

4.3.1 Grundlegende Überlegungen

Ziel ist es, den Strömungsrohraufbau für das Flugzeug kompakt und leicht zu gestalten. Da Schwefeldioxid am Boden sowie in unterschiedlichen Flughöhen bis ca. 12 km gemessen werden soll, muss der Druck im Strömungsreaktor konstant gehalten werden. Aufgrund der

¹dies ist wesentliches Funktionsprinzip einer Paulfalle, um die Ionen in der Falle auf stabilen Bahnen zu halten [March, 1997].

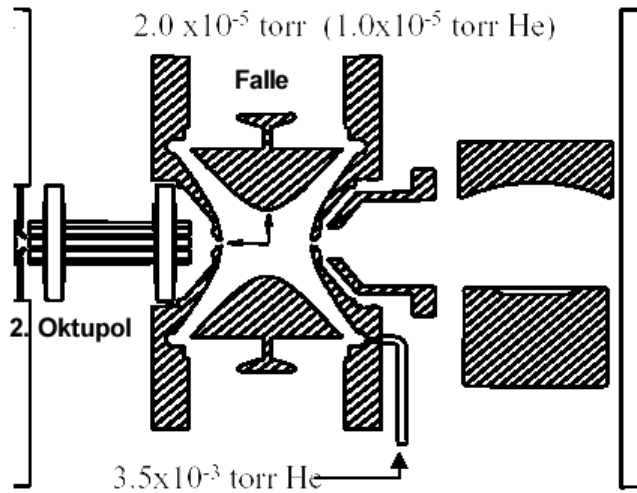


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Analysatorregion mit Falle und Auslesesystem [Finnigan, 2003]

kritischen Düse vor dem Einlass in das Massenspektrometer (siehe Abschnitt: Ionen-Fallen-Massenspektrometer) kann der Druck im Reaktor nicht über ca. 80 mbar erhöht werden. Die Ionenausbeute jedoch nimmt mit steigendem Druck zu, weshalb schließlich für diesen Aufbau ein Druck von 70 mbar im Strömungsrohr gewählt wurde.

Eine weitere den Aufbau betreffende Überlegung ergibt sich aus der ACIMS-Formel. Der Fluss des Probengases durch den Strömungsreaktor sollte konstant sein, da die Reaktionszeit und damit die Geschwindigkeit in die ACIMS-Formel eingehen. Eine höhenabhängige Flussgeschwindigkeit des Probengases durch den Reaktor würde bei gleichem realem Mischungsverhältnis in unterschiedlichen über ACIMS berechneten Mischungsverhältnissen resultieren. Daher muss die Geschwindigkeit im Strömungsreaktor höhenunabhängig konstant gehalten werden (s. auch Kapitel 4.8.3).

Diese Anforderung wird dadurch realisiert, dass ein Magnetventil im Probengaseinlass montiert wird (s. **Abb. 4.3**), welches über einen Drucksensor elektronisch geregelt wird. Zusätzlich muss eine kritische Düse vor der Strömungsrohrpumpe angebracht werden, damit der Probengasfluss durch den Reaktor begrenzt wird. Aus praktischen Gründen, sowie aufgrund der Pumpleistung wird eine Querschnittsöffnung der kritischen Düse vor der Strömungsrohrpumpe von 3.9 mm gewählt.

Der Massendurchfluss durch die kritische Düse (Kurzform) ergibt sich dann zu:

$$slpm = \frac{D^2}{114.49} \cdot p_{vor} \quad (4.2)$$

[Wutz, 1986]

wobei "slpm" Standard Liter pro Minute abkürzt. D ist der Durchmesser der kritischen Düse in mm und p_{vor} der Druck in mbar vor der Düse. Mit dem Durchmesser der kritischen Düse von 3.9 mm und dem eingestellten Strömungsrohrdruck von 70 mbar ergibt sich der Fluss im Strömungsrohr zu:

$$slpm = \frac{3.9^2 \text{ mm}^2}{114.49} \cdot 70 \text{ mbar} = 9.3 \text{ slpm} \quad (4.3)$$

Eine Eichung mit einem MFC ergibt einen Fluss von $8.75 \text{ slpm} \pm 1.8 \%$.

Die Geschwindigkeit im Strömungsrohr beträgt:

$$v = \frac{8750 \text{ smlpm} \cdot \frac{1013.25 \text{ mbar}}{70 \text{ mbar}} \cdot \frac{303 \text{ K}}{273.15 \text{ K}}}{\pi \cdot 4 \text{ cm}^2} = 186 \text{ cm/s} \quad (4.4)$$

wobei eine Temperatur von 30 Grad Celsius angenommen wurde.

Die Reaktionszeit der Eduktionen im Strömungsrohr beträgt:

$$t = \frac{30 \text{ cm}}{186 \text{ cm/s}} = 0.16 \text{ s} \quad (4.5)$$

Der Druck hinter der kritischen Düse beträgt ca. 2 mbar, so dass kritische Bedingungen vorliegen. [Wutz, 1986]

4.3.2 Einlasssystem der Probenluft zum Massenspektrometer

Der Einlass der Probenluft in das Flugzeug ist so konzipiert, dass ein um 90 Grad gekrümmtes, beheiztes Metallrohr entgegen der Flugrichtung zeigt, um bei Wolkendurchflügen keine Feuchtigkeit im Rohr zu sammeln. Im Innenraum des Flugzeuges kann ein KF-40 Rohr an den Einlass angeschlossen werden (s. **Abb. 4.3**). An diesem Anschluss sitzt ein Ventil, welches bei Bruch des Strömungsrohrs den Kabineninnendruck nach außen abdichtet. Ein KF-40 120 Grad Winkel schließt sich an, sowie ein Drucksensor zur Aufnahme des Außendruckes. Direkt hinter dem Drucksensor befindet sich der Einlass des isotopisch markierten Schwefeldioxids. Dabei handelt es sich um eine Zuleitung aus 3 mm Edelstahlrohr (Innendurchmesser 1 mm), welches mittig in das KF-40 Rohr zeigt und am Ende um 90 Grad gekrümmt ist. Damit ragt es genau in die ca. 1 cm große Öffnung des sich anschließenden Magnetventils. Durch den Innendurchmesser des Edelstahlrohres ergibt sich mit dem Fluss von 8.5 smlpm eine Einschussgeschwindigkeit von

$$v = \frac{\phi}{\pi \cdot r^2} \quad (4.6)$$

$$v = \frac{8.5 \text{ sml/min}}{\pi \cdot 0.01 \text{ cm}^2} = 4.5 \text{ cm/s} \quad (4.7)$$

Die Zuleitung des isotopisch markierten Schwefeldioxids zu dem Einlass in das Strömungsrohr wird durch einen 3 mm breiten PFA-Schlauch (Swagelok) erreicht. Den Fluss durch diesen Schlauch steuert ein 20 smlpm MFC (Bronkhorst). Dieser ist wiederum über einen 6 mm PFA Schlauch (Swagelok) an die Gasflasche mit isotopisch markiertem Schwefeldioxid im zweiten Rack angeschlossen. Nacheichen des 20 smlpm MFC ergab einen realen Fluss von 8.48 smlpm $\pm 1.2\%$.

Das Magnetventil und der sich daran anschließende Drucksensor sind mit einem 1/2 Zoll PFA-Schlauch (Swagelok) verbunden. Der Drucksensor ist über ein Kopplungsstück von 1/2 Zoll auf KF-40 mit dem Strömungsreaktor verbunden. In diesem befindet sich die Strömungsrohrionenquelle (SIQ). Die Sauerstoffzuleitung ist durch einen 6mm PFA Schlauch bewerkstelligt, ein 1 Liter MFC steuert den Sauerstofffluss.

4.4 Sensoren

Im Einlasssystem des Strömungsrohraufbaus befindet sich ein Druckmesskopf, welcher den Luftdruck außerhalb des Flugzeugs misst. Der Druckbereich (0 - 1000 mbar) wurde auf ein 0 - 5 Volt Signal umgelegt.

Ein weiterer Drucksensor befindet sich vor dem Strömungsreaktor und dient dazu, das Magnetventil am Einlass zu steuern (siehe vorherigen Abschnitt: Grundlegende Überlegungen, **Abb. 4.3**). Es handelt sich dabei um ein von Bronkhorst geliefertes Regelsystem aus Drucksensor und Magnetventil, welches vom Werk aus auf 70 mbar Messdruck eingestellt wurde (Flow controller M4203692A, Serie EL-Press). Die Regelzeit liegt im Bereich von Millisekunden und ist unkritisch hinsichtlich der vom Forschungsflugzeug durchgeführten Sink- bzw. Steigraten.

Das Magnetventil und der dazugehörige Drucksensor haben 1/2 Zoll Anschlüsse, da kleinere Querschnitte (z. Bsp. 6 mm) bei einem Fluss von ca. 10 smlpm mit dem vorgegebenen Ventiltyp nicht mehr regelbar sind. D.h. eine weitere Gewichtsreduzierung, bzw. Miniaturisierung kann an dieser Stelle nicht vorgenommen werden.

Im Abgassystem ist ein Taupunktsensor montiert (Panametrics), sowie ein weiterer Drucksensor (Messbereich 0 - 1000 mbar) und ein Temperatursensor (Messbereich 0 - 60 Grad Celsius). Damit sind mit den Sensoren alle für die Reaktion wichtigen Parameter erfasst. Letzterer Drucksensor dient zur Kontrolle des Reaktordrucks von 70 mbar, welcher durch das Ventil konstant gehalten wird. Eine Übersicht zur Sensorik liefert **Abb. 4.3**.

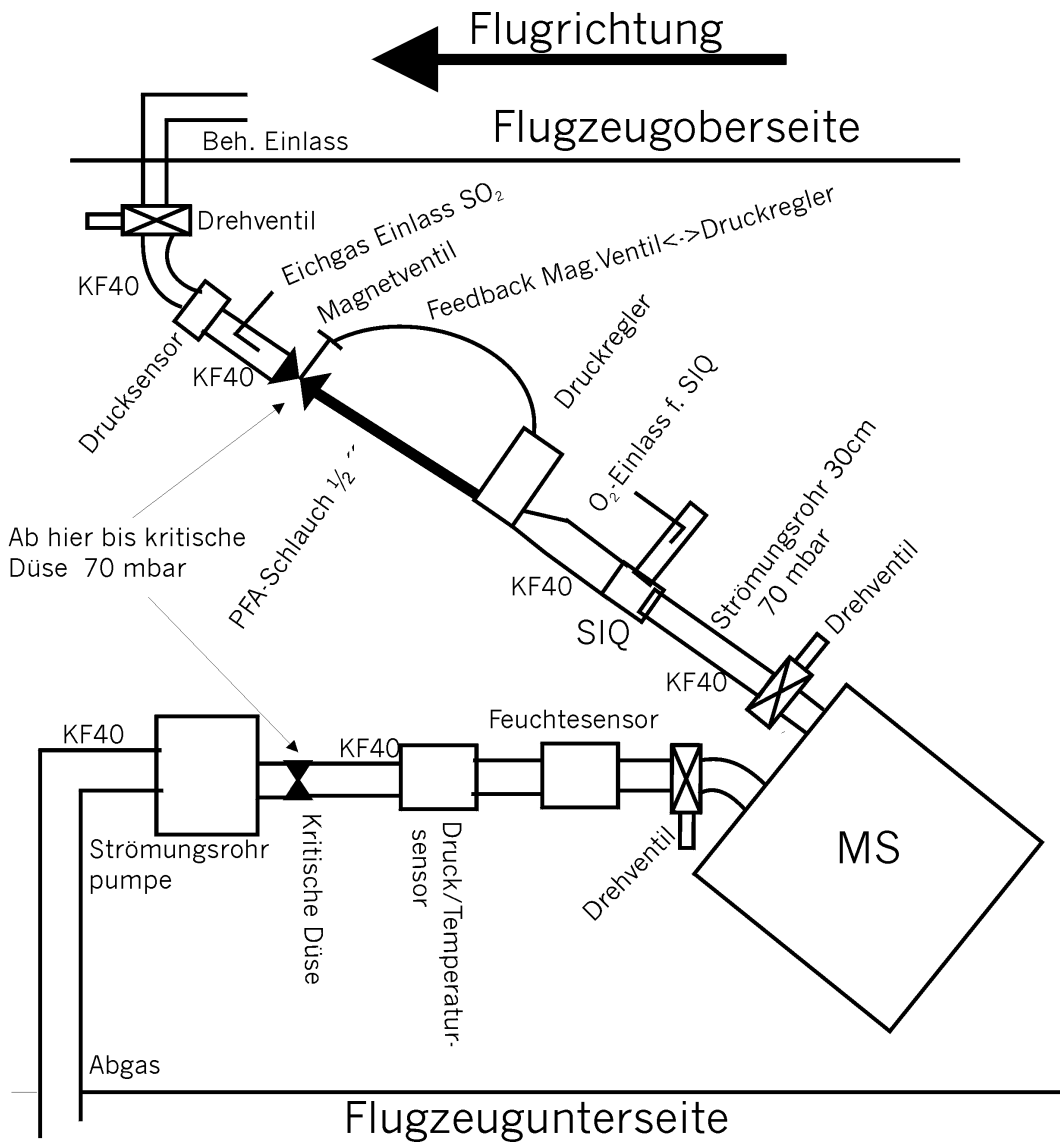


Abbildung 4.3: Schemazeichnung der Sensoren vom Einlass in der Decke über das Massenspektrometer bis zum Auslass am Boden.

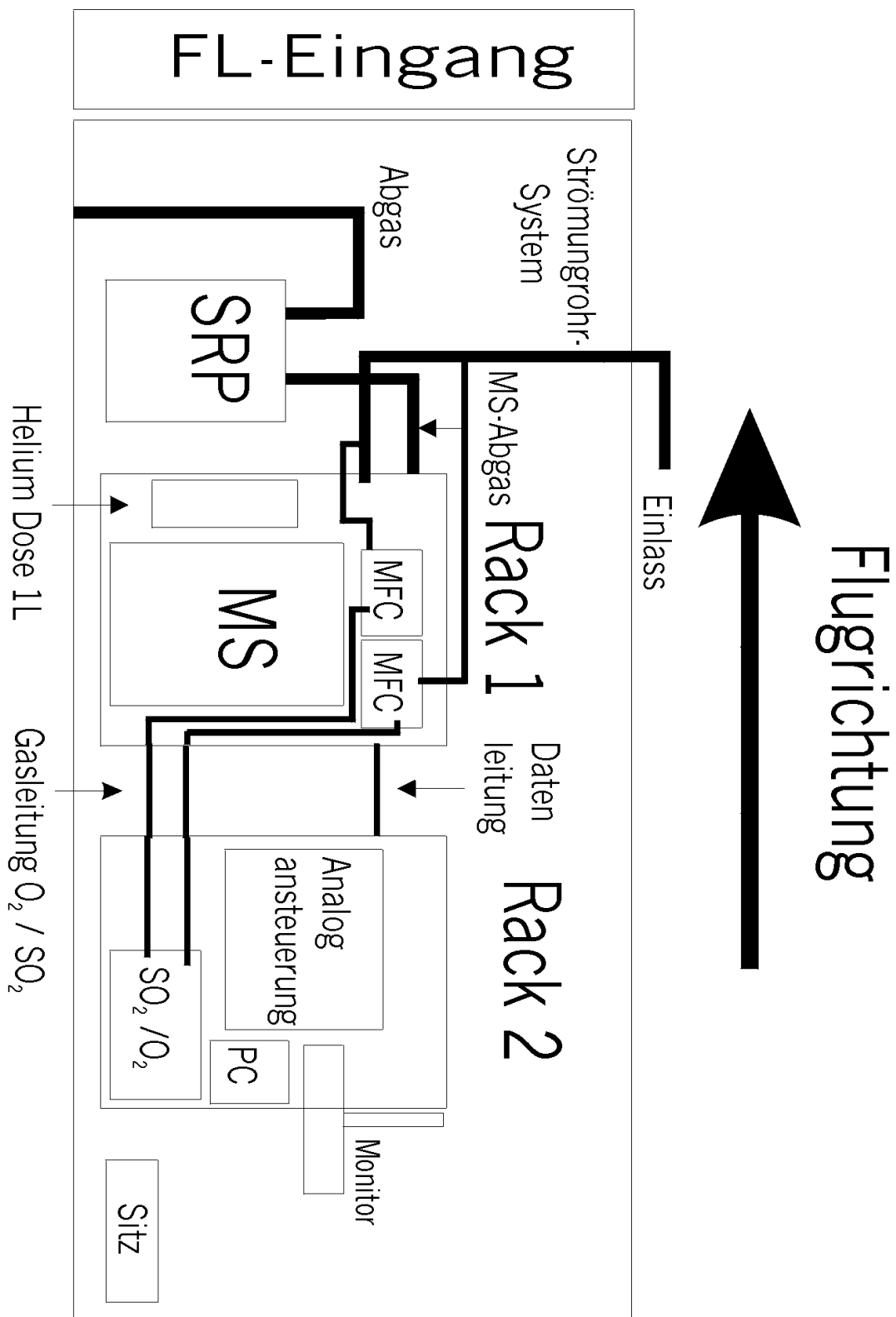


Abbildung 4.4: Schemazeichnung der Aufbauweise der Racks in der Falcon.

4.5 Einbau in Flugzeigracks

Die Vorkammer und das Strömungsrohr werden von einer Ölpumpe (Strömungsrohrpumpe, Alcatel Drehschieber Vakuumpumpe, 28 Volt DC), welche 25 m³/h leistet, über eine kritische Düse abgepumpt.

Der Aufbau im Flugzeug besteht aus zwei Flugzeigracks und einer Strömungsrohrpumpe, welche separat auf einer Bodenplatte neben den Racks montiert ist. Das erste Rack enthält das Massenspektrometer (PITMAS), zwei MFCs, eine 1 Liter Helium Druckdose (Firma Air Liquide, 12 bar Alu Charge inkl. Druckminderer festeingestellt auf 2.5 bar Enddruck), eine Membranpumpe, sowie Regelelektronik und diverse Netzteile (28 Volt) zur Spannungsversorgung der einzelnen Bauteile.

Im zweiten Rack sind zwei 2 Liter Gasflaschen untergebracht. Zum einen Sauerstoff (Linde AG, Reinheit 5.0, 2 L AluCharge), zum anderen isotopisch markiertes Schwefeldioxid (Westfalen AG, isotopisch markiertes Schwefeldioxid ³⁴SO₂, 650ppm ± 10%, Rest N₂, 2 L AluCharge). Weiter befinden sich im zweiten Rack die analoge Ansteuerung der Temperatur- und Drucksensoren, der MFCs und des Feuchtesensors, sowie ein PC zur Analogdatenaufzeichnung und Ansteuerung des PITMAS (s. **Abb. 4.4**, **Abb. 4.5**).

4.6 Ansteuerung der Sensorik, Datenerfassung

Die Sensoren und MFC werden alle analog mit am MPI-K gebauten Einschüben (19 Zoll Format) angesteuert. Die Karten sind direkt mit einer Analog-Input/Output Karte des PC (Eagle Technology, 14 bit Auflösung) verbunden.

Der PC für die Datenaufzeichnung muss aus Platzgründen sehr kompakt und für eine möglichst hohe Arbeitstemperatur ausgelegt sein, da im Flugzeug bei Betrieb aller Geräte Umgebungstemperaturen bis ca. 40 Grad Celsius herrschen. Der benutzte PC, ein PC104Plus System (Firma Lippert, Cool RoadRunner III, 650 MHz Celeron Prozessor), ist ein vollwertiger PC mit allen üblichen peripheren Anschlüssen (VGA, USB, Keyboard, PS/2 etc.). Eine Schnittstelle zur Analogdatenaufnahme ist in Labview programmiert und durch eine spezielle PC104plus Analogkarte (Eagle Technology, 14 bit Auflösung) realisiert. Als Bildschirm dient ein TFT Monitoreinschub (Firma NBN Systemkomponenten, Herrsching), 19 Zoll Rackbreite, der je nach Bedarf ein- und ausgeklappt werden kann, z. Bsp. bei Landung und Start.

4.7 Funktionsweise und Verwendung der Ionenquelle

Die Eduktionen entstehen aus der Ionisation eines Neutralgases. Dazu wird in einer Neutralgasatmosphäre ein Lichtbogen gezündet, der zur Dissoziation und Ionisation der Neu-

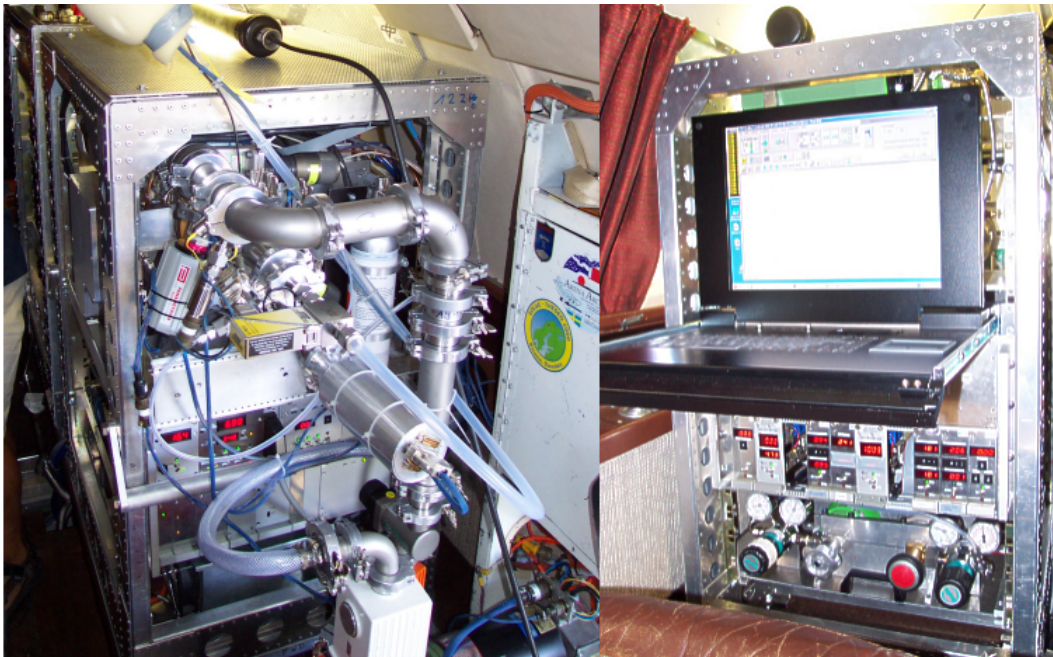
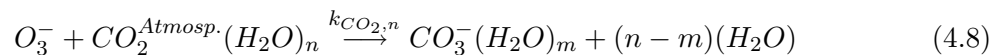


Abbildung 4.5: links im Bild: Rack mit PITMAS, Sensoren und Netzteilen. Im Vordergrund ist ein Teil der Strömungsrohrpumpe zu sehen (weißer Kasten mit Schlauch). Die sichtbaren Metallrohre mit Verbindungskammern zeigen den Abgasbereich des Strömungsrohres, der etwas dickere nach oben wegführende Kunststoffschlauch zeigt den Einlass ins Strömungsrohr. Rechts im Bild: Blickfeld des Experimentators auf Bildschirm, Analogansteuerungen und Druckminderer der Gasflaschen (Sauerstoff und isotopisches Schwefeldioxid).

tralgasmoleküle führt. Der Fluss des Neutralgases durch diese Ionisationskammer leitet die erzeugten Ionen in den Gasstrom des Probengases, welches die zu detektierenden Moleküle mit sich führt. Als Neutralgas wurde in dieser Arbeit ausschließlich Sauerstoff benutzt. Es werden daher in der Kammer nur O^- , O_2^- , O_3^- , Ozon und durch Verunreinigungen mit Wasser auch OH^- und HO_2^- Ionentypen generiert [Hanke, 1999]. Diese reagieren mit dem Probengas hauptsächlich zu CO_3^- - Ionen. Folgendes Reaktionsschema verdeutlicht dies:



Die beschriebene Ionisationskammer wird von nun an mit SIQ (Strömungskanal-Ionenquelle) abgekürzt.

Die SIQ wird mit Sauerstoff 5.0 (Linde AG) mit einem Fluss von ca. 1/3 slpm betrieben. Ein 6 mm Schlauch (Swagelok) verbindet die Gasflasche mit der SIQ, ein MFC (Bronkhorst) steuert den entsprechenden Fluss. Der Entladestrom der SIQ ist immer konstant.

Die "Reinheit" einer SIQ hat einen entscheidenden Einfluss auf die späteren Spektren. Große Probleme gibt es bei Verwendung einer kontaminierten SIQ. Im Spektrum sind dann Linien sichtbar, die aufgrund der bekannten chemischen Reaktion nicht auftreten dürften (s. **Abb. 4.6** bis **Abb. 4.9**). Auch die Zählraten verschiedener Spurengase können sich je nach SIQ unterscheiden.

4.7.1 Andere Aufbauarten

Eine andere Art die Außenluft einzulassen bestand darin, eine kritische Düse am Einlass des Flugzeuges an der Stelle anzubringen, an der das Magnetventil angebracht wurde (s. **Abb. 4.10**). Das Problem hierbei ist, dass kritische Düsen einen vordruckabhängigen Massenfluss durchlassen (s. Gleichung 4.2). Gewinnt (verliert) das Flugzeug an Höhe sinkt (steigt) der Außendruck und der Massenfluss durch die Düse nimmt ab. Sollen die Druckbedingungen im Strömungsrohr gleich bleiben, so muss die Strömungsrohrpumpe in der Leistung gedrosselt (gesteigert) werden. Dies hat zur Folge, dass die Strömungsgeschwindigkeit langsamer (schneller) und die Verweilzeit der CO_3^- - und SO_5^- -Ionen im Strömungsrohr größer (kleiner) wird. Will man die Verweilzeit konstant halten, ändert man damit automatisch den Druck im Strömungsrohr, was zur Folge hat, dass die kritische Düse am PITMAS einen kleineren (höheren) Fluss durchlässt und dadurch verschiedene unerwünschte Effekte am PITMAS auftreten (s. Kapitel Labortests). Ein permanentes regulieren des Ventils zur Strömungsrohrpumpe während eines Sink- oder Steigfluges ist sowieso vorprogrammiert. Um diese Effekte zu vermindern, können weitere kritische Düsen am Einlass des Flugzeuges angebaut werden, so dass je nach Höhe eine kritische Düse offen bleibt, die einen etwa gleich normierten Standardfluss durchlässt. Eine variable kritische Düse, die sich dem Vordruck anpasst und immer

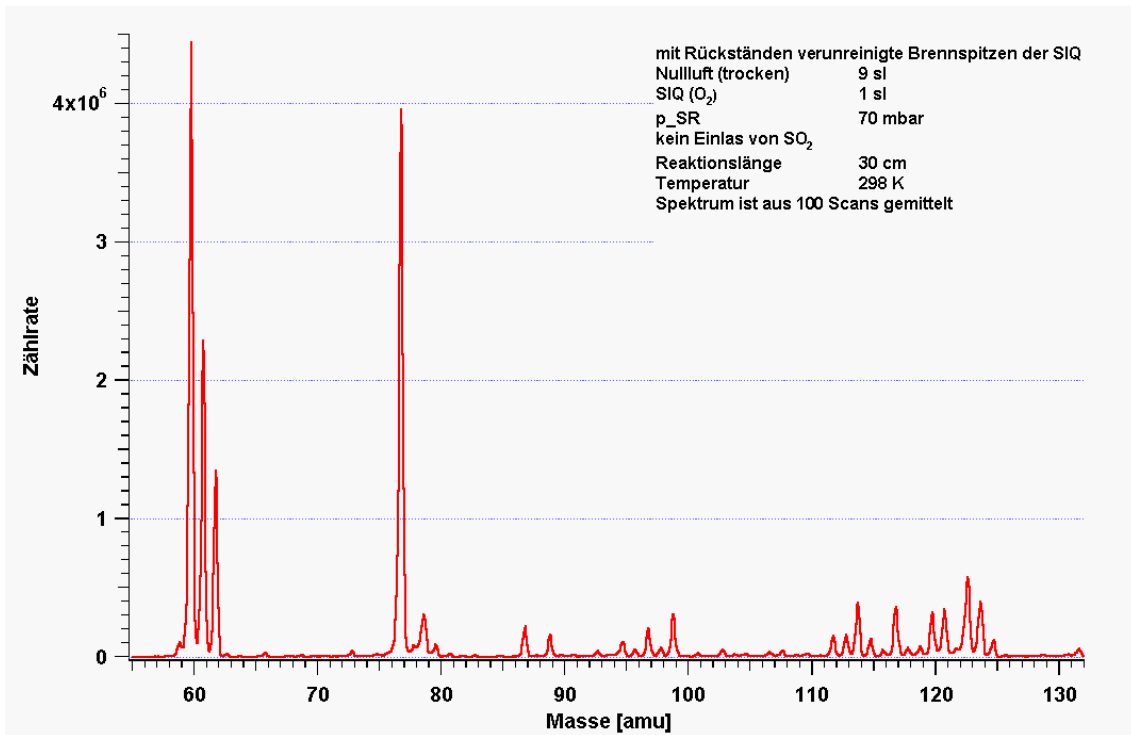


Abbildung 4.6: Spektrum einer kontaminierten Ionenquelle (SIQ) bei Verwendung von trockener Laborluft (sog. Nullluft), ohne Zugabe von Schwefeldioxid. Vgl. **Abb. 4.7**.

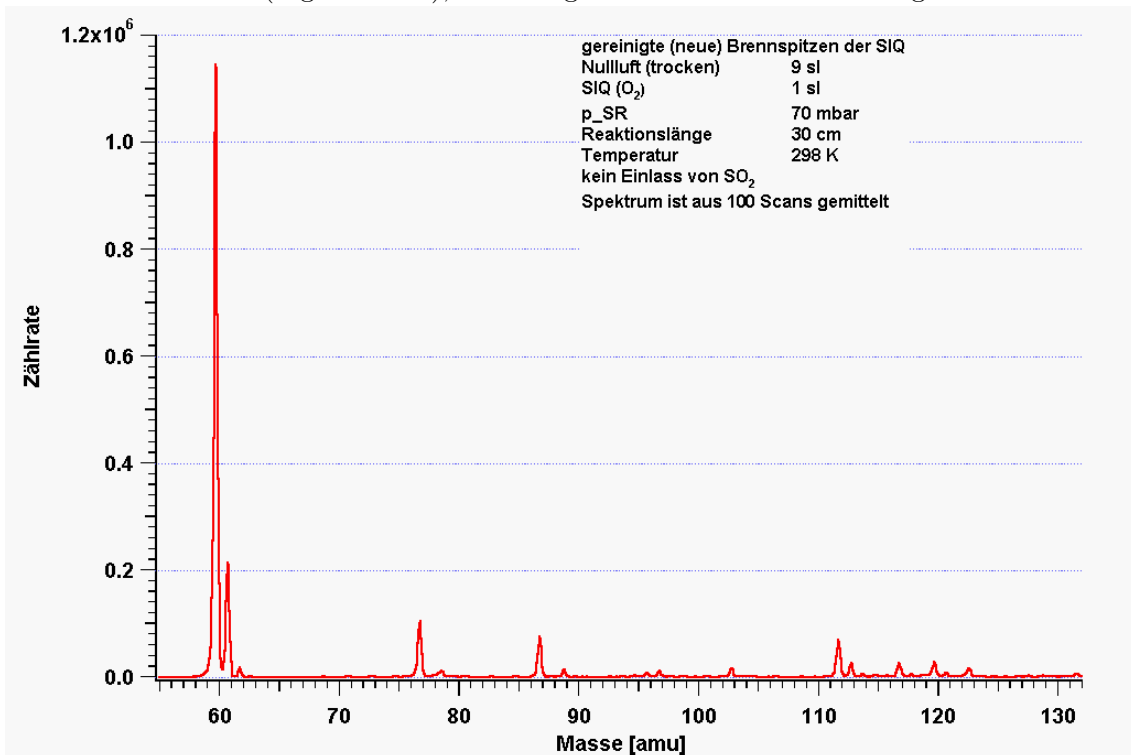


Abbildung 4.7: Spektrum einer "sauberen" Ionenquelle (SIQ) bei Verwendung von trockener Laborluft (sog. Nullluft), ohne Zugabe von Schwefeldioxid. Vgl. **Abb. 4.6**.

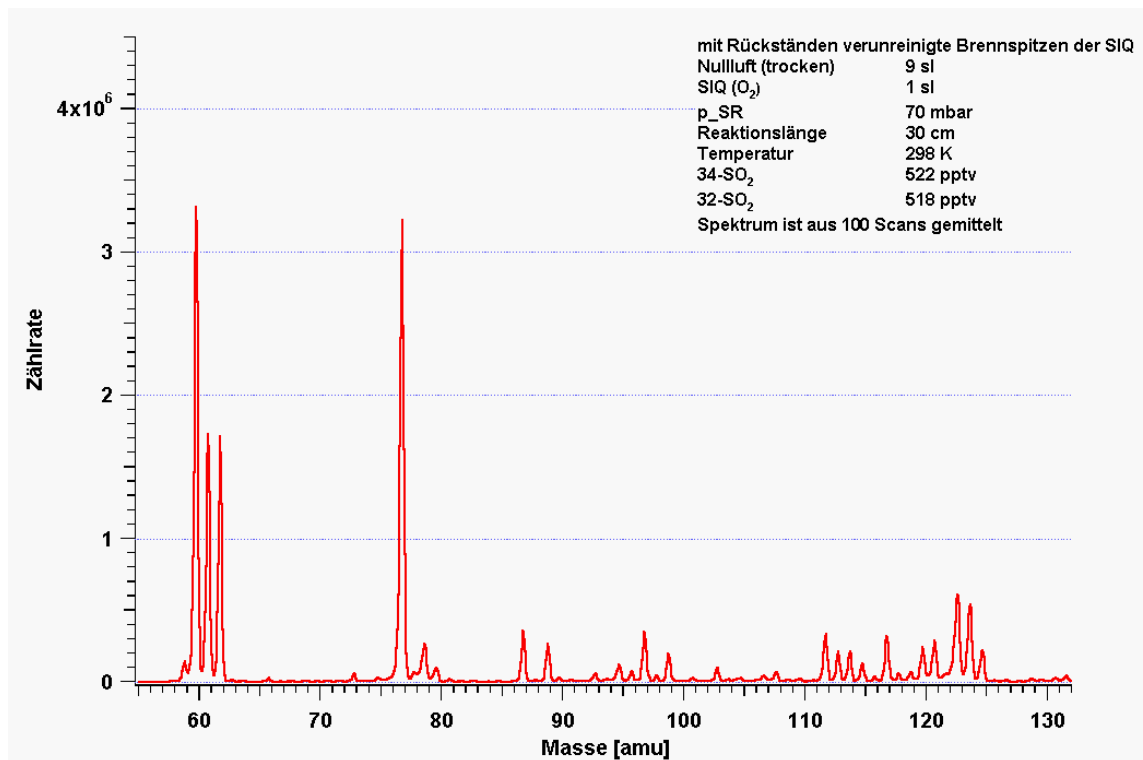


Abbildung 4.8: Spektrum einer kontaminierten Ionenquelle (SIQ) bei Verwendung von trockener Laborluft (sog. Nullluft) und Zugabe von Schwefeldioxid. Vgl. **Abb. 4.9**.

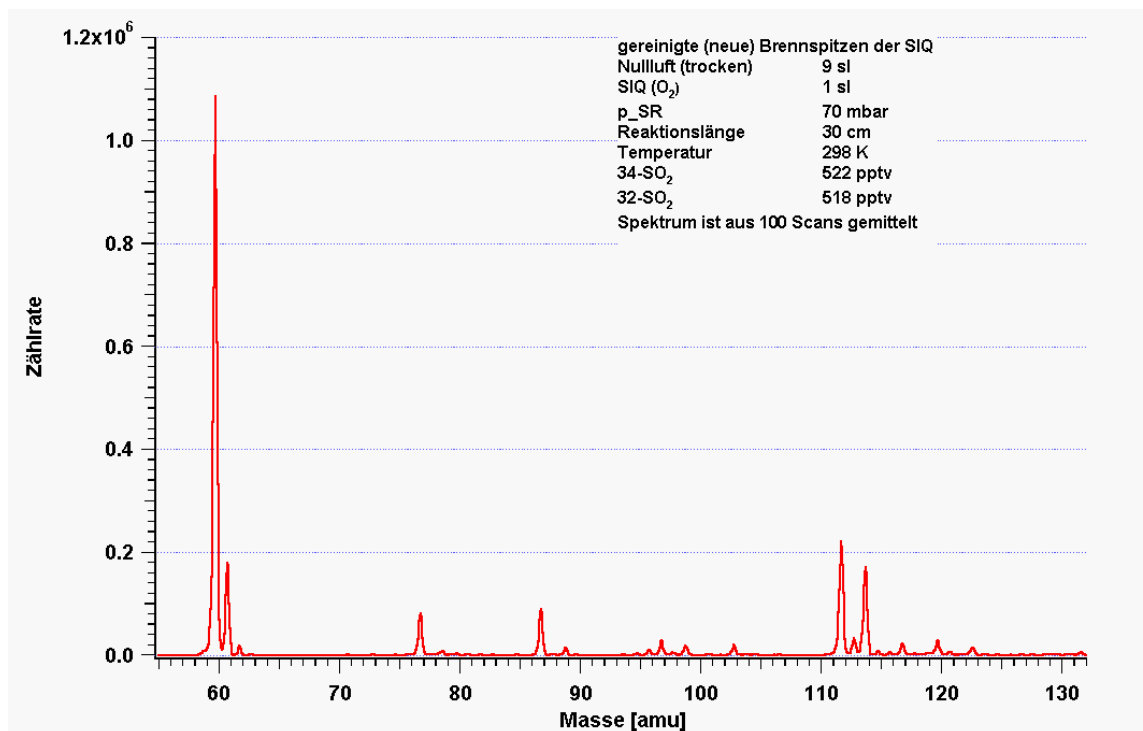


Abbildung 4.9: Spektrum einer "sauberen" Ionenquelle (SIQ) bei Verwendung von trockener Laborluft (sog. Nullluft) und Zugabe von Schwefeldioxid. Vgl. **Abb. 4.8**.

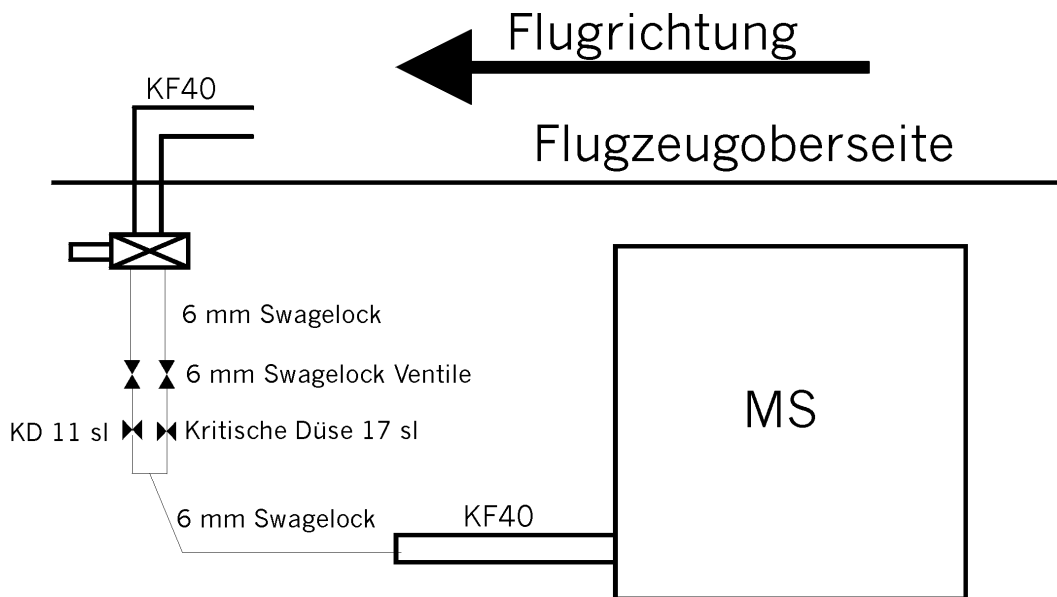


Abbildung 4.10: Eine mögliche Einlassweise der Atmosphärenluft in das Massenspektrometer durch kritischen Düsen. Dieses Einlasssystem wurde beim MPI-K über lange Zeit benutzt, aber in dieser Kampagne durch ein neues Einlasssystem ersetzt (s. **Abb. 4.3**).

den gleichen Standardfluss durchlässt, wäre ideal. Dies wurde durch den Druckregler von Bronkhorst erreicht.

4.8 Labortests

4.8.1 Versuche mit kritischen Düsen als Einlass

Die ersten Labortests wurden mit dem Versuchsaufbau durchgeführt, der im Kapitel 4 unter "andere Aufbauarten" beschrieben ist. Hierbei wurden als Einlass in das Strömungsrohr kritische Düsen benutzt, mit Querschnitten für einen Durchfluss von 11 bzw. 17 slpm unter Standardbedingungen.

Um zu überprüfen, inwieweit die CO_2 -Konzentration der Einlassluft einen Einfluss auf die CO_3^- - und die SO_5^- -Ionen hatte, wurden Spektren mit Stickstoff 5.0 und Nullluft (auf 350 K vorerhitzte und gefilterte Umgebungsluft) verglichen. Für das Spektrum mit Stickstoff ergab sich eine stark verkleinerte Zählrate für CO_3^- , SO_5^- und SO_3^- . Die verkleinerte Zählrate für CO_3^- ergibt sich aus der maximal vorhandenen CO_2 -Konzentration von 10 ppm (Stickstoff 5.0) im Gegensatz zu der Konzentration von ca. 370 ppm in Nullluft. Ein weiterer Anstieg der CO_2 -Konzentration mit zusätzlichem CO_2 von über 370 ppm ergab keine weiteren Erhöhungen der Zählraten. Die Steigerung der Zählraten von SO_5^- - und SO_3^- -Ionen im Nullluftspektrum kommt durch die Erhöhung der CO_3^- -Ionen zustande.

Die Menge des eingelassenen Sauerstoffs in die SIQ sollte auf das relative Verhältnis zwischen SO_5^- - und CO_3^- -Ionen keinen Einfluss haben und wurde als nächstes überprüft. Dazu wurde ein Sauerstofffluss durch die SIQ, unter Einhaltung des Gesamtflusses von 10 slpm, langsam erhöht. Der O_2 -Fluss variierte nun von 0.3 bis 2 slpm, der Strömungsrohrdruck lag bei konstant 70 mbar, die eingelassene SO_2 -Konzentration betrug 2.2 ppb und die Temperatur im Strömungsrohr 293 K. Wie auf **Abb. 4.11** und **4.12** gut zu erkennen ist, steigen alle Zählraten linear an. Das Verhältnis Produktionen zu Eduktionen bleibt dabei annähernd konstant, d.h. die gemessene SO_2 -Konzentration ist unabhängig vom eingelassenen Sauerstofffluss.

Variiert man den Druck im Strömungsrohr bei konstantem Druck vor der kritischen Düse, so ändert man die Verweilzeit der Eduktionen und Produktionen im Strömungsrohr bis zum Einlass in das Massenspektrometer. Da die Verweilzeit t mit $1/t$ in die ACIMS-Formel 3.7 eingeht, hat diese einen großen Einfluss. Dieser Zusammenhang wurde experimentell untersucht. Eine kritische Düse von 11 slpm wurde benutzt. Der Vordruck wurde auf 900 mbar eingestellt, so dass sich ein Fluss durch die Düse von 10 slpm ergab. Eine konstante SO_2 -Konzentration von 2 ppb wurde eingeleitet, und der Strömungsrohrdruck von 74 bis 20 mbar durch Drosselung der Pumpleistung variiert. Das Experiment wurde einmal mit Stickstoff als Trägergas und einmal mit Nullluft durchgeführt. Als Ergebnis dieses Versuchs erwartet man eine mit der ACIMS-Formel berechnete konstante SO_2 -Konzentration (s. **Abb. 4.13**, **4.14**). Die Zählraten für SO_5^- und SO_3^- sollten mit höherem Strömungsrohrdruck und daher höherer Verweilzeit ansteigen. Die Zählrate der CO_3^- -Ionen sollte sich zu der SO_5^- -Zählrate

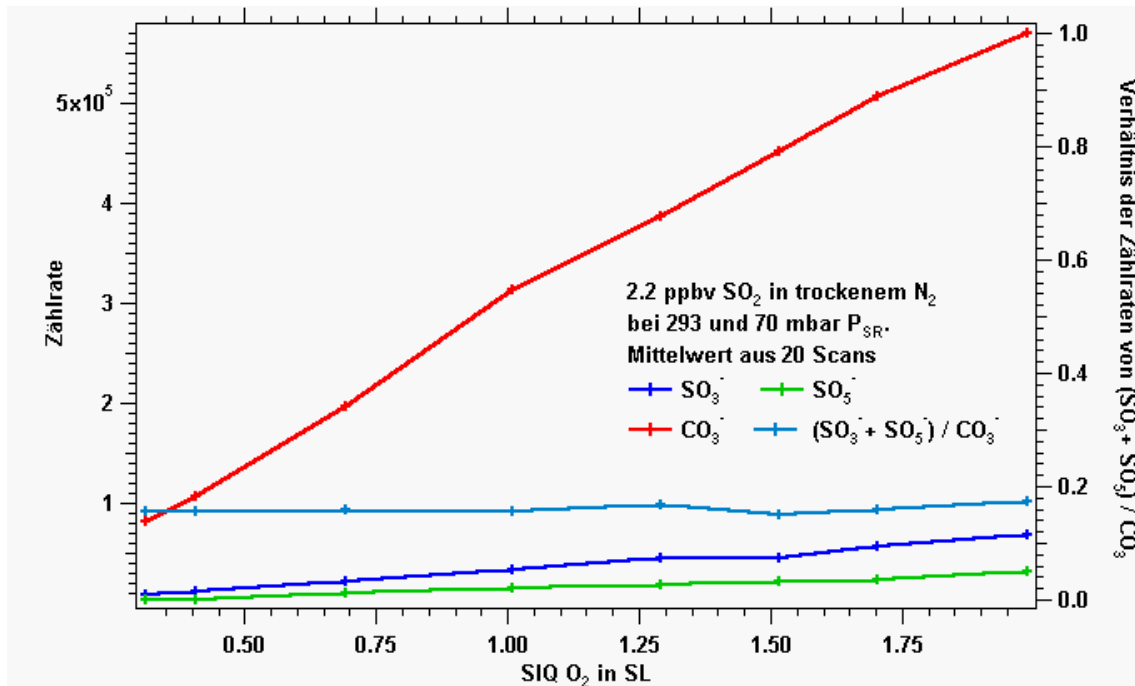


Abbildung 4.11: Zählraten von CO_3^- , SO_5^- und SO_3^- aufgetragen über den Fluss von Sauerstoff 5.0 in die SIQ. Hierbei ist ein linearer Anstieg aller Zählraten zu beobachten. Das Verhältnis von Produktionen zu Eduktionen bleibt, wie nach der Theorie zu erwarten, aber konstant.

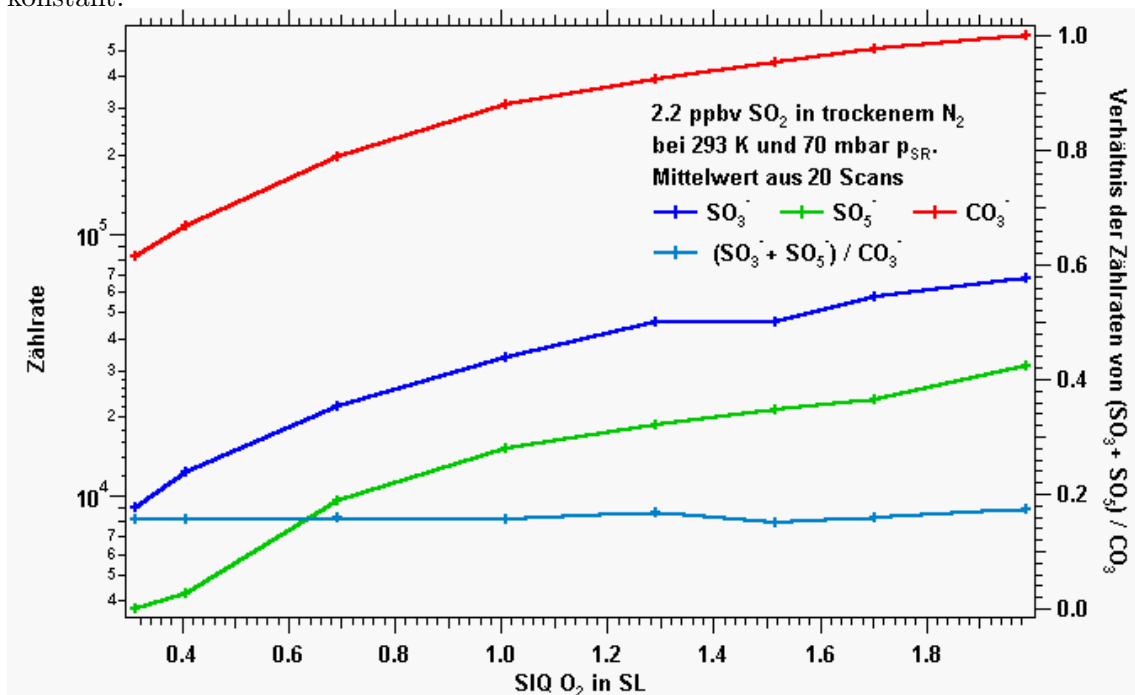


Abbildung 4.12: Wie **Abb. 4.11** mit Zählraten in logarithmischem Maßstab.

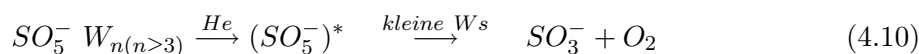
so verhalten, dass sich zwischen $\ln(R + 1)$ und der Verweilzeit t ein konstantes Verhältnis einstellt. Da die CO_3^- Zählrate nicht schnell genug mit steigendem Strömungsrohrdruck abfällt, steigt $\ln(R + 1)$ im Verhältnis zu t überproportional an und dadurch auch die berechnete SO_2 -Konzentration. Der Einlass in das KF40 Rohr war bei diesem Versuch ein 6 mm Swagelok Schlauch (s. **Abb. 4.10**). Durch diesen Aufbau gab es im Einlassbereich aerodynamisch bedingte turbulente Strömungen, durch die die Verweilzeit t nicht richtig berechnet werden konnte. Der gleiche Versuch mit reinem Stickstoff als Trägergas ergab wieder niedrigere Zählraten, sowie einen weniger gleichmäßigen Anstieg oder Abfall der Produkt- und Eduktionen (s. **Abb. 4.15, 4.16**).

Der Strömungsrohrdruck kann direkt in die Verweilzeit umgerechnet werden.

$$t = s \cdot \frac{A}{\phi} \cdot \frac{1013.25}{p_{SR}} \cdot \frac{293 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \quad (4.9)$$

Bei einem Durchmesser der KF40 Rohre von 40 mm, Flüssen von 4 bis 10 slpm einem Druck von 70 mbar im Strömungsrohr und einer relevanten Reaktionsstrecke s von 30 cm ergeben sich Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 0.5 bis 2 m/s und daraus Verweilzeiten im Strömungsrohr von 0.7 bis 2 Sekunden. Bei kleineren Drücken als 70 mbar steigt die Strömungsgeschwindigkeit linear an und die Verweilzeit nimmt monoton ab.

Die Feuchte im Strömungsrohr spielt ebenso eine große Rolle bei den Zählraten von CO_3^- , SO_5^- und SO_3^- (s. Kapitel 4.10 Ratenkoeffizient). Bei trockener Luft erwartet man im Mittel eine um den Faktor 4 höhere SO_5^- -Zählrate als bei sehr feuchter Luft. Um das Verhalten der Zählraten weiter zu untersuchen, wurde Nullluft mit Wasserdampf angereichert. Die Nullluftleitung wurde mit einem T-Stück in zwei separate Leitungen aufgeteilt und mit Ventilen der Durchfluss geregelt. Eine Leitung wurde vor den Einlass durch eine Waschflasche mit Wasser geführt, die andere direkt eingelassen (s. **Abb. 4.17**). Durch die Ventile konnte so die relative Luftfeuchtigkeit eingestellt werden. Der Gesamtfluss durch das Strömungsrohr lag bei etwa 13 slpm. Die SO_2 -Konzentration wurde auf 1.7 ppb eingestellt. Der Druck im Strömungsrohr lag bei 70 mbar, die Temperatur bei 296 K. Die Messwerte wurden aus Mittelwerten von 40 Scans gewonnen. In **Abb. 4.18** ist das Maximum der SO_5^- -Ionen bei niedrigen Feuchten gut zu erkennen. Wie in **Abb. 4.19** zu erkennen, steigt das Verhältnis von SO_5^- zu SO_3^- bei hohen Feuchten an. Bewirkt wird dies durch die Anlagerung von Wasser an die SO_5^- -Ionen. Die SO_5^- -Ionen werden hierdurch abgeschirmt, und das angelagerte Wasser wirkt wie ein Stoßfänger, welcher die Stöße der Heliumatome in der Falle abfängt. Daher ist die Wahrscheinlichkeit (Ws) für SO_5^- -Ionen bei hoher Feuchte geringer, zu SO_3^- zu zerfallen.



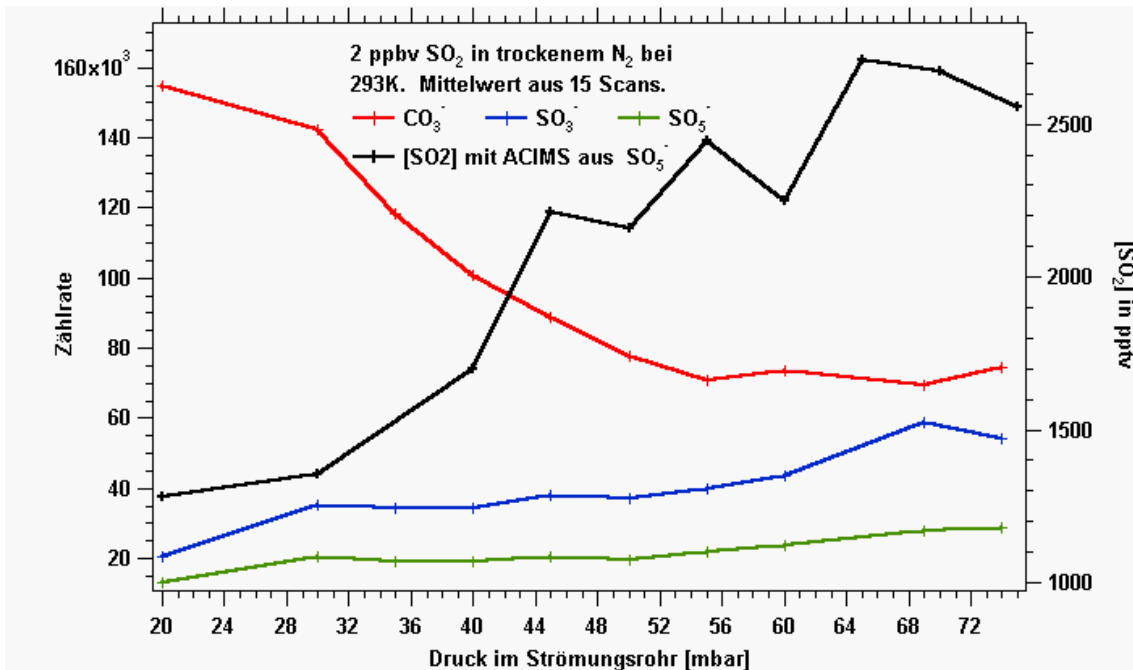


Abbildung 4.13: Die Zählraten von CO_3^- , SO_5^- und SO_3^- wurden über dem Strömungsrohrdruck aufgetragen. Da dieser direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit, und die Verweilzeit $\sim 1/p_{SR}$ ist, steigen die Zählraten von SO_5^- und SO_3^- mit dem Druck an. Leider ist nicht wie erwartet die mit ACIMS errechnete SO_2 -Konzentration konstant.

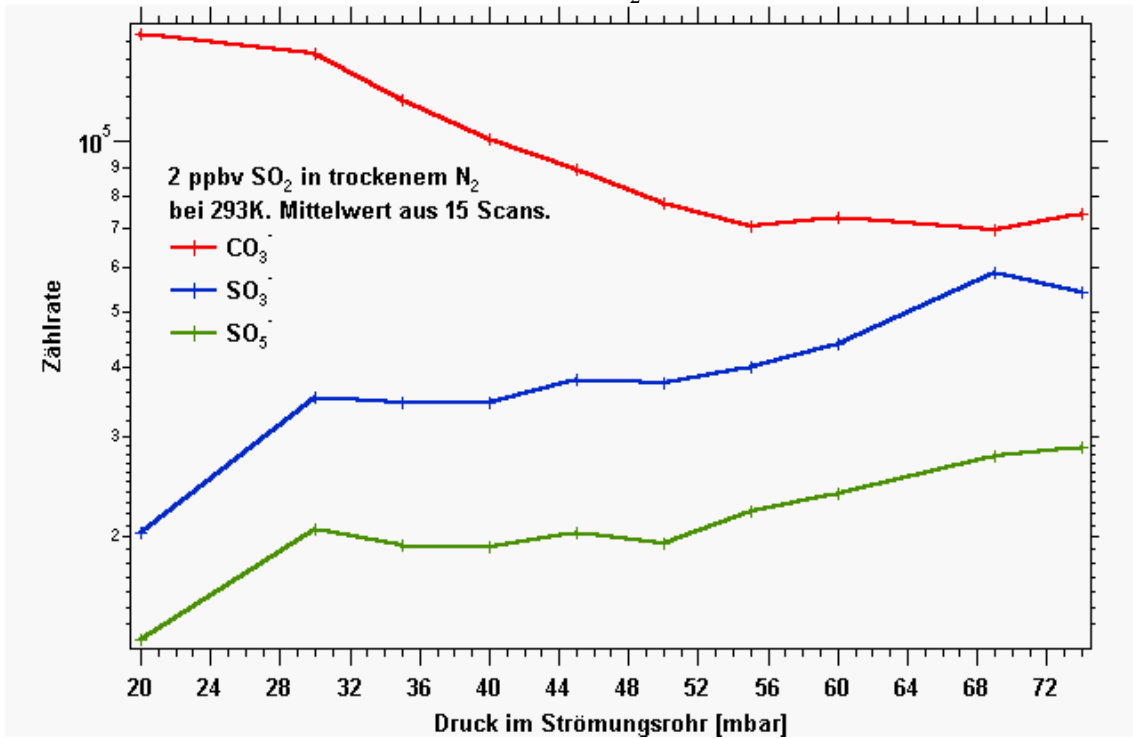


Abbildung 4.14: Die logarithmische Darstellung zu **Abb. 4.13**.

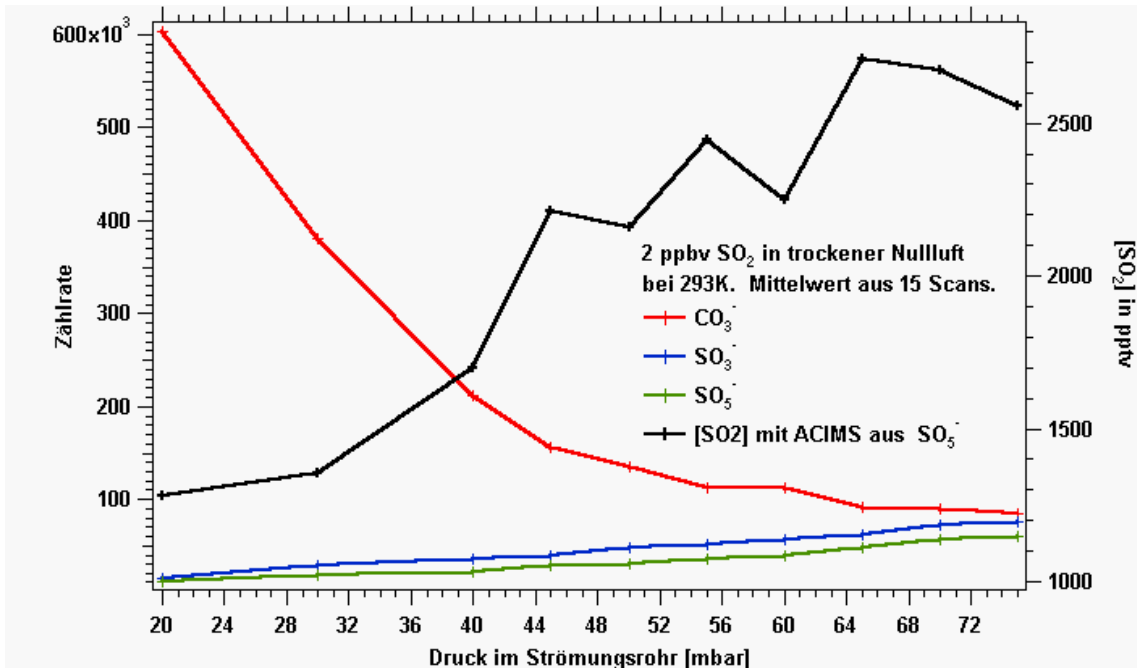


Abbildung 4.15: Wie in **Abb. 4.13**, nur dass als Trägergas Nullluft eingelassen wurde und kein Stickstoff 5.0. Dadurch hervorgerufen sind die höheren Zählraten.

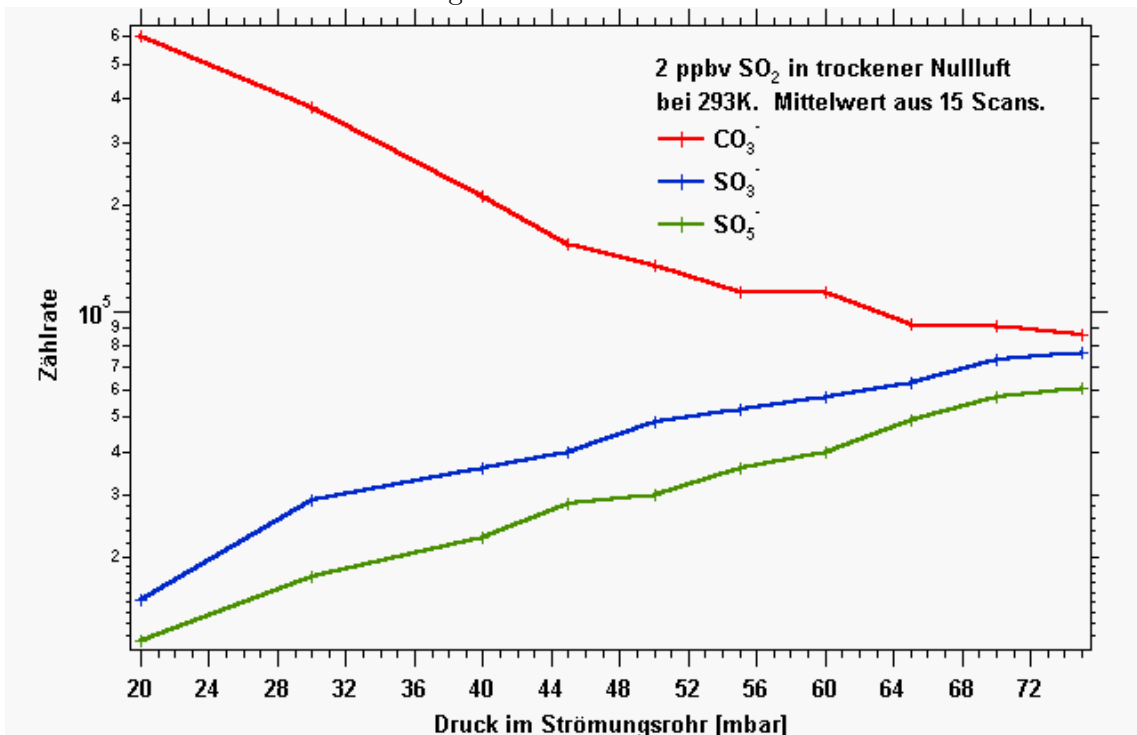


Abbildung 4.16: Die logarithmische Darstellung zu **Abb. 4.16**.

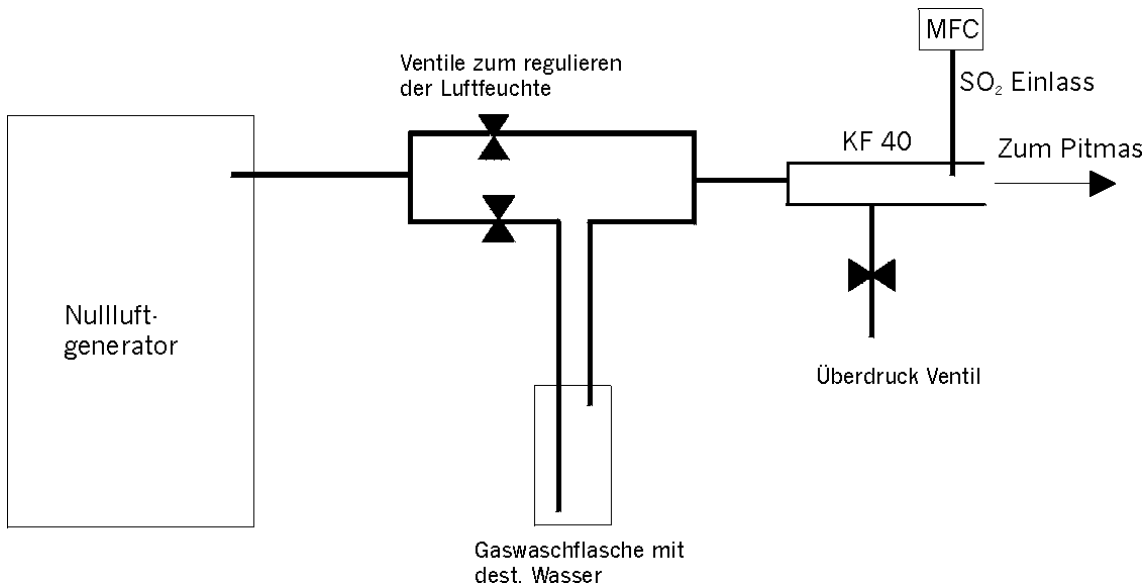
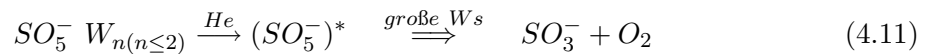


Abbildung 4.17: Aufbau zum Versuch der Bestimmung des Ratenkoeffizienten durch Variation der Luftfeuchtigkeit im Strömungsrohr.



Nach diesem Versuch wurden die Spannungen des Geräts auf die maximale Ausbeute von SO_5^- -Ionen abgestimmt (s. **Abb. 4.20** und **Abb. 4.21**). Dadurch sank die SO_3^- -Zählrate auf vernachlässigbar kleine Werte ab, was durch die neuen Spannungen an den Linsen und Oktupolen hervorgerufen wurde. Die durch die alten Spannungen hervorgerufenen Wechselwirkungen beeinflussten die SO_5^- -Ionen so, dass sie ein O_2 abgaben und zu SO_3^- zerfielen. Wegen der Abhängigkeit der SO_5^- - und SO_3^- -Zählraten von den angelegten Spannungen sowie strömungsbedingten Effekten, muss bei einer ACIMS Eichung ein linearer Eichfaktor eingerechnet werden, der aus experimentellen Versuchen zu bestimmen ist.

4.8.2 ACIMS Eichung mit kritischen Düsen

Obwohl isotopisch markiertes Schwefeldioxid als Eichgas benutzt werden sollte, ist die Bestimmung einer Konzentration von Schwefeldioxid mit ACIMS weiterhin wünschenswert. Aus diesem Grund wurden Versuche durchgeführt.

Nullluft wurde durch eine kritischen Düse in das Massenspektrometer eingeleitet. Der Vordruck vor der Düse wurde variiert. Dies sollte die verschiedenen Flughöhen während eines Flugs simulieren. Zu beachten ist, dass dadurch der Fluss durch das Massenspektrometer variiert. Die Konzentration von Schwefeldioxid wurde im Strömungsrohr konstant gehalten,

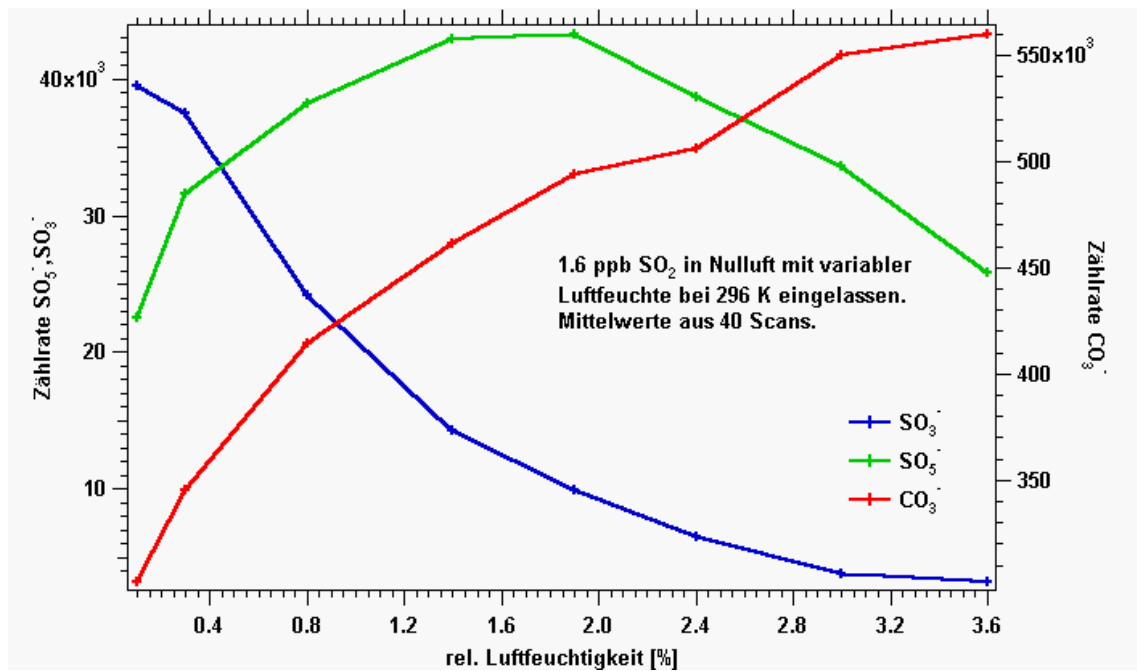


Abbildung 4.18: Die Abb. zeigt die Zählrate von CO_3^- , SO_5^- und SO_3^- in Abhängigkeit von der relativen Feuchte in Strömungsrohr bei 70 mbar und 296 K. Gut zu erkennen ist das Maximum der SO_5^- -Ionen bei einer kleinen Feuchte.

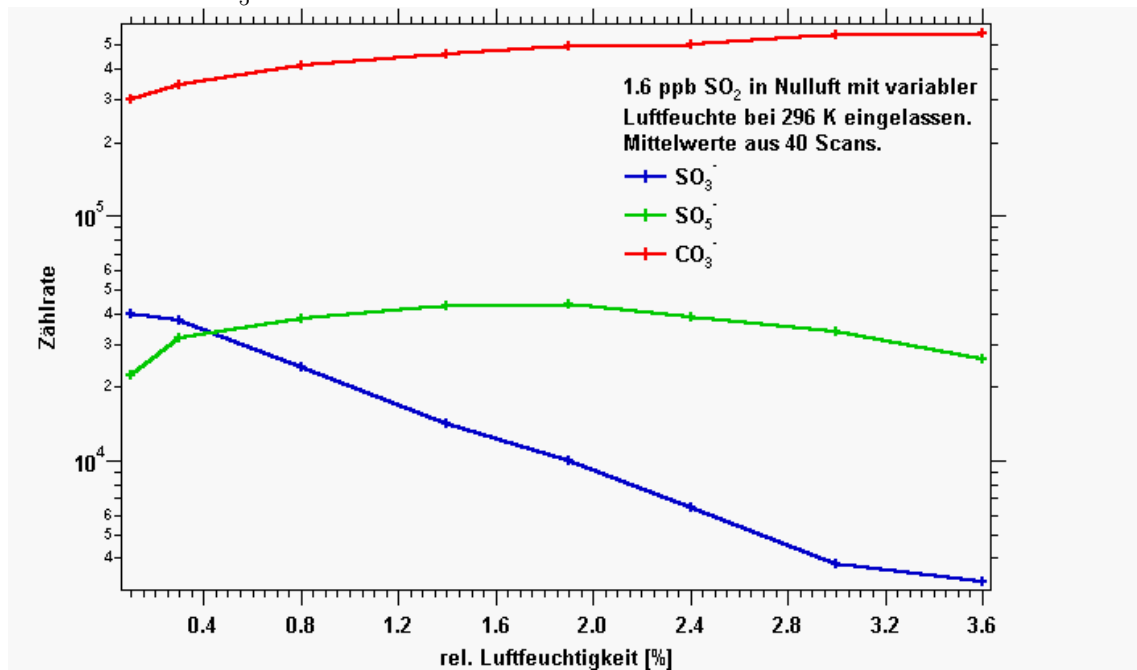


Abbildung 4.19: Logarithmischer Maßstab der Abb. 4.18. Gut zu erkennen ist das Absinken der Zählrate von SO_3^- bei hohen Feuchten durch Anlagerung von Wasser an die SO_5^- -Ionen.

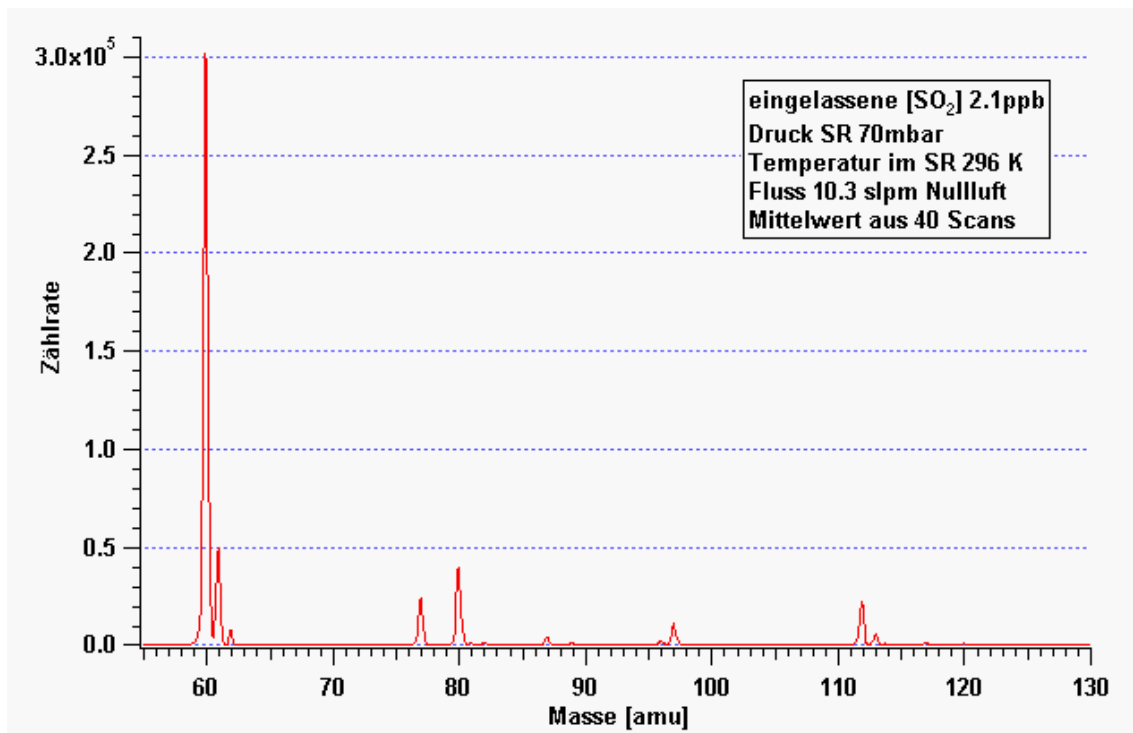


Abbildung 4.20: Spektrum einer Messung von SO_2 vor dem Tunen des Massenspektrometers. Zu sehen ist die hohe SO_3^- Linie bei 80 amu. Die Linie der Masse 112 (SO_5^-) ist dagegen sehr niedrig. Eine ACIMS Berechnung für die SO_2 -Konzentration ergibt hier 480 pptv. Dabei wurden die Ionen SO_5^- und SO_3^- als Produktionen mit einbezogen

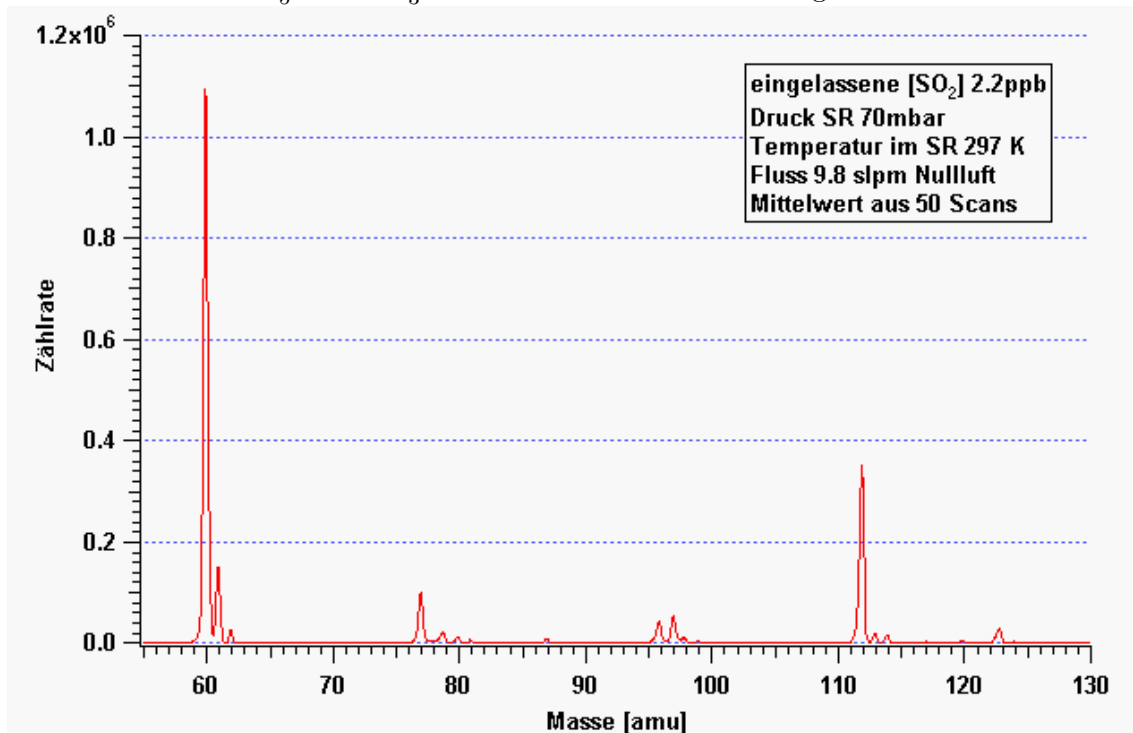


Abbildung 4.21: Spektrum einer Messung von SO_2 nach dem Tunen des Massenspektrometers. Die SO_3^- Linie bei 80 amu ist vernachlässigbar klein geworden. Die Linie der Masse 112 vom SO_5^- ist dagegen stark angestiegen. Eine ACIMS Berechnung für die SO_2 -Konzentration ergibt hier 670 pptv. Da für jedes Tuning andere Verhältnisse von Produktionen zu Eduktionen herauskommen können, muss nach jedem Tuning neu kalibriert werden.

indem der SO₂-Fluss im gleichen Maße variierte. Dabei wurde eine konstante Konzentration von SO₂ von ca. 400 pptv im Strömungsrohr simuliert, die über verschiedene Flughöhen stabil blieb. Der Druck im Strömungsrohr lag, wie bei allen späteren Versuchen, bei 70 mbar. Die Temperatur im Strömungsrohr lag bei 295 K. Die Messwerte wurden aus Mittelwerten von 500 Scans bei ebenfalls konstantem Vordruck gemessen. Dieser Versuch wurde mit je einer 11 sl Düse und einer 17 sl Düse durchgeführt. Die berechnete ACIMS Konzentration des Schwefeldioxid ist in **Abb. 4.22** eingezeichnet (hellblau, dunkelblau). Diese weicht von der wahren eingelassenen Konzentration (rot) von ca. 400 pptv bei kleinen Vordrücken deutlich ab. Diese Differenz wird bei größeren Vordrücken immer niedriger. Deshalb wurde eine empirische Korrekturfunktion, abhängig vom Vordruck, eingeführt.

$$[SO_2]^{wahr} = [SO_2]_{ACIMS} \cdot c_1 \cdot p_{vor}^{c_2} \quad (4.12)$$

Die Konstanten (c_1, c_2) der Korrekturfunktion wurden einmal durch eine Fitfunktion des EDV-Programms IGOR, zum anderen durch ein selbst geschriebenes C-Programm ermittelt.

$$[SO_2]^{wahr} = [SO_2]_{ACIMS} \cdot 17.73 \cdot p_{vor}^{-0.397} \quad (11sl) \quad (4.13)$$

$$[SO_2]^{wahr} = [SO_2]_{ACIMS} \cdot 22.35 \cdot p_{vor}^{-0.436} \quad (17sl) \quad (4.14)$$

Die mit der empirischen Funktion korrigierten Werte stimmten mit den errechneten gut überein. Dies war auch der Fall, wenn die Konstanten c_1 und c_2 leicht verändert wurden ($c_1 = 20, c_2 = 0.5$). Somit hatte der Vordruck vor der kritischen Düse einen großen Einfluss auf die gemessene SO₂-Konzentration. Dies kann aber nur dann der Fall sein, wenn der Vordruck vor der Düse die Geschwindigkeit (bzw. die Verweilzeit der Ionen) im Strömungsrohr stärker ändert als berechnet.

Um diese Strömungsgeschwindigkeitskorrektur zu testen, wurden weitere Versuche durchgeführt, d.h. der vorherige Versuch wurde mit kleinen Änderungen wiederholt. Die Parameter wie Druck und Temperatur blieben unverändert. Der SO₂ MFC wurde auf einen festen Wert von 1.87 smlpm eingestellt. Der Druck vor der Düse wurde wieder variiert. Dadurch entstand im Strömungsrohr für jeden Vordruck eine andere SO₂ Konzentration. Diese Konzentrationen wurden wieder sowohl mit ACIMS als auch mit der empirischen Korrekturfunktion berechnet und mit den wahren Konzentrationen im Strömungsrohr verglichen. Dies zeigt **Abb. 4.24**. Die mit ACIMS berechnete Konzentration (blau) nimmt zwar ab, ist aber bei niedrigen Vordrücken wiederum zu klein. Erst bei hohem Vordruck erreicht diese wieder die wahren Konzentrationen (rot). Die mit der empirischen Korrekturfunktion neu berechneten ACIMS Werte (grün) stimmen mit den aus den Flüssen berechneten Werten (rot) wieder sehr gut überein. Die Korrekturfunktion für die 17 sl Düse liegt bei niedrigen Vordrücken zu hoch.

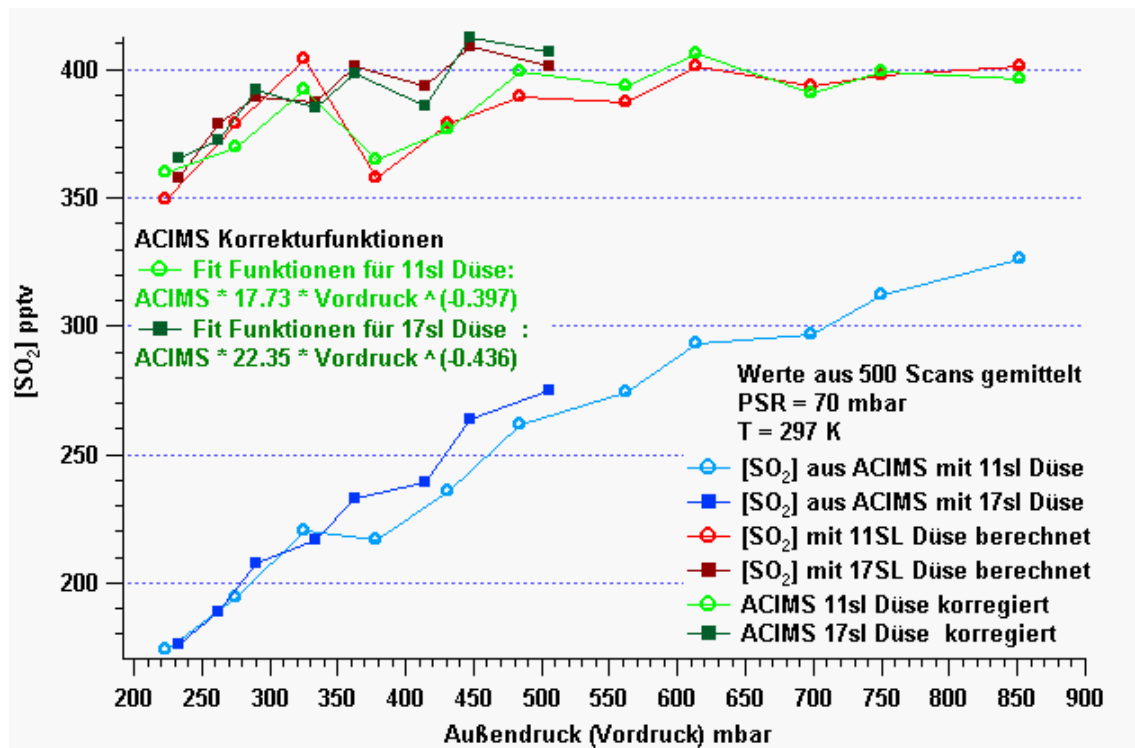


Abbildung 4.22: Dargestellt sind die mit ACIMS berechneten Konzentrationen (blau) bei fest eingelassener SO₂-Konzentration von ca. 400 pptv (rot), sowie die ACIMS Werte, die mit einer empirischen Strömungsgeschwindigkeitsfunktion korrigiert wurden (grün). Diese Funktion hängt nur vom Vordruck vor der kritischen Düse ab.

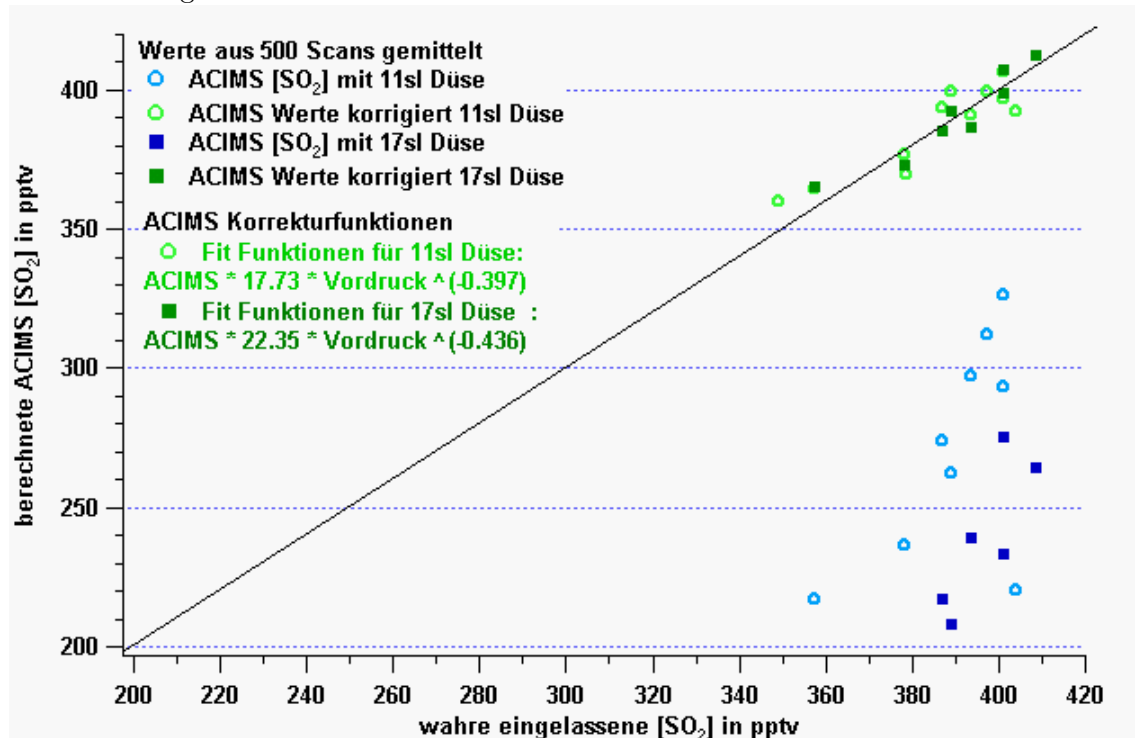


Abbildung 4.23: Dargestellt sind die berechneten ACIMS SO₂-Konzentrationen (blau) und die korrigierten (grün) über den wahren eingestellten Konzentrationen.

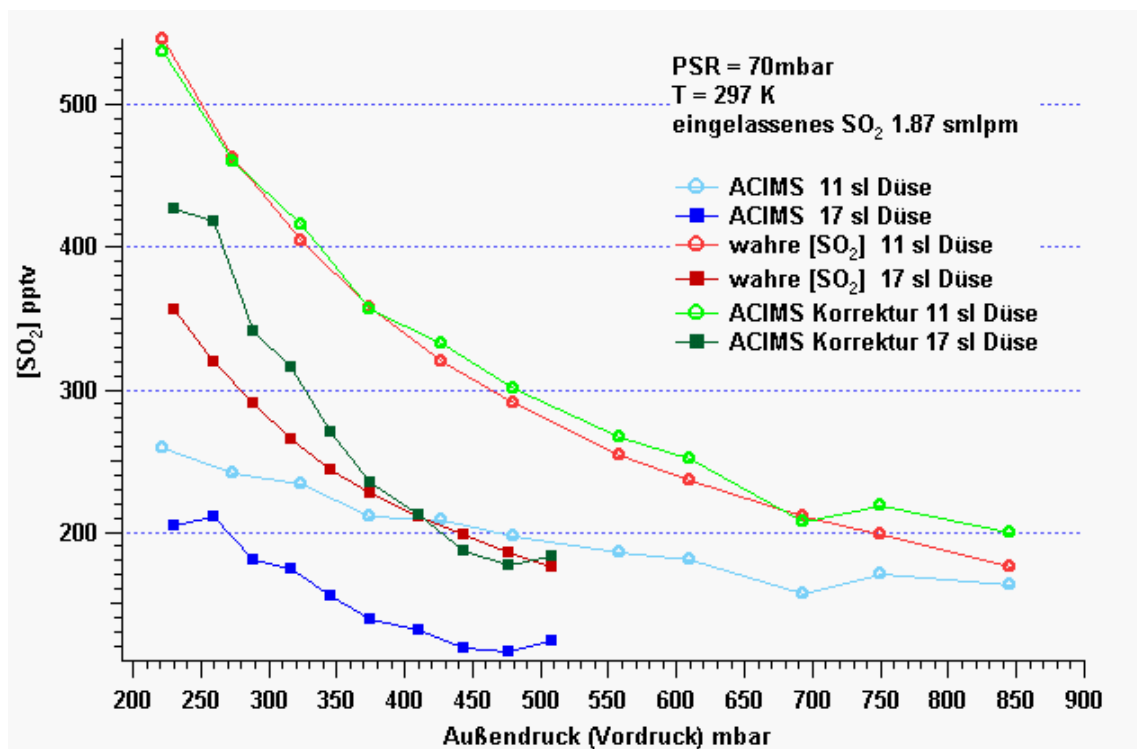


Abbildung 4.24: Im Diagramm sind die aus den Flüssen berechneten Konzentrationen (rot), die aus ACIMS berechneten (blau) und die korrigierten ACIMS Konzentrationen (grün) über den Vordruck vor der kritischen Düse aufgetragen. Als Korrekturfunktion für die ACIMS Werte wurde die Funktionen 4.13 und 4.14 genommen. Die korrigierten SO₂ Konzentrationen der 11 sl Düse stimmen sehr gut überein, die der 17 sl Düse sind bei niedrigen Vordrücken zu hoch

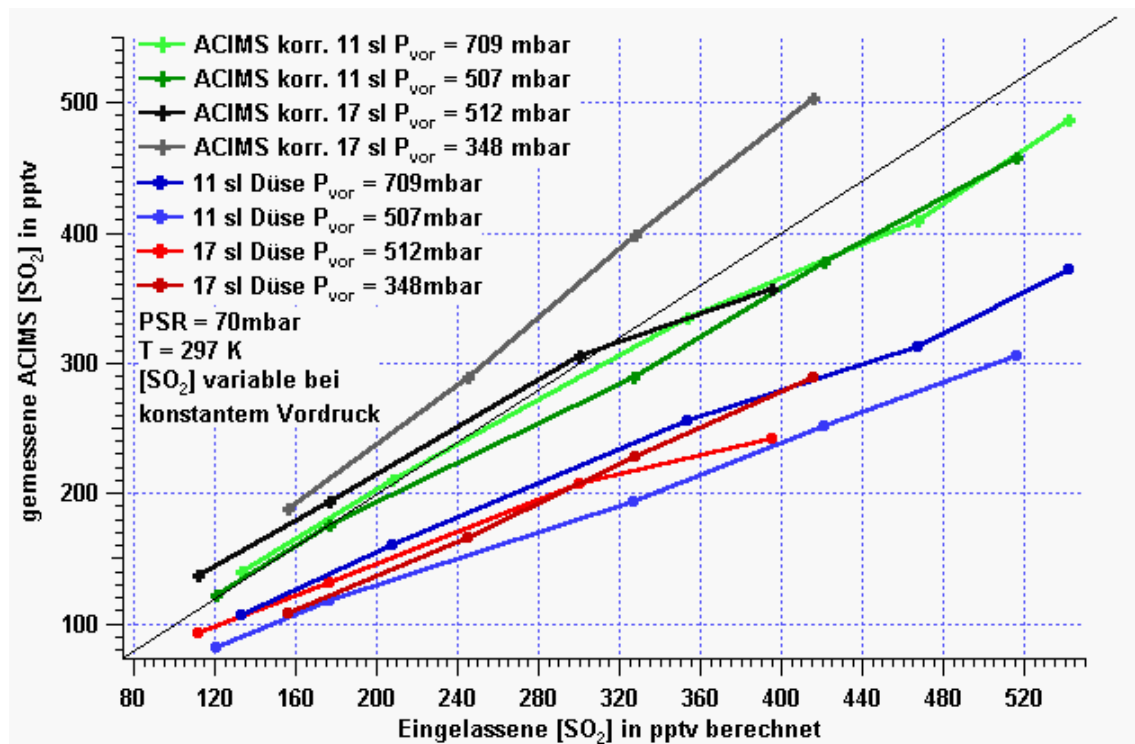


Abbildung 4.25: Aufgetragen sind die gemessenen ACIMS und korrigierten ACIMS Konzentrationen über den berechneten SO_2 Konzentrationen. Außer die mit der 17 sl Düse gemessenen Konzentration stimmten alle Werte mit den berechneten gut überein.

In einem weiteren Versuch wurde bei konstantem Vordruck die SO_2 Konzentration variiert. So konnten Messungen in gleichen Flughöhen simuliert werden. Der Versuchsaufbau blieb unverändert. Wie in **Abb. 4.25** zu erkennen, sind die ACIMS Konzentration generell zu niedrig berechnet worden. Erst durch die Korrekturfunktion 4.13 und 4.14 liegen die ACIMS Werte auf den berechneten Werten. Die korrigierten ACIMS Konzentrationen für die 17 sl Düse liegen bei niedrigen Vordrücken (348 mbar) wieder zu hoch.

4.8.3 Einlass mit Magnetventil

Flugzeugmessungen wurden bisher beim MPI-K Heidelberg unter Zuhilfenahme zweier unterschiedlicher kritischer Düsen durchgeführt. Die Düsen hätten mit Ventilen zugeschaltet werden müssen, was den Nachteil gehabt hätte, bei Unter- oder Überschreitung der Flughöhe von ca. 5000 Meter die Ventile zu öffnen oder zu schließen. Der Druck im Strömungsrohr muss auf konstant 70 mbar geregelt werden, wodurch ein Ventil an der Pumpe bei jedem Steig- oder Sinkflug hätte nachgeregelt werden müssen. Aus diesem Grund wurde, wie im Kapitel 4 "Aufbau, grundlegende Überlegungen" beschrieben, der Druckregler der Firma Bronkhorst

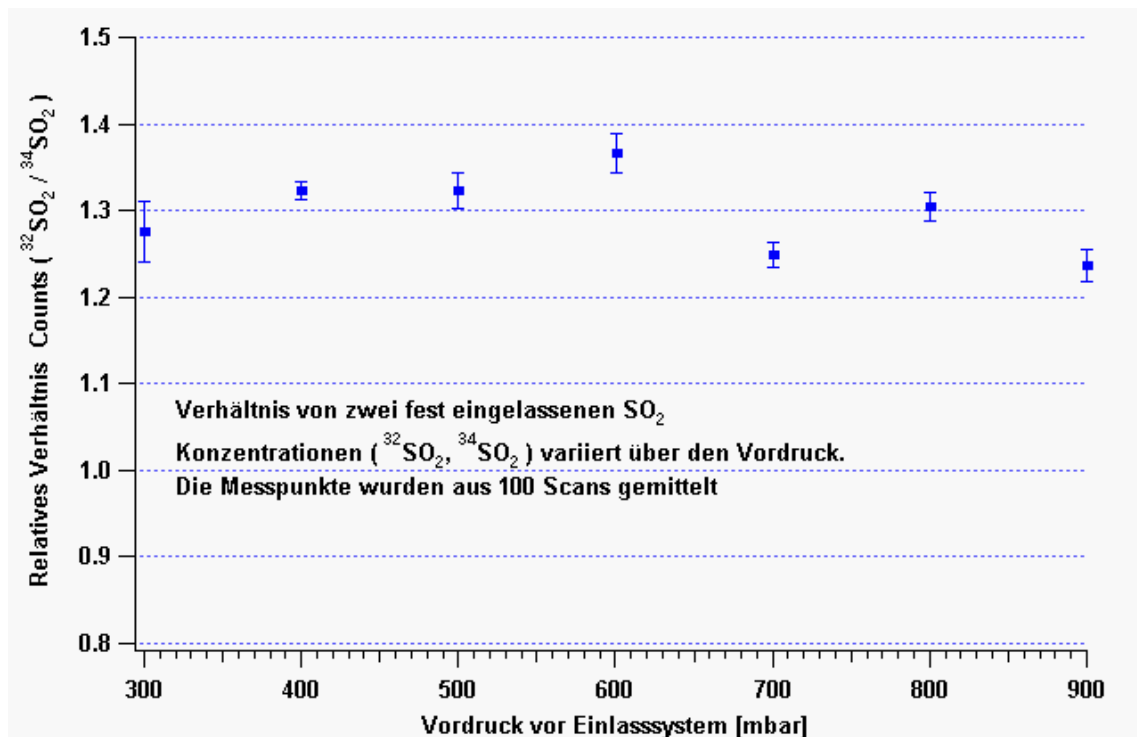


Abbildung 4.26: Verhältnis der Zählraten von $^{34}\text{SO}_5^-$ und $^{32}\text{SO}_5^-$ bei jeweils konstant eingelassener Konzentration, aufgetragen über den Vordruck des Einlasssystems. Die Messpunkte wurden aus 100 Scans gemittelt und die Standardabweichungen aus den Zeitverläufen gewonnen. Das Verhältnis der Zählraten ist über den ganzen Druckbereich von 300 bis 900 mbar konstant und unabhängig vom Vordruck.

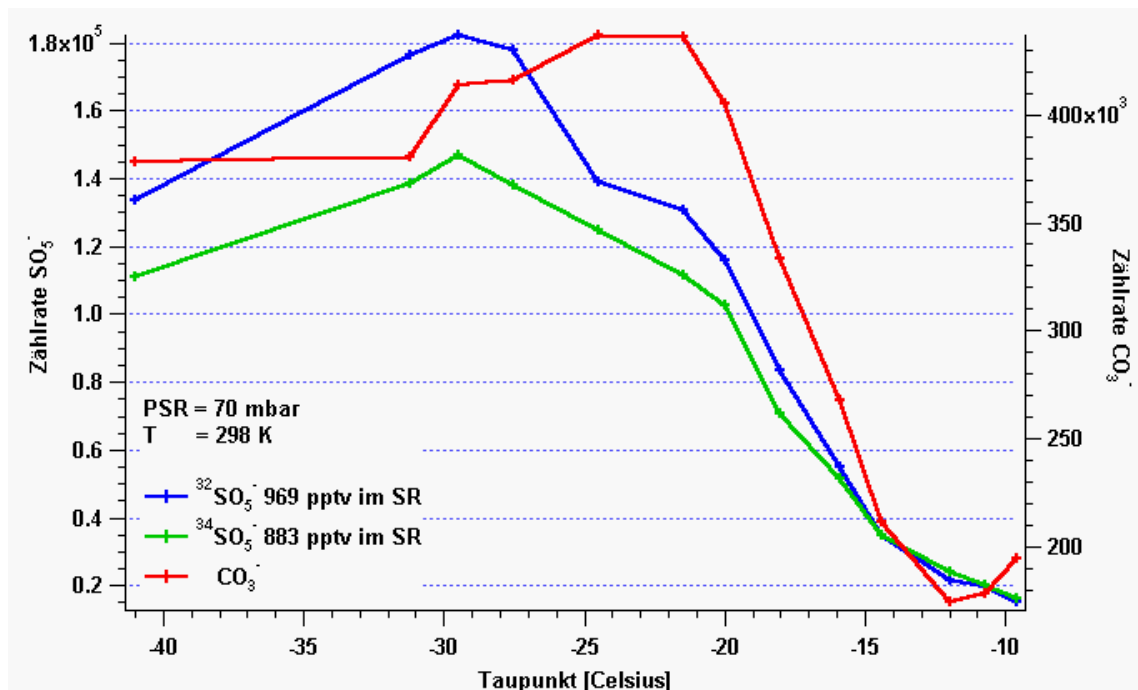
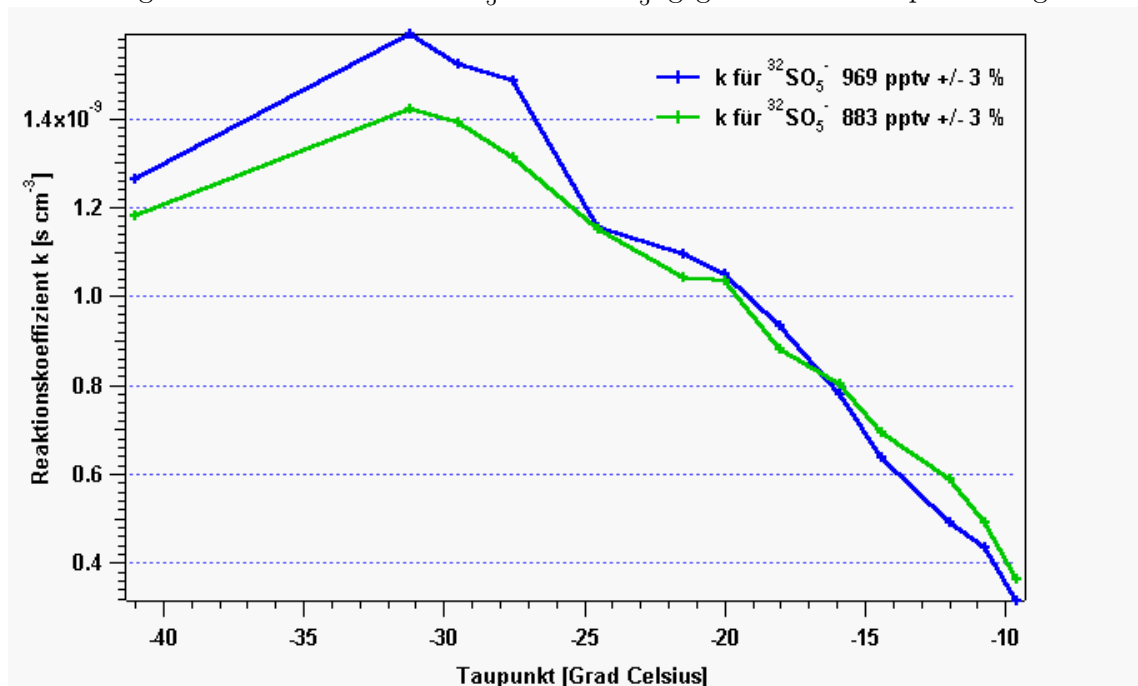
eingesetzt.

Der Druckregler gibt einen festen Druck im Strömungsrohr vor. Mit dem hierdurch erzeugten konstanten Fluss und einer fest eingestellten SO_2 -Konzentration von isotopischem Eichgas ergibt sich auch bei variablem Vordruck eine konstante $^{34}\text{SO}_2$ -Konzentration im Strömungsrohr.

Damit die $^{32}\text{SO}_2$ -Konzentration über die Peaks von $^{32}\text{SO}_2$ und $^{34}\text{SO}_2$ direkt berechnet werden kann ist es wichtig, dass das relative Verhältnis der Peaks von zwei festen Konzentrationen $^{32}\text{SO}_2$ und $^{34}\text{SO}_2$ vordruckunabhängig ist. Bei diesem Versuch wurden bei Vordrücken von 300 mbar bis 900 mbar Messpunkte aus 100 Scans gemittelt. Der Druck im Strömungsrohr lag bei 70 mbar, der Fluss bei 8.75 slpm. Wie in **Abb. 4.26** zu sehen ist, kann keine Abhängigkeit der Verhältnisse der Peakhöhen gefunden werden.

Weiterhin wurde der Einfluss der Feuchte auf die Zählraten des Messsignals untersucht. Hierzu wurde der gleiche Versuchsaufbau gewählt. Allerdings wurde der Vordruck konstant

gehalten und ein Teil der Nullluft mit Wasser durch eine Waschflasche angefeuchtet. Das Ergebnis der Feuchteuntersuchung ist in **Abb. 4.27** zu sehen. Wie zu erwarten war, verhielten sich die Zählraten von $^{34}\text{SO}_5^-$ und $^{32}\text{SO}_5^-$ weitgehend identisch bei zu- oder abnehmender Feuchte. Bei feuchter Nullluft ist die Differenz zwischen den Zählraten kleiner als bei trockener Nullluft, was durch die kleineren Zählraten bei feuchter Luft hervorgerufen wird. Die CO_3^- Zählrate verhält sich unter Feuchtigkeit ähnlich, das Maximum liegt aber bei einem anderen Taupunkt. Zur besseren Interpretation der dargestellten Zählraten sind in **Abb. 4.28** die aus den $^{32}\text{SO}_5^-$ bzw. $^{34}\text{SO}_5^-$ abgeleiteten, feuchteabhängigen Ratenkoeffizienten zusätzlich dargestellt. Diese sollten, egal für welche SO_2 -Konzentration, die gleichen Kurven ergeben. Nur für tiefe Taupunkte wurden leichte Abweichungen gefunden. Der hierbei benutzte Taupunktsensor von Panametrics lieferte bei Taupunkt ≤ -30 Grad Celsius wegen langer Einstellzeiten große Fehler.

Abbildung 4.27: Zählraten von $^{34}\text{SO}_5^-$ und $^{32}\text{SO}_5^-$ gegen den den Taupunkt aufgenommenAbbildung 4.28: Ratenkoeffizient über dem Taupunkt aus den Werten von **Abb. 4.27** berechnet. Die Graphen der Ratenkoeffizienten stimmen wie erwarten sehr gut überein. Nur bei Taupunkt ≤ -30 weichen die Kurven ab, was aber auch an dem Taupunktsensor von Panametrics liegen könnte.

4.9 Kalibration mit isotopisch markiertem Schwefeldioxid $^{34}\text{SO}_2$

4.9.1 Bestimmung des Mischungsverhältnisses des isotopischen Eichgases

Das Eichgasflasche mit dem isotopisch markierten Schwefeldioxid (Westfalen Gas) hat eine angegebene Konzentration von 650 pptv \pm 10 % in N_2 . Das Isotopenverhältnis (ISR), von $^{34}\text{SO}_2$ und $^{32}\text{SO}_2$ der Eichgasflasche ist von Westfalen AG nicht angegeben. Bei dem Versuch zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses ist zuerst eine Untergrundmessung durchgeführt worden, wobei über 200 Scans gemittelt wurde. Die eigentliche Eichung erfolgte mit einem Fluss von 20.85 smlpm $^{34}\text{SO}_2$ aus der Eichgasflasche. Es sind erneut 200 Scans aufgezeichnet worden. Zuerst wurde mit der ACIMS Formel die $^{32}\text{SO}_2$ -Konzentration aus dem Spektrum errechnet und von der errechneten $^{32}\text{SO}_2$ -Konzentration der Nullmessung abgezogen. Diese Konzentration wurde durch die mit ACIMS errechnete Konzentration des $^{34}\text{SO}_2$ geteilt. Das isotopische Mischungsverhältnis der Eichgasflasche ist dadurch zu 5.54 % \pm 11.4% bestimmt worden. Eine Wiederholungsmessung lieferte ein Mischungsverhältnis von 5.48 % \pm 11 %.

$$ISR = \frac{ACIMS(^{32}\text{SO}_5^- \text{ Eichung}) - ACIMS(^{32}\text{SO}_5^- \text{ Nullmessung})}{ACIMS(^{34}\text{SO}_5^- \text{ Eichung}) - ACIMS(^{34}\text{SO}_5^- \text{ Nullmessung})} \quad (4.15)$$

4.9.2 Konzentrationsbestimmung des isotopischen Eichgases

Die Eichgasflasche mit dem isotopische SO_2 von Westfalen Gas wurde mit einer $^{34}\text{SO}_2$ -Konzentration von 650 ppbv \pm 10 % hergestellt. In diesem Versuch sollte die Gasflasche von Westfalen genauer geeicht werden. Dazu wurde eine Kalibrierungsflasche SO_2 von Messer GmbH mit einer SO_2 -Konzentration von 1.2 ppm \pm 3 % herangezogen. Der permanente isotopische Eichpeak, der während des Fluges eingestellt wurde, sollte im Bereich der zu erwartenden natürlichen Konzentration liegen. Gleichzeitig darf der Fluss durch den MFC, wegen einem absoluten Fehler von \pm 1 % des max. Flusses, nicht zu klein sein. Mit dem von Westfalen gegeben Wert von 650 ppbv wird ein Fluss von 8.48 smlpm \pm 1.2 % als Eichpeak berechnet. Dieser $^{34}\text{SO}_2$ Fluss ergibt eine, mit den von Westfalen gegebenen Werten, Konzentration von ca. 610 pptv im Strömungsrohr. Durch Angleichen des isotopischen Eichpeaks mit dem Kalibrationspeak aus der Messer SO_2 -Gasflasche wurde der Fluss aus der Eichgasflasche bestimmt und mit einem Bubbleflow zu 5.16 smlpm \pm 1 % nachgeeicht. Dieser Fluss ergibt eine rechnerische Konzentration von 689 pptv im Strömungsrohr. Diese kann wegen der Linearität der Konzentration in den Zählraten (s. Kap. 3.6) der im Strömungsrohr vorhandenen Konzentration von $^{34}\text{SO}_2$ gleichgesetzt werden. Daraus ergibt sich eine Konzentration des isotopisch markierten Gases von 704 pptv. Mit dem Fluss vom 8.75 slpm im Strömungsrohr ergibt sich eine Konzentration des Eichgases von 726 pptv.

4.9. KALIBRATION MIT ISOTOPISCH MARKIERTEM SCHWEFELDIOXID $^{34}\text{SO}_2$

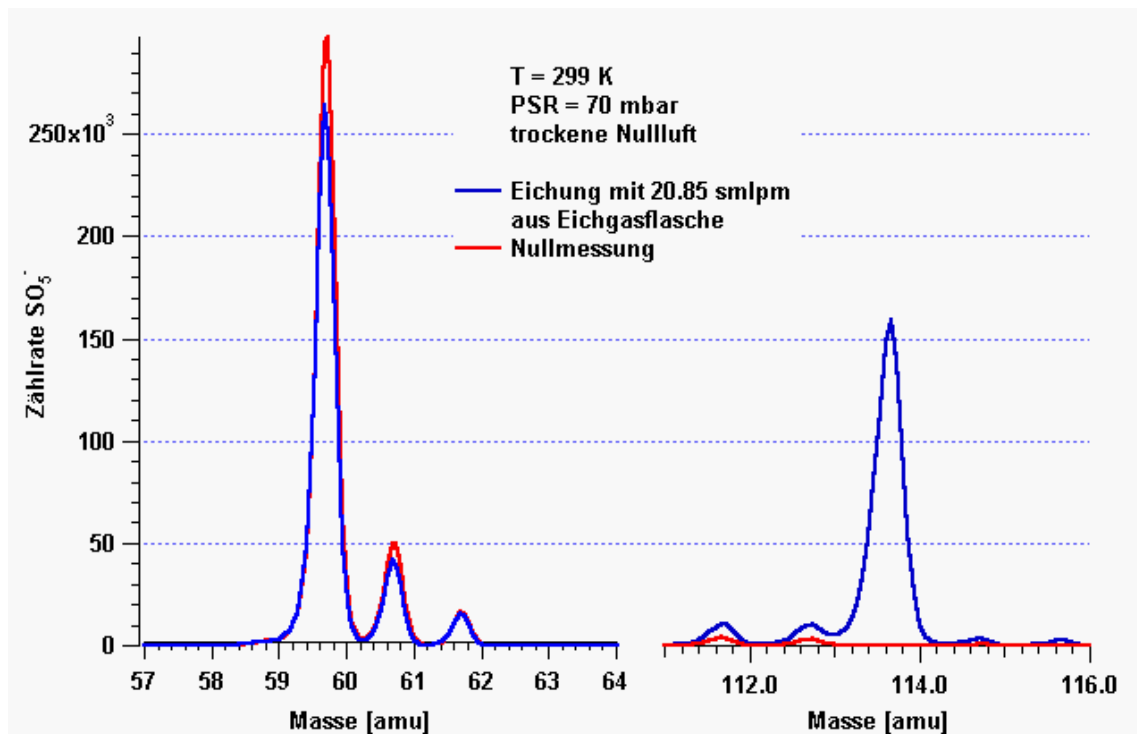


Abbildung 4.29: Massenspektrum zum Bestimmen des isotopischen Mischungsverhältnis der Eichgasflasche. Es wurden die SO_2 -Konzentrationen der Eichmessung und der Nullmessung mit ACIMS berechnet. Das Mischungsverhältnis ergibt sich aus dem Quotienten der Substitution der Konzentrationen von $^{34}\text{SO}_2$ und $^{32}\text{SO}_2$ (s. Gl 4.15). Ein Mischungsverhältnis von 5.54 % wurde bestimmt und durch eine Wiederholungsmessung bestätigt. Wegen der Kalibration des Massenspektrometers liegen die Massenlinien um 0.3 amu tiefer als erwartet.

Durch weitere Messungen und Berücksichtigung der Fehler der MFC, der Kalibrierflasche und der Standardabweichung vom Mittelwert kann eine Konzentration des isotopischen Eichgases von 726 pptv \pm 6 % angegeben werden.

4.9.3 Absoluter Fehler der SO₂-Messung

Der Fehler einer Einzelmessung wird bestimmt durch alle an der Messung beteiligten Fehlerquellen. Der Fehler des isotopischen Eichgases wurde in Kapitel 4.9.2 zu \pm 6 % bestimmt. Ein MFC hat einen Fehler von \pm 1 % vom Maximalwert. Dies entspricht einem relativen Fehler von ca. \pm 2 % bei einer MFC-Spannung vom 2.05 Volt. Der Fehler des Flusses im Strömungsrohr konnte zu \pm 2 % bestimmt werden. Ein weiterer relativer Fehler $\frac{\sqrt{n}}{n}$ kommt aus der Zählrate der ³²SO₅⁻- und ³⁴SO₅⁻-Ionen einer Messung. Dieser Term macht den relativen Gesamtfehler abhängig von der gemessenen Konzentration. Der insgesamt sich ergebende relative Fehler liegt damit typischer Weise zwischen 10 % bei hohen Konzentrationen und 17 % bei kleinen Konzentrationen.

4.9.4 Untergrundbestimmung von SO₂

Der Untergrund wurde durch einen Versuch mit variablem Vordruck bestimmt. Dabei wurde der Vordruck von 200 mbar bis 900 mbar variiert, und Messungen mit reiner Nullluft sowie 707 pptv SO₂ isotopisches Eichgas aufgenommen. Eine Messung bestand aus 200 Scans. Aus den Zeitverläufen wurde die Standardabweichung berechnet und der Mittelwert gebildet. Der Gesamtuntergrund der SO₂-Molfraktion setzt sich aus dem Untergrund des Massenspektrometers sowie aus dem Untergrund des isotopischen Eichgases zusammen. Der Gesamtuntergrund wurde zu 40 \pm 15 pptv berechnet, wobei das Massenspektrometer einen Untergrund von 14 pptv und das isotopische Eichgas, in der Konzentration von 707 pptv, einen Untergrund von 26 pptv ausmacht (s. **Abb. 4.33**). Eine Überprüfung der Feuchteabhängigkeit des Untergrundes ergab unter Berücksichtigung des Fehlers keine weitere Abweichung.

Der Untergrund von 40 pptv wurde auch durch eine Nullmessung während des Flugs am 22.7.2004 bestätigt. Bei diesem Flug wurde in ca. 11 km Höhe eine Nullmessung durchgeführt, wodurch der Untergrund des isotopischen Eichgases zu 36.5 pptv bestimmt werden konnte. Der SO₂ Hintergrund in dieser Höhe lag damit bei ca. 60 pptv (s. **Abb. 4.34**).

Im Massenspektrometer und dem Aufbau setzt sich SO₂ an den Oberflächen ab. Diese Ablagerungen werden nur durch längeres Durchströmen von Nullluft entfernt. Diese Verunreinigungen können sich bei Untergrundmessungen bemerkbar machen (s. **Abb. 4.35**). Bei dem verwendeten Massenspektrometer ergaben Wiederholungsmessungen vom Untergrund erst nach über 2500 Sekunden den vorherigen Messwert.

Die Messungen mit dem unter Kapitel 4.8.3 aufgebauten Massenspektrometer ergaben

4.9. KALIBRATION MIT ISOTOPISCH MARKIERTEM SCHWEFELDIOXID $^{34}\text{SO}_2$ 49

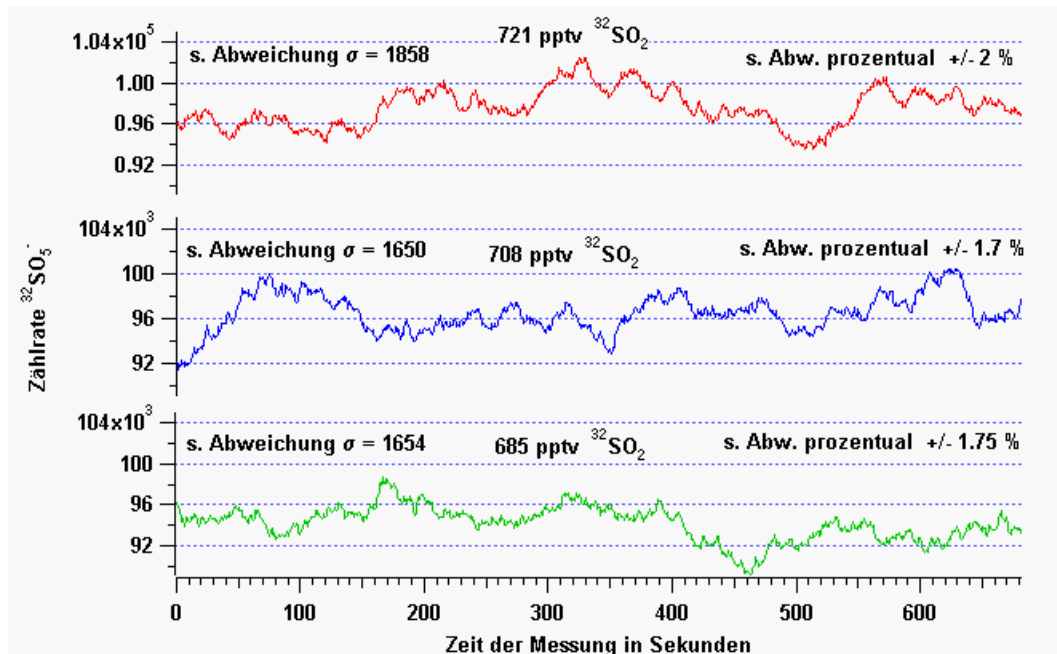


Abbildung 4.30: Zeitverlauf der Zählraten bei konstantem Einlass des Kalibriergases zur Eichung der Konzentration des isotopischen Eichgases $^{34}\text{SO}_2$.

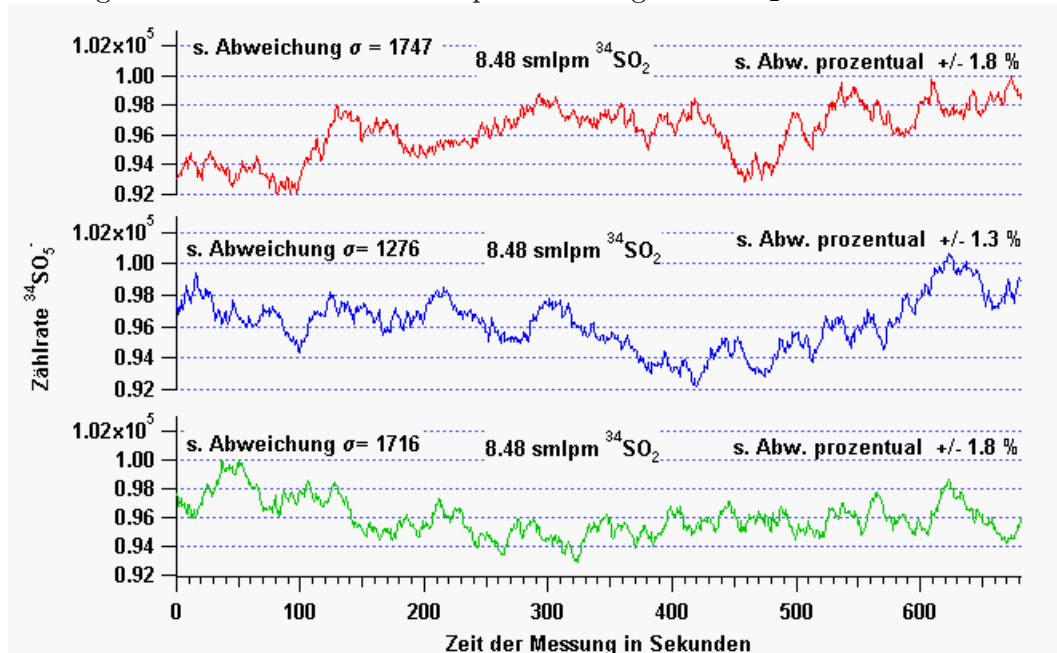


Abbildung 4.31: Zeitverlauf der Zählraten bei konstantem Einlass des isotopischen Eichgases mit 8.48 smlpm.

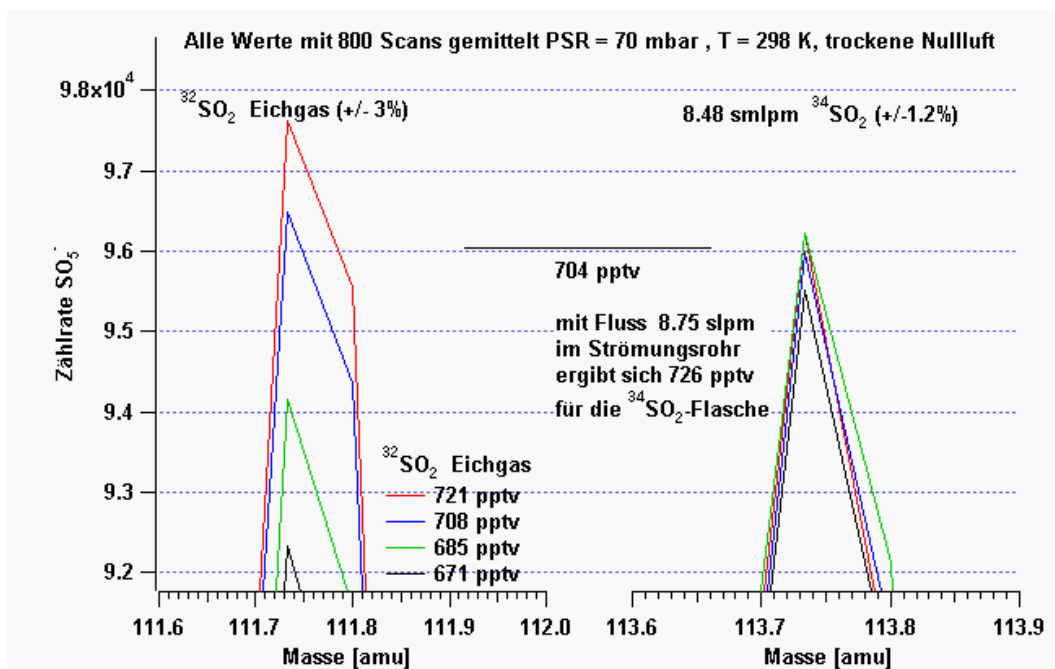


Abbildung 4.32: Mittelwerte der Zählraten von **Abb. 4.30** und **Abb. 4.31**. Gut zu erkennen sind die konstanten $^{34}\text{SO}_5^-$ -Zählraten bei Masse 113.75 amu und die signifikanten Unterschiede der Peakhöhen von $^{32}\text{SO}_5^-$ bei 721 pptv, 708 pptv und 685 pptv bei Masse 112.75 amu.

4.9. KALIBRATION MIT ISOTOPISCH MARKIERTEM SCHWEFELDIOXID $^{34}\text{SO}_2$ 51

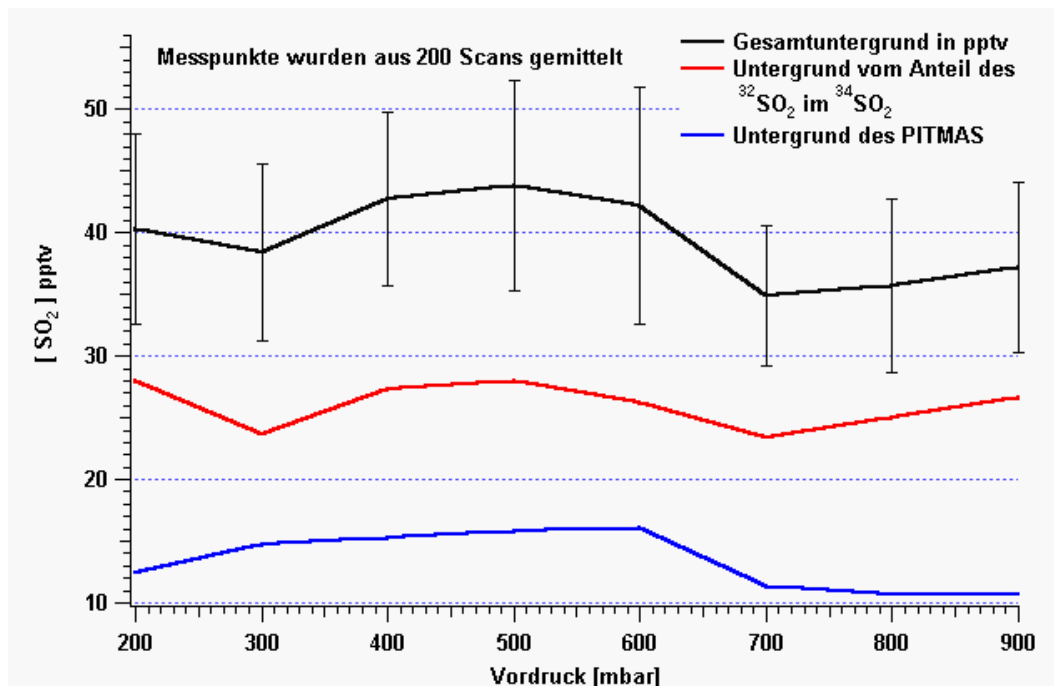


Abbildung 4.33: Untergrundbestimmung von SO_2 im Labor. Der Anteil des Untergrunds vom isotopischen Eichgas sowie der Untergrund des Massenspektrometers selber wurde vordruckabhängig bestimmt. Dazu wurde bei verschiedenen Vordrücken der Untergrund bestimmt. Die Messpunkte wurden mit 200 Scans gemittelt und aus den Zeitverläufen die Standardabweichung berechnet. Der Gesamtuntergrund liegt im Mittel bei 40 pptv. Davon entfallen 14 pptv auf den Untergrund vom Massenspektrometer und 26 pptv auf den Untergrund vom isotopischen Eichgas.

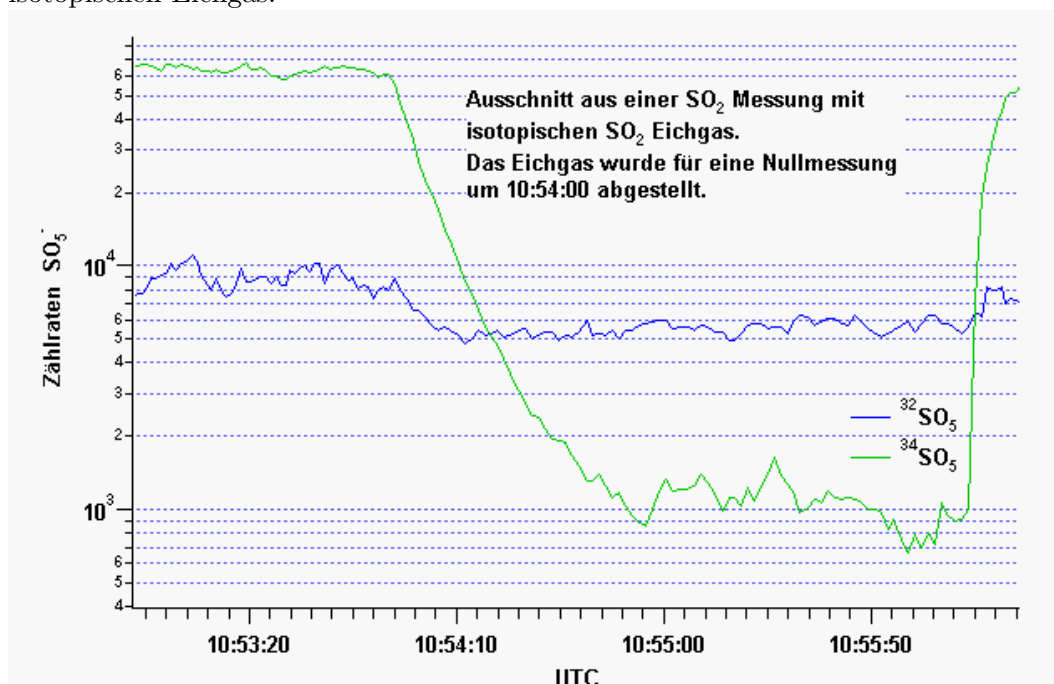


Abbildung 4.34: Untergrundbestimmung einer Nulleichung eines Flugs von 22.7.2004. Das isotopisch markierte Schwefeldioxid $^{34}\text{SO}_2$ wurde für eine Nullung in ca. 11 km Höhe ausgeschaltet. Das Absinken der $^{32}\text{SO}_5^-$ Zählrate ist gut zu erkennen. Die Nulleichung ergab einen Untergrund des Eichgases von 36.5 pptv und einen SO_2 -Hintergrund in dieser Höhe von 63 pptv.

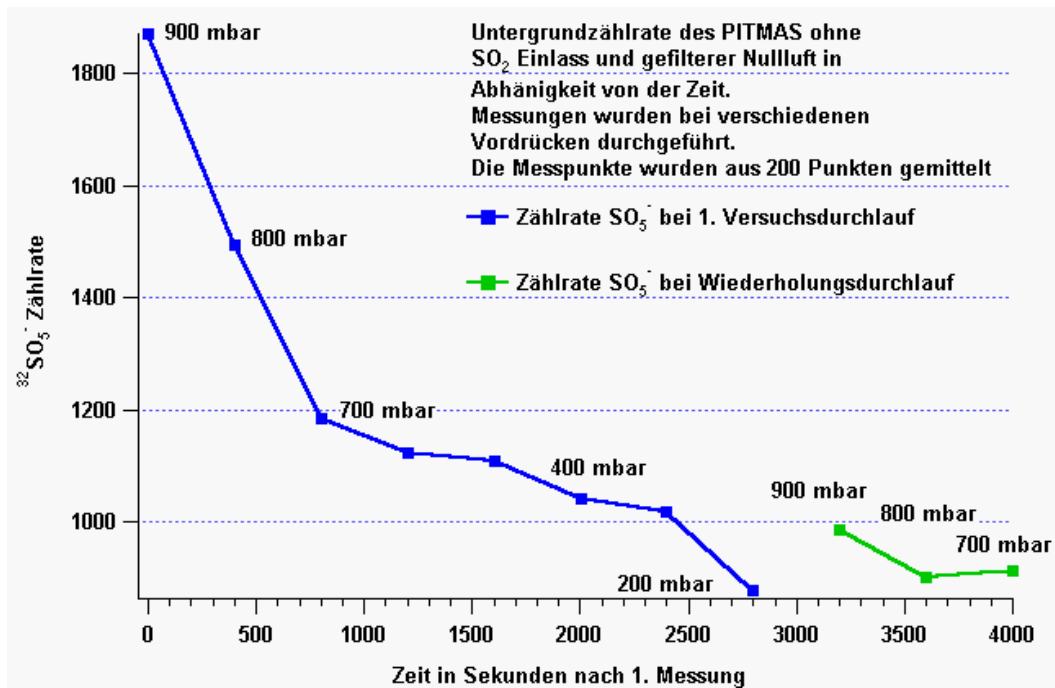


Abbildung 4.35: SO_2 setzt sich an der Oberfläche des Aufbaus und des Massenspektrometers ab. Dies kann nur durch längeres Durchströmen von Nullluft ausgespült werden. Untergrundmessungen können dadurch deutlich höher ausfallen. Die Messpunkte bis 2000 Sekunden waren durch Ablagerungen noch leicht erhöht. Erst Messungen nach 2000 Sekunden (grün) brachten keine weitere Erhöhung des Untergrundes mit sich.

4.9. KALIBRATION MIT ISOTOPISCH MARKIERTEM SCHWEFELDIOXID ³⁴SO₂53

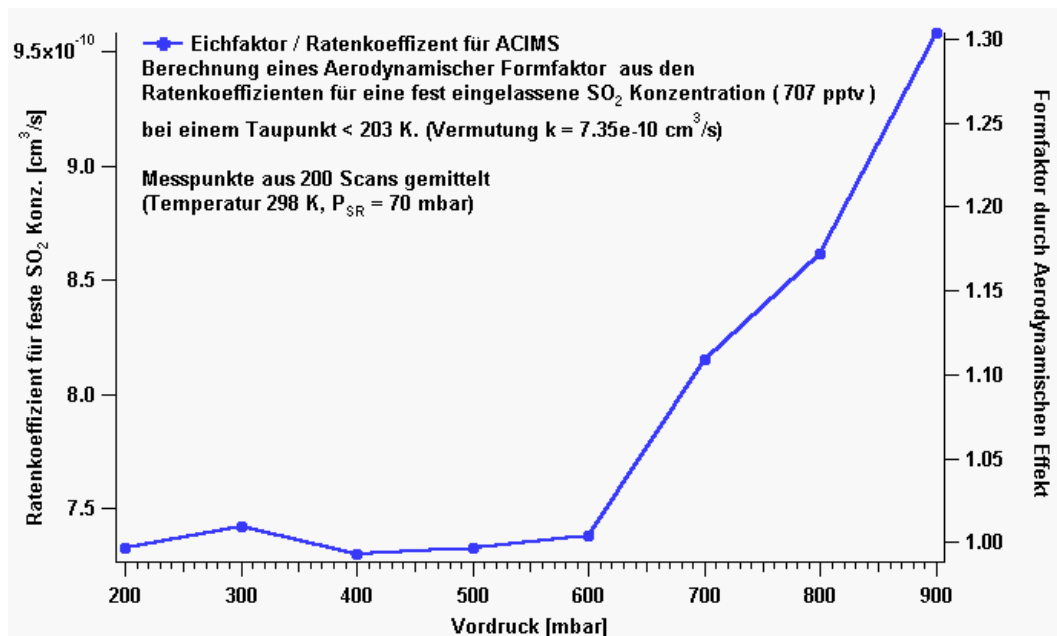
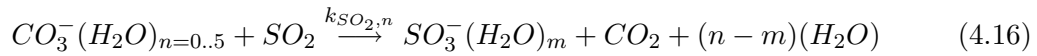


Abbildung 4.36: Bestimmung der vordruckabhängigen Formfaktoren für eine SO₂ Bestimmung mit der ACIMS-Methode. Der vermutete Ratenkoeffizient bei einem Taupunkt $\leq 200 \text{ K}$ liegt bei $k = 7.35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$. Daraus ergeben sich Formfaktoren von 1 bis 1.3.

experimentell eine kleine aber signifikante Abweichung vom Vordruck. Durch den Einlass einer konstanten isotopischen Eichgaskonzentration von 707 pptv lässt sich der Ratenkoeffizient der Reaktion berechnen (s. **Abb. 4.36**). Dieser Ratenkoeffizient sollte für alle Vordrücke identisch sein, da dieser nur eine Feuchteabhängigkeit zeigt und das Strömungsrohr immer konstante 70 mbar aufweist. Da der Ratenkoeffizient aber nicht konstant ist, lässt sich dadurch ein Formfaktor für den Vordruck berechnen. Unter der Annahme, dass der Ratenkoeffizient bei einem Taupunkt $\leq 200 \text{ K}$ einen Wert von $k = 7.35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ annimmt, was sowohl aus der Konstanz des Ratenkoeffizienten bei Vordrücken von 200 mbar bis 600 mbar vermutet werden kann als auch durch Extrapolieren des Diagramms 4.39, ergeben sich die Formfaktoren aus dem Quotienten des vordruckabhängigen Ratenkoeffizienten und $k = 7.35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ (s. **Abb. 4.36** Rechte Achse). Diese Formfaktoren müssen bei einer ACIMS-Berechnung der SO₂-Konzentration berücksichtigt werden.

4.10 Ratenkoeffizient

Der Ratenkoeffizient bestimmt die Geschwindigkeit, mit der eine chemische Reaktion abläuft. Eine solche Größe kann unter anderem beeinflusst werden durch den Druck, die Temperatur und die Feuchte. Der Ratenkoeffizient für die Reaktion 4.16 muss daher genau bekannt sein, um die Konzentration von Schwefeldioxid in der Atmosphäre zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde von Arnold und Möhler [Möhler and Arnold, 1992] sowie Seeley und Viggiano [Seeley et al., 1997] der Ratenkoeffizient für diese Reaktion experimentell untersucht und bestimmt.



Für trockene Luft ergibt sich der Ratenkoeffizient zu $1.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ [Möhler and Arnold, 1992] mit $n = 1$ bei 300 K. Seeley und Viggiano stellten durch Versuche eine empirische Formel auf, um den Ratenkoeffizient aus dem Hydratverhältnis der CO_3^- Eduktionen zu bestimmen. Das Hydratverhältnis der Eduktionen ist dabei von der Feuchte abhängig. Ein Korrekturfaktor für die Temperatur wird ebenso empirisch hergeleitet. Eine Druckabhängigkeit lässt sich jedoch nicht feststellen.

Der Ratenkoeffizient berechnet sich wie folgt:

$$k_{eff} = \sum_{n=0}^{\infty} k_n \frac{[CO_3^-(H_2O)_n]}{[CO_3^-]^{tot}} \quad (4.17)$$

wobei k_n der Ratenkoeffizient für $CO_3^-(H_2O)_n + SO_2$ ist

$$k_n = A \cdot (300/T)^m \quad (4.18)$$

$[CO_3^-(H_2O)_n]/[CO_3^-]^{tot}$ ist die relative Konzentration der CO_3^- -Hydrate [Seeley et al., 1997]

Das Hydratverhältnis zwischen zwei Hydraten ist bestimmt durch (s. [Aufmhoff, 2004])

$$R_{n,n+1} = \frac{[CO_3^-(H_2O)_{n+1}]}{[CO_3^-(H_2O)_n]} = \frac{p(H_2O)}{p_0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{n,n+1}^0 + T \cdot \Delta S_{n,n+1}^0}{RT}\right) \quad (4.19)$$

Der Ratenkoeffizient $K_n (n \geq 0)$ lässt sich mit Hilfe der Hydratverhältnisse $R_{i-1,i}$ wichten. K_{eff} berechnet sich dann folgendermaßen:

$$k_{eff} = \frac{k_0 + \sum_{n=1}^m (k_n \cdot \prod_{i=1}^n R_{i-1,i})}{1 + \sum_{n=1}^m (\prod_{i=1}^n R_{i-1,i})} \quad (4.20)$$

wobei m die Anzahl der Hydrate ist, die berücksichtigt werden.

Da das verwendete Ionenfallen-Massenspektrometer, wie beschrieben, durch das eingelassene Helium die Hydrate der Ionen in der Falle abstreift, sind diese im Spektrum nicht enthalten. In **Abb. 4.38** ist zu erkennen, dass zwar das erste Hydrat des CO_3^- (Masse 78) vorhanden ist, die sich daran anschließende Hydratisierungsform des CO_3^- (Masse 96) jedoch nicht erkennbar ist. Weil das aus dem isotopischen Schwefeldioxid resultierende SO_5^- -Ion die gleiche Masse wie das $CO_3^-(H_2O)_3$ (Masse 114) besitzt, ist das Abstreifen der Hydrate ein wünschenswerter Effekt, macht es aber unmöglich, den Ratenkoeffizienten mit dem Hydratverhältnis aus dem Massenspektrum zu berechnen. Um den Ratenkoeffizienten auszurechnen, müssen die $R_{n,n+1}$, wie aus Gleichung (4.19) hervorgeht, aus dem Wasserdampfpartialdruck abgeleitet werden. Da der Taupunkt gemessen wurde und nicht der Wasserdampfpartialdruck, muss dieser über den Taupunkt erstellt werden. Der Taupunkt ist die Temperatur, bei der Sättigungsdampfdruck und der Wasserdampfpartialdruck gleich sind.

$$\frac{p_{H_2O}(T)}{p_s(T)} = rel_{hum} \quad (4.21)$$

Wenn $rel_{hum} = 100\%$ ergibt sich

$$\frac{p_{H_2O}(T)}{p_s(T)} = 100\% \Rightarrow T = Taupunkt. \quad (4.22)$$

Der Sättigungsdampfdruck ist durch die Magnus-Formel gegeben.

$$p_s = 6.112 \cdot e^{\frac{17.62 \cdot T}{243+T}} \quad (4.23)$$

Wird also hier der Taupunkt eingesetzt, erhält man den gesuchten Wasserdampfpartialdruck, der mit dem im Strömungsrohr herrschenden Druck von 70 mbar und dem Flugzeugaußen- und -innen-Druck proportional skaliert.

$$p(H_2O) = 6.112 \cdot e^{\frac{17.62 \cdot T}{243+T}} \cdot (70mbar/p_{Flugzeug}) \quad (4.24)$$

Wie bereits erwähnt, wird während des Fluges der Taupunkt gemessen. Hieraus kann der Wasserdampfpartialdruck im Strömungsrohr bei 70 mbar berechnet werden und über die Gleichung (4.19) das Hydratverhältnis der CO_3^- -Ionen. Schließlich ergibt sich durch Gleichung (4.20) k_{eff} . Hierzu wurden die Werte von Seeley und Viggiano [Seeley et al., 1997] bis $n = 5$ herangezogen. Von jedem Messpunkt wurde mit der Temperatur im Strömungsrohr und dem aus dem Taupunkt berechneten Wasserdampfpartialdruck der Ratenkoeffizient nach [Seeley et al., 1997] bestimmt. Diese empirisch errechneten Ratenkoeffizienten können so mit den aus der ACIMS-Formel berechneten Ratenkoeffizienten (siehe Gleichung 3.7) verglichen werden. D.h. es wird erstmals neben der eigentlichen Messung des Spurengases auch eine in situ Messung eines Ratenkoeffizienten während mehrerer experimenteller Messflüge durchgeführt!

Der für die Berechnung des Ratenkoeffizienten nach Seeley und Viggiano verwendete Algorithmus befindet sich im Anhang.

Das eingelassene isotopisch markierte Schwefeldioxid erzeugt im Strömungsrohr immer eine konstante $^{34}\text{SO}_2$ -Molfraktion von 707 pptv, so dass der Ratenkoeffizient K_{eff} mit der bekannten Verweilzeit τ aus der ACIMS-Formel (3.7) bestimmt werden kann.

$$k_{eff} = \frac{1}{[^{34}\text{SO}_2] \cdot \tau} \cdot \ln \left(1 + \frac{[^{34}\text{SO}_5^-]}{[\text{CO}_3^-]} \right) \quad (4.25)$$

Da der Ratenkoeffizient für die Schwefeldioxid-Messung mit einer permanenten Eichung durch isotopisch markiertes Schwefeldioxid nicht von Bedeutung ist und chemisch gesehen verschiedene Isotope sich gleich verhalten, wurde der Ratenkoeffizient beim Berechnen der Konzentration des SO_2 nicht benutzt aber berechnet, um einen Vergleich mit schon vorhandenen Messungen durchzuführen.

Der Druck im Strömungsrohr betrug konstant 70 mbar \pm 1 mbar, daher war die Verweilzeit τ konstant, welche sich aus der Reaktionslänge von 30 cm und der Strömungsgeschwindigkeit ergibt. Das Verhältnis der Eduktionen und Produktionen ergaben sich aus den Massenspektren und die Temperatur wurde im Strömungsrohr gemessen. Zur Berechnung des Ratenkoeffizienten aus der ACIMS Formel wurde eine Funktion in dem EDV-Programm IGOR geschrieben (s. Anhang).

In **Abb. 4.39** unten wurden die Ratenkoeffizienten aller Flüge über den dazugehörigen Wasserdampfpartialdruck aufgetragen und nach der Temperatur farblich markiert. Deutlich zu sehen ist die Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten bei hohen Feuchten. Bei trockener Luft ist die Temperaturabhängigkeit sehr schwach oder gar nicht vorhanden. Das Maximum des Ratenkoeffizienten liegt bei 1.2 bis $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ je nach Temperatur im Strömungsrohr. Dieser Wert von 1.4 bis $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ für den Ratenkoeffizienten wird im Allg. für trockene Luft angenommen [Seeley et al., 1997; Möhler and Arnold, 1992].

In **Abb. 4.40** sind der Ratenkoeffizient, der aus den Flugzeugmessungen berechnet wurde, und die aus den dazugehörigen Werten von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck berechneten empirischen Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano dargestellt. Die Kurven von Seeley und Viggiano stimmen mit den Messpunkten nur schlecht überein. Wenn eine Temperatur im Strömungsrohr angenommen wird, die 20 Kelvin niedriger liegt als die, die gemessen wurde, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung für die empirischen Ratenkoeffizienten **Abb. 4.41**. Bei einer Absenkung der angenommenen Temperatur im Strömungsrohr um 53 Kelvin ergibt sich für den Verlauf des Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano **Abb. 4.42**.

Da die von Seeley und Viggiano benutzten Konstanten A, m, H, S (s. Gl. 4.19 und Gl. 4.18) ab $n \geq 3$ geschätzt, bzw. nur mit wenigen Messungen belegt sind, kann man davon

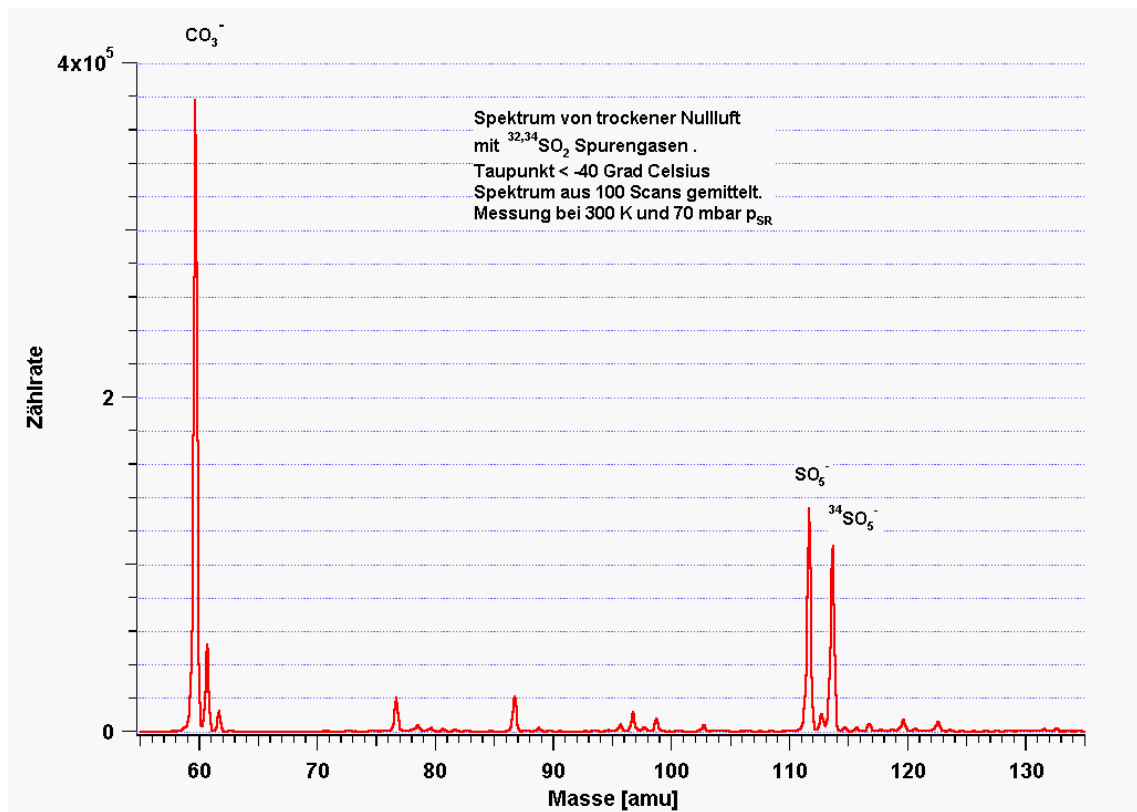


Abbildung 4.37: Spektrum einer PITMAS Messung von SO_2 -Spurengasen in trockener Nullluft. Taupunkt ≤ -40 Grad Celsius.

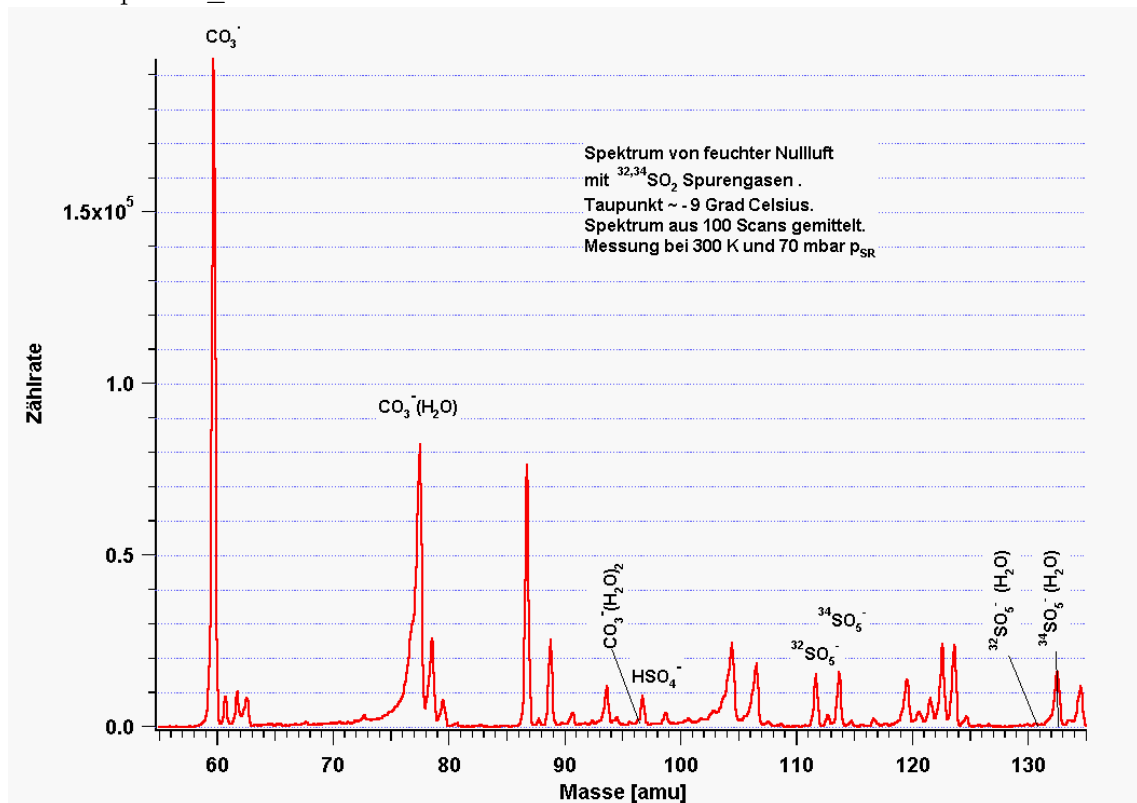


Abbildung 4.38: Spektrum einer PITMAS Messung von SO_2 -Spurengasen in feuchter Nullluft. Taupunkt ~ -9 Grad Celsius.

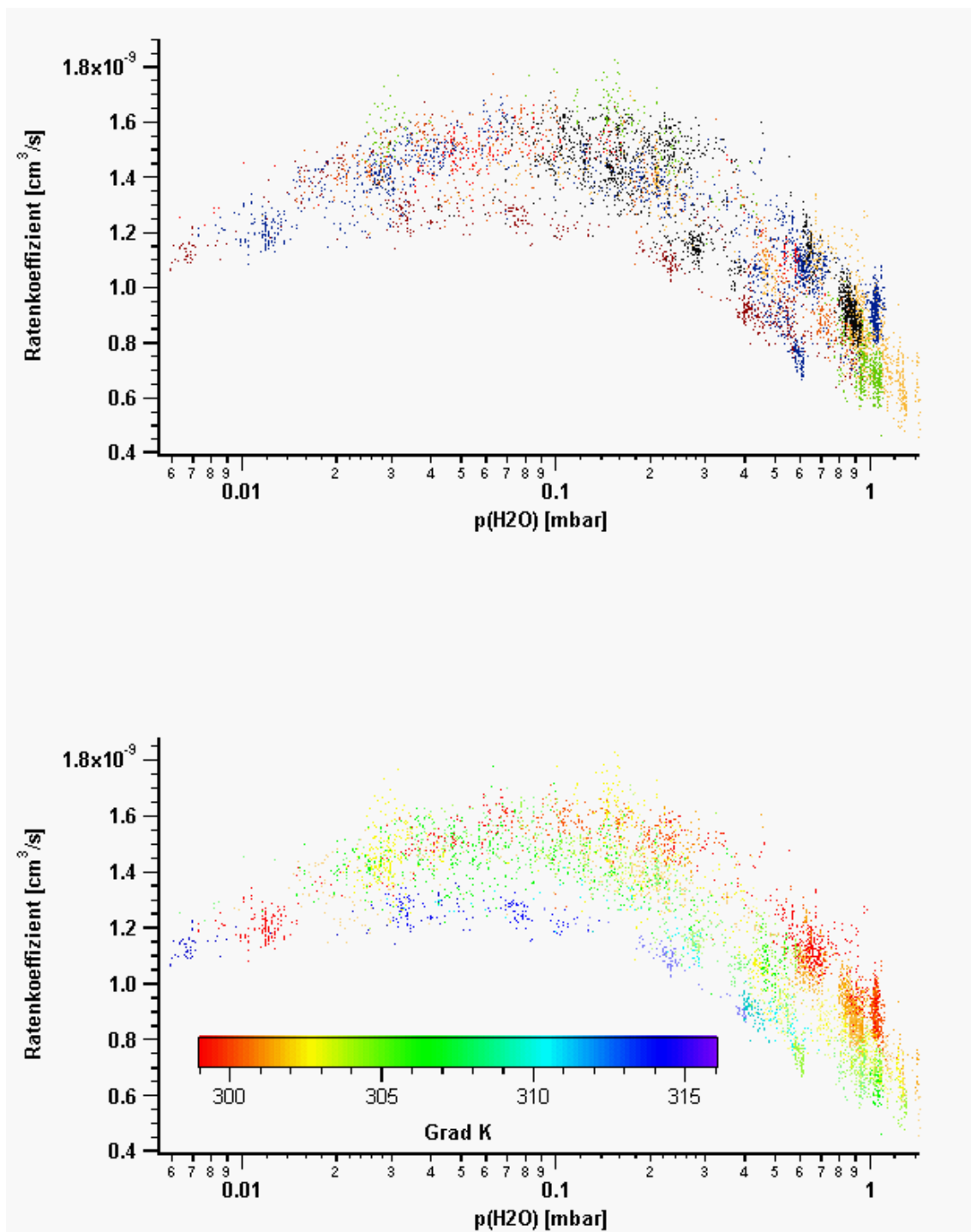


Abbildung 4.39: (oben) Ratenkoeffizient der Reaktion 4.16 nach Flügen eingefärbt (jede Farbe ein Flug). (unten) wie oben, jedoch Ratenkoeffizient nach gemessener Temperatur eingefärbt. Der Druck im Strömungsrohr liegt bei allen Messpunkten bei 70 mbar.)

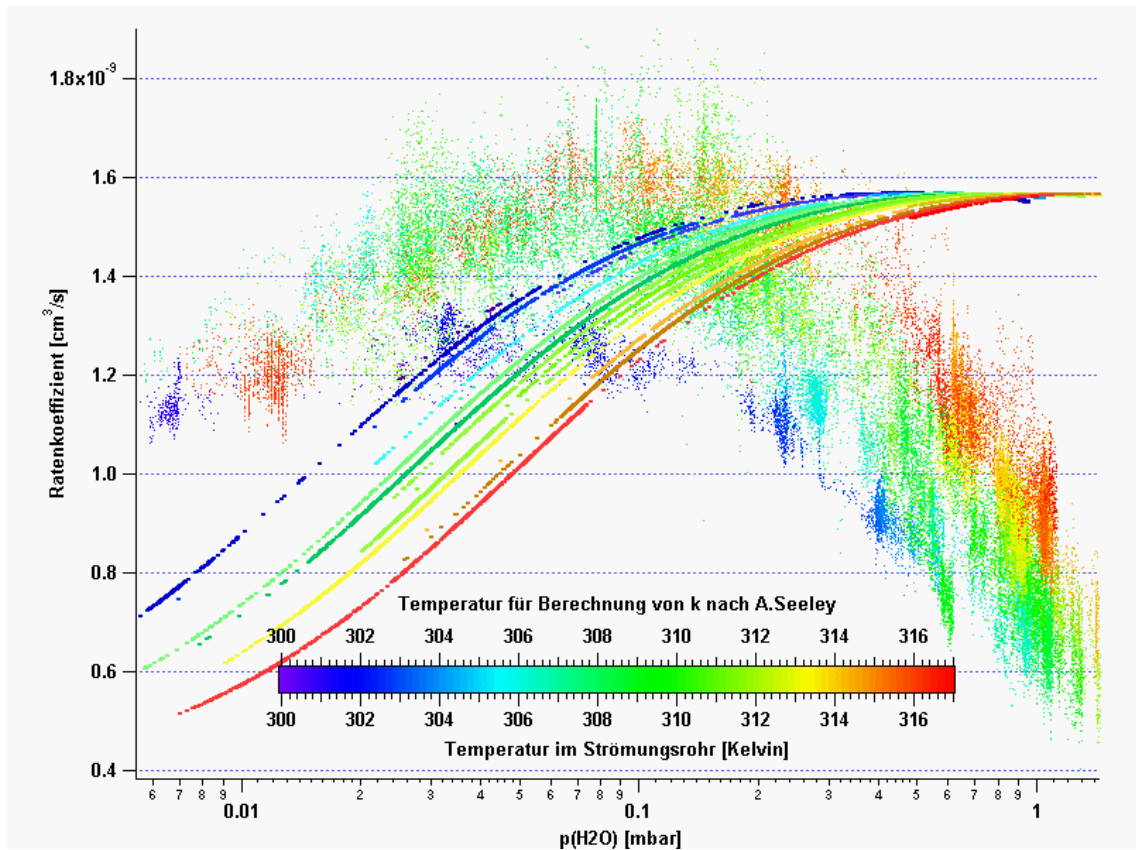


Abbildung 4.40: Vergleich der Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano (eingefärbte Kurven), errechnet aus der Temperatur und Wasserdampfpartialdruck im Strömungsrohr mit den aus den Flügen gewonnenen Ratenkoeffizienten, welche mit der ACIMS-Formel berechnet wurden (einzelne Punkte). Der Druck im Strömungsrohr liegt bei allen Messpunkten bei 70 mbar.

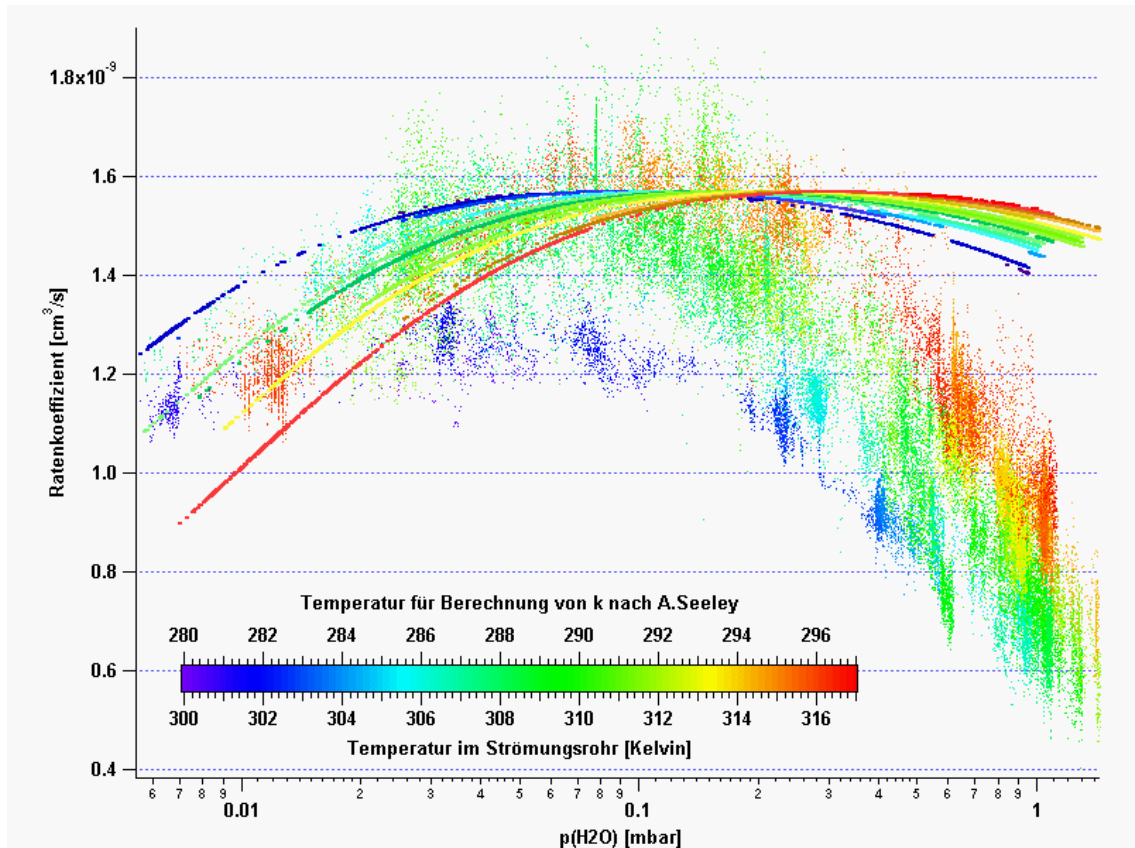


Abbildung 4.41: Vergleich der Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano (eingefärbte Kurven), errechnet aus der Temperatur und Wasserdampfpartialdruck im Strömungsrohr mit den aus den Flügen gewonnenen Ratenkoeffizienten, welche mit der ACIMS-Formel berechnet wurden (einzelne Punkte). Die Temperatur im Strömungsrohr wurde bei dieser Berechnung des Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano und 20 Grad Kelvin niedriger angenommen. Der Druck im Strömungsrohr liegt bei allen Messpunkten bei 70 mbar.

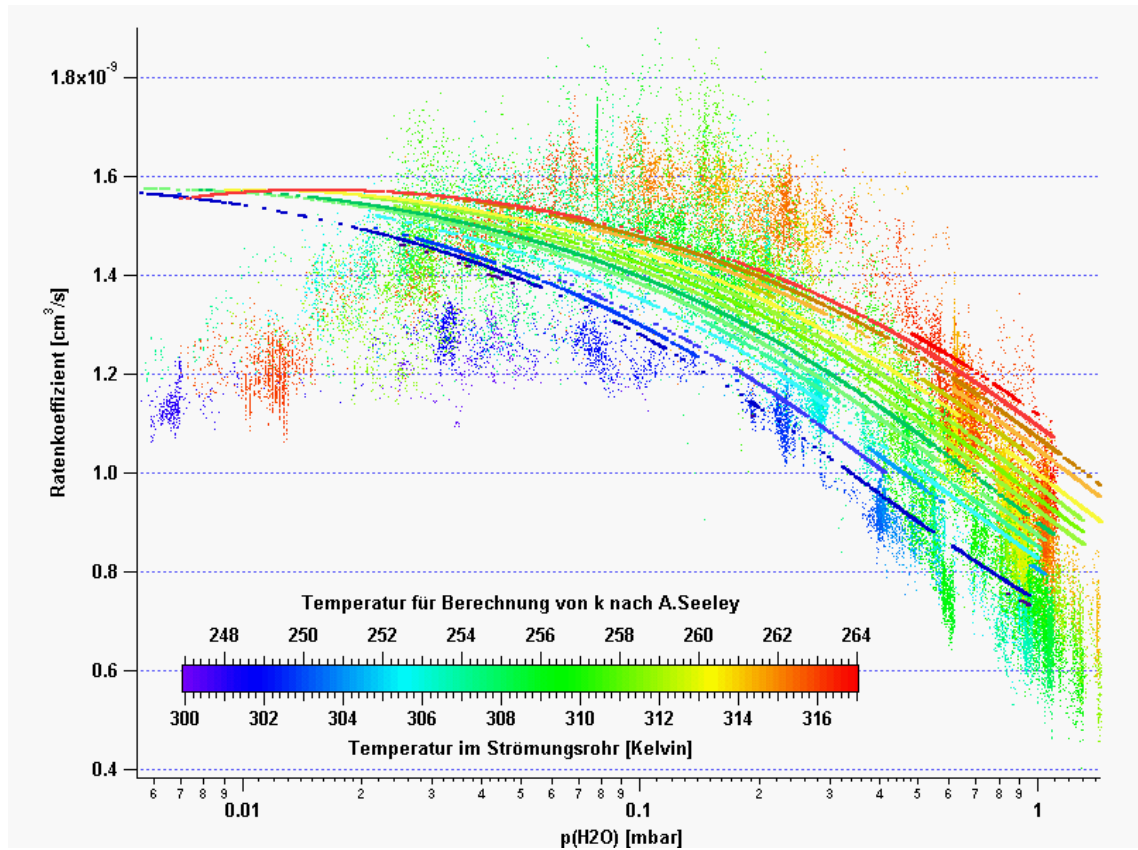


Abbildung 4.42: Vergleich der Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano (eingefärbte Kurven), errechnet aus der Temperatur und Wasserdampfpartialdruck im Strömungsrohr mit den aus den Flügen gewonnenen Ratenkoeffizienten, welche mit der ACIMS-Formel berechnet wurden (einzelne Punkte). Die Temperatur im Strömungsrohr wurde bei dieser Berechnung des Ratenkoeffizienten von Seeley und Viggiano und 53 Grad Kelvin niedriger angenommen. Der Druck im Strömungsrohr liegt bei allen Messpunkten bei 70 mbar.

ausgehen, dass der Ratenkoeffizient bei trockener Luft durch Gl. 4.20 genauer bestimmt ist. Dies zeigt **Abb. 4.41** für Wasserdampfpartialdrücke ≤ 0.1 mbar. Es lässt u.a. den Schluss zu, dass die Temperatur im Strömungsrohr möglicherweise zu hoch gemessen wurde, da sich der Temperaturfühler im Abgas des Massenspektrometers befand.

Für Wasserdampfpartialdrücke ≥ 0.1 mbar wird die Abweichung zwischen den Werten von Seeley et al. deutlicher. Dies liegt vermutlich an den von Seeley und Viggiano geschätzten Parametern A , m , H , S .

Die starke Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten bei trockener Luft, die von Seeley und Viggiano gefunden wurde, konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr scheint die Temperaturabhängigkeit für trockene Luft geringer zu sein als für feuchte.

Kapitel 5

Flugzeugmessungen von Schwefeldioxid

5.1 ITOP Kampagne

Der Transport von Luftmassen auf der Erde verläuft im Allgemeinen ost- oder westwärts [Roedel, 2000]. Die Strömungsrichtungen lassen sich in drei Regionen einteilen. In der Breite vom Äquator bis ± 30 Grad wehen die Winde auf der Nordhalbkugel in Richtung westsüdwest, auf der Südhalbkugel in Westnordwestrichtung. Diese Winde werden Passatwinde genannt und entstehen hauptsächlich durch das Aufsteigen feuchter, erhitzter Luft in Breiten mit höchster Sonneneinstrahlung. Durch die Corioliskraft werden diese aufsteigenden Winde nach Westen abgelenkt. Daran schließen sich die Breiten von ca. ± 30 Grad bis ± 70 Grad an. Auf der Nordhalbkugel verlaufen auf dem Amerikanischen Kontinent diese Breiten von Nordflorida bis Nordkanada. In den europäischen Breiten von Nordafrika bis Nordskandinavien. Die Winde auf der Nord- und Südhalbkugel haben eine vorherrschende Komponente in Ostrichtung. In diesen Breiten herrscht nicht wie bei den Passatwinden eine vorherrschende regelmäßige Windrichtung. Es kommt sehr häufig zu Wellenbewegungen und verschiedenen Wetterphänomenen. Dieser Ostwind kann als thermischer Wind interpretiert werden und entsteht durch das Temperaturgefälle zwischen Tropen und polaren Breiten. In den polaren Breiten über ± 70 Grad herrscht durch die Corioliskraft ein Ostwind.

Luftmassen über Nordamerika (zwischen 30 und 70 Grad Breite) bewegen sich durch die oben genannten Effekte in Zeiträumen von Tagen in Richtung Europa und von dort weiter nach Fernost. Der Transport einer Luftmasse ist durch die unregelmäßigen Winde in diesen Breiten schwer vorherzusagen. Um Modelle aufzustellen, die das Wetter in unseren Breiten genau vorhersagen, ist ein Verständnis für die Vorgänge von Luftmassentransporten unumgänglich. Aus diesem Grund wird der Transport von Luftmassen anhand von Spurengasen verfolgt. Eine stark verschmutzte Luftmasse, die über Nordamerika entsteht, kann durch

Vermessung von Tracergasen (z.B. CO_2 in signifikanter Konzentration) beim Transport über den Atlantik verfolgt werden. Eine gleichzeitige Modellrechnung liefert wichtige Hinweise über die Aussage eines aufgestellten Transportmodells. Eine Methode für solche Berechnungen ist ein Lagrangemodell. Die Lagrangemodelle können durch die Ortsbestimmung der Luftmassen überprüft werden. Bei diesen Modellen wurden keine Voraussagen über Schwefeldioxid gemacht, so dass die gewonnenen SO_2 -Konzentrationen nicht direkt mit den Modellergebnissen verglichen werden konnten. Die amerikanische ICARTT Kampagne hatte u.a. die Aufgabe, den interkontinentalen Transport von Luftmassen und die Auswirkung von anthropogenen Emissionen auf das globale Klima zu beobachten.

An diese Kampagne angeschlossen war die europäische Kampagne ITOP (Intercontinental Transport of Pollution). Das Ziel von ITOP lag im Vermessen von verschmutzten Luftmassen an der Ostküste Amerikas. Diese Daten können in Lagrangemodellen überprüft werden. Eine andere Fragestellung ist die chemische Umwandlung von Aerosolen und Spurengasen während des interkontinentalen Transports nach Europa.

An der ITOP Kampagne nahmen Wissenschaftler aus England, Frankreich und Deutschland teil. In dem Flugzeug, eine Falcon des DLR Oberpfaffenhofen, wurden neben den Racks des MPI-K Heidelberg auch Racks vom MPI-C in Mainz und vom DLR Oberpfaffenhofen Abt. Physik der Atmosphäre eingebaut. Außen an dem Flugzeug waren von der DLR Abt. Physik der Atmosphäre Teilchenzähler angebracht. Vom Flugbetrieb des DLR wurden während jedes Flugs Größen wie Temperatur, Taupunkt, Außendruck, relative Feuchte, Höhe sowie Breiten- und Längengrad aufgenommen. Die Apparaturen des MPI-C Mainz bestimmte das Mischungsverhältnis von CO_2 und H_2O mit IR-Absorption. Das Spektrum einer IR-Lampe, welches das zu messende Gas bestrahlt, wird von einem IR-Detektoren mit den entsprechenden Filtern analysiert und nach Intensität ausgewertet. CO- und CH_4 -Konzentrationen wurden mit IR-Absorption eines durchstimmbaren Diodenlaser bestimmt (dreikanaliger Tunable Diode Laser Absorption Spektrometer, TRISTAR). Die Abt. Physik der Atmosphäre des DLR maß NO , NO_y mit der Chemilumineszenzmethode, O_3 mit UV-Absorption sowie Aerosole von 4 bis 40 nm. Die Messapparatur vom MPI-K maß die Konzentration von Schwefeldioxid mittels einer CIMS-Apparatur. Für die Kampagne ITOP (mit SHIPS zusammen s. Kap. 5.4) standen insgesamt 40 Flugstunden zur Verfügung. Während der Kampagne wurden 11 Flüge durchgeführt. Das englische Flugzeug war eine Bae-146 und hatte die Aufgabe, Gebiete über dem Atlantik zu vermessen. Um einheitliche Messwerte der teilnehmenden Forschungsgruppen zu erreichen, wurde vor der Kampagne und gegen Ende ein Vergleichsflug mit beiden Flugzeugen durchgeführt. Da von englischer Seite keine SO_2 -Messungen durchgeführt wurden, konnte kein Vergleich stattfinden.



Abbildung 5.1: Das Flugzeug des DLR, die Falcon. An der Oberseite des Flugzeuges gut zu erkennen die verschiedenen Einlassstutzen. An den Flügeln angebracht die Partikelzähler.

5.2 Testflug zu Erprobung der Messapparatur

Zur Erprobung der Geräte aller Teilnehmer wurde ein Testflug von München aus über die Alpen nach Norditalien durchgeführt (s. **Abb. 5.2**, **Abb. 5.1**, **Abb. 5.3**). Beim Start in München regnete es, was dazu führte, dass das Schwefeldioxid aus der Atmosphäre ausgewaschen wurde. Ebenso sank der Ratenkoeffizient durch die hohe Luftfeuchte stark ab, so dass die Schwefeldioxid-Konzentration trotz der SO_2 Belastung in München bei ca. 300 - 400 pptv lag (8:05 UTC). Erst nach Erreichen genügend großer Höhe wurde die Feuchtigkeit in der Luft kleiner und der Ratenkoeffizient stieg wieder an. Der SO_2 -Gehalt in der Luft über der Grenzschicht betrug bis nach den Alpen ca. 100 pptv (8:15 - 9:20 UTC). Es wurde ein Profil mit 7 Stufen von ca. 10000 Meter bis 500 Meter geflogen. Der Himmel über Italien war wolkenlos. Nach meteorologischen Voraussagen lag die Grenzschicht unter 1500 Meter. Aus diesem Grund lagen die Konzentrationen oberhalb von 1500 Meter bei sehr kleinen Werten von ca. 70 pptv. Erst nach Eintauchen in die Grenzschichtoberseite (unter 1500 Meter) stieg der SO_2 -Gehalt stark an bis auf ca. 1300 pptv (9:40 - 10:00 UTC). Nach Verlassen der Grenzschicht um 10:00 UTC fiel die Konzentration des Schwefeldioxids wieder auf ca. 70 pptv ab. Gut zu erkennen ist wieder das Absinken des Ratenkoeffizienten in niedrigeren Höhen über Italien (9:40 - 10:00 UTC). Dass der Ratenkoeffizient ab 10:20 auf über $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ ansteigt, könnte auf sehr trockene Luftschichten hindeuten. Die Erwartungen an diesen Flug lagen in dem Funktionstest und dem Zusammenspiel des gesamten Flugaufbaus. Der Testflug hat die Erwartungen an den Versuchsaufbau erfüllt. Die gemessenen SO_2 -Konzentrationen lagen im erwarteten Bereich von ca. 40 - 70 pptv in der Tropopause. Die Konzentrationen in der Grenzschicht lagen bei Werten bis 1300 pptv. Das Massenspektrometer und der Computer sowie die Schnittstelle zwischen Sensoren und Labview funktionierten den ganzen Flug über einwandfrei. Das Magnetventil, welches den Druck im Strömungsrohr konstant hält, funktionierte in jeder Flughöhe ebenfalls einwandfrei und regelte den gewünschten Druck von 70 mbar zuverlässig.

Interessanterweise wurde beim Eintritt in die Stratosphäre eine starke Erhöhung der SO_2 -Konzentration gemessen. Die Schwefeldioxid Konzentration in der Stratosphäre lag bei ca. 200 pptv und halbierte sich auf etwa 100 pptv nach deren Verlassen (s. **Abb. 5.4**). Dies ist vermutlich auf die fehlenden Wolken in der unteren Stratosphäre zurückzuführen, die wie in der Troposphäre vorhanden, das SO_2 aufnehmen. Somit ist die einzigste SO_2 -Senke in der Stratosphäre die Reaktion mit HO-Radikalen ($\text{SO}_2 + \text{HO}\cdot$), woraus sich eine Lebensdauer des Schwefeldioxid von ~ 20 Tagen ergibt.

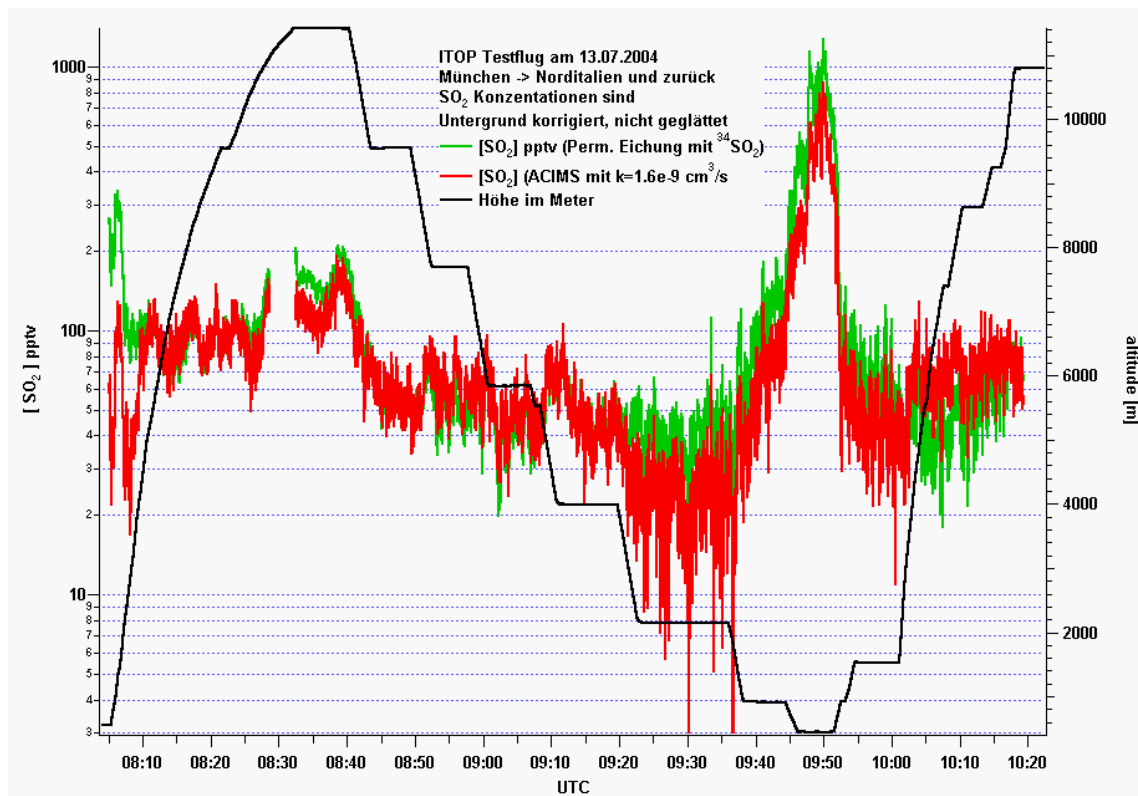


Abbildung 5.2: atmosphärische SO₂-Molfraktion vom Testflug am 13.07.2004 von München nach Norditalien. Dargestellt sind die gemessenen SO₂-Konzentrationen mit permanenter Eichung durch ³⁴SO₂ und mit ACIMS ($k = 1.6 \cdot 10^{-9}$ cm³/s). Rechts ist die Flughöhe in Metern aufgetragen. Gut zu sehen die Luftverschmutzungen in Norditalien um 9:50 UTC, sowie die Änderung des Ratenkoeffizient durch die Feuchte um 8:05 UTC

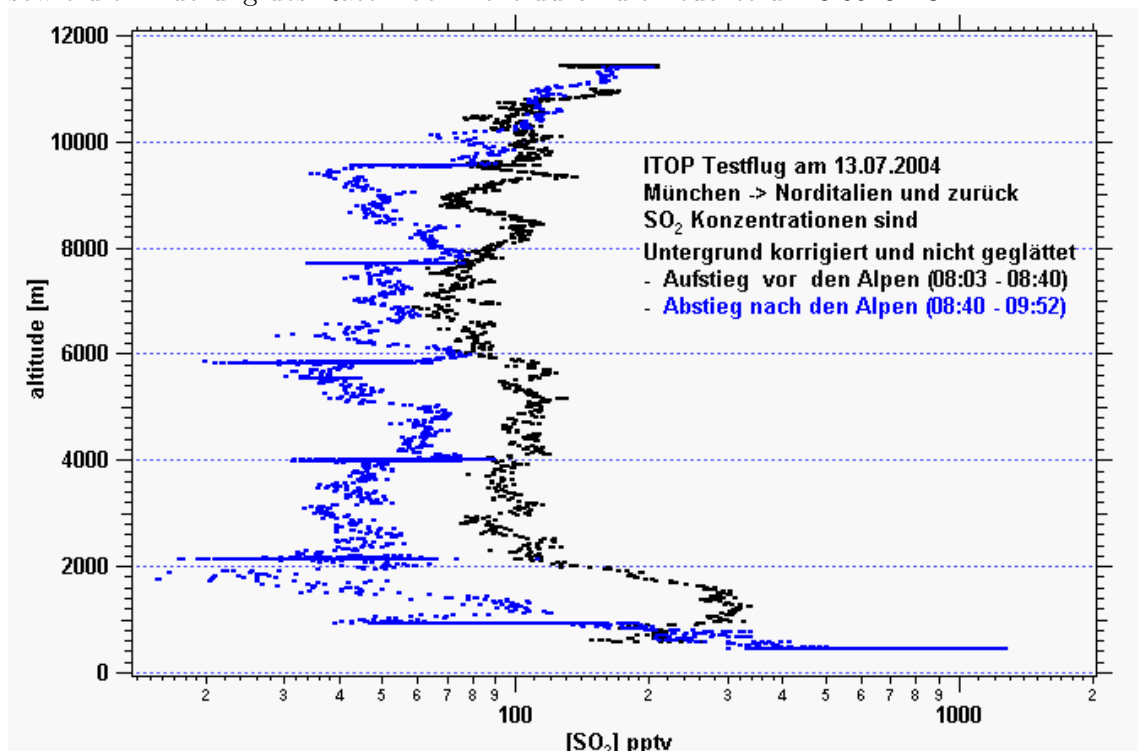


Abbildung 5.3: Das Höhenprofil der atmosphärischen SO₂-Molfraktion vom Testflug am 13.07.2004.

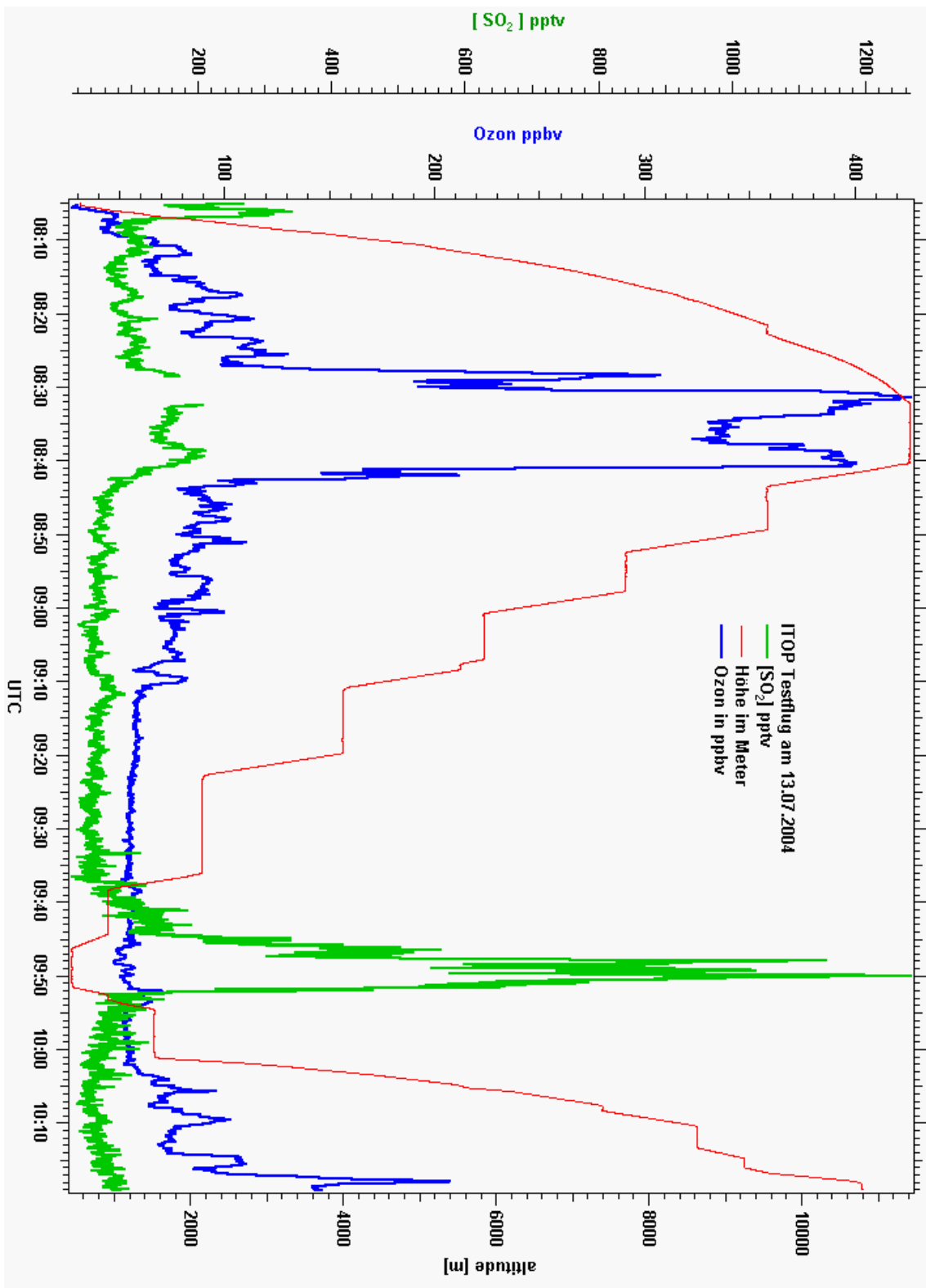


Abbildung 5.4: SO₂-Konzentration und Ozonkonzentration vom Testflug nach Norditalien. Gut zu erkennen ist die erhöhte Konzentration des Ozons beim Eintritt in die Stratosphäre in einer Höhe von ca. 11 km. Hierbei ist eine Verdopplung der SO₂-Konzentration auf fast 200 pptv deutlich zu erkennen.

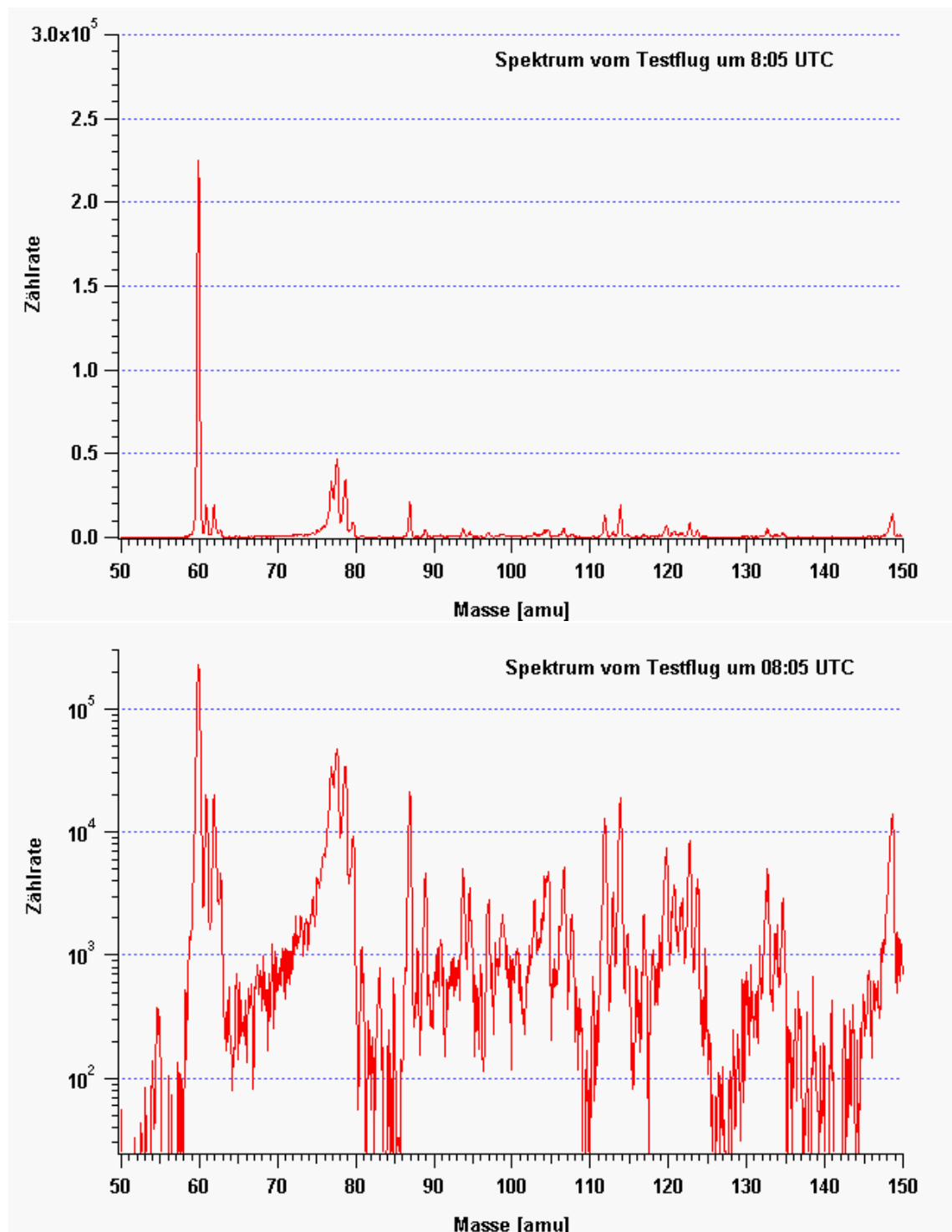


Abbildung 5.5: Einzelspektrum von Testflug um 08:05 UTC in einer Höhe von 550 m

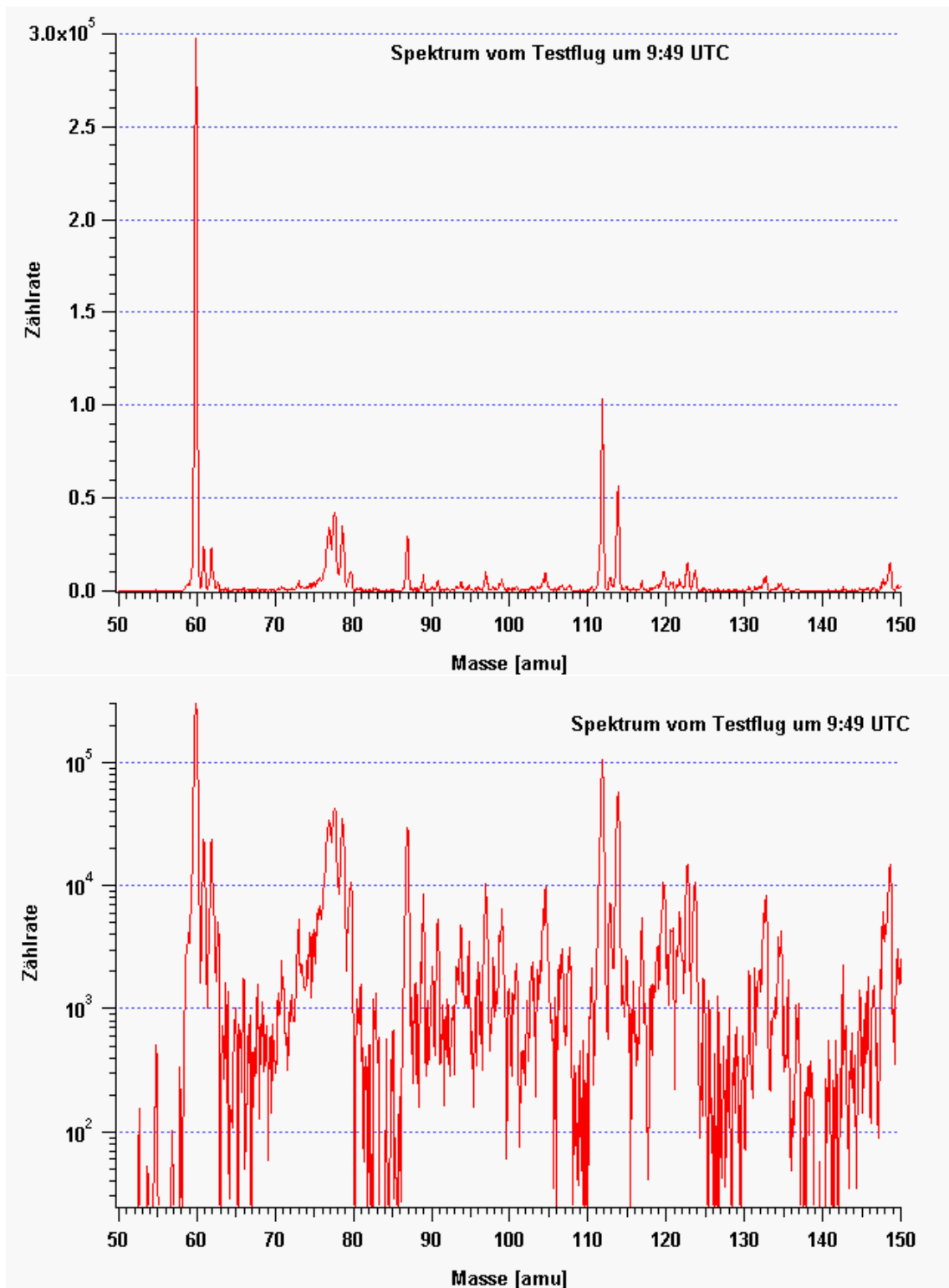


Abbildung 5.6: Einzelspektrum von Testflug um 09:49 UTC in einer Höhe von 550 m

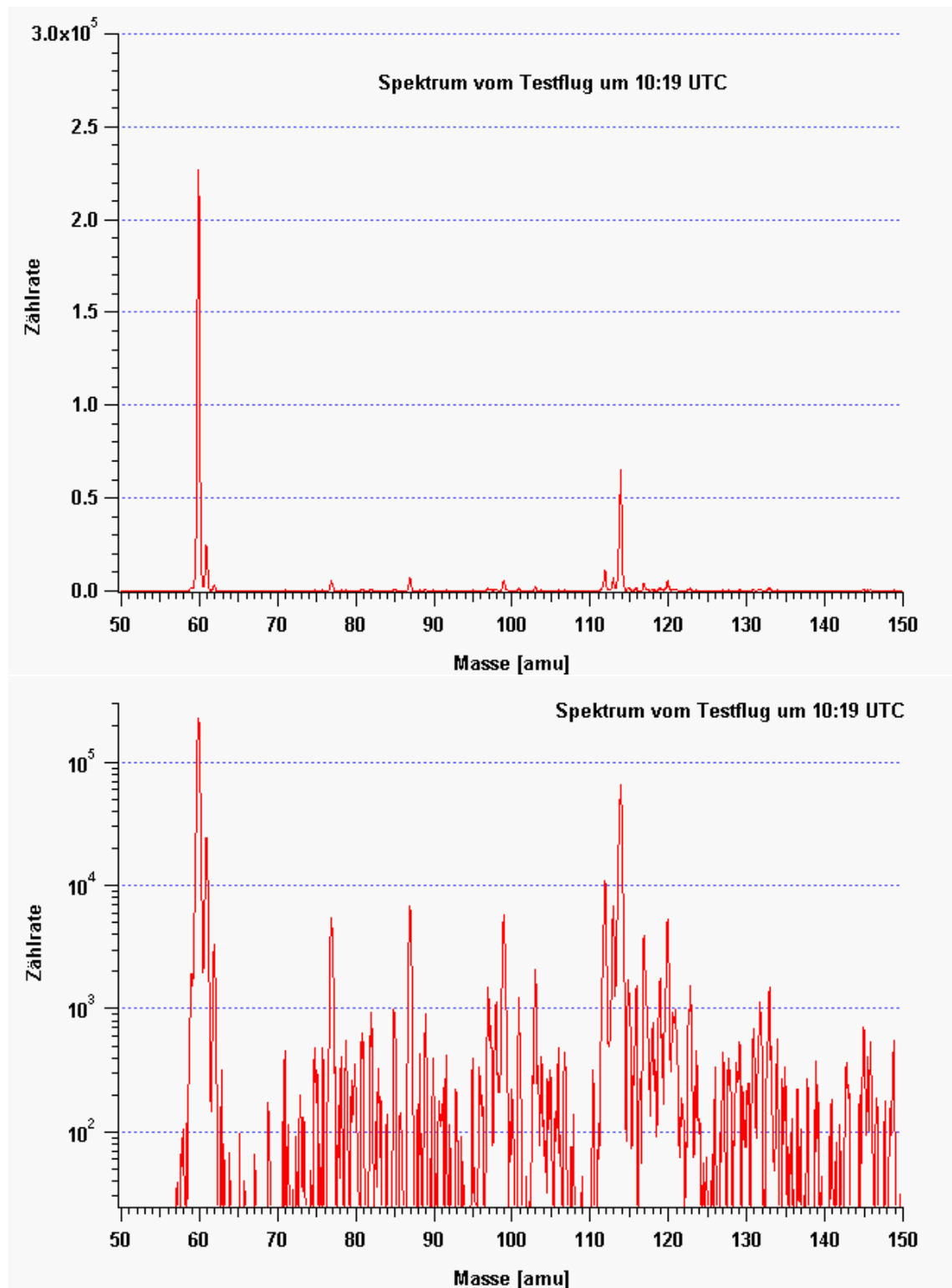


Abbildung 5.7: Einzelspektrum von Testflug um 10:19 UTC in einer Höhe von 10700 m

5.3 ITOP Lagrange-Flug

5.3.1 Einleitung

Der Flug am 26.07.2004 war der Zweite für den "Bosten/New York plume". Diese verschmutzte Luftmasse bildete sich an der Ostküste der Vereinigten Staaten. Durch die Wetterlage in diesen Tagen stellte sich dadurch eine "perfekte" Möglichkeit einer Lagrange Vermessung einer Luftmasse auf den Weg von Amerika nach Europa ein. Zwei Flüge wurden zur Vermessung dieser Luftmassen am 25.07.2004 durchgeführt. Wegen der guten Wetterlage und den sehr guten Voraussetzungen zur Lagrangevermessung wurde diese Luftmasse am 26.07.2004 mit einem weiteren Flug vermessen.

5.3.2 Lagrange-Messflug vom 26.07.2004

Start der Falcon war um 15:00 UTC in Creil (Frankreich). Das Zielgebiet wurde aus den Messungen vom Vortag neu berechnet und lag in 5000 Meter Höhe bei Cherbourg vor den Kanalinseln. Da die vorausgesagten Konzentrationen für den Tracer CO sehr klein waren, wurde zum Vergleich zuerst in Richtung Atlantik geflogen, um vor Brest maritime Reinluft in 5000 Metern und 1500 Metern zu vermessen. Dabei wurden in 5000 Metern 20 bis 60 pptv SO₂ gemessen und in 1500 Metern 40 bis 80 pptv SO₂. Danach ließ die Flugleitzentrale wegen erhöhten Flugverkehrs ein Steigen auf 7600 Meter für ca. 30 Minuten nicht zu. In dieser Zeit wurde in der Höhe von 1500 Meter eine große SO₂-Konzentration von ca. 2 ppbv gemessen. Diese Konzentration blieb auch nach dem Steigen auf 2000 Metern noch für einen Zeitraum von 10 Minuten vorhanden. Diese Erhöhung der Schwefeldioxidkonzentration begann noch über dem Meer und reichte bis ins Festland hinein. Ob diese SO₂-Konzentrationen von Schiffen verursacht wurden oder eine von den britischen Inseln transportierte Luftmasse vermessen wurde, konnte noch nicht geklärt werden. Das Verhältnis von NO_x zu NO_y lässt aber auf eine alte Luftmasse schließen. Die Lagrangevermessung wurde hierdurch nicht beeinflusst. Nach Erreichen der eigentlichen Flughöhe von ca. 7600 Metern lagen die SO₂-Konzentrationen wieder bei 50 pptv. Die weitere Flugroute sah vor, in drei verschiedenen Flugleveln die Luftmasse zu vermessen: Oberhalb und unterhalb der Luftmasse, sowie im Zentrum. Dazu wurde die Luftmasse in den Höhen von 7600 Meter, 5000 Meter und 3300 Meter angefliegen. Die SO₂-Konzentration in 7600 Meter Höhe lag mit 40 pptv 10 pptv unter der Konzentration in der Höhe von 3300 Metern (50 pptv). Die SO₂-Konzentration bei 5000 Metern stieg deutlich auf 80 pptv an. Da bei den Vorhersagen nur Konzentrationen für CO und nicht für SO₂ angegeben wurden, konnte kein quantitativer Vergleich durchgeführt werden. Qualitativ kann gefolgert werden, dass die verschmutzte Luftmasse in der vorhergesagten Region festgestellt und in dieser eine SO₂-Konzentration von ca. 80 pptv gemessen wurde. Die Messergebnisse

des DLR und des MPI-C von CO, NO und NO_y zeigten qualitativ den gleichen Verlauf wie die SO₂-Konzentrationen. (s. Vergleich siehe **Abb. 5.8**).

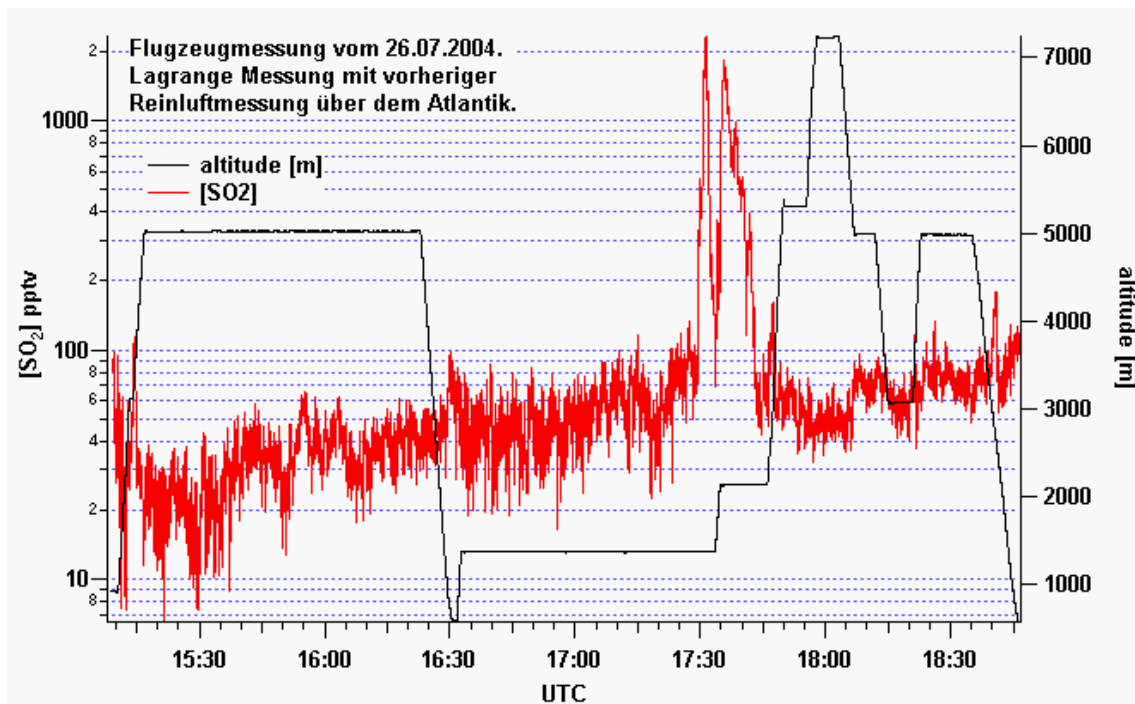


Abbildung 5.8: Logarithmische Darstellung der atmosphärischen Molfraktion vom Flug am 26.07.2004. Vermessung maritimer Reinluft von 15:00 bis 17:15 UTC, in Höhen von 5000 und 1500 Metern. Zufällige Messung einer stark verschmutzten Luftmasse zwischen 1500 und 2000 Metern Höhe. Vermessung der Luftmasse im Zielgebiet in verschiedener Höhe. Die zu messende Luftmasse in Höhe von ca. 5000 Metern wurde um 18:15 UTC durch eine Erhöhung der SO₂ Konzentration nachgewiesen.

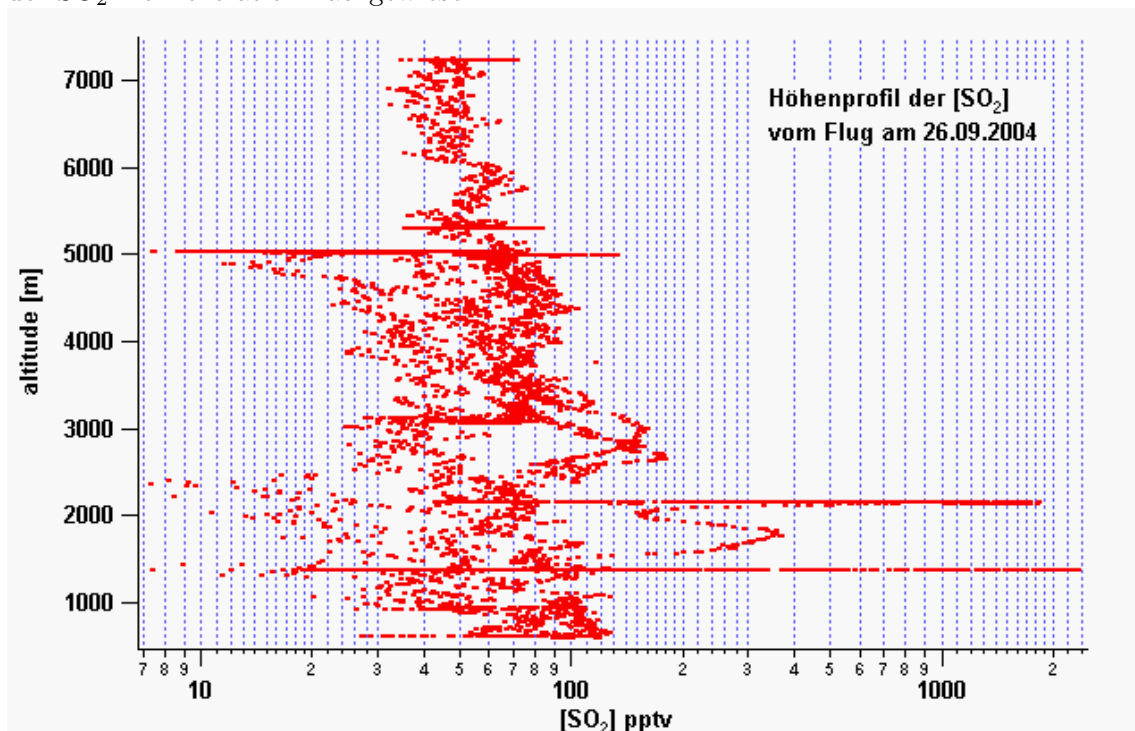


Abbildung 5.9: Logarithmische Darstellung der atmosphärischen Molfraktion als Höhenprofil des Fluges am 26.07.2004. Gut zu erkennen die zufällig durchflogene stark verschmutzte Luftmasse in 1500 und 2000 Metern Höhe.

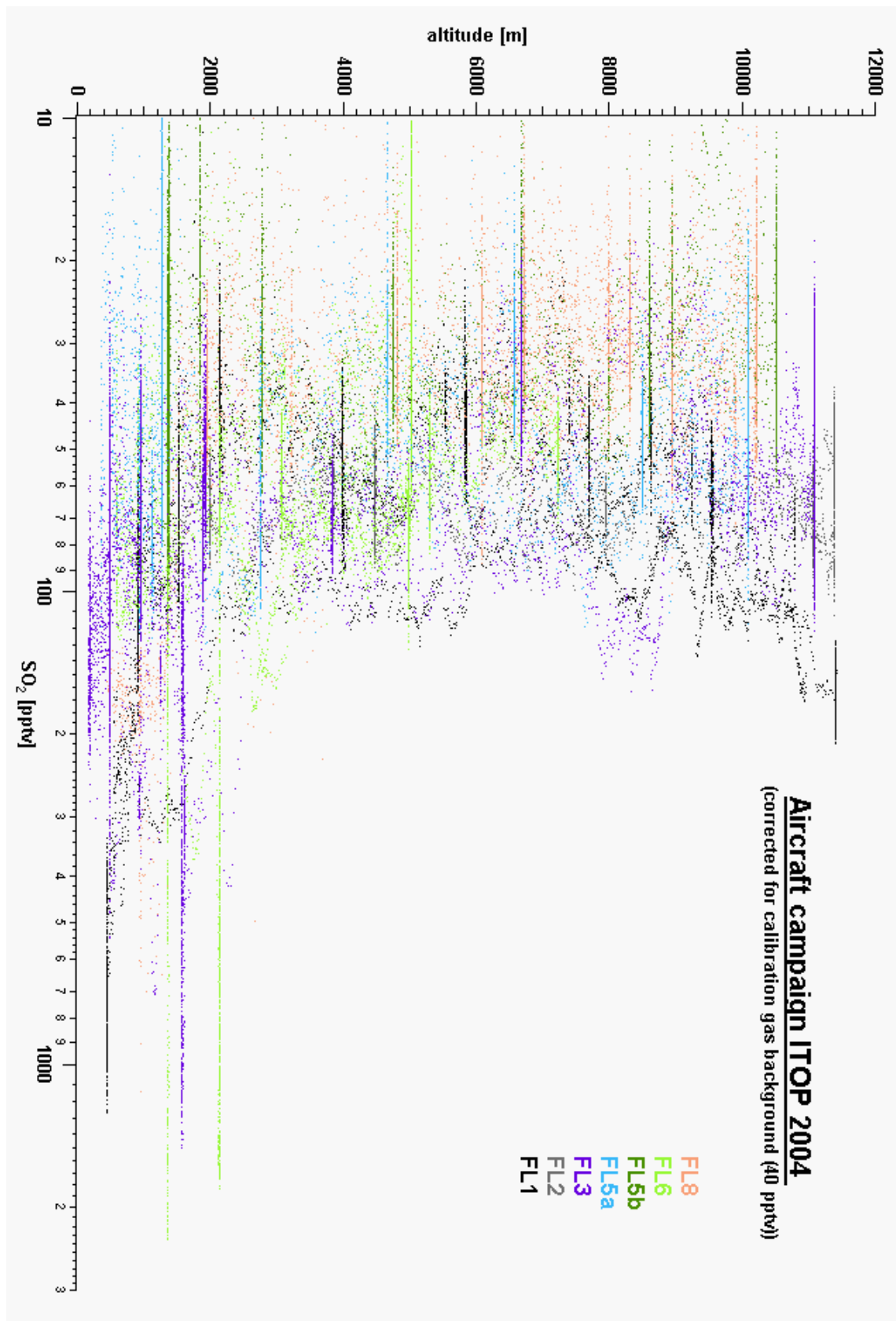


Abbildung 5.10: Die Flughöhe über die Schwefeldioxid Konzentration für alle ITOP (Intercontinental Transport of Pollution) Flüge. Gut zuerkennen ist die leichte Erhöhung der Konzentration von Schwefeldioxid ab 8000m sowie Konzentration über 1 ppbv im Grenzschichtbereich.

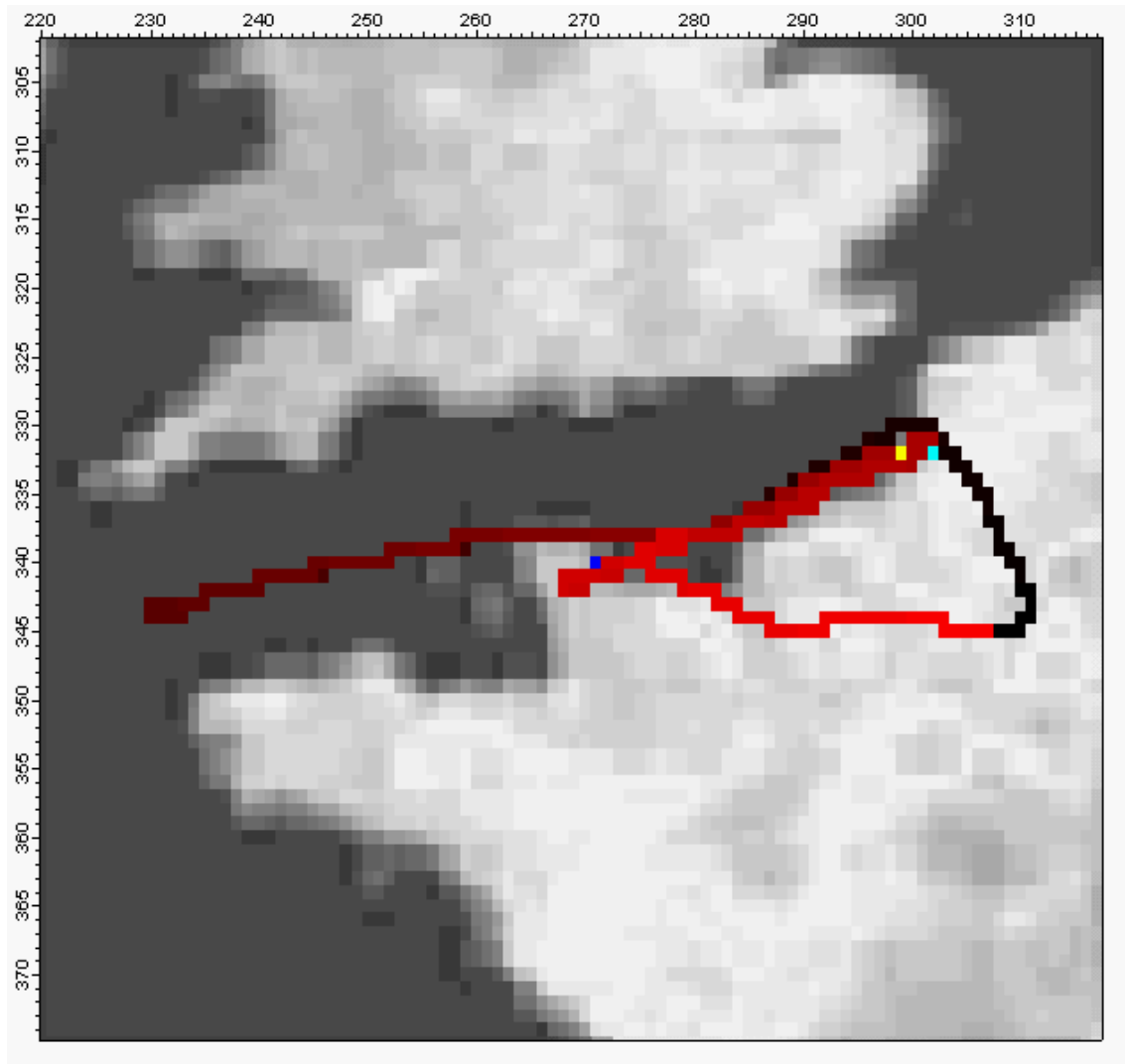


Abbildung 5.11: Aus den Breiten- und Längengraden vom DLR graphisch dargestellte Flugroute des Flugs am 26.07.2004. Der zeitliche Verlauf der Flugroute geht von 15:00 UTC (Schwarz) bis 18:45 UTC (Hellrot). Die Punkte (gelb, hellblau) zeigen die zufällig vermessende stark verschmutzte Luftmasse. Der Punkt (dunkelblau) zeigt die Position der vermessenen Luftmasse aus der Lagrange Vorhersage in der Region über Cherbourg.

5.4 Messkampagne SHIPS

5.4.1 Einleitung

Der Eintrag von NO_x und SO_2 durch Schiffsemissionen in die marine Grenzschicht des Pazifischen Ozeans ist durch Vergleich von Vorhersagen eines globalen chemischen Transportmodells (GCTM) [D.D. Davis, 2001] mit Flugzeugmessungen von NO_x und SO_2 nachgewiesen worden. Wichtig ist das Wissen über die Quellen von NO_x und SO_2 in der marinen Grenzschicht, da diese als eine der reinsten Regionen der Erde gilt. Daher sind genaue Messungen in kleinster Verunreinigung möglich. Neue Modelle und Untersuchungen haben ergeben, dass die Konzentration von NO_x und SO_2 in der marinen Grenzschicht vom Schiffsverkehr stark beeinflusst wird [Corbett and Fischbeck, 1997; und Crutzen, 1999; Corbett, 1999; Capaldo, 1999; et al., 2000]. SO_2 wird zu Schwefelsäureoxidiert, und diese dient als Ausgangspunkt zur Bildung von Aerosolen durch Nukleation¹. Aerosole haben durch Streuung, Absorption und Reflexion einen großen Einfluss auf das Klima. Um die chemischen Vorgänge durch den SO_2 -Ausstoß des Schiffsverkehrs weiter zu erforschen, wurde parallel zur ITOP Kampagne gleichzeitig eine weitere Kampagne zur Messung von Schiffsemissionen (SHIPS) durchgeführt. Hierzu wurden Schiffe im Ärmelkanal und im Golf von Biskaya verfolgt.

5.4.2 Schiffsvermessung vom 30.07.2004 im Golf von Biskaya

Das Ziel des Flugs war es, die Emissionen eines vorher festgelegten Schiffs zu bestimmen. Ein für die Messung geeignetes Schiff wurde einige Tage vor Beginn des Fluges ausgesucht. Das Containerschiff startete in Südengland in Richtung Brest. Von dort weiter in den Golf von Biskaya. Das Auslaufen und die Position des Schiffs wurde vom Kapitän durch Funk mitgeteilt. Start in Creil (Frankreich) war um 15:00 UTC. Das Zielgebiet wurde nach zirka einer Stunde erreicht. In dieser Zeit wurde in einer Höhe von ca. 8000 m geflogen. Der SO_2 Hintergrund lag in dieser Höhe zwischen 20 und 60 pptv (auf dem Rückweg zwischen 30 und 60 pptv). Nach dem Anflug auf das Schiff (s. **Abb. 5.14**) begannen in einer Höhe von 100 bis 300 Meter die Messungen. Das Schiff wurde entgegen seiner Fahrtrichtung überflogen und es wurde versucht, möglichst lange in der Abgasfahne des Schiffs zu bleiben. Die Vermessung des Schiffs dauerte ca. 90 Minuten. Dabei wurde es aus verschiedenen Richtungen angeflogen. Bei jedem neuen Anflug vermied man, in den eigenen Abgasstrahl zu fliegen. Wegen der geringen Geschwindigkeit des Schiffs von 18 kn pro Stunde konnte dies aber nicht garantiert werden. Die Mindestgeschwindigkeit der Falcon lag bei 180 m/s. Mit einer Scanrate von 0.82

¹Die sog. homogene Kondensation oder Nukleation, bei der durch statistisches Treffen von Dampfmolekülen in sehr hohen Übersättigungen ein neues Teilchen erzeugt wird. Bei der heterogenen Kondensation werden an einem vorhandenen größeren Kondensationskeim weitere Moleküle, auch bei niedrigen Dampfdrücken, angelagert [Roedel, 2000].

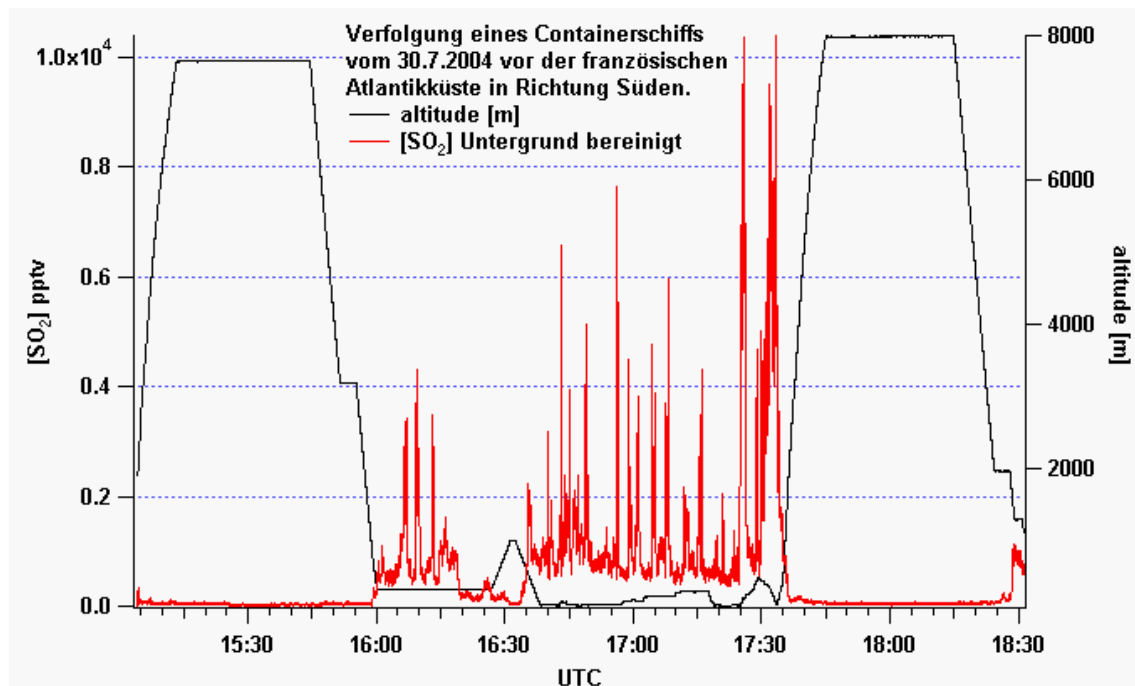


Abbildung 5.12: SHIPS Flug vom 30.07.2004: SO_2 -Messung in der Abgasfahne eines Containerschiffs im Golf von Biskaya. Aufgetragen sind die Molfraktion von SO_2 und die Flughöhe über UTC. Die einzelnen Peaks bis 10 ppbv stammen von Durchflügen der Abgasfahne.

Sekunden pro Scan führte dies zu einer räumlichen Auflösung von minimal 150 Metern. Die SO_2 -Molfraktionen im Schiffsabgas lagen zwischen einem und zehn ppbv, je nach Höhe und Entfernung zum Schiff (s. **Abb. 5.12, 5.13, 5.15**). Wegen des hohen Schiffsaufkommens in der Region wurden auch Abgasfahnen anderer Schiffe durchflogen (s. **Abb. 5.15**). Durch graphische Simulationen in dem EDV-Programm IGOR konnten später die einzelnen SO_2 -Peaks den Schiffskordinaten des Zielschiffs oder anderen Schiffen zugeordnet werden.

Der Rückflug nach Creil in Frankreich in 8000 Metern dauerte erneut ca. 60 Minuten. Die SO_2 -Konzentrationen unter der Grenzschicht bei Creil lagen an diesem Tag bei üblichen Werten von einem ppbv.

5.4.3 Zusammenfassung

Das Ziel der Schiffsvermessung, die Konzentration in der Abgasfahne zu messen, wurde ohne Probleme durchgeführt. Die Konzentrationen lagen im Bereich von einigen ppbv. Abschließende Ergebnisse über die Auswirkung der Abgasfahne werden aber erst nach Auswertung der gesammelten Daten aller Gruppen, wie NO_x , CO_2 , CO und den Partikeln, vorliegen.

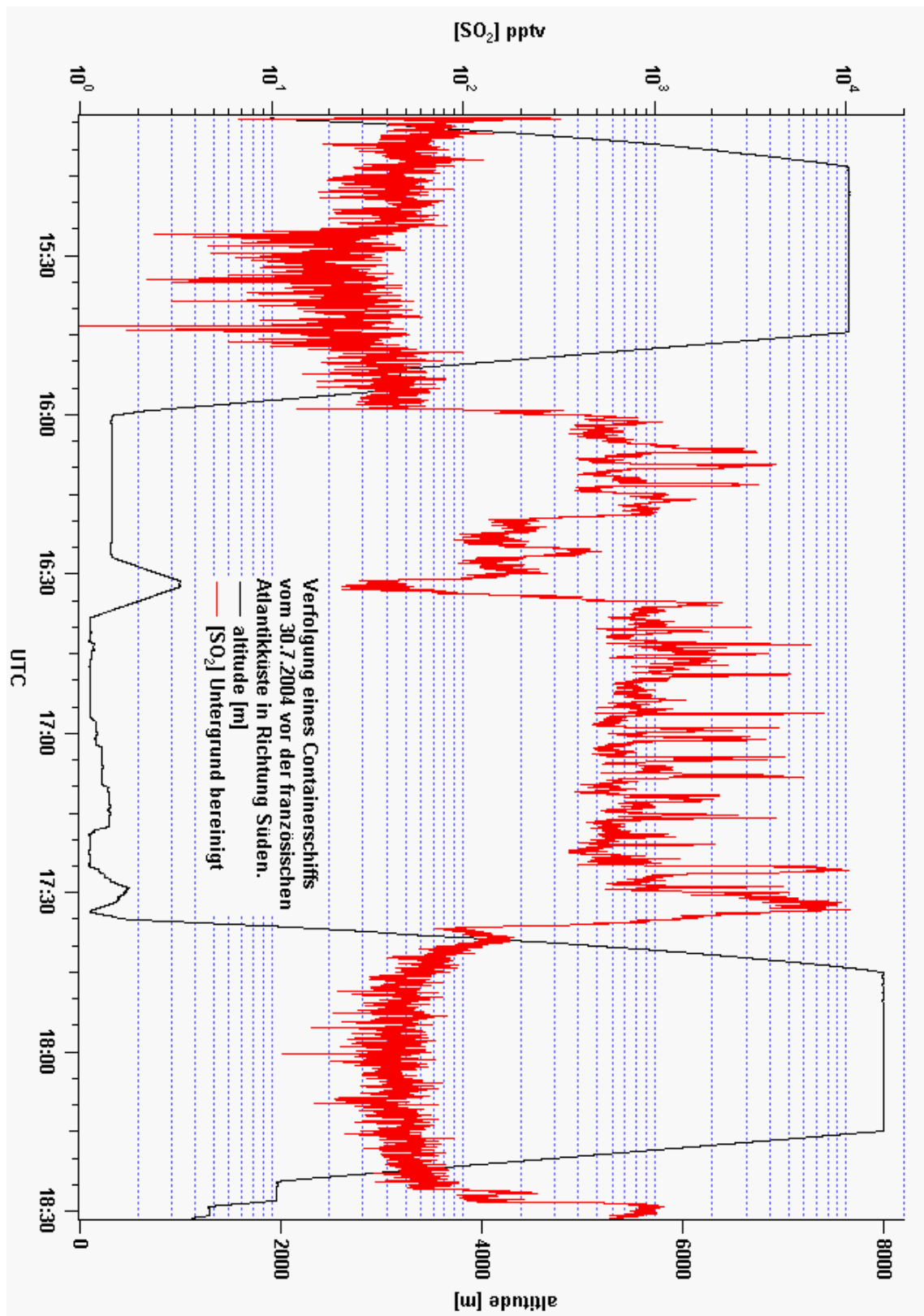


Abbildung 5.13: SHIPS Flug vom 30.07.2004: Abb. 5.12 in logarithmischem Maßstab



Abbildung 5.14: SHIPS Flug vom 30.07.2004: Das zu vermessende Containerschiff im Golf von Biskaya.

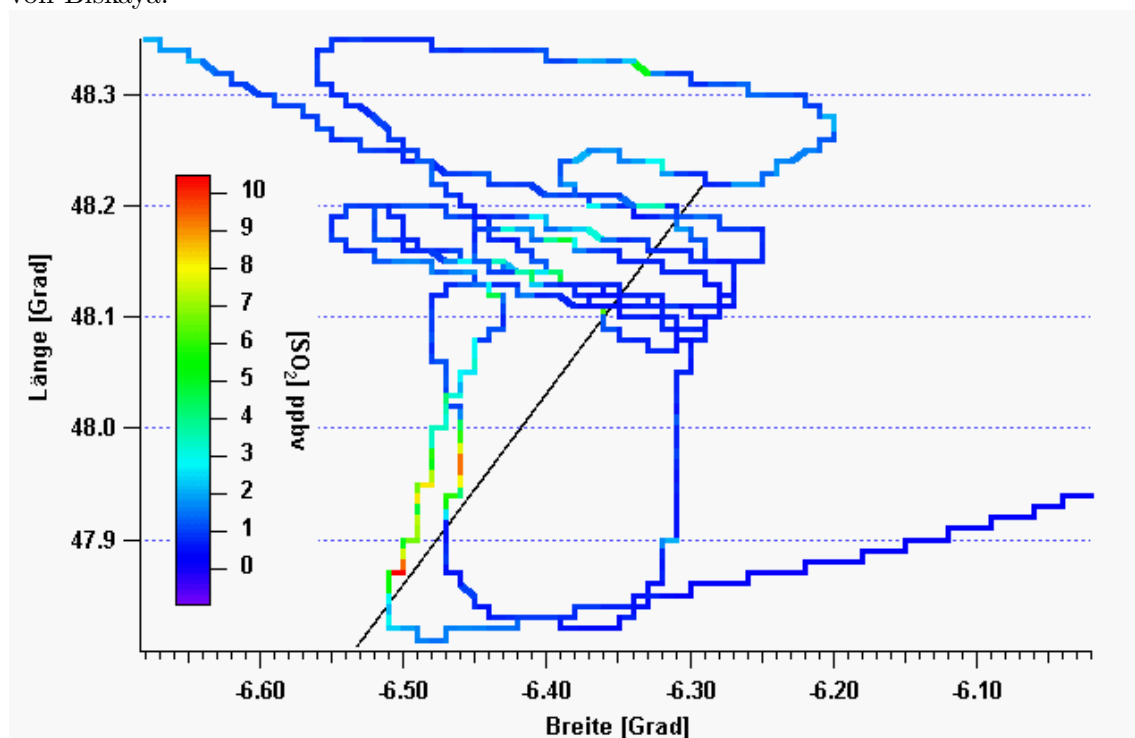


Abbildung 5.15: SHIPS Flug vom 30.07.2004: Vergrößerter Ausschnitt der Flugroute über dem Containerschiff. Zu sehen ist der Anflug senkrecht zur Fahrtrichtung (schwarze Linie, von rechts oben nach links unten) des Schiffs links oben. Rechts unten der Rückflug in Richtung Creil. Die farbliche Markierung gibt die an dem jeweiligen Ort gemessene SO₂-Konzentration in ppbv wieder. Die roten Stellen sind direkte Überflüge über das Schiff durch dessen Abgasfahne. Die Darstellung ist relativ zum Meer aufgetragen. 1/10 Längengrad \sim 7 km. 1/10 Breitengrad \sim 11 km.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aufbau für ein flugzeuggetragenes Massenspektrometer zur Messung von atmosphärischen Schwefeldioxid erstellt. Dieser Aufbau wurde bei einer internationalen Messkampagne erfolgreich eingesetzt. Für die Messung wurde isotopisch markiertes Schwefeldioxid ($^{34}\text{SO}_2$) als Eichgas benutzt. Damit ließ sich der Ratenkoeffizient der vorliegenden Ionen-Molekül-Reaktion für verschiedene Feuchten bestimmen. Es ergaben sich Werte von $0.6 \cdot 10^{-9}$ cm/s im Falle sehr feuchter Luft, sowie $1 \cdot 10^{-9}$ cm/s bei sehr trockener Luft. Der Maximalwert des Ratenkoeffizient lag bei $1.5 \cdot 10^{-9}$ cm/s. Der besondere Vorteil der Verwendung eines isotopisch markiertem Eichgases besteht darin, dass das Eichgas wie auch das zu messende Spurengas gleichzeitig denselben Reaktionsmechanismus durchlaufen. Dazu gehören sowohl der Einfluss der Feuchte auf die Hydratisierung als auch Wandverluste und aerodynamische Effekte.

Der Messaufbau wurde im Labor mit SO_2 -Gemischen bekannter Konzentrationen kalibriert. Zudem konnte ein SO_2 -Untergrund von 40 pptv bestimmt werden. Die Genauigkeit, mit der atmosphärisches Schwefeldioxid, mit diesem aufgebauten System, bestimmt werden kann, liegt bei üblichen Konzentration zwischen 10 und 17 %.

Eine Verbesserung zu früheren flugzeuggetragenen Messplattformen bestand in der automatisierten Druckregelung. Ein von einem Drucksensor gesteuertes Ventil zusammen mit einer kritischen Düse hält den Strömungsrohrdruck unabhängig von der Flughöhe konstant. Damit ließ sich für das Eichgas ein festes Mischungsverhältnis im Strömungsrohr einstellen.

Die ITOP Kampagne befasste sich mit der Vermessung von aus Amerika stammenden Luftmassen. Die Messungen dienten zum Test von Lagrange-Voraussagen für Luftmassentransporte, sowie für die Erforschung des Aerosoltransports über den Atlantik. In ITOP eingebunden waren auch Messungen in der Abgasfahne von Schiffen. Eine sehr gute Korrelation zwischen SO_2 , Partikeln sowie NO-Konzentrationen wurde im Abgas gefunden. Leider können dazu keine Datenvergleiche (in dieser Arbeit) gezeigt werden, da noch keine "öffentlichen" Auswertungen zur Verfügung stehen.

Was die Daten unserer Gruppe betrifft, so kann nach derzeitigem Stand der Auswertungen gesagt werden, dass eine Erhöhung der SO_2 -Konzentration in großen Höhen über 8000 Meter bis ca. 150 pptv, gegenüber Konzentrationen bis 100 pptv in Höhen zwischen 4000 und 8000 Meter gemessen wurde. Innerhalb der kontinentalen Grenzschicht wurden Konzentrationen bis 1500 pptv gemessen.

Als zukünftige Verbesserungen an dem Messaufbau könnten die aerodynamischen Effekte an den Übergängen zwischen verschiedenen Rohrquerschnitten untersucht und behoben werden. Ebenso sollte versucht werden, ein reineres isotopisches SO_2 -Gemisch von über 99 % einzusetzen, da hierdurch der Untergrund genauer bestimmbar wird. Da die Messung mit einem isotopischen Eichgas (s. Kapitel 4.9) sehr genau ist, könnte überprüft werden, in wie weit sich mehrere Stoffe gleichzeitig mit dem entsprechenden isotopischen Eichgas nachweisen lassen.

Kapitel 7

Anhang

```
function taupunkt_SR(T,relhum,p_SR,p_aussen)
variable T,relhum,p_SR,p_aussen
variable td,pw,pH20

// IGOR-Programm zur Berechnung des Taupunkts im Strömungsrohr
// aus der vorherrschenden Temperatur, dem Druck und der rel. Luftfeuchte.

// T Außentemperatur in Grad Clesius
// relhum rel. Luftfeuchte in Prozent
// p_SR Druck im Strömungsrohr in mbar
// p_aussen Umgebungsluftdruck in mbar

// pw Sättigungsdampfdruck

pw=6.112 * e^ (( 17.62 * T ) / ( 243 + T))
pH20 = ( p_SR / p_aussen ) * relhum * pw / 100;

td= 243.12 * ln ( pH20 / 6.112) / (17.62 - ln ( pH20 / 6.112))

return td
end

function taupunkt2pH20_(TP,p_aussen,p_SR)
variable TP,p_aussen,p_SR
variable pH20

// Umrechnung vom gegebenen Außentaupunkt in den
// Wasserdampfpartialdruckes auf den Druck im Strömungsrohr.

// TP Taupunkt in Grad Celsius
```

```

// p_aussen  Umgebungsluftdruck  in mbar
// pH2O Partialdruck Wasser
// p_SR      Druck im Strömungsrohr  in mbar

pH2O = 6.112 * e^ (( 17.62 * TP ) / ( 243 + TP))
pH2O = pH2O * ( p_SR / p_aussen)

return pH2O
end

function k_viggano(pH2O,T)
variable pH2O,T
variable Rn_nplus1
wave deltaH,deltaS,A,m
variable n,i
variable k_eff,k_prod,k_unten
variable R=8.314 ;

// IGOR Programm zum Berechnen des Ratenkoeffizient
// nach Seeley und Viggiano

make /O/N=6 deltaH
make /O/N=6 deltaS
make /O/N=6 A
make /O/N=6 m

deltaH[0]=5.9;
deltaH[1]=5.69
deltaH[2]=5.48
deltaH[3]=5.28
deltaH[4]=4.49
deltaH[5]=4.1
deltaS[0]=106
deltaS[1]=124
deltaS[2]=136
deltaS[3]=151
deltaS[4]=151
deltaS[5]=151
A[0]=0.37 * 1e-9
A[1]=1.6* 1e-9
A[2]=1.6* 1e-9
A[3]=1.4* 1e-9

```

```

A[4]=0.38* 1e-9
A[5]=0.28* 1e-9
m[0]=1.27
m[1]=0
m[2]=0
m[3]=0
m[4]=1.27
m[5]=1.27

k_eff=0;
for (n = 1 ; n <=5 ; n = n +1) //summe oben
    k_prod= A[n] * (300 / T)^m[n]
    for (i = 1 ; i<=n ; i=i+1) // produkt oben
        Rn_nplus1 = (pH20/1013.25) *
            exp((deltaH[i-1] * 10000 + T * (- deltaS [ i-1 ] ) ) / ( R * T )) ;
        k_prod=k_prod * Rn_nplus1;
    endfor
    k_eff = k_eff + k_prod
endfor
k_eff = k_eff + A[0] * (300 / T)^m[0] // k_0

k_unten=0
for (n=1 ; n<=5 ; n=n+1) //summe unten
    k_prod=1;
    for (i=1 ; i<=n ; i=i+1) // produkt unten
        Rn_nplus1 =(pH20/1013.25) *
            exp(( deltaH[i-1] *10000 + T * ( - deltaS [ i-1 ] )) / ( R * T )) ;
        k_prod=k_prod * Rn_nplus1
    endfor
    k_unten = k_unten + k_prod
endfor

k_unten = k_unten +1
k_eff = k_eff / k_unten

return k_eff
end

function calc(COUNTX, COUNTY, p_im_SR, t_im_SR, k)

variable COUNTX; // Produktionen z.b. S05
// variable COUNTX2; // 2. Produktionen bei Parallelacims z.b. 34-S05
variable COUNTY; // Eduktion z.b. C03
variable p_im_SR // Druck im Strömungrohr in mbar

```

```

variable t_im_SR // Temperatur im SR in Grad Kelvin
variable k

variable V; // Volumen im Rohr im [Liter]
variable t; // Verweilzeit im Strömungsrohr
Variable Fluss_in_L; //Fluss durch Düse im SLM
Variable Fluss_in_SL; //Fluss durch Düse im LM
Variable R
Variable Na
Variable pptv
Variable SIQ
variable eins_durch_kt
variable so2_pro_cm3
variable n_pro_m3
variable n_pro_cm3
Variable lnRplus1

// Berechnung der Konzentration eines Spurengases in pptv durch ACIMS

R=8.314 ; // [ J / ( mol * K ) ]
Na= 6.022*10^23 ; // [ 1/mol ]
V=30 * 2*2 *3.14 / 1000 ; // Volumen im Rohr [Liter ] Reaktionslänge in cm (30cm)

lnRplus1= ln ( ( COUNTX / COUNTY ) + 1 ) // SO5- Zahlrate / CO3- zahlrate

// Wenn Parallelacims angewendet werden soll muß lnRplus1 ersetzt werden durch
// lnRplus1= ln ( ( ( COUNTX + COUNTX2 ) / COUNTY ) + 1 )

// SO2 Berechnung

Fluss_in_SL = 8.75 // Fest eingestellter Fluss von 8.75 slpm

Fluss_in_L=Fluss_in_SL * (( t_im_SR + 273.15)/ 273.15 )*(1013.25 / p_im_SR )
// Fluss_in_L = P0*V0/T0 * T1/P1

// Fluss_in_L = Fluss in Liter / Minute auf Druck umgerechnet

t = V / ( Fluss_in_L / 60) ;
// Durchschnittliche Verweilzeit im Strömungsrohr in [s]

// Wenn Parallelacims angewendet werden soll muß t ersetzt werden durch
// t = ( COUNTX + COUNTX2 ) * V / ( Fluss_in_L / 60) ;
// t= t / ( COUNTX )

```

```

    eins_durch_kt = ( 1 / k ) / t

    so2_pro_cm3 = eins_durch_kt * lnRplus1 ;
// wert ist [Teilchen SO2 /cm3 ] --> umrechnen in [SO2]

    n_pro_m3 = Na * ( p_im_SR *100) / ( R * ( t_im_SR+273.15 )) ;
// [Teilchen Luft / m3 ]

    n_pro_cm3= ( n_pro_m3 / 10^6 ) ;
// [Teilchen Luft / cm3 ]

    pptv = ( so2_pro_cm3 / n_pro_cm3 ) * 10^12 ;
// pptv von [SO2]      10^12 = pptv

    return pptv

end

function calc_k(COUNTX, COUNTY, p_im_SR, t_im_SR, pptv)

variable COUNTX; // Produktionen z.b. SO5
// variable COUNTX2; // 2. Produktionen bei Parallelacims z.b. 34-SO5
variable COUNTY; // Produktionen z.b. CO3
variable p_im_SR // Druck im Strömungsrohr in mbar
variable t_im_SR // Temperatur im SR in Grad Kelvin
variable pptv // feste pptv Konzentraion des gemessenen Spurengases

// Berechnung des Ratenkoeffizient aus einem festen pptv Wert mit den
// Zählraten der Edutionen und den Produktionen.

variable t; // Verweilzeit im Strömungsrohr
Variable Fluss_in_L; //Fluss durch Düse im SLM
Variable Fluss_in_SL; //Fluss durch Düse im LM

Variable k ; // der zu berechnende Reaktionskoeffizient

Variable R=8.314
Variable Na = 6.022*10^23 ;

variable V=30 * 2*2 *3.14 / 1000 ; // Volumen im KF-40 Rohr im [Liter]

variable so2_pro_cm3

```

```

variable n_pro_cm3
Variable lnRplus1

lnRplus1= ln ( ( COUNTX / COUNTY ) + 1 ) // S05- Zahlrate / C03- zahlrate

// Wenn Parallelacims angewendet werden soll muss lnRplus1 ersetzt werden durch
// lnRplus1= ln ( ( ( COUNTX + COUNTX2 ) / COUNTY ) + 1 )

    Fluss_in_SL = 8.75 // fest eingestellter Fluss in slpm

    Fluss_in_L=Fluss_in_SL * ( ( t_im_SR ) / 273.15 ) * (1013.25 / p_im_SR ) ;
// Fluss_in_L= P0*V0/T0 * T1/P1

    t = V / ( Fluss_in_L / 60 ) ;
// Durchschnittliche verweilzeit im Strömungsrohr in [s]

// Wenn Parallelacims angewendet werden soll muss t ersetzt werden durch
// t = ( COUNTX + COUNTX2 ) * V / ( Fluss_in_L / 60 ) ;
// t= t / ( COUNTX )

    n_pro_cm3= ( Na * ( p_im_SR *100) / ( R * ( t_im_SR)) / 10^6 ) ;
// [Teilchen Luft / cm3 ]

    k = 10^12 * lnRplus1 / (pptv * t *n_pro_cm3 ) ;

    return k

end

```

```
#!/bin/bash
```

```
# Linux/UNIX Bash - C-Programm zum Berechnen des Mittelwertes
# eines PITMAS Spektrums mit mehr als einem Scans aus den
# Textfiles vom Excalibur Fileconverter.
```

```
if [ "$1" == "" ]; then
    echo
    echo bitte Filenamen angeben

exit;
fi;
```



```

cat <<"EOF" > ./bilde_das_Mittel_aus_allen_Scans.c

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <unistd.h>
#define MAXPOINTS_PER_SCAN 3000
#define MAX_SCANS 810
#define TRUE 1
#define FALSE 0
extern char *strstr(char *,char *);
extern char *strcat(char *,char *);
extern int round(float);
extern void fcloseall(void);

FILE *IN,*OUT;

float  massen_array      [MAX_SCANS] [MAXPOINTS_PER_SCAN];
float  intensity_array  [MAX_SCANS] [MAXPOINTS_PER_SCAN];
int    channel_array    [MAX_SCANS] [MAXPOINTS_PER_SCAN];

char zeile[300];
int  anzahl_zeilen;
int  anzahl_scans;
int  channel;
float masse,intensity;

int a,i;

int main(int argc, char**argv)
{
// Ließt das erstellte TXT-File aus und erstellt den Mittelwert.
// Ausgabe nach stdout
if ( argc!=2 )
{
printf("Fehler: bitte nur den Filenamen angeben\n\n");
exit(0);
}

IN=fopen(argv[1],"r");
if (IN == NULL)
{
printf("Fehler beim öffnen von %s \n",argv[1]);

```

```

        exit(0);
    }

    //Anzahl der Scans und der Zeilen pro scans einlesen
    fgets(zeile,200,IN);
    sscanf(zeile,"%d",&anzahl_zeilen);
    fgets(zeile,200,IN);
    sscanf(zeile,"%d",&anzahl_scans);
    if (anzahl_scans > MAX_SCANS-1)
    {
        printf("Die maximale Anzahl von einzulesenden Scans beträgt %d\n",MAX_SCANS);

        exit(0);
    }

    // rest verwerfen. Diese Zeilen sind für später
    // angefügt worden und werden nicht gebraucht.
    fgets(zeile,200,IN);
    fgets(zeile,200,IN);
    fgets(zeile,200,IN);

    for (i=0 ; i < anzahl_scans ; i++ )
    {

        for (a=0 ; a < anzahl_zeilen ; a++ )
    {
        fgets(zeile,200,IN);
        sscanf(zeile,"%d %f %f",&channel, &intensity, &masse);
        massen_array      [i][a] = masse;
        channel_array     [i][a] = channel;
        intensity_array   [i][a] = intensity;
    }

        //    printf("%d %d %d %d \n",i,a,channel_array[i][a-1],anzahl_zeilen -1 );

        if (channel_array[i][a-1] != anzahl_zeilen -1 )
    {
        printf("Fehler beim Einlesen der Daten \n");
        exit(0);
    }

    }

    // Aufaddieren der einzelnen Scans und danach Mittel bilden

```

```

// Kopfzeile ausgeben
printf("%d\n%d\n\nChannel Intensity Mass\n",anzahl_zeilen,anzahl_scans);

for (i=1 ; i < anzahl_zeilen ; i++ )
{
    for (a=1 ; a < anzahl_scans ; a++ )
{
    intensity_array[0][i] += intensity_array[a][i];
}
    intensity_array[0][i]= intensity_array[0][i] / anzahl_scans;
    printf("%d %f %f\n",channel_array[0][i],
intensity_array[0][i],
massen_array[0][i]);
}

return 0;
}
EOF

```

```
gcc -Wall -o bilde_das_Mittel_aus_allen_Scans ./bilde_das_Mittel_aus_allen_Scans.c
```

```
# Erstellt aus dem TXT-File durch Bash Befehle ein für das
# C-Programm leichter einzulesenes TXT-File.
```

```

for files in `find $1 -type f` ; do

    filename=`basename $files`

    ZEILEN=`head -n 100 $files | grep "num_readings.=" | sed -e "s/,//g"`

    ZEILEN=`echo $ZEILEN | awk -F" " '{ printf "%d\n", $3}'`

    SCANS=`head -n 100 $files | grep "last_scan.="`

    SCANS=`echo $SCANS | awk -F" " '{ printf "%d\n", $6}'`

    filename_neu=`basename $filename .txt`_Mittel_$SCANS.txt
    echo Transformiere $files ---> $filename_neu

    echo im File $filename $SCANS Scans gefunden mit $ZEILEN Zeilen

```

```
echo $ZEILEN > /tmp/$filename          #1. Zeile Anzahl der Channels
echo $SCANS >> /tmp/$filename
echo >> /tmp/$filename
echo >> /tmp/$filename

echo Channel Intensity Mass >> /tmp/$filename
cat $files | grep mass/pos | sed -e "s/[,#=]//g"| \
    awk -F" " '{ printf "%d %f %f\n",$2,$4,$6}' >> /tmp/$filename

./bilde_das_Mittel_aus_allen_Scans /tmp/$filename > $filename_neu

done;

rm -f bilde_das_Mittel_aus_allen_Scans*

echo Neues File: $filename_neu
```

Danksagung

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

- Herrn Professor Dr. Frank Arnold, der mir ein sehr interessantes Thema gab und mich bei der Ausführung der Arbeit durch reges Interesse und hilfreiche Diskussionen unterstützte.
- Den Kollegen der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurengase“, die immer ein offenes Ohr für Fragen hatten und für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima sorgten: Michael, Heinfried, Verena, Jens H., Tanja, Gunter.
- Den Elektronikern Bernhard Preissler und Ralph Zilly.
- Den an dem ITOP Projekt beteiligten Partnern vom DLR und MPI-C.
- Herrn Dr. Hans Schlager, Volker D., Anke R., Christian G. u.a.

Erklärung:

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 22.11.2004

Rainer Nau

Literaturverzeichnis

- Arnold, F. and Hauck, G. (1985). lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry. *Nature*, 315:307–309.
- Aufmhoff, H. (2004). Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messung mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Capaldo, C. e. a. (1999). Effects of ships emissions on sulphur cycling and radiative climate forcing over the ocean. *Nature*, 400:743–746.
- Corbett and Fischbeck (1997). Emissions from ships. *Science*, 278:823–824.
- Corbett, Fischbeck, P. (1999). Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships. *Geophys. Res.*, 104:457–470.
- D.D. Davis, S. e. a. (2001). Impact of ships emissions on marine boundary layer nox ans so2 dis. over the pacofoc basin. *Geophysical Research Letters Jan 15*, 28:235–238.
- et al., K. (2000). Do emissions form ships have a significant impact on concentrations of nitrogen oxides in the marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.*, 27:229–232.
- Finnigan, T. (2003). Datenblatt und schematischer Aufbau der Ionen Falle, Manifold und Einlass eines LCQ Massenspektrometers. Datenblatt, Thermo Finnigan.
- Hanke, M. (1999). *Development of a Novel Method for Measuring Atmospheric Peroxy Radicals: Calibration, Aircraft-Borne Measurements and Selective Measurements of HO₂ and RO₂*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Harrison, A. G. (1992). *Chemical Ionization Mass Spectrometry*. CRC Press, 2 edition.
- Kindler, A. (1999). Aufbau und Einsatz einer neuartigen Flugzeuggetragenen Ionenfallen Massenspektrometer Sone zu Analyse von Spurengasen und Ionen. Dissertation, Universität Heidelberg.

- Knop, G. and F. Arnold (1985). Nitric acid vapor measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionization mass spectrometry. *Planet. Space Sci.*, 33:983–986.
- Lörwald, R. (2004). Verstärkung der Konversionsdynode in LCQ Massenspektrometer. pers. gespräch, Thermo Finnigan.
- March, R. E. (1997). An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. *Journal Of Mass Spectrometry*, 32:351–369.
- Möhler, O, T. R. and Arnold, F. (1992). The formation of so_5^- by gas phase ion-molecule reactions. *J. Chem. Phys.*, 97:8233–8239.
- Pitts, B. and Pitts, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*. Academic Press, San Diego, Calif. (u.a.).
- Roedel, W. (2000). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, 3. Auflage*. Springer Verlag.
- Schwarze, R. (2003). Vorlesung Umweltökonomie an der Universität Heidelberg Wintersemester 2003. Vorlesung, Universität Heidelberg.
- Seeley, J. V., Morris, R. A., and Viggiano, A. A. (1997). Rate constants for the reaction of $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5} + \text{SO}_2$: Implications for CIMS detection of SO_2 . *Geophysical Research Letters*, 24:1379–1382.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- und Crutzen, L. (1999). Influence of nox emissions from ships on tropospheric photochemistry an climate. *Nature*, 402:167–170.
- Wollny, A. (1998). Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Wutz, M., H. A. u. W. W. (1986). *Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden.