

**Validierung
eines
NO_y-Messverfahrens
in
Eddy-Kovarianz-Technik**

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines Diplom-Chemikers / Umweltchemie
der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena



seit 1558

vorgelegt von
Oliver Marx
im Mai des Jahres 2004

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
Danksagung	IV
Zusammenfassung	V
Abstract	VI
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	VIII
Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen	IX
1. Einleitung	1
1.1 Grundlagen	1
1.2 Wirkung von „reaktivem Stickstoff“	2
1.3 Zielsetzung der Arbeit	4
2. Materialien und Methoden	5
2.1 Verwendete Messgeräte und sonstige Materialien	5
2.2 Eddy-Kovarianz-Technik	9
2.3 Validierung	12
2.3.1 Einleitung	12
2.3.2 Verfahrenskalibration und Leistungskenndaten	14
2.3.2.1 Kalibrierfunktion	14
2.3.2.2 Linearität	17
2.3.2.3 Präzision	18
2.3.2.4 Ausreißerfreiheit	19
2.3.2.5 Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze	19
2.3.3 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte	21
2.3.4 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch Matrixeffekte	22
2.3.5 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch zeitliche Effekte	25
2.3.6 Umsatzrate	26
3. Experimente und Ergebnisse	27
3.1 Verfahrenskalibration und Leistungskenndaten	27
3.1.1 Festlegung des praxismgerechten Arbeitsbereichs	27
3.1.2 Herstellung und Analyse der Kalibrierstandardproben	28
3.1.3 Test auf Linearität	29
3.1.4 Test auf Varianzenhomogenität	30
3.1.5 Anwendung der gewichteten Regression	30

3.1.6 Test auf Ausreißer	31
3.1.7 Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze	32
3.2 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte	33
3.3 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch Matrixeffekte	35
3.3.1 Wasserdampf	35
3.3.2 Lachgas	36
3.3.3 Ammoniak	37
3.3.4 Blausäure	37
3.3.5 Ozon	38
3.3.6 Partikelförmige anorganische Nitrate	39
3.4 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch zeitliche Effekte	41
3.5 Bestimmung der Umsatzrate von wichtigen NO _y -Verbindungen	43
3.5.1 Stickstoffdioxid	43
3.5.2 Salpetersäure	44
3.5.3 Peroxyacetylnitrat	45
3.6 Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit	47
4. Auswertung	50
4.1 Verfahrenskalibration und Leistungsdaten	50
4.2 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte	53
4.3 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch Matrixeffekte	53
4.3.1 Wasserdampf	53
4.3.2 Stickstoffhaltige Verbindungen	54
4.3.3 Ozon	55
4.3.4 Partikelförmige anorganische Nitrate	56
4.4 Beeinflussung durch zeitliche Effekte	56
4.5 Umsatzrate	57
4.5.1 Stickstoffdioxid	57
4.5.2 Salpetersäure	58
4.5.3 Peroxyacetylnitrat	58
4.5.4 Systemvergleich	59
4.6 Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit	59
4.7 Sonstiges	62
4.8 Schlussfolgerung	63
Literaturverzeichnis	64
Anhang zur Datenaufbereitung	68
Selbstständigkeitserklärung	70

Danksagung

Zum Gelingen dieser Diplomarbeit haben einige Personen beigetragen, bei denen ich mich an dieser Stelle ausdrücklich bedanken möchte.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Einax für die Übernahme der Betreuung dieser interdisziplinär angefertigten Diplomarbeit; für seine wohlwollende Betreuung verbunden mit seinem Interesse an dem Fortgang meiner Arbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Schulze für die Möglichkeit, diese Arbeit am Max-Planck-Institut für Biogeochemie anfertigen zu können sowie für die Übernahme der Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Freibauer, die mir viele Freiräume während meiner Arbeit ließ, aber immer interessiert am Fortgang meiner Diplomarbeit teilnahm. Sie stand mir bei Bedarf immer mit Rat und Tat zur Seite und ihre Hinweise und Anregungen waren sehr wertvoll für mich.

Des weiteren danke ich Frau Dr. Rebmann und Herrn Dr. Anthoni für ihre Anregungen und die Hilfe bei den meteorologischen Fragestellungen.

Mein Dank gilt Herrn Seifert und Herrn Dr. Ziegler für die Hilfe bei der Arbeit im Labor und im Feld.

Ich möchte Frau Dr. Bisutti, Frau Hilke und Herrn Jordan für die von ihnen durchgeführten chemischen Analysen danken.

Herrn Dr. Schumacher, Herrn Dr. Reichenbacher und Herrn Dr. Kraft danke ich für die Unterstützung bei statistischen Fragestellungen.

Frau Kuhlmann möchte ich dafür danken, dass sie mir unermüdlich mit fehlenden Gerätschaften ausgeholfen hat.

Abschließend gilt mein Dank Frau Dr. Weitz.

Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit werden die Ergebnisse der Validierung eines Messverfahrens vorgestellt, das nach der Eddy-Kovarianz-Technik gasförmige Flüsse von NO_y , sogenanntem reaktiven Stickstoff, misst. Das Verfahren nutzt die Reduktion von NO_y mit CO zu NO in einem beheizten Au-Katalysator bei 380 °C. Nachfolgend wird das NO mittels Chemilumineszenz, resultierend aus der Reaktion mit O_3 , nachgewiesen. In einem Arbeitsbereich von 0,28 ppbv bis 50,0 ppbv werden Linearität, Präzision und Robustheit anhand der NO_y -Komponente NO untersucht. Die Umsatzrate des Konverters für die wichtigen gasförmigen NO_y -Verbindungen NO_2 , HNO_3 und $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$ (PAN) wird bestimmt. Ebenso wird der Einfluss der möglichen Interferenzen H_2O , N_2O , NH_3 , HCN, O_3 und p-NO_3^- (anorganische partikelförmige Nitrate) untersucht. Die Fähigkeit der Messgeräte, rasche Änderungen in der NO_y -Konzentration zu erfassen, um für die Eddy-Kovarianz-Technik verwendbar zu sein, wird getestet.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass über den gesamten Arbeitsbereich Linearität gegeben ist, aber Heteroskedasizität herrscht. Durch gewichtete Regression (WLS) wird diesem Befund Rechnung getragen. Auch wird die bivariate Regression (BLS) verwendet, um der Varianzeninhomogenität zu begegnen. Das Verfahren hat sich als sehr robust gegenüber Eingriffen in das Messsystem und zeitlichen Veränderungen herausgestellt. Die Umsatzrate für NO_2 liegt bei = 97,7 %, die von HNO_3 bei = 74,9 % und die Umsatzrate von PAN bei 55 %. Von den möglichen Interferenzen stört H_2O die Messung, der Effekt kann aber korrigiert werden. NH_3 führt bei Konzentrationen von mehr als 6 ppbv zu Interferenz. Für O_3 können keine endgültigen Aussagen zu Interferenzeigenschaften getroffen werden. Partikelförmige anorganische Nitrate werden zu maximal 16 % umgesetzt. N_2O und HCN interferieren nicht mit NO_y . Die Untersuchung auf Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit hat ergeben, dass das Messsystem bedingt in der Lage ist, Flüsse zu messen. Hochfrequente Signale werden vom System stark gedämpft, so dass es nur unter guten Turbulenzbedingungen und nicht in unmittelbarer Bodennähe einsetzbar ist. Der Einfluss einzelner Komponenten des Systems auf die Dämpfung ist bekannt und kann gezielt verbessert werden.

Mit dem validierten NO_y -Messverfahren in Eddy-Kovarianz-Technik steht ein Verfahren zur Verfügung, das sich durch sehr gute Leistungskenndaten hinsichtlich der Kalibration auszeichnet. Das Messsystem weist gute Umsatzzraten für NO_y -Verbindungen auf, die auftretenden Interferenzen bei der Messung sind beherrschbar. Flussmessungen nach der Eddy-Kovarianz-Technik sind bedingt möglich, das System bietet aber Potential zur Verbesserung der Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit.

Abstract

A technique for the measurement of gaseous eddy-covariance fluxes of reactive nitrogen was validated in laboratory tests. The technique utilizes the conversion of NO_y compounds to NO in the presence of the reducing agent CO on a heated Au catalyst. The catalyst temperature was 380 °C. Subsequently, the NO is detected by chemiluminescence produced in reaction with O_3 . In the working range between 0.28 ppbv and 50.0 ppbv the linearity, precision, robustness and ruggedness were determined using NO as test gas. The conversion efficiency for the most important NO_y species NO_2 , HNO_3 , and $\text{H}_3\text{CC(O)OONO}_2$ (PAN) were investigated. The influence of the potential interferences H_2O , N_2O , NH_3 , HCN, O_3 , and p-NO_3^- (inorganic particulate nitrate) was also examined. The eddy-covariance performance of the system, depending on the ability of fast response to rapidly changing NO_y concentrations, was tested.

It was found, that there is linearity over the whole working range, but the errors in the calibration curve are not equal for all points. This heteroscedastic data is treated by weighted regression methods. Weighted least squares regression (WLS) and bivariate least squares regression (BLS) are used to calculate a calibration line, that takes into account the inhomogeneity of variances. The measurement method is very robust against interferences and rugged against temporal changes. The conversion efficiency was found to be = 97,7 % for NO_2 and = 74,9 % for HNO_3 and 55 % for PAN. H_2O interferes with the NO_y measurements, but this effect can be corrected. NH_3 in concentrations higher than 6 ppbv is as well an interference. For O_3 , it is already not possible to give final results whether it leads to interference or not. Particulate inorganic nitrate is converted to NO for less than 16 %. N_2O and HCN do not interfere with NO_y . The investigation of the eddy-covariance performance of the system gave no satisfying results. The system is not able to measure high frequency signals correctly. At this time the system can only be employed for accurate flux measurements under good conditions for turbulence and in a height, where lower frequencies occur. The effect of the system components on damping the higher frequencies is well-known and can be improved.

The validated NO_y measurement technique has a very good performance concerning sensitivity, repeatability, detection limit and other data describing performance of a calibration. The system has good conversion efficiencies for NO_y compounds and the occurring interferences can be handled. Eddy-covariance flux measurements are limited to special conditions, but the system can be improved for better flux determinations.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Berechnete NO_x -Emission der Landoberfläche für September bis November	1
Abb. 2: Globale nasse und trockene NO_y -N Deposition	3
Abb. 3: Schematische Darstellung des NO_y -Konverters	5
Abb. 4: Vereinfachtes Schema des Chemilumineszenz-Detektors	7
Abb. 5: Zeitfunktion $f(t)$ und Spektrum der Zeitfunktion	11
Abb. 6: Ablauf-Diagramm für die Validierung eines Analyseverfahrens	13
Abb. 7: Relativer Anteil einzelner Verbindungen an NO_y	26
Abb. 8: Versuchsaufbau bei der Verfahrenskalibration	28
Abb. 9: Residualanalyse der vorläufigen Kalibration	29
Abb. 10: Gewichtete Kalibrierfunktion (WLS) mit Standardabweichung s_y	30
Abb. 11: Versuchsaufbau „Beeinflussung durch veränderte Arbeitsschritte“	33
Abb. 12: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von Wasserdampf	35
Abb. 13: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von Ozon in trockener Luft	38
Abb. 14: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von Ozon in feuchter Luft	39
Abb. 15: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von partikelförmigen Nitraten	40
Abb. 16: Versuchsaufbau der Bestimmung der Umsatzrate von Salpetersäure	44
Abb. 17: Versuchsaufbau der Bestimmung der Umsatzrate von Peroxyacetylnitrat	45
Abb. 18: Messwerte und Kalibrierfunktion der Umsatzbestimmung von PAN	46
Abb. 19: Versuchsaufbau der Untersuchung der Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit	48
Abb. 20: Zeitfunktion realer und idealer Konzentrationsänderung und deren Spektren	48
Abb. 21: Transferfunktion für eine vermessene Versuchsanordnung	49
Abb. 22: Transferfunktion für wichtige vermessene Versuchsanordnungen	49
Abb. 23: Kalibriergeraden bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten	54
Abb. 24: Interferenzeigenschaften stickstoffhaltiger Verbindungen	55
Abb. 25: Transferfunktion des Messsystems für steigende und fallende Konzentrationen	60
Abb. 26: w_c -Kospektren und w' -Kospektren	61

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Globale NO _x -Emissionen	2
Tab. 2: Vom Summenparameter NO _y erfasste Substanzen und Substanzklassen	2
Tab. 3: Sonstige verwendete Messgeräte und Materialien	8
Tab. 4: Gemessene Ozon-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre	23
Tab. 5: Gehalte wichtiger stickstoffhaltiger Spurengase in bodennaher Atmosphäre	24
Tab. 6: Konzentration partikelförmiger Nitrate in der bodennahen Atmosphäre	25
Tab. 7: NO _y -Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre	26
Tab. 8: Messwerte der Verfahrenskalibration	28
Tab. 9: Residuen der gewöhnlichen (OLS) und der gewichteten (WLS, BLS) Regression	31
Tab. 10: Ergebnisse der Untersuchung auf Einflüsse durch veränderte Arbeitsschritte	34
Tab. 11: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Wasserdampf	35
Tab. 12: Kenndaten der Kalibrier- und Wiederfindungsfunktionen für Wasserdampf	36
Tab. 13: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Lachgas	36
Tab. 14: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Ammoniak	37
Tab. 15: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Blausäure	38
Tab. 16: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Ozon in trockener Luft	38
Tab. 17: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Ozon in feuchter Luft	39
Tab. 18: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von partikelförmigen Nitraten	40
Tab. 19: Ergebnisse der Untersuchungen auf mittelfristige zeitliche Effekte	41
Tab. 20: Ergebnisse der Untersuchungen auf langfristige zeitliche Effekte	42
Tab. 21: Ergebnisse der Bestimmung der Umsatzrate von Stickstoffdioxid	43
Tab. 22: Ergebnisse der Bestimmung der Umsatzrate von Salpetersäure	44
Tab. 23: Ergebnisse der Bestimmung der Umsatzrate von Peroxyacetylnitrat	46
Tab. 24: Zur Bestimmung der Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit untersuchte Konfigurationen	48
Tab. 25: Residuen von vier durchgeführten Kalibrationen	50
Tab. 26: Vergleich der gewöhnlichen (OLS) mit gewichteten (WLS, BLS) Kalibrationen	51
Tab. 27: Berechnete Nachweisgrenzen des Messverfahrens	52
Tab. 28: Vergleich der wahrscheinlichen totalen Messunsicherheiten der NO-Messung	52
Tab. 29: Wichtige Messwerte und Kenndaten der Untersuchungen auf zeitliche Effekte	56
Tab. 30: Messwertvergleich der Verfahrenskalibration mit der NO ₂ -Umsatzbestimmung	57
Tab. 31: Vergleich der Umsatzraten verschiedener Konverter	59
Tab. A1: Inhalt der beiliegenden CDs	68
Tab. A2: Format der Rohdaten	68
Tab. A3: Inhalt des Verzeichnis „Auswertung“ auf CD 1	69

Formelzeichen

a	Korrelationskoeffizient der linearen Regression, Achsenabschnitt
a_f	Korrelationskoeffizient der Wiederfindungsfunktion x_f , Achsenabschnitt
a_w	Korrelationskoeffizient der gewichteten linearen Regression, Achsenabschnitt
b	Korrelationskoeffizient der linearen Regression, Steigung, Empfindlichkeit
b_f	Korrelationskoeffizient der Wiederfindungsfunktion x_f , Steigung
b_w	Korrelationskoeffizient der gewichteten linearen Regression, Steigung
c_q	Korrelationskoeffizient der quadratischen Regression
c	Konzentration
\bar{c}	Mittelwert über n Messungen oder Ereignisse; $\bar{c} = \sum c_i / n$
Dc	Abweichung vom Mittelwert
Dc_{wahr}	wahrscheinlicher systematischer Fehler
Dc_{max}	maximaler systematischer Fehler
cov	Kovarianz
d	Residue
DS^2	Differenz der <u>Varianzen</u> aus den Reststandardabweichungen zweier Kalibrationen
F	Tabellenwert der <u>F</u> -Verteilung
f	<u>Freiheitsgrad</u>
i	Zählindex für Ereignisse, laufende Nummer
j	Zählindex für Ereignisse, laufende Nummer
i	<u>Imaginäre Einheit</u> : $\sqrt{-1}$
im	<u>Imaginärteil</u>
k	Konstante zur Berechnung der Bestimmungsgrenze x_{BG}
m	Anzahl der Messungen (innerhalb einer Serie)
n	Anzahl der Messungen oder Ereignisse
s	Standardabweichung für die Grundgesamtheit
P	Signifikanzniveau, Wahrscheinlichkeit für zweiseitige Fragestellung
\bar{P}	Signifikanzniveau, Wahrscheinlichkeit für einseitige Fragestellung
PW	<u>Prüfwert</u> für den <u>F</u> -Test
R	Permeationsrate
re	<u>Realteil</u>
RSD	relative Verfahrensstandardabweichung, Verfahrensvariationskoeffizient
s	<u>Standardabweichung</u> (für Werte aus einer Stichprobe)
s_L	<u>Standardabweichung des Leerwerts</u> oder <u>Blindwerts</u>
$s_{y,x}$	Reststandardabweichung, <u>Standardfehler der Kalibration</u>
$s_{y,x,a}$	<u>Standardfehler der um potentiellen Ausreißer bereinigten Kalibration</u>
$s_{y,x,a,w}$	<u>Standardfehler der um potentiellen Ausreißer bereinigten gewichteten Kalibration</u>

$s_{\hat{y}(x)c}$	<u>Standardabweichung einer aus der Kalibriergerade <u>berechneten</u>, an der Stelle x geschätzten Messgröße y. Dient auch der Berechnung des Vertrauensbereichs (engl.: <u>confidence interval</u>) der Kalibriergerade</u>
$s_{\hat{y}(x)p}$	<u>Standardabweichung eines aus der Kalibriergerade <u>berechneten</u>, an der Stelle x gemessenen, vorhergesagten (engl.: <u>predicted</u>) Messwerts y.</u>
$s_{y,x,f}$	<u>Standardfehler der Wiederfindungsfunktion x_f</u>
s_{xo}	Verfahrensstandardabweichung
t	Quantil der t -Verteilung
Tg	<u>T</u> eragramm: $1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g} \hat{=} 1 \text{ Mio. Tonnen}$
q	Temperatur
t	Taupunkt(temperatur)
u_{wahr}	<u>w</u> ahrscheinliche totale Mess <u>u</u> n <u>s</u> icherheit
VB	<u>V</u> ertrauens <u>b</u> ereich
w	vertikaler Wind
W	<u>W</u> ichtungsfaktor
w	Frequenz
WFR	<u>W</u> ieder <u>f</u> indungs <u>r</u> ate
x	Analysengröße, Gehaltsgröße
x_a	<u>a</u> us <u>r</u> ei <u>ß</u> er <u>v</u> erdächtiger Analysenwert
x_{BG}	<u>B</u> estimmungs <u>g</u> renze
x_f	Wieder <u>f</u> indungsfunktion, $x_f = f(x)$
x_{EG}	<u>E</u> rfassungs <u>g</u> renze
x_{NG}	<u>N</u> achweis <u>g</u> renze
y	Messgröße, Messwert
y_a	<u>a</u> us <u>r</u> ei <u>ß</u> er <u>v</u> erdächtiger Messwert
y_A	Messwert, der aus Vermessung einer <u>A</u> nalysenprobe erhalten wurde
y_f	Messwert aus Wieder <u>f</u> indung <u>e</u> xperiment ermittelt
y_k	<u>k</u> ritischer Messwert: Schnittpunkt oberer Vertrauensbereichsgrenze mit y -Achse
$y_{k,w}$	<u>k</u> ritischer Messwert der ge <u>w</u> ichteten Regression
y_L	Messwert einer <u>L</u> eer- oder Blindprobe, Blindwert, Leerwert
$\hat{y}(x)$	aus der Kalibriergerade an der Stelle x <u>b</u> erechnete Messgröße y

Anmerkung

In der Diplomarbeit werden bei der Verwendung von Summenzeichen (Σ) in der Regel die Laufindices wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Abkürzungen

BLS	gewichtete orthogonale Regression (<u>b</u> ivariate <u>l</u> east <u>s</u> quares)
CLD	<u>C</u> hemilumineszenzdetektor
cps	Ereignisse pro Sekunde (<u>c</u> ounts <u>p</u> er <u>s</u> econd)
GLS	gewöhnliche Regression (<u>G</u> aussian <u>l</u> east <u>s</u> quares)
GPT	<u>G</u> asphasentitration
k. A.	<u>k</u> eine <u>A</u> ngabe
KW	<u>K</u> ohlen <u>w</u> asserstoff
NPN	<u>n</u> - <u>P</u> ropyl <u>n</u> itrat
ODR	orthogonale Regression (<u>o</u> rthogonal <u>d</u> istance <u>r</u> egression)
OLS	gewöhnliche Regression (<u>o</u> rdinary <u>l</u> east <u>s</u> quares)
PAG	Reinstluftgenerator (<u>p</u> ure <u>a</u> ir generator)
PAN	<u>P</u> eroxy <u>a</u> cetyl <u>n</u> itrat
PFA	<u>P</u> erfluor <u>a</u> lkoxy-Kopolymer
PMT	Sekundärelektronenvervielfacher (<u>p</u> hoto <u>m</u> ultiplier <u>t</u> ube)
PPN	<u>P</u> eroxypropionyl <u>n</u> itrat
PVF	<u>P</u> olyvinylfluorid
TLS	orthogonale Regression (<u>t</u> otalized <u>l</u> east <u>s</u> quares)
WLS	gewichtete Regression (<u>w</u> eighted <u>l</u> east <u>s</u> quares)

1. Einleitung

1.1 Grundlagen

Stickstoff ist ein essentielles Element für alle Lebewesen auf der Erde. Fast der gesamte Stickstoffvorrat der Erde liegt jedoch als elementarer Stickstoff N_2 in der Erdatmosphäre vor und ist für die Mehrzahl der Lebewesen, mit Ausnahme einiger Mikroorganismen, nicht verfügbar. Biologisch verfügbar ist nur sogenannter fixierter Stickstoff, der reduziert oder oxidiert in Verbindungen vorliegt. Der Prozess der wechselseitigen Umwandlung zwischen den Stickstoffverbindungen unterschiedlicher Oxidationsstufe und der Transport dieser Verbindungen zwischen den Kompartimenten Atmosphäre, Hydrosphäre, Pedosphäre und Biosphäre ist als biogeochemischer Stickstoffkreislauf bekannt.

Der Mensch greift, bedingt durch die steigende Bevölkerungszahl und vermehrte Urbanisation, durch Industrialisierung und Intensivierung der Landwirtschaft zunehmend in den Stickstoffkreislauf ein. Etwa seit den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts übersteigt die anthropogen verursachte N-Fixierung in den terrestrischen Ökosystemen die natürliche N-Fixierung [1]. Die bedeutendsten gasförmigen Verbindungen des N-Kreislaufs sind Ammoniak und dessen Derivate, als NH_x zusammengefasst, Lachgas, N_2O , und Stickstoffmonoxid sowie Stickstoffdioxid, als NO_x zusammengefasst. Die jährliche Emission dieser Verbindungen in die Troposphäre beläuft sich auf 10 – 17 Tg N_2O -N [2], 45 – 83 Tg NH_x -N [3] und 23 - 81 Tg NO_x -N [4]. Die Freisetzung von NO_x erfolgt zunächst hauptsächlich in Form von Stickstoffmonoxid, welches dann teilweise zum Dioxid oxidiert wird. Abbildung 1 zeigt die berechneten NO_x -Emissionen, die von der Landoberfläche ausgehen, während des meteorologischen Herbstes der Nordhalbkugel.

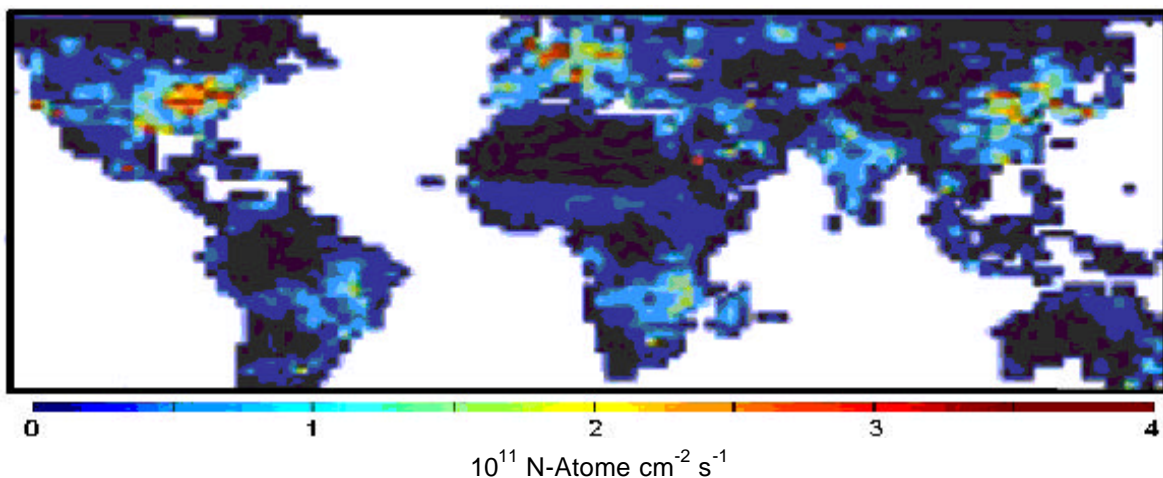


Abb. 1: Berechnete NO_x -Emission der Landoberfläche für September bis November [5]

Der anthropogene Anteil an den NO_x -Emissionen wird auf bis zu 80 % geschätzt [6]. Tabelle 1 zeigt die Quellen des NO_x und ihre Stärke in vorindustrieller Zeit und heute.

Tab. 1: Globale NO_x -Emissionen in Tg N a^{-1} [3]

Quelle	Vorindustriell	Heute
Verbrennung fossiler Brennstoffe	0	20 - 24
Verbrennung von Biomasse	0,25 - 7	3 - 13
Emission aus Böden	3,59 - 18,2	4 - 21
natürlich	4 - 15,5	4 - 15,5
anthropogen	?	1,8 - 5,4
Blitzschlag	3 - 25	3 - 25
Luftfahrt	0	0,23 - 0,6
Ammoniak-Oxidation	0,2 - 0,6	0,5 - 3
Stratosphärische Intrusion	0,1 - 0,6	0,1 - 0,6
Summe	7,8 - 41	23 - 81

Die Stickoxide NO_x können unter atmosphärischen Bedingungen weiter oxidiert werden zu Verbindungen, die unter dem Summenparameter NO_z zusammengefasst werden. Die Summe aus NO_x und seinen atmosphärischen Oxidationsprodukten NO_z ist definiert als NO_y , das häufig auch als „reaktiver Stickstoff“ bezeichnet wird [7]:

$$\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{NO}_z. \quad (1)$$

NO_y kann auch definiert werden als: „Alle Oxide des Stickstoffs, in denen das Stickstoffatom die Oxidationszahl +2 oder höher hat“ [8]. Zu den NO_y -Verbindungen zählen unter anderem die in Tabelle 2 zusammengefassten Substanzen und Substanzklassen.

Tab. 2: Vom Summenparameter NO_y erfasste Substanzen und Substanzklassen

Name	Chem. Formel	Substanzklasse	Chem. Formel
Stickstoffmonoxid	NO	Anorganische Nitrate	$\text{NO}_3?$
Stickstoffdioxid	NO_2	Alkylmononitrate	RONO_2
Stickstofftrioxid	NO_3	Alkyldinitrate	$\text{R(ONO}_2)_2$
salpetrige Säure	HNO_2	Peroxyalkylnitrate	ROONO_2
Salpetersäure	HNO_3	Peroxyacylnitrate	RC(O)OONO_2
Peroxyalpersäure	HNO_4	Nitrooxyalkohole	O_2NOROH
Säureanhydrid	$\text{N}_2\text{O}_x \quad x=3,4,5$	Carbonylnitrate	RC(O)RONO_2
Peroxyacetylnitrat	$\text{H}_3\text{CC(O)OONO}_2$		

1.2 Wirkung von „reaktivem Stickstoff“

Die Folgen der stetig steigenden Emission von Stickoxiden und damit auch der Zunahme von NO_y sind vielfältig: Die emittierten Stickoxide beeinflussen die Oxidationskapazität der Atmosphäre [9], da sie Reaktionen mit den wichtigsten atmosphärischen Oxidantien, dem Hydroxylradikal OH und dem Perhydroxyl-Radikal HO_2 sowie dem Ozon O_3 und dem Sauerstoff-Radikal O eingehen. In Gegenwart von weiteren Schadstoffen wie Kohlenmonoxid CO und Kohlenwasserstoffen KWs aus unvollständig verbrannten Kraftstoffen können Stickoxide zur Ausbildung von photochemischen Smog führen [9]. Dieser zeichnet sich durch hohe Konzentrationen von Ozon aus, dem

wichtigsten atmosphärischen gasförmigen Schadstoff für die menschliche Gesundheit. Hohe O₃-Konzentrationen führen auch bei Pflanzen zu Stress und Schädigungen, die sich negativ auf deren Produktivität auswirken.

Wenn die emittierten Stickoxide in Form nasser oder trockener Deposition wieder aus der Atmosphäre ausgetragen werden, können sie insbesondere in der Biosphäre zu nachhaltigen Veränderungen führen. Während es bei der trockenen Deposition noch beträchtlichen Forschungsbedarf gibt, ist das Wissen um die Quantität und die Auswirkungen der nassen Deposition recht umfangreich. Ein wichtiges Endprodukt der atmosphärischen Oxidation von Stickoxiden ist Salpetersäure [9]. Als nasse Deposition ist sie Teil des sauren Regens und führt zu Korrosionsschäden an Gütern und zu Schädigungen von Ökosystemen. In Folge des Absinkens des pH-Wertes des Bodens durch sauren Regen kommt es zur Freisetzung phytotoxischer Elemente sowie zu Auswaschungen wichtiger Pflanzennährstoffe. Die Auswaschung von Nährstoffen bei gleichzeitigem Eintrag des Nährelements Stickstoff durch die NO_y-Deposition führt zu Ungleichgewichten im Nährstoffverhältnis und hat Auswirkungen zum Beispiel in Form des Waldsterbens [10]. Auch benachteiligt die wachstumsstimulierende Wirkung der NO_y-Deposition die Pflanzenarten, die an nährstoffarme Standorte angepasst sind. Es kommt in der Folge zu einer Verringerung der Biodiversität [11], deren Auswirkungen noch nicht abzuschätzen sind.

Ist der Stickstoffeintrag in das Ökosystem so hoch, dass es zu einer Stickstoff-Sättigung kommt, wird überschüssiger Stickstoff über Oberflächen- und Grundwasser ausgetragen. Dies führt zu einer für den Menschen potentiell gesundheitsschädlichen Belastung des Grundwassers mit Nitraten sowie zu einer Eutrophierung der Oberflächen- und nachfolgend der Mündungsgebiete und Küstengewässer [12]. Abbildung 2 zeigt die berechnete globale Verteilung der nassen und trockenen NO_y-Deposition.

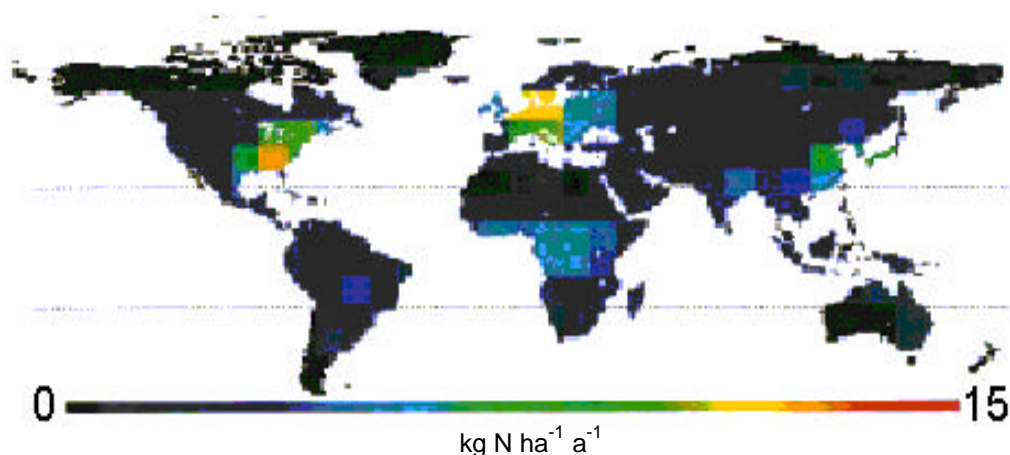


Abb. 2: Globale nasse und trockene NO_y-N Deposition [3]

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Mit steigendem Wissen um die Einflüsse von Stickoxidemissionen auf die Umwelt wurden vermehrt Anstrengungen unternommen, Konzentrationen und Flüsse von NO_y zu bestimmen. Während die nasse Deposition von NO_y vergleichsweise einfach bestimmbar ist, wurde die Messung trockener, gasförmiger Deposition erst Anfang der 80er Jahre möglich, als ein geeignetes Verfahren zur Messung von NO_y entwickelt wurde [13]. Dabei werden die NO_y -Spezies zu NO reduziert und in schneller Reaktion mit Ozon über Chemilumineszenz nachgewiesen. Kombiniert man diese Geräte mit Vorrichtungen zur dreidimensionalen Windfeldmessung, so können nach der Eddy-Kovarianz-Methode NO_y -Flüsse bestimmt werden. Das Wissen um die Flüsse ist vor dem Hintergrund der genannten umweltverändernden Eigenschaften, insbesondere des Nährstoffeintrags, von großer Bedeutung. Bisher wurden Flussmessungen nur saisonal oder über kurze Zeiträume durchgeführt. Einzig eine in Massachusetts, USA betriebene Messeinrichtung ist seit 1989 durchgängig in Betrieb (s. a. Tab. 7).

Das Max-Planck-Institut für Biogeochemie plant mit einer vorhandenen Messanordnung zur NO_y -Flussbestimmung die Errichtung eines zweiten dauerhaften Standorts. Es würde damit im Zentrum Europas, dem am meisten von NO_y -Deposition betroffenen Kontinent [12], möglich, eine langjährige Zeitreihe zu etablieren. Die dadurch gewonnenen Daten tragen zum Verständnis von Ausmaß und zeitlicher Dynamik gasförmiger NO_y -Flüsse zwischen Atmosphäre und Biosphäre bei. Sie liefern zudem wertvolle Beiträge zur Quantifizierung des Stickstoffkreislaufs und zum Wissen um die Interaktion zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffkreislauf. Die gewonnenen Daten können bei der Verifizierung von Modellen und bei der Simulation von Stickstoffflüssen helfen. Ein Ökosystemvergleich zwischen dem genannten Ökosystem in Massachusetts, USA und dem Ökosystem des Thüringer Standorts würde möglich.

Dazu ist es notwendig, über eine zuverlässige, möglichst wartungsarme Messeinrichtung zu verfügen, die genaue Werte liefert. Die Validierung der vorhandenen Messanordnung zum Nachweis der Eignung für die vorgesehenen Aufgaben ist das Ziel dieser Diplomarbeit. Nach einer Beschreibung der vorhandenen Messgeräte und einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Flussmessung nach dem Prinzip der Eddy-Kovarianz wird die Vorgehensweise bei der Validierung vorgestellt. Im zweiten Teil werden die zur Validierung durchgeführten Experimente und die erhaltenen Messwerte dargestellt. Abschließend findet die Bewertung der Ergebnisse statt.

2. Materialien und Methoden

2.1 Verwendete Messgeräte und sonstige Materialien

NO_y-Konverter

Das Instrument (Eco Physics AG, Dürnten, CH) dient der Reduktion von NO_y zu NO. Der Probengaseinlass und das Gehäuse sind modifiziert worden und entsprechen nun den folgenden Beschreibungen. Kernstück des Konverters ist ein 150 g schweres Goldrohr von 49,6 cm Länge, einem Außendurchmesser von 0,6 cm und einem Innendurchmesser von 0,4 cm. Dies ergibt eine katalytisch aktive Oberfläche von 157 cm². Das Goldrohr liegt in einem Glasrohr von 104 cm Länge und einem Innendurchmesser von 0,9 cm ein. Eine Seite des Glasrohres ist zur Atmosphäre offen und stellt den Probengas-Einlass dar. Das Goldrohr wird auf der Seite des Probengas-Einlasses durch eine Verjüngung des Glasrohres fixiert, auf der anderen Seite durch einen Glasstab, der mit dem gläsernen Rohr verschraubt ist. Zwischen Probengas-Einlass und Verjüngung sind zwei Glasstutzen angesetzt, die der Zuführung von Kalibriergas und Reduziergas dienen (s. Abb. 15). Das Glasrohr liegt in einem Thermoelement ein, das auf 380 °C geheizt und thermisch isoliert ist. Zwei elektrische Drei-Wege-Ventile dienen der Steuerung des Kalibriergasflusses, der alternativ vor oder hinter dem Goldrohr zugeführt oder auch ungenutzt wieder abgeführt werden kann. Zwischen Glasrohr und Probengas-Auslass befindet sich ein 2 µm Edelstahl-Filter (Swagelok SS-4FW-2) und ein mechanisches Dosierventil (Swagelok SS-SS4), das den Probengasfluss unter den gegebenen Bedingungen (s. Kap. 3.) auf $(905,7 \pm 0,5)$ ml/min begrenzt. Alle Komponenten sind in einem wetterfesten Gehäuse gekapselt. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau des Konverters.

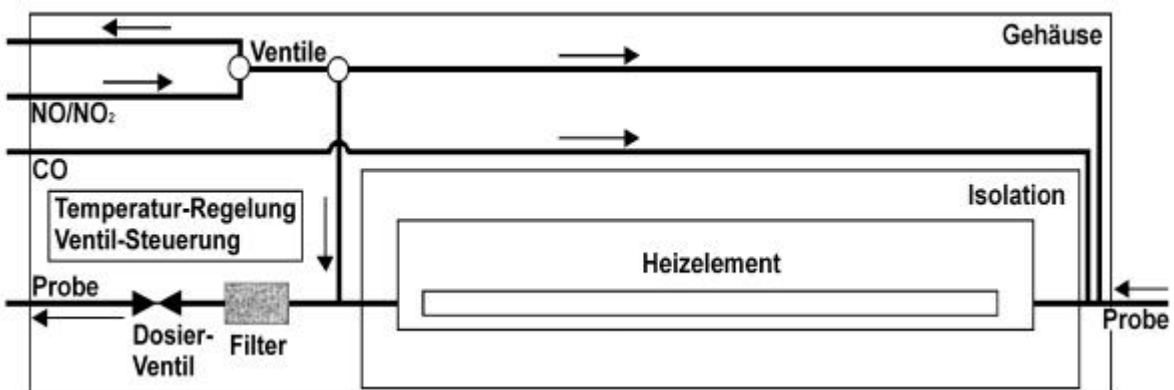


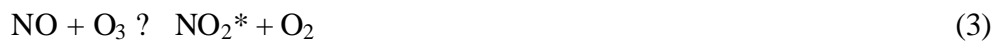
Abb. 3: Schematische Darstellung des NO_y-Konverters

Als reduzierende Komponente für das NO_y wird gefiltertes Kohlenmonoxid genutzt. Im Gegensatz zu Wasserstoff, der alternativ verwendet werden könnte [14], bietet es den Vorteil, dass das im Konverter entstehende Oxidationsprodukt Kohlendioxid im Gegensatz zu Wasser bei der nachfolgenden NO-Messung nicht als Interferent wirkt. Nachteilig ist, dass es nicht in so hoher Reinheit verfügbar ist wie Wasserstoff und bereits in geringen Konzentrationen toxisch wirkt. Gleichung (2) zeigt an der NO_y -Komponente NO_2 beispielhaft die im Konverter ablaufende Reduktion von NO_y zu NO.



Chemilumineszenz-Detektor CLD 780 TR

Das Gerät (Eco Physics AG) dient dem Nachweis von NO. Das Messprinzip beruht auf der als Gasphasentitration (GPT) bezeichneten Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Ozon. Dabei entstehen bei Raumtemperatur etwa 7 % elektronisch angeregte NO_2^* -Moleküle [15].



Unter Emission von Photonen mit einer Wellenlänge von 600 bis 3000 nm gehen die angeregten Moleküle in den Grundzustand über [15].



Die Reaktion findet in der sogenannten Hauptkammer des Gerätes statt. Die Photonen, deren Anzahl proportional der Analytmoleküle ist, werden von einem Sekundärelektronenvervielfacher (PMT) verstärkt und in ein elektrisches Signal umgesetzt. Der PMT ist gekühlt, um elektronisches Rauschen zu vermindern. Um Kondensation am gekühlten PMT zu verhindern, wird dieser mit Sauerstoff oder getrockneter Luft gespült. Das zur GPT benötigte Ozon wird wahlweise aus getrockneter Luft oder aus reinem Sauerstoff durch eine UV-Lampe generiert und der Hauptkammer zugeführt. Die erzeugte Ozonkonzentration liegt bei etwa 3 Vol.-%. Die Verwendung reinen Sauerstoffs führt zu höherer Empfindlichkeit und geringerem Blindwert. Das Gerät verfügt über eine Vorkammer, die der Eliminierung von Interferenzen, hervorgerufen durch chemische Verbindungen, die ebenfalls zur Chemilumineszenz befähigt sind, dient. Da diese Messung mit Zeitverlust verbunden ist, ist die Option deaktiviert. Die GPT findet bei vermindertem Druck statt, um zu verhindern, dass angeregte NO_2 -Moleküle ihre Energie durch Stöße mit anderen Molekülen anstatt durch Photoemission verlieren. Das Vakuum wird durch eine angeschlossene Pumpe in Verbindung mit einer kritischen Düse erzeugt. Die Pumpe sorgt auch für den Transport des Analytgasstromes durch das Messgerät. Über eine analoge Schnittstelle kann ein Computer zur Steuerung des Gerätes sowie zur Datenaufzeichnung angeschlossen werden. Außerdem verfügt der CLD über eine externe Stromversorgung.

Abbildung 4 zeigt ein vereinfachtes Diagramm des CLD 780 TR. Informationen zu den Spezifikationen des für den Betrieb des CLD benötigten Zubehörs finden sich in Tabelle 3.

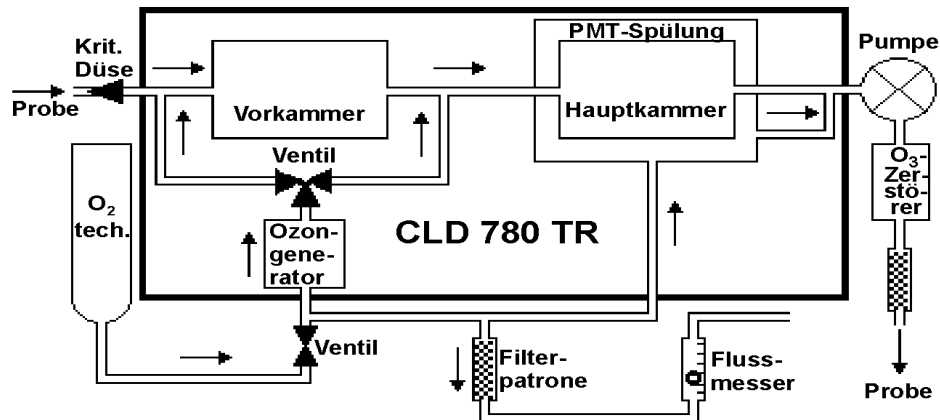


Abb. 4: Vereinfachtes Schema des Chemilumineszenz-Detektors CLD 780 TR

Reinstluft-Generator PAG 003

Der Generator (Eco Physics AG) entfernt weitgehend Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Ozon, Schwefeldioxid und Partikel aus der Luft und wird zur Kalibration benötigt. Die Luft wird von einem Kompressor angesaugt und über Filter die Partikel weitgehend entfernt. Die komprimierte Luft wird gekühlt, um Kondensat abzuscheiden, und dann in einem Palladium-Katalysator auf 300 °C erhitzt, um Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid zu oxidieren. Anschließend wird die Luft über eine UV-Lampe mit Ozon angereichert, das verbliebene Luftverunreinigungen oxidiert. Abschließend wird das Gas über eine Aktivkohle-Patrone geführt, in der die Luftschadstoffe sorbiert werden und sich das Ozon zersetzt.

Gasmisch-Einheiten S6100 und S100

Hierbei handelt es sich um Multi-Gas-Kalibriergeräte (EnviroNics[®] Inc., Tolland, USA), die ein Gas mit Reinstluft verdünnen, um unterschiedlich konzentrierte Kalibrierstandards herzustellen. Zusätzlich kann über einen Ozongenerator, der mit einer UV-Lampe arbeitet, die Reinstluft mit Ozon bis zu einer Konzentration von 500 ppbv angereichert werden, was die Geräte auch zu einer GPT befähigt. Der S6100 und der S100 verfügen über einen Anschluss für Reinstluft und vier Anschlüsse für weitere Gase. Ein Massenflussregler fördert das Reinstgas mit bis zu 10 l/min, ein weiterer Massenflussregler das zu verdünnende Gas mit bis zu 20 ml/min. Beide Gasströme werden in einer Mischkammer vereinigt und stehen dann als Kalibrier- oder Prüfgas zur Verfügung. Sofern nicht anders erwähnt, wird für die Versuche ein Fluss von 2500 ml/min verwendet. Die Gase wurden den Multi-Gas-Kalibriergeräten mit einem Anschlussdruck von $1,4 \pm 0,2$ bar zugeführt.

Ozon-Analysator S300

Im S300 (EnviroNics® Inc.) wird die UV-Absorption von Ozon bei 254 nm zur Bestimmung der Ozon-Konzentration genutzt. Dabei wird abwechselnd die ozonhaltige und die ozonfreie Probe, die durch Passieren eines Ozon-Zerstörers aus Manganoxiden erhalten wird, vermessen. Aus der Differenz wird die Ozonkonzentration berechnet. Der Probengasfluss soll 1 – 2 l/min betragen und wird über eine Pumpe geregelt.

Taupunkt-Generator LI-610

Mit dem Li-Cor 610 (LI-COR Inc., Lincoln, USA) kann ein feuchter Luftstrom von bis zu 2 l/min mit einem bekannten Taupunkt zwischen 0 und 50 °C bereitgestellt werden. Dazu wird der Luftstrom über einen porösen Stein in einem mittels Peltier-Element thermostatierten Wasserbad versprüdelt.

Kleingeräte und Materialien

Weitere verwendete Messgeräte und Materialien sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Sonstige verwendete Messgeräte und Materialien

Geräte und Materialien	Hersteller und Spezifikation
<i>Zum Betrieb des CLD 780 TR</i>	
Vakuumpumpe	BOC Edwards (Kirchheim, D), XDS 10 C
Ozon-Zerstörer	Eco Physics (Dürnten, CH), Modellversion QS-H
Festspannungsnetzgerät	EA-Elektro-Automatik (Viersen, D), EA-PS 824-10 SMB
Datenaufzeichnung	Personalcomputer, Windows NT, Lab View™ Ver. 5.1
Trockenmittelpatrone	W. A. Hammond Drierite (Xenia, USA), Artikel 26800
Filtermittelpatrone	Eco Physics (Dürnten, CH), Silencer 708042
Sauerstoff	Messer Griesheim (Krefeld, D), O ₂ , technische Qualität
Flussmesser	ABB Automation (Eschborn, D), Modell 10A6142DA1F4X0 für O ₂
Schaltmodul	National Instruments (München, D), Serie SC-206X
Prüfgasgemisch NO	Air Liquide (Berlin, D), 9,13 mol-ppm ± 2% NO 3.0 in N ₂ 5.5
<i>Zum Betrieb des NOy-Konverters</i>	
Massenflussregler	Analyt-MTC (Müllheim, D), GFC 171, 0-100 ml/min, kalibriert für CO
Kohlenmonoxid	Messer Griesheim (Krefeld, D), CO 4.7
Filter für Kohlenmonoxid	Headline Filters (Aylesford, UK), Aktivkohlefilter m. S-Imprägnierung
<i>Zur Bestimmung der Umsatzraten</i>	
Permeationsröhrchen	Vici Metronics (Poulsbo, USA), Dynacal® Std#19: HNO ₃ (68%), 14,1 ng/min ± 10 % bei 30 °C
Wasserbad	Mellert (Schwabach, D), WB22
Filterhalter	Savillex® (Minnetonka, USA), Serie 47 „All Teflon“
Salpetersäurefilter	Pall (Dreieich, D), Nylasorb® Ø = 47mm, 1µm PG
Gasprobenbeutel	PlasticFilm (Royal Oak, USA), 220 l Tedlar® (PVF)
<i>Zur Bestimmung von Interferenzen</i>	
Prüfgasgemisch N ₂ O	Messer Griesheim (Krefeld, D), 408 mol-ppm ± 2 % N ₂ O 2.5 in N ₂ 5.0
Prüfgasgemisch NH ₃	Messer Griesheim (Krefeld, D), 3,77 mol-ppm ± 3% NH ₃ 3.8 in N ₂ 5.0
Prüfgasgemisch HCN	Messer Griesheim (Krefeld, D), 520 mol-ppb ± 3% HCN in N ₂ 5.0
Partikelfilter	Pall (Dreieich, D), Glasfaserfilter Typ A/E Ø = 47mm, 1µm PG
<i>Zur Bestimmung der Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit</i>	
3/2-Wege-Magnetventil	Bürkert (Ingelfingen, D), Typ 0127T 1/16 CC PD NPT1/8
<i>Sonstiges</i>	
Massenflussmesser	Analyt-MTC (Müllheim, D), GFM 1700, 0-5 l/min, kalibriert für Luft
Seifenblasenzähler	Sensidyne® (Clearwater, USA), Gilian® Gilibrator 0,02-6 lpm

2.2 Eddy-Kovarianz-Technik

Die Eddy-Kovarianz-Technik ist eine mikrometeorologische Methode zur Messung von Flüssen innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht. Die atmosphärische Grenzschicht ist der Teil der Troposphäre, der direkt durch die Erdoberfläche beeinflusst wird und innerhalb kurzer Zeiträume von weniger als einer Stunde auf diese Beeinflussung reagiert [16]. Während in der freien Atmosphäre laminare Strömungsverhältnisse vorgefunden werden, herrscht in der atmosphärischen Grenzschicht Turbulenz, für die das Auftreten von Verwirbelungen charakteristisch ist. Stofftransport findet in dieser Schicht vor allem in Verbindung mit Wirbeln statt. Der englische Begriff für Wirbel lautet „eddy“.

Voraussetzungen für Flussmessungen nach der Eddy-Kovarianz-Technik sind Turbulenz, horizontale Homogenität der atmosphärischen Schichtung und ein mittlerer Vertikalwind, der gleich null ist. Es gibt noch weitere Bedingungen, die erfüllt sein müssen für korrekte Eddy-Kovarianz-Messungen, die jedoch für das folgende Verständnis nicht notwendig sind und auf deren Erläuterung deshalb verzichtet wird. Die weiteren Betrachtungen zur Eddy-Kovarianz-Technik werden am Beispiel des vertikalen Windes w und der NO_y -Konzentration c dargestellt.

Wie erwähnt, reagiert die Grenzschicht schnell auf Beeinflussungen, so dass zur analytischen Erfassung der turbulenten Ereignisse üblicherweise Halbstundenmittelwerte \bar{w} gebildet werden.

$$\bar{w} = 1/n \sum w_i ; \bar{c} = 1/n \sum c_i \quad (5)$$

Jeder einzelne Messwert, der zum Halbstundenmittelwert beiträgt, lässt sich darstellen als Mittelwert \bar{w} und die Abweichung vom Mittelwert Δw .

$$w_i = \bar{w} + \Delta w ; c_i = \bar{c} + \Delta c \quad (6)$$

Die Multiplikation des aktuellen Messwertes des vertikalen Windes w_i und der zugehörigen aktuellen NO_y -Konzentration c_i ergibt den NO_y -Fluss, der mit dem aktuell beobachteten turbulenten Ereignis verbunden ist. Anschließende Mittelwertbildung führt zu:

$$1/n \sum (w_i \cdot c_i) = \overline{w \cdot c} \quad (7)$$

Aus den Gleichungen (6) und (7) folgt:

$$\overline{w \cdot c} = \overline{(\bar{w} + \Delta w) \cdot (\bar{c} + \Delta c)} \quad (8)$$

$$\overline{w \cdot c} = \overline{\bar{w} \cdot \bar{c} + \Delta w \cdot \Delta c + \Delta w \cdot \bar{c} + \bar{w} \cdot \Delta c} \quad (9)$$

$$\overline{w \cdot c} = \overline{\bar{w} \cdot \bar{c}} + \overline{\Delta w \cdot \Delta c} + \overline{\Delta w \cdot \bar{c}} + \overline{\bar{w} \cdot \Delta c} \quad (10)$$

Die letzten beiden Terme der Gleichung (10) werden zu null, da der Mittelwert über die Abweichung vom Mittelwert $\overline{\Delta w}$ beziehungsweise $\overline{\Delta c}$ null ist.

$$\overline{w \cdot c} = \overline{w} \cdot \overline{c} + \overline{\Delta w \cdot \Delta c} \quad (11)$$

Da gilt, dass die mittlere vertikale Windgeschwindigkeit \overline{w} gleich null ist, vereinfacht sich Gleichung (11) schließlich zu:

$$\overline{w \cdot c} = \overline{\Delta w \cdot \Delta c} = \overline{(w - \overline{w}) \cdot (c - \overline{c})} = 1/n \sum_{i=1}^n [(w_i - \overline{w}) \cdot (c_i - \overline{c})] \equiv \text{cov}\langle w, c \rangle \quad (12)$$

Damit entspricht der vertikale Fluss von NO_y zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre der Kovarianz aus dem vertikalen Wind w und der NO_y -Konzentration c .

In der atmosphärischen Grenzschicht findet ein Übergang von großen (10^3 m) zu kleinen (10^{-3} m) Wirbeln statt, die schließlich in molekulare Diffusion übergehen [17]. Je kleiner die Wirbel sind, desto kürzer ist in der Regel auch ihre Lebensdauer. Zur Erfassung auch der kleinen Wirbel und der zugehörigen NO_y -Konzentration sind daher schnelle Messinstrumente erforderlich. Die zur Windgeschwindigkeitsmessung eingesetzten hochauflösenden Ultraschallanemometer führen 100 Messungen pro Sekunde durch, die zu 20 Messwerten pro Sekunde gemittelt werden. Die Windgeschwindigkeitsdaten gelten damit als praktisch ideale Daten. Aus den Daten, die das Ultraschallanemometer liefert, lässt sich bei Kenntnis von Luftdruck und Luftfeuchte die virtuelle Temperatur der Luft berechnen. Auf diese Weise erhält man zusätzlich praktisch ideale Lufttemperaturdaten.

Die gemessenen Windgeschwindigkeitsdaten w_i und Lufttemperaturdaten q_i stellen jeweils eine (diskrete) Zeitfunktion $f(t)$ dar, die man als additive Überlagerung vieler Wellenfunktionen mit jeweils unterschiedlichen Frequenzen und Amplituden betrachten kann. Durch Fourierzerlegung transformiert man die Zeitfunktion aus dem physikalischen Zeitraum in den sogenannten Phasen- oder Frequenzraum und erhält formal die Spektraldichte, im Folgenden dargestellt an der vertikalen Windgeschwindigkeit w . Jede einzelne aus einem Messwert hervorgegangene Fouriertransformierte $F_w(\mathbf{w})$ besitzt einen Real- und einen Imaginärteil und ist somit unanschaulich. Deshalb wird üblicherweise das Betragsquadrat gebildet:

$$|F_w(\mathbf{w})|^2 = F_w(\mathbf{w})^* \cdot F_w(\mathbf{w}) = [F_{w, \text{re}}(\mathbf{w})]^2 + [F_{w, \text{im}}(\mathbf{w})]^2 \quad (13)$$

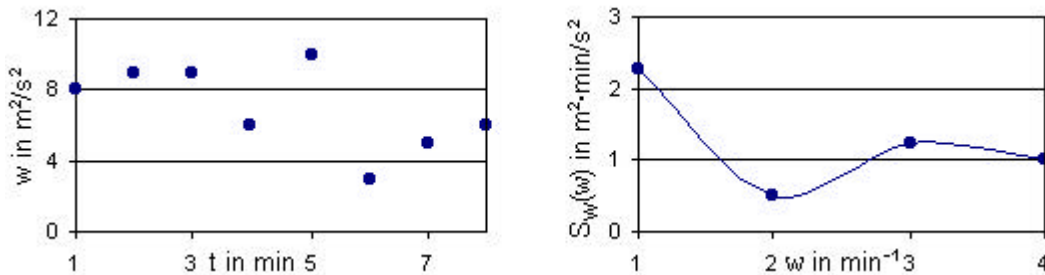
Summiert man die Betragsquadrate der Fouriertransformierten auf, erhält man die Varianz.

$$\mathbf{s}_w^2 = 1/n \sum_{i=1}^n (w_i - \overline{w})^2 = \sum_{\mathbf{w}=1}^{n-1} |F_w(\mathbf{w})|^2 \quad (14)$$

Das Betragsquadrat $|F_w(\mathbf{w})|^2$ stellt damit den Anteil einer Welle der Frequenz \mathbf{w} an der Varianz dar [16]. Geht man von diskreten Zuständen zum kontinuierlichen Spektrum über, gelangt man zur spektralen Dichte $S_w(\mathbf{w})$. Das Integral ergibt die Varianz.

$$s_w^2 = \int S_w(\mathbf{w}) d\mathbf{w} \quad (15)$$

Abbildung 5 zeigt den Übergang von der Zeitfunktion zum kontinuierlichen Spektrum.



**Abb. 5: Zeitfunktion $f(t)$: Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit (links)
Spektrum der Zeitfunktion: Spektrale Dichte in Abhängigkeit der Frequenz. Wegen Faltung der höheren Frequenzen an der Nyquist-Frequenz $w_f = w / 2$ halbiert sich die Anzahl der Datenpunkte (rechts)**

Kombiniert man die beiden idealen Variablen vertikale Windgeschwindigkeit w und Lufttemperatur q analog Gleichung (13), dann erhält man:

$$F_w(\mathbf{w})^* \cdot F_q(\mathbf{w}) = [F_{w,\text{re}}(\mathbf{w}) - iF_{w,\text{im}}(\mathbf{w})] \cdot [F_{q,\text{re}}(\mathbf{w}) + iF_{q,\text{im}}(\mathbf{w})] = \quad (16)$$

$$F_{w,\text{re}}(\mathbf{w})F_{q,\text{re}}(\mathbf{w}) + F_{w,\text{im}}(\mathbf{w})F_{q,\text{im}}(\mathbf{w}) - iF_{w,\text{im}}(\mathbf{w})F_{q,\text{re}}(\mathbf{w}) + iF_{q,\text{im}}(\mathbf{w})F_{w,\text{re}}(\mathbf{w}) = \quad (17)$$

$$\text{Co}(\mathbf{w}) - i \cdot \text{Q}(\mathbf{w})$$

mit dem Kospektrum $\text{Co}(\mathbf{w})$ und dem Quadratspektrum $\text{Q}(\mathbf{w})$

$$\text{Co}(\mathbf{w}) = F_{w,\text{re}}(\mathbf{w})F_{q,\text{re}}(\mathbf{w}) + F_{w,\text{im}}(\mathbf{w})F_{q,\text{im}}(\mathbf{w}) \quad (18)$$

$$\text{Q}(\mathbf{w}) = F_{w,\text{im}}(\mathbf{w})F_{q,\text{re}}(\mathbf{w}) - F_{q,\text{im}}(\mathbf{w})F_{w,\text{re}}(\mathbf{w}) \quad (19)$$

Die Summe über alle Amplituden der kospektralen Frequenzen ergibt die Kovarianz zwischen den beiden Variablen w und q .

$$\text{cov}\langle w, q \rangle = \sum \text{Co}(\mathbf{w}) = \overline{\Delta w \cdot \Delta q} \quad (20)$$

Das Kospektrum ist dabei nicht identisch mit dem Spektrum der Zeitreihe des Produktes $\Delta w \cdot \Delta q$. Die Kospektren verschiedener Variablen sind einander ähnlich [18]. Als Qualitätskontrolle für die Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit muss also das den NO_y -Fluss beschreibende wq -Kospektrum dem idealen wq -Kospektrum vergleichbar sein, das den Wärmefluss beschreibt. Aus dem Spektrum ist auch ableitbar, welche Frequenzbereiche maßgeblich zum Fluss und damit zum Stofftransport beitragen. Diese Frequenzbereiche müssen auch vom NO_y -Messsystem ungedämpft erfasst werden.

2.3 Validierung

2.3.1 Einleitung

Qualität ist die Gesamtheit von Eigenschaften und Merkmalen eines Produktes oder einer Tätigkeit, die sich auf die Eignung zur Erfüllung gegebener Erfordernisse beziehen [19]. Alle Tätigkeiten, die zur Erfüllung der Qualitätsanforderungen dienen, werden als Qualitätssicherung bezeichnet. [20] Die Produktqualität ist im Falle der quantitativen analytischen Chemie die Genauigkeit eines Analyseergebnisses. Bedeutender Teil der Qualitätssicherung in analytischen Laboratorien ist neben personeller und räumlicher Ausstattung die Validierung des verwendeten Analysenverfahrens. Es gibt unterschiedliche Definitionen des Begriffs Validierung, allen gemein ist aber, dass die Dokumentation des Verfahrens, die statistische Absicherung von Verfahrenskenngrößen sowie der Nachweis der Beherrschung der Methodik und deren Anwendbarkeit in der Routineanalytik an realen Proben Bestandteil der Validierung ist [21]. Dazu wird das Verfahren einer kritischen Untersuchung der einzelnen Analysenschritte auf systematische und statistische Fehler unterzogen mit dem Ziel, Aussagen zu machen unter anderem hinsichtlich Anwendungsbereich, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit, Zuverlässigkeit, Robustheit, Nachweisgrenze und Spezifität [22]. Die Validierung dient also dazu, die Eignung eines Analyseverfahrens für die analytische Aufgabe nachzuweisen. Dabei werden auch Aussagen zu den Grenzen des Analyseverfahrens gemacht. Der Aufwand für die Validierung richtet sich nach der Zielsetzung und ist nur so umfangreich wie nötig. In Abbildung 6 ist ein allgemeines Ablauf-Diagramm für die Validierung eines Analysenverfahrens gegeben [23]. Es gliedert sich in vier Abschnitte:

Erstellung der Grundkalibration

Prüfung auf Beeinflussung durch Veränderung von Arbeitsschritten

Prüfung auf Beeinflussung durch Matrixeffekte

Prüfung auf Beeinflussung durch zeitliche Effekte

Das Schema ist in erster Linie für nasschemische Fragestellungen erarbeitet und berücksichtigt die speziellen Gegebenheiten der Analytik insbesondere reaktiver Luftschadstoffe nicht hinreichend. Dennoch wurde die Validierung des NO_y -Messverfahrens in Eddy-Kovarianz-Technik so eng wie möglich an das Ablauf-Diagramm angelehnt, da keine spezifischere Anleitung vorliegt.

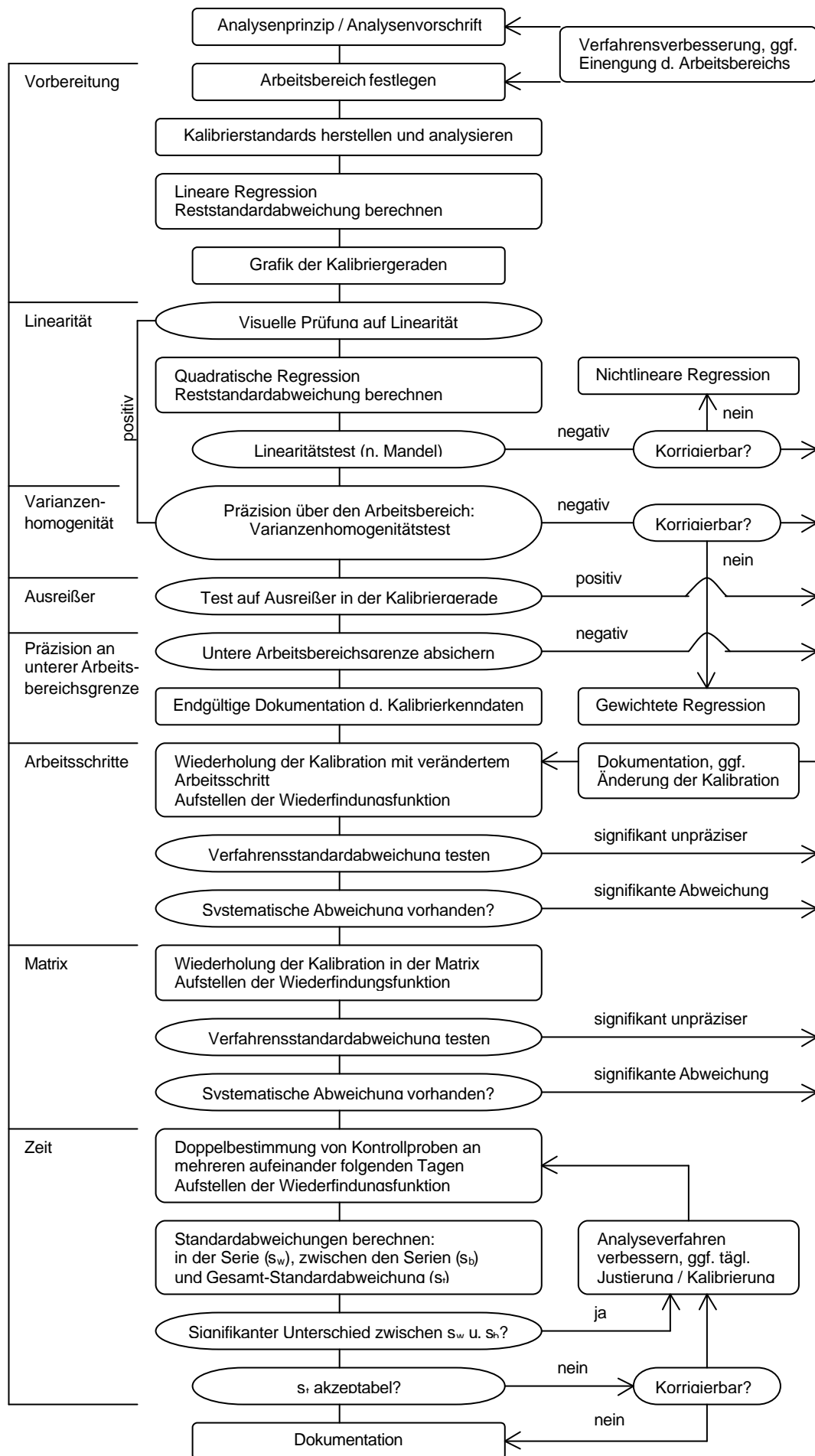


Abb. 6: Ablauf-Diagramm für die Validierung eines Analyseverfahrens, modifiziert nach [231]

2.3.2 Verfahrenskalibration und Leistungskenndaten

2.3.2.1 Kalibrierfunktion

Die Validierung eines gegebenen Analyseverfahrens beginnt mit der Erstellung einer vorläufigen Analysevorschrift. Dazu gehört die Festlegung eines Arbeitsbereichs, der in Einklang mit der analytischen Zielsetzung steht. Entsprechend des festgelegten Arbeitsbereichs werden mindestens fünf Kalibrierstandardproben hergestellt, die den Arbeitsbereich möglichst äquidistant abdecken [24].

Nach der Analyse der Kalibrierstandardproben wird durch Regressionsanalyse eine Kalibrierfunktion ermittelt, die den funktionalen Zusammenhang zwischen der Analysengröße x und der Messgröße y darstellt. Idealerweise sollte die Kalibrierfunktion wegen der einfachen mathematischen Handhabbarkeit linear sein:

$$y = a + b \cdot x \quad (21)$$

Voraussetzung für die Regressionsanalyse ist, dass die Analysengröße x praktisch fehlerfrei ist ($s_x^2 \ll s_y^2$), die Präzision über den gesamten Arbeitsbereich gleich groß ist (Varianzenhomogenität), der funktionale Zusammenhang richtig gewählt wurde (Gerade oder Kurve) sowie dass die Fehler zufällig und normal verteilt sind [21]. Der Achsenabschnitt a und die Empfindlichkeit b der linearen Kalibrierfunktion wird berechnet nach:

$$b = \left(\sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i / n \right) / \left(\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n \right) \quad (22)$$

$$a = \left(\sum y_i - b \sum x_i \right) / n \quad (23)$$

Die Präzision der Kalibration wird durch die Reststandardabweichung $s_{y,x}$ charakterisiert:

$$s_{y,x} = \sqrt{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2 / (n - 2)} \quad (24)$$

$$\hat{y}_i = a + b \cdot x_i \quad (25)$$

Aus der Reststandardabweichung, auch als Standardfehler bezeichnet, kann man die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} und die relative Verfahrensstandardabweichung RSD berechnen:

$$s_{x0} = s_{y,x} / b \quad (26)$$

$$RSD = s_{x0} / \bar{x} \cdot 100 \% \quad (27)$$

Es lassen sich ferner die Streuungen für die Analysengröße x , die Messgröße y und die Konstanten a und b angeben:

$$s_x = \sqrt{\left(\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2/n\right)/(n-1)} \quad (28)$$

$$s_y = \sqrt{\left(\sum y_i^2 - \left(\sum y_i\right)^2/n\right)/(n-1)} \quad (29)$$

$$s_b = s_{y,x} / \sqrt{\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2/n} \quad (30)$$

$$s_a = s_b \sqrt{\sum x_i^2/n} \quad (31)$$

Damit lassen sich die Vertrauensbereiche VB für a und b berechnen:

$$VB(a) = s_a \cdot t(f = n-2; P) \quad (32)$$

$$VB(b) = s_b \cdot t(f = n-2; P) \quad (33)$$

Die Standardabweichung $s_{\hat{y}(x)_c}$ für einen an der Stelle x geschätzten Wert $\hat{y}(x)$ ist:

$$s_{\hat{y}(x)_c} = s_{y,x} \cdot \sqrt{1/n + (x - \bar{x})^2 / \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (34)$$

Daraus lässt sich der Vertrauensbereich für die Kalibriergerade berechnen:

$$VB(\hat{y}_c(x)) = \hat{y}_c(x) \pm \sqrt{2 \cdot F(f_1 = 2; f_2 = n-2; P) \cdot s_{\hat{y}(x)_c}^2} \quad (35)$$

Die Standardabweichung $s_{\hat{y}(x)_p}$ für einen an der Stelle x m -fach gemessenen Wert $\hat{y}(x)$ ist:

$$s_{\hat{y}(x)_p} = s_{y,x} \cdot \sqrt{1/m + 1/n + (x - \bar{x})^2 / \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (36)$$

Durch Umstellen der in Gleichung (21) gegebenen linearen Kalibrierfunktion nach der Analysengröße x erhält man die Analysenfunktion:

$$x = (y - a) / b \quad \Leftrightarrow \quad y = a + b \cdot x \quad (37)$$

Durch Einsetzen des Messwertes der untersuchten Analysenprobe y_A in die Analysenfunktion erhält man das Analyseergebnis x_A . Der Vertrauensbereich $VB(x_A)$ zum Analyseergebnis x_A wird mit Gleichung (38) oder (39) berechnet:

$$VB(x_A) = s_{x_0} \cdot t(f = n-2; P) \cdot \sqrt{1/m + 1/n + (\bar{y} - \bar{y}_A)^2 / [b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2]} \quad (38)$$

$$VB(x_A) = s_{y,x} / b \cdot t(f = n-2; P) \cdot \sqrt{1/m + 1/n + (s_b/b)^2 \cdot ((\bar{y} - \bar{y}_A) / s_{y,x})^2} \quad (39)$$

$$\bar{y}_A = \sum y_{A,i} / n \quad \text{mit } i=1, \text{ falls Analysenprobe nur einmal vermessen} \quad (40)$$

Sind die genannten Voraussetzungen für die Regressionsanalyse nicht erfüllt, so müssen andere Strategien für die Kalibration verfolgt werden. Ist Varianzhomogenität nicht gegeben, liegt also Heteroskedastizität vor, muss die gewichtete Regression (WLS) angewendet werden. Durch die WLS wird die Präzision der Kalibration, die bei der OLS als konstant über den gesamten Arbeitsbereich vorausgesetzt wird, der tatsächlich gemessenen Präzision angepasst. Es werden für die Kalibrierpunkte Wichtungsfaktoren eingeführt, die sich antiproportional zu den Varianzen verhalten. Die Berechnung der Wichtungsfaktoren W_i kann nach Gleichung (41) erfolgen [25]:

$$W_i = s_i^{-2} / (\sum s_i^{-2} / n) \quad (41)$$

Die Gleichungen (22) und (23) ändern sich zu:

$$b_w = (\sum (w_i x_i y_i) - \sum (w_i x_i) \sum (w_i y_i) / n) / (\sum (w_i x_i^2) - (\sum (w_i x_i))^2 / n) \quad (42)$$

$$a_w = (\sum (w_i y_i) - b_w \sum (w_i x_i)) / n \quad (43)$$

Analog werden die Gleichungen (24), (26), (28), (29), (30) und (31) zu:

$$s_{y,x,w} = \sqrt{\sum w_i (\hat{y}_i - y_i)^2 / (n-2)} \quad (44)$$

$$s_{x_0,w} = s_{y,x,w} / b_w \quad (45)$$

$$s_{x,w} = \sqrt{(\sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2 / n) / (n-1)} \quad (46)$$

$$s_{y,w} = \sqrt{(\sum w_i y_i^2 - (\sum w_i y_i)^2 / n) / (n-1)} \quad (47)$$

$$s_{b,w} = s_{y,x,w} / \sqrt{\sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2 / n} \quad (48)$$

$$s_{a,w} = s_{b,w} \sqrt{\sum w_i x_i^2 / n} \quad (49)$$

Die Analysenfunktion lautet analog Gleichung (37):

$$x_w = (y - a_w) / b_w \quad (50)$$

Der Vertrauensbereich zum Analysenergebnis wird analog Gleichung (38) oder (39) erhalten:

$$VB(x_{A,w}) = s_{x_0,w} t(f = n-2; P) \sqrt{1/n + 1/(W_A m) + (\bar{y}_w - \bar{y}_A)^2 / [b_w^2 \sum (x_i - \bar{x})^2]} \quad (51)$$

$$VB(x_{A,w}) = s_{y,x,w} / b_w t(f = n-2; P) \sqrt{1/n + 1/(W_A m) + (s_{b,w} / b_w)^2 ((\bar{y}_w - \bar{y}_A) / s_{y,x,w})^2} \quad (52)$$

mit

$$\bar{y}_w = \sum w_i y_i / n \quad (53)$$

und

$$W_A = s_A^{-2} / \sum s_i^{-2} \quad (54)$$

Für den Fall, dass auch die Analysengröße x mit Fehlern behaftet ist, muss von der Gauss'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate (GLS, OLS) auf die orthogonale Methode der kleinsten Fehlerquadrate (TLS, ODR) zur Berechnung der Regressionsgerade übergegangen werden. Bei der TLS werden nicht nur die Fehlerquadrate der Messgröße y minimiert ($\sum(Dy_i)^2 = \text{minimal}$), sondern auch die der Analysengröße x ($\sum(Dx_i)^2 = \text{minimal}$). Vorteilhaft ist auch, dass bei der OLS gilt: $y = f(x) \Leftrightarrow x = f(y)$. Ein Nachteil der TLS ist, dass für ihre Anwendung ein konstantes Verhältnis der Varianzen $s_y^2 / s_x^2 = \text{const}$ für alle Werte vorausgesetzt wird. Der mathematische Aufwand der TLS ist aber deutlich höher als bei der OLS; sie ist nur iterativ lösbar. Es stehen keine einfachen Formeln zur Berechnung aller Kenndaten der Kalibration zur Verfügung. Einige Näherungen finden sich in [26].

Mit Hilfe der bivariaten Regression (BLS) ist die Berechnung einer Kalibriergerade mit Vertrauens- und Vorhersagebereichen möglich, die die Fehler jedes einzelnen Mess- und Analysewerts berücksichtigt. Auch für die BLS ist im Vergleich zur OLS hoher Rechenaufwand notwendig. Die mathematischen Grundlagen sind in [27] gegeben.

2.3.2.2 Linearität

Die gemessenen Kalibrierpunkte und die berechnete Kalibriergerade werden in einer Graphik dargestellt. Ist Nicht-Linearität offensichtlich, so muss ein anderes Modell, zum Beispiel eine Kalibrierfunktion 2. Grades, zur Beschreibung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Mess- und Analysengröße verwendet werden. Zur Verifizierung der Linearität kann entweder eine Residualanalyse durchgeführt werden oder der Anpassungstest nach Mandel.

Residualanalyse

Die Residuen d sind die vertikalen Abstände der Messwerte von der Regressionsgerade.

$$d_i = y_i - \hat{y}_i \quad (55)$$

Sind die Residuen normalverteilt, so ist der gewählte Modellansatz richtig. Die graphische Darstellung der Residuen ist zur Beurteilung hilfreich.

Mandel-Anpassungstest

Der Test zeigt, ob eine Kalibrierfunktion 2. Grades eine bessere Anpassung an die Kalibrierpunkte liefert als die Kalibrierfunktion 1. Grades. Dazu wird die Differenz der Varianzen DS^2 aus den Standardfehlern der Kalibrierfunktionen 1. Grades ($s_{x,y1}$) und 2. Grades ($s_{x,y2}$) gebildet und ein Prüfwert berechnet.

$$DS^2 = (n-2) s_{y..x1}^2 - (n-3) s_{y..x2}^2 \quad (56)$$

$$PW = DS^2 / s_{y..x2}^2 \quad (57)$$

der mit dem Tabellenwert $F(f_1=1; f_2=n-3; P=99\%)$ verglichen wird. Ist $PW \leq F$, so wird durch eine Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht. Die lineare Kalibrierfunktion kann beibehalten werden. Für $PW > F$ muss ein anderes Kalibrationsmodell gewählt werden oder der Arbeitsbereich kann soweit eingengt werden, bis der F -Test bestanden wird.

Die Reststandardabweichung für eine Kalibrierfunktion 2. Grades erhält man nach folgender Gleichung:

$$s_{y..x2} = \sqrt{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n-3)} \quad (58)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{y}_i &= a + b \cdot x_i + c_q \cdot x_i^2 \quad \text{mit} \\ a &= (\sum y_i - b \sum x_i - c \sum x_i^2) / n \\ b &= (\sum x_i y_i - (\sum x_i \sum y_i) / n - c (\sum x_i^3 - \sum x_i \sum x_i^2 / n)) / (\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n) \\ c_q &= \frac{\left(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right) \left(\sum x_i^3 - \frac{\sum x_i \sum x_i^2}{n} \right) - \left(\sum x_i^2 y_i - \frac{\sum y_i \sum x_i^2}{n} \right) \left(\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right)}{(\sum x_i^3 - \sum x_i \sum x_i^2 / n)^2 - (\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n) (\sum x_i^4 - (\sum x_i^2)^2 / n)} \end{aligned}$$

2.3.2.3 Präzision

Heteroskedastizität führt zu höherer Unpräzision der Messwerte und birgt auch die Gefahr einer schlecht angepassten Kalibriergerade in sich.

Zum Test auf Varianzenhomogenität werden zwei Standardproben y_i , nämlich die mit der geringsten ($i=1$) und die mit der höchsten Konzentration ($i=n$) jeweils m -mal gemessen (üblich ist $m = 10$) und für beide Messserien wird die Varianz s_i^2 berechnet:

$$s_i^2 = \sum (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2 / (m-1) \quad \text{mit } j = 1 \text{ bis } j = m \quad (59)$$

Die Varianzen der zwei Serien werden mittels F -Test verglichen:

$$PW = s_n^2 / s_1^2 \quad (60)$$

Weist der F -Test einen signifikanten Unterschied der Varianzen am oberen und am unteren Ende der Kalibriergerade nach, so ist der Arbeitsbereich bis zum Erreichen von Varianzenhomogenität zu verkleinern, die gewichtete Regression anzuwenden oder auch das sogenannte „multiple curve fitting“ [23].

2.3.2.4 Ausreißerfreiheit

Um eine gültige Kalibration zu erhalten, müssen die Kalibrierdaten frei von Ausreißern sein. Zur Erkennung ausreißerverdächtiger Werte kann auf die Residualanalyse zurückgegriffen werden. Das Wertepaar mit dem größten Residuum $(x_a; y_a)$ wird aus dem Datenkollektiv der Kalibration entfernt und dann die Reststandardabweichung $s_{y,x,a}$ für die um den potentiellen Ausreißer bereinigte Kalibriergerade berechnet. Die Reststreuungen der Kalibriergerade $s_{y,x}$ und der um den potentiellen Ausreißer bereinigten Kalibriergerade $s_{y,x,a}$ werden mittels F -Test verglichen. Der Prüfwert

$$PW = ((n-2)s_{y,x}^2 - (n_a-2)s_{y,x,a}^2) / s_{y,x,a}^2 \quad \text{mit } n_a = n-1 \quad (61)$$

wird mit dem Tabellenwert $F(f_1=1, f_2=n_a-2, P=95\%)$ verglichen. Ist $PW < F$, so existiert kein signifikanter Unterschied: Die ursprüngliche Kalibriergerade ist ausreißerfrei und kann angewendet werden. Anstelle des F -Tests kann auch der t -Test zur Prüfung auf Ausreißer genutzt werden [23].

2.3.2.5 Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze

Beim Arbeiten mit extrem geringen Analytgehalten ist es oft schwierig, das Messsignal einer Probe vom Blindwert zu unterscheiden. Hier existieren zahlreiche Konzepte, die eine statistisch abgesicherte Aussage über Gehalte im Spurenbereich möglich machen [28]. Im Folgenden werden die in [29] gegebenen Definitionen zur Absicherung der Messsignale im Spurenbereich verwendet. Dabei wird zwischen Werten, die nach der Kalibriergeraden- und der Leerwertmethode ermittelt werden, unterschieden.

Kritischer Messwert y_k

Der kritische Messwert y_k ist der Schnittpunkt der oberen Vertrauensbereichsgrenze mit der y -Achse. Er stellt damit denjenigen y -Wert dar, der sich mit vorgegebener statistischer Sicherheit P vom Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion unterscheidet.

Den kritische Messwert y_k berechnet man nach der Kalibriergeradenmethode zu:

$$y_k = a + s_{y,x} \cdot t(\bar{P} = 95\%, f = n-2) \sqrt{1/m + 1/n + \bar{x}^2 / (\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n)} \quad (62)$$

Nach der Leerwertmethode erhält man y_k mit dem aus n Leerproben, die jeweils m -fach gemessen wurden, gemittelten Blindwert \bar{y}_L und dessen Standardabweichung s_L zu:

$$y_k = \bar{y}_L + s_L \cdot t(\bar{P} = 95\%, f = n-1) \sqrt{1/m + 1/n} \quad (63)$$

Nachweisgrenze x_{NG}

Die Nachweisgrenze x_{NG} ist der zum kritischen Messwert y_k gehörende x -Wert der Regressionsfunktion und damit der Wert, der sich mit der durch den Vertrauensbereich vorgegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit P vom Wert null unterscheidet.

Nach der Kalibriergeradenmethode wird die Nachweisgrenze x_{NG} durch Einsetzen des kritischen Messwerts y_k in die Analysenfunktion berechnet:

$$x_{NG} = (y_k - a) / b \quad (64)$$

Bei der Leerwertmethode wird in Gleichung (64) an Stelle des Achsenabschnitts a der aus n Leerproben gemittelte Blindwert \bar{y}_L eingesetzt.

Erfassungsgrenze x_{EG}

Die Erfassungsgrenze x_{EG} ist der Wert, für den mit gegebener statistischer Sicherheit P ein Nachweis möglich ist. Üblicherweise wird diese statistische Sicherheit P genauso groß gewählt wie die zur Berechnung des Vertrauensintervalls. In diesem Fall gilt:

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad (65)$$

Bestimmungsgrenze x_{BG}

Die Bestimmungsgrenze x_{BG} ist der Wert, an dem mit der statistischen Sicherheit P der relative Fehler Dx_{BG} / x_{BG} eines Messwerts einen vorgegebenen Wert annimmt. Die Berechnung der Bestimmungsgrenze x_{BG} erfolgt nach:

$$x_{BG} = k \cdot Dx_{BG} \quad \text{mit } k > 1 \quad (66)$$

$$x_{BG} = k \cdot s_{x_0} \cdot t(P=95\%, f=n-2) \sqrt{1/m+1/n+(x_{BG}-\bar{x})^2 / \left(\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n \right)} \quad (67)$$

Wenn im rechten Term von Gleichung (67) x_{BG} gegen $k \cdot x_{NG}$ ersetzt wird, erhält man x_{BG} in guter Näherung [29].

Mit der Dokumentation aller bisher erhaltenen Daten zur Kalibration wird die erste Phase der Validierung abgeschlossen. Es liegen jetzt endgültige Kalibrierdaten vor die zeigen, welcher Modellansatz zur Beschreibung des funktionalen Zusammenhangs geeignet ist und eine Einschätzung ermöglichen, ob das Verfahren grundsätzlich für den vorgesehenen Einsatzzweck anwendbar ist. Die Daten dienen künftig als Referenz, die bei Rekalibrationen erreicht werden muss, und sie dienen dem Qualitätsvergleich mit anderen Methoden und anderen Laboratorien. In den abschließenden drei Phasen der Validierung wird das Verfahren dahingehend geprüft, wie es auf Beeinflussungen reagiert.

2.3.3 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte

Für die praktische Anwendbarkeit eines Analyseverfahrens ist es von grundsätzlicher Bedeutung, dass es nicht nur auf idealisierte Kalibrierproben, sondern auch auf „echte“ Proben angewendet werden kann. Hier sind manchmal zusätzliche oder veränderte Arbeitsschritte notwendig wie Aufschluss oder Extraktion bei verschiedenen Temperaturen oder Lösemitteln. Hierdurch sollten keine Beeinflussungen hervorgerufen werden, um einen unkomplizierten und breiten Einsatz des Verfahrens zu ermöglichen. Zur Prüfung auf Beeinflussung eignet sich die Wiederfindung. Dabei werden die Kalibrierstandardproben einem zusätzlichen oder veränderten Arbeitsschritt unterworfen und anschließend analysiert. Der erhaltene Analysenwert y_f wird in die Analysenfunktion aus der Verfahrenskalibration eingesetzt und die zugehörige Analytkonzentration x_f der Kalibrierstandardprobe, die den zusätzlichen oder veränderten Arbeitsschritt durchlaufen hat, berechnet. Es wird dann die Wiederfindungsfunktion $x_f = f(x)$ gebildet. Im Idealfall ist dies eine Funktion ersten Grades, die den Achsenabschnitt $a_f = 0$ und die Steigung $b_f = 1$ aufweist. Außerdem entspricht die Reststandardabweichung $s_{x,y,f}$ der Verfahrenstandardabweichung des Analysenverfahrens s_{x_0} . Da aber jede Messung mit einem zufälligen Fehler behaftet ist, wird der ideale Wert bereits aus diesem Grund nicht erreicht.

Bei der statistischen Auswertung der Wiederfindungsfunktion werden zunächst die Standardabweichungen $s_{x,y,f}$ und s_{x_0} auf signifikanten Unterschied geprüft. Der Prüfwert

$$PW = (s_{x,y,f} / s_{x_0})^2 \quad (68)$$

wird mit dem Tabellenwert $F(f_1 = f_2 = n-2, P=99\%)$ verglichen. Ist $PW > F$, liegt ein signifikanter Unterschied vor: Eine Aussage über das Nicht-Vorliegen systematischer Abweichungen kann nicht getroffen werden, da die hohe Unpräzision eventuell vorliegende systematische Fehler überdeckt.

Für den Fall, dass $PW \leq F$, werden die Vertrauensbereiche des Achsenabschnitts $VB(a_f)$ und der Steigung $VB(b_f)$ der Wiederfindungsfunktion berechnet:

$$VB(a_f) = t(P = 95\%, f = n_f - 2) \cdot s_{x,y,f} \cdot \sqrt{1/n_f + \bar{x}^2 / \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (69)$$

$$VB(b_f) = t(P = 95\%, f = n_f - 2) \cdot s_{x,y,f} / \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (70)$$

$$\text{mit } s_{x,y,f} = \sqrt{\sum [x_{i,f} - (a_f + b_f x_i)]^2 / (n_f - 2)}$$

Liegt der ideale Wert $a_f = 0$ und $b_f = 1$ innerhalb des Vertrauensbereichs des Achsenabschnitts und der Steigung der berechneten Wiederfindungsfunktion $x_f = f(x)$, so hat die Änderung in der Verfahrensführung mit 95%iger Wahrscheinlichkeit zu keinem Fehler geführt. Wird $a_f = 0$ nicht vom Vertrauensbereich $VB(a_f)$ mit eingeschlossen, so liegt mit 95%iger Wahrscheinlichkeit ein konstant-systematischer Fehler vor. Wird $b_f = 0$ nicht vom Vertrauensbereich $VB(b_f)$ mit eingeschlossen, so liegt mit 95%iger Wahrscheinlichkeit ein proportional-systematischer Fehler vor. Beim Vorliegen eines proportional-systematischen Fehlers lässt sich mit der Steigung der Wiederfindungsfunktion b_f die Wiederfindungsrate berechnen zu:

$$WFR = b_f \cdot 100 \% \quad (71)$$

2.3.4 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch Matrixeffekte

Die Gesamtheit der Begleitsubstanzen wird als Probenmatrix bezeichnet und all ihre Einflüsse auf das Messsignal als Matrixeffekt [30]. Die störenden Einflüsse auf das Messsignal werden als Interferenzen bezeichnet, die für die Störungen verantwortlichen Substanzen auch als Interferenzen. Um festzustellen, ob die Matrix einer realen Probe zu einer Beeinflussung des Analyseverfahrens führt, wird methodisch analog vorgegangen wie bei der unter 2.3.3 beschriebenen Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte. Aus einer natürlichen oder synthetischen analytfreien Probenmatrix werden Kalibrierstandardproben durch Zugabe konzentrierter Analytlösungen hergestellt. Diese werden analysiert und die Messwerte mit denen der Kalibration des Analyseverfahrens durch Aufstellen der Wiederfindungsfunktion $x_f = f(x)$ wie beschrieben verglichen. Eine Matrixbeeinflussung ist statistisch nachgewiesen, wenn die Vertrauensintervalle die Werte $a_f = 0$ und $b_f = 1$ nicht mit einschließen.

Störungen durch Signalreduktion sind bei der NO_y -Bestimmung durch sogenanntes Quenching zu erwarten. Dies ist die Deaktivierung von angeregtem NO_2^* durch Kollision mit anderen Molekülen anstatt durch Emission von Photonen. Die wichtigsten Interferenzen dieser Art sind die Hauptbestandteile der Luft: Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf.

Ebenso kann die Signalintensität verringert werden durch Interferenzen, die die Konzentration von NO verringern. Dies kann durch die Störsubstanz Ozon geschehen, die zu NO reduziertes NO_y auf dem Transport vom Konverter zum CLD zu nicht detektierbarem NO_2 oxidiert.

Interferenzen, die potentiell signalerhöhend wirken, sind bei der NO_y -Bestimmung sämtliche stickstoffhaltigen Verbindungen, die nicht vom Summenparameter NO_y erfasst werden. Dies sind Lachgas und Verbindungen mit reduzierten Stickstoffatomen, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen im Konverter zu NO oxidiert werden können. Bei der Messung von gasförmigen NO_y -Verbindungen stellen natürlich auch partikelförmige Nitrate, vornehmlich anorganische Nitrate (p-NO_3^-), die mit dem Analytgasstrom in den Konverter gelangen, Störsubstanzen dar. Des weiteren zählen zu den signalerhöhenden Interferenzen Verbindungen, die bei Reaktion mit Ozon im CLD zu Chemilumineszenz befähigt sind. In erster Linie sind dies Ammoniak, ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie schwefelhaltige Verbindungen. Die beiden letztgenannten erlangen nur Bedeutung, wenn ihre Konzentration hundertfach über der NO_y -Konzentration liegt, weil sie über eine andere Reaktionskinetik und ein anderes Emissionsspektrum verfügen [31]. In der Praxis bedeutet dies, dass die NO_y -Konzentration im niedrigen pptv-Bereich liegen muss, damit das Messergebnis beeinflusst werden kann.

Von den genannten Interferenzen sind die bedeutendsten hinsichtlich ihrer Konzentration in der Atmosphäre Stickstoff und Sauerstoff, die zusammen einen Anteil von 99,03 Vol.-% an der trockenen Luft haben. Beide Gase werden bei der Kalibration berücksichtigt, da der Analyt NO dem Messsystem mit einem Trägergasstrom aus Reinstluft zugeführt wird.

Weiterer Hauptbestandteil natürlicher Luft ist Wasserdampf mit bis zu 3 Vol.-%. Die maximal mögliche Konzentration ist abhängig von der Temperatur der Luft und liegt für einen Taupunkt von 20 °C bei ungefähr 2,5 Vol.-%, für einen Taupunkt von 10 °C bei 1,3 Vol.-% und für einen Taupunkt von 0 °C bei 0,7 Vol.-%. Der Taupunkt ist definiert als diejenige Temperatur, bei der die Luft 100 % relative Luftfeuchte aufweist. Die relative Luftfeuchte ist der Quotient aus dem Partialdruck des Wasserdampfs in der Luft und des Dampfdrucks der wässrigen Phase bei gegebener Temperatur. Da der PAG die Reinstluft bis zu einem Taupunkt von -15 °C entfeuchtet, müssen entsprechende Interferenzuntersuchungen für reale Verhältnisse durchgeführt werden.

Der Schwankungsbereich der bodennahen Ozonkonzentrationen, der von den Interferenzuntersuchungen abgedeckt werden muss, ist in Tabelle 4 angegeben.

Tab. 4: Gemessene Ozon-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre

Ort	Zeitraum	Konzentration in ppbv		Quelle
		Mittelwert	Maximum	
Pennsylvania, USA	1993, Sommer	49 ¹	92 ^a	[32]
Massachusetts, USA	1990-1994	57,7 ²	68,6 ^b	[14]
Quebec, CAN	1990, Sommer	23,8 ²	27,9 ^b	[14]
Deutschland	Sommer	k. A.	275 ^c	[33]
Tennessee, USA	1991, Sommer	k. A.	85 ^d	[34]

¹1h-Mittelwert; ²½-h Mittelwert v. 10-17 Uhr im Sommer bei SW-Wind;

^aMaximum d. 1h-Mittelwerte; ^b75-Percentil d. ½-h Mittelwerte; ^cabsolutes Maximum;

^d95-Percentil von 5-min-Mittelwerten

Von den stickstoffhaltigen Spurengasen, die nicht vom Summenparameter NO_y erfasst werden, stellt Lachgas die höchstkonzentrierte Verbindung in der Atmosphäre dar. Die Konzentration variiert zwischen 300 ppbv [35] und 340 ppbv [A. Jordan, MPI f. Biogeochemie, pers. Mitteilung]. Lachgas ist unter troposphärischen Bedingungen chemisch inert. Unkatalysiert zerfällt es bei Temperaturen ab 600 °C in die Elemente [36]. Es wird vom PAG nicht aus der Luft entfernt und somit bei der Kalibration berücksichtigt. Dennoch soll es wegen seines relativ hohen atmosphärischen Gehalts und dessen Schwankungen sowie seines in der Literatur [8; 35] diskutierten möglichen Einflusses auf Interferenzeigenschaften hin untersucht werden.

In Tabelle 5 sind die hinsichtlich ihrer troposphärischen Konzentration nächstbedeutenden stickstoffhaltigen Verbindungen nach Lachgas aufgelistet. Die Gehalte für HCN und H_3CCN können als repräsentativ gelten, NH_3 kann stärkeren Schwankungen unterliegen [37]. NH_3 und HCN wurden für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, H_3CCN wegen seiner geringeren Konzentration, der chemischen Ähnlichkeit zu HCN und der unter den gegebenen technischen Voraussetzungen schwierigeren Handhabbarkeit nicht untersucht.

Tab. 5: Gehalte wichtiger stickstoffhaltiger Spurengase in der bodennahen Atmosphäre

Ort	Zeitraum	Konzentration in pptv		Quelle
		Mittelwert	Standardabweichung	
<i>Ammoniak</i>				
Colorado, USA*	1998, August-September	94	k. A.	[38]
Kalifornien, USA	1990, 10 Tage in 5 Monaten	3300	1600	[39]
Pennsylvania, USA	1993, Sommer	1860	1250	[32]
Devon, GB	1996-2001	720	360	[40]
Peloponnes, GR	1996, Juni	5800	k. A.	[41]
<i>Blausäure</i>				
Pazifik	2001	233,5	160,6	[42]
Japan	1995-2001	334	30	[43]
Schweiz*	1984-1993	190	22	[44]
Mitteleuropa	2001, April	125	25	[45]
<i>Acetonitril</i>				
Surinam	1998, März	190	k. A.	[46]
Indischer Ozean	2000	142	20	[47]
Deuselbach, D	1987	166	15	[48]
Mitteleuropa	2001, April	25	25	[45]

*Messstation in 3500 m über Meereshöhe

In Tabelle 6 sind die Konzentrationen von partikelförmigen anorganischen Nitraten ($p\text{-NO}_3^-$) in der unteren Atmosphäre angegeben. Diese werden von den partikelförmigen organischen Nitraten (PON) unterschieden. Üblicherweise werden die partikelförmigen Nitrate dem Summenparameter NO_y zugerechnet, da sie die Definition erfüllen. Ihr Anteil am NO_y weist sie als eine wichtige NO_y -Komponente aus.

Tab. 6: Konzentration partikelförmiger Nitrate in der bodennahen Atmosphäre

Ort	Zeitraum	Konzentration in pptv	$p\text{-NO}_3^-/\text{NO}_y$ in %	Quelle
Quebec, CAN	1998-1999	440	14,1	[49]
Colorado, USA	1984	50 ± 20	7,5	[50]
Pennsylvania, USA	1988	209	5	[51]
Seeland, DK	1995?	6877 ± 1440	19,5	[52]
Bern, CH*	1997-1999	269 ± 754	24,4	[7]
Neumayer, Antarktis	1997	4 ± 3	≈ 10	[53]

*Messung in der freien unteren Troposphäre auf 3500m

2.3.5 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch zeitliche Effekte

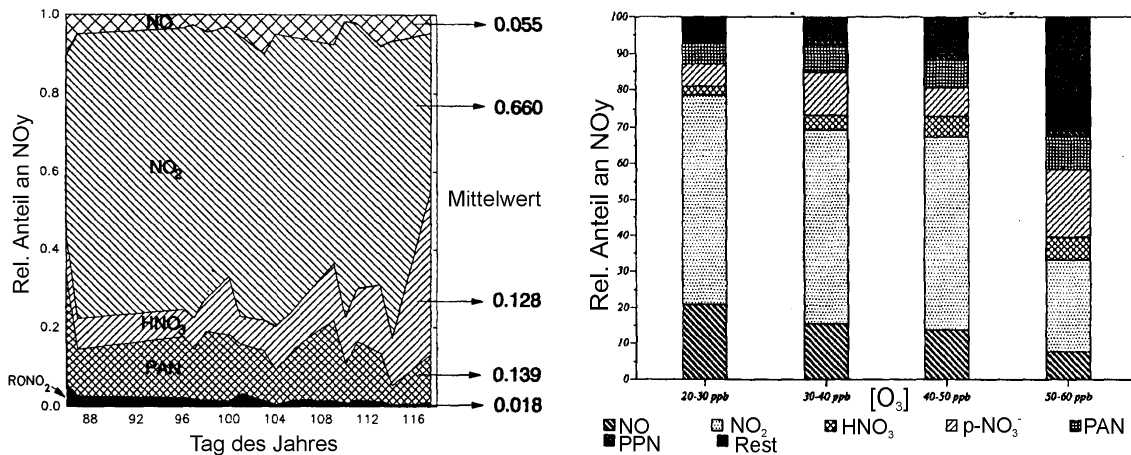
Für die Routineanalytik von großer Bedeutung ist eine gleichbleibende Genauigkeit der Analysenergebnisse über einen möglichst langen Zeitraum. Zum einen kann sich die Analysenqualität durch externe Einwirkungen wie Umwelteinflüsse oder Bediener, die naturgemäß nicht mit maschineller Präzision arbeiten, ändern. Zum anderen können interne Gegebenheiten wie Alterungs- und Verschmutzungsprozesse der Messgeräte auftreten.

Das übliche Vorgehen, Kontrollproben bei jeder Analysenserie mit zu analysieren, ist bei Proben von reaktiven Spurengasen nicht möglich. Zweckmäßig zur Aufdeckung zeitlicher Veränderungen ist hier das regelmäßige Kalibrieren und die Bestimmung der Umsatzrate (Kap. 3.5.1). Gegebenenfalls sind dabei wenige ausgewählte Punkte wie Blindwert und Höchstkonzentration ausreichend. Für die Untersuchungen müssen die verwendeten Prüfgase hohen Stabilitätsanforderungen genügen und die verwendeten Gasmischeinheiten müssen reproduzierbare Gasflüsse bereitstellen. Kontamination der Gase und Geräte bei Aufbewahrung und Nutzung muss ausgeschlossen sein. Die Frage, ob die Einflüsse der Matrix auf das Verfahren über die Zeit konstant sind, wird bei diesem Verfahren leider nicht berücksichtigt und kann nur durch umfangreiche und zeitaufwändige Untersuchungen der einzelnen Interferenzen festgestellt werden (Kap. 3.3).

Die Dokumentation der Veränderungen in den Kalibrationen über längere Zeiträume geschieht zweckmäßigerweise mit Qualitätsregelkarten. Aus ihnen können die Intervalle abgeleitet werden, nach denen Reinigung, Rekalibration oder sonstige Maßnahmen, die der Wiedererlangung der geforderten Leistungsfähigkeit dienen, durchgeführt werden müssen.

2.3.6 Umsatzrate

Quantitativer Umsatz der NO_y-Verbindungen im Konverter nach Gleichung (2) ist für die Richtigkeit der Konzentrationsmessungen von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 7 sind die Anteile der NO_y-Verbindungen am Gesamtgehalt von NO_y dargestellt.



**Abb. 7: Relativer Anteil einzelner Verbindungen an NO_y (links) [54]
 Relativer Anteil einzelner Verbindungen an NO_y in Abhängigkeit der Ozon-
 Konzentration (rechts) [52]**

„Reaktiver Stickstoff“ besteht zu über 90 % aus NO, NO₂, HNO₃, p-NO₃⁻ und PAN [51; 52; 54]. Mit steigender Ozonkonzentration in der Luft nehmen die Anteile organischer Nitrats zu. Vor diesem Hintergrund werden in der Diplomarbeit die Umsatzraten von NO₂, HNO₃ und PAN untersucht. Die partikelförmigen Nitrats erfüllen zwar die Definition von NO_y, werden aber als Interferenten untersucht, da als Einsatzzweck des Messsystems die trockene, gasförmige Deposition vorgesehen ist. Mit den Untersuchungen zur Umsatzrate und bei Berücksichtigung des Interferenten p-NO₃⁻ werden somit zwischen 70 % und weit über 90 % der NO_y-Konzentration in Abhängigkeit der Ozonkonzentration erfasst. In Tabelle 7 sind die NO_y-Konzentrationen der bodennahen Atmosphäre angegeben.

Tab. 7: NO_y-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre

Ort	Zeitraum	NO _y -Konzentration in ppbv		Quelle
		d. Mittelwerts MW	d. Maximums d. MW	
Colorado, USA	1984, Sommer	3,1 ¹	k. A.	[50]
B.-Württemberg, D	1989-1993	3,5 ²	9 ^a	[55]
Massachusetts, USA	1990-1994	13,29 ¹	20,39 ^b	[14]
Ontario, CAN	1992, August	4 ¹	k. A.	[56]
Seeland, DK	1993, März-Juni	7,3 ¹	382,0 ^c	[52]
Norfolk, GB	1994, Winter	12,3 ³	29,1	[57]
Kalifornien, USA	1997	85 ⁴	355	[58]
Quebec, CAN	1998-1999	3,11 ⁴	5,13 ^d	[49]
Sachsen, D*	1992-2001	8,0 ⁵	59 ^c	[59]
Sachsen, D ⁺	1992-2001	k. A.	59 ^c	#

*nur NO₂-Messungen; ⁺nur NO-Messungen; #F. Zimmermann, TU Freiberg, pers. Mitteilung;
¹1/2h-Mittelwert; ²10-15 Uhr-Mittelwert aller Daten d. 2. Quartale; ³8h-Mittelwert; ⁴1h-Mittelwert;
⁵Mittelwert d. Winterhalbjahre; ^a90-Perzentil; ^b75-Perzentil; ^cabsolutes Maximum; ^d93,7-Perzentil

3. Experimente und Ergebnisse

Das zu validierende Gesamtsystem besteht aus dem NO_y-Konverter und dem CLD. Beide sind mit einem 35 m langen ¼-Zoll PFA-Schlauch, der den Analytgasstrom vom Konverter zum CLD transportiert, verbunden. Das Messsystem ist dafür ausgelegt, Eddy-Kovarianz-Messungen über einem Waldbestand durchzuführen, so dass der Schlauch notwendig wird, um den Analytgasstrom vom Probenahmepunkt über der Baumwipfelhöhe zum Messgerät am Erdboden zu transportieren. Das System wird mit folgenden Einstellungen betrieben:

Konverter-Temperatur:	380 °C
Kohlenmonoxid-Fluss:	3,5 – 3,8 ml/min
Mess-Modus:	NO (cont.)
Signal-Typ:	Direkt
Signal-Einheit:	Ereignisse pro Sekunde (cps)
Automat. Interferenz-Korrektur:	Aus
Messbereich:	0 – 50 ppbv
Integrations-Intervall:	0,1 s
O ₂ -Exzess-Fluss:	0,05 – 0,1 l/min
Messkammerdruck:	5 – 7 mbar
Temperatur PMT:	- 18 °C

Für sämtliche im Folgenden beschriebenen Experimente wird, soweit nicht ausdrücklich anders erwähnt, PFA-Schlauchmaterial mit ¼-, teilweise auch ½-Zoll Durchmesser verwendet, das mit Edelstahlverschraubungen des Herstellers Swagelok miteinander verbunden wird.

3.1 Verfahrenskalibration und Leistungsdaten

3.1.1 Festlegung des praxisgerechten Arbeitsbereichs

Die in Tabelle 7 gezeigte Auswahl von publizierten NO_y-Konzentrationsmessungen ist neben weiteren Veröffentlichungen [34; 51; 54; 60; 61; 62; 63] zur Festlegung des Arbeitsbereichs herangezogen worden. Als besonders repräsentativ für den Standort Thüringen wurden dabei die Messreihen aus Baden-Württemberg, Sachsen und Bayern [64] angesehen. Auch liegen eigene Ergebnisse aus Tests vom Thüringer Wald aus dem Jahr 2002 vor. Dabei ist festzustellen, dass die Mittelwerte der Konzentrationen in der Regel unterhalb von 10 ppbv liegen. Der CLD bietet fünf Messbereiche, die sich hinsichtlich Erfassungsgrenze und Empfindlichkeit nicht unterscheiden [31], sondern die Datenaufzeichnung mit analogen Rekordern vereinfachen sollen. Somit wird als Arbeitsbereich 0 – 50,00 ppbv gewählt, wobei vom CLD noch Werte bis 99,99 ppbv ausgegeben werden.

Auch wenn Extrapolationen prinzipiell nicht zulässig sind [21], so sind sie auf diese Weise dennoch möglich, falls Messwerte oberhalb von 50 ppbv auftreten. Die Nachteile, die eine solche Extrapolation weniger Werte bietet, sind geringer einzuschätzen als die Nachteile durch die Wahl des nächsthöheren Messbereichs bis 100.0 ppbv, die in höheren Messunsicherheiten im niedrigen, aber besonders häufigen Konzentrationsbereich liegen.

3.1.2 Herstellung und Analyse der Kalibrierstandardproben

Die Kalibrierstandardproben werden mit Hilfe des S6100 aus dem NO-Prüfgasgemisch und durch den PAG bereitgestellte Reinstluft gemischt. Die Proben werden über einen etwa 3 m langen Probenschlauch mit Atmosphärendruck zum NO_y-Konverter geführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt. Es werden $n = 8$ Kalibriergasproben hergestellt (Sollwerte, Angaben in ppbv): 0,00; 2,00; 4,00; 6,00; 10,00; 20,00; 35,00; 50,00. Von der grundsätzlichen Empfehlung, Kalibrierstandards äquidistant herzustellen, wird zu Gunsten einer höheren Analysenpräzision im niedrigen, aber vornehmlich erwarteten Konzentrationsbereich abgewichen.

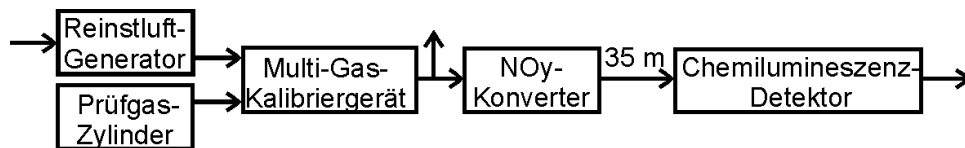


Abb. 8: Versuchsaufbau bei der Verfahrenskalibration

Nach Eingabe der gewünschten Kalibriergaskonzentrationen in den S6100 wird mindestens drei Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet, um ein Kalibriergas konstanter Konzentration $c(\text{NO})$ zu erzeugen, dessen genaue Konzentration vom S6100 aus internen Daten berechnet wird. Der angegebene maximale systematische Fehler $Dc(\text{NO})_{\text{max}}$ des x -Wertes setzt sich additiv zusammen aus dem Fehler des verwendeten NO-Prüfgasgemischs sowie der Fehler der beiden Massenflussregler in der Kalibriereinheit. Der wahrscheinliche systematische Fehler $Dc(\text{NO})_{\text{wahr}}$ ist die Quadratwurzel aus der Addition der Quadrate der genannten Fehler. Das resultierende Messsignal wird dann eine halbe Stunde aufgezeichnet. Bei zehn Messungen pro Sekunde entspricht dies $m = 18000$ Messungen. In Tabelle 8 sind die im Rahmen der Kalibration erhaltenen Daten dargestellt.

Tab. 8: Messwerte der Verfahrenskalibration

Lfd. Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8 = n
$c(\text{NO})$ in ppbv	0,00	1,99	3,99	5,99	9,99	20,01	35,00	50,06
$Dc(\text{NO})_{\text{max}}$ in %	0	11,5	6,9	5,4	4,2	3,4	3,0	3,0
$Dc(\text{NO})_{\text{wahr}}$ in %	0	8,9	4,7	3,4	2,6	2,2	2,2	2,2
y in cps	1062	4783	7808	10714	16461	30711	51698	72932
s_y in cps	107	181	199	253	299	386	489	690

Die in Tabelle 8 angeführten wahrscheinlichen systematischen Fehler $Dc(NO)_{wahr}$ von 2,2 bis 8,9 % der x -Werte lassen sich verringern, wenn der Volumenstrom bei der Kalibration erhöht wird. Es lassen sich dann Fehler $Dc(NO)_{wahr}$ von 2,0 bis 2,8 % erreichen, weil die Massenflussregler in den Multi-Gas-Kalibriergeräten in einem Bereich arbeiten, in dem die relativen Fehler geringer sind. Wegen technischer Schwierigkeiten mit dem Reinstluftgenerator musste während der Anfertigung dieser Diplomarbeit mit der geringeren Flussrate von 2500 ml/min gearbeitet werden.

Aus den Werten der Tabelle 8 erhält man mit den Gleichungen (22), (23), (24), (26) und (27) die folgenden vorläufigen Kenndaten der linearen Kalibration:

$$a = 1933 \text{ cps}$$

$$b = 1423 \text{ cps / ppbv}$$

$$s_{y,x} = 431 \text{ cps}$$

$$s_{x_0} = 0,30 \text{ ppbv}$$

$$RSD = 1,91 \%$$

3.1.3 Test auf Linearität

Zur Prüfung auf Linearität werden die Residuen nach Gleichung (55) berechnet. Die Residuen sind in Abbildung 9 graphisch dargestellt und in Tabelle 9 auf Seite 31 tabelliert.

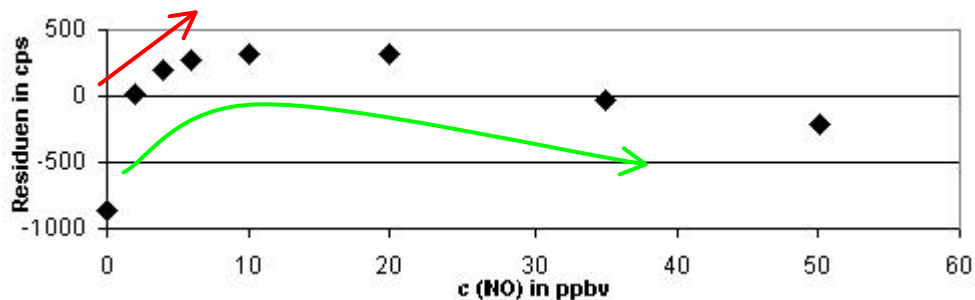


Abb. 9: Residualanalyse der vorläufigen Kalibration

Die Residualanalyse legt zum einen den Schluss nahe, dass keine ausreichende Linearität besteht, da die Residuen nicht zufällig verteilt sind, sondern ein Muster aufweisen (grüner Pfeil). Zum anderen besteht ein Verdacht auf Varianzeninhomogenität wegen der ansteigenden Residuen (roter Pfeil) [65].

Zur endgültigen Prüfung auf Linearität wird der Mandel-Anpassungstest durchgeführt. Mit den Gleichungen (56) bis (58) erhält man den Prüfwert $PW = 3,45$, der kleiner ist als der Tabellenwert $F = 16,26$. Damit ist die Linearität gesichert; eine Funktion 2. Grades bietet keine signifikant bessere Anpassung an die Messwerte.

3.1.4 Test auf Varianzenhomogenität

Unter Verwendung von Gleichung (60) wird der Prüfwert $PW = 41,42$ aus den Varianzen des höchstkonzentrierten Messpunkts und des Blindwerts berechnet. Der zugehörige Tabellenwert $F = 1,02$ ist wegen des großen Stichprobenumfangs von $m = 18000$ sehr klein und es liegt somit keine Varianzenhomogenität vor. Da eine Verkleinerung des Arbeitsbereichs nicht in Betracht zu ziehen ist, wird mit der gewichteten Kalibration weitergearbeitet.

3.1.5 Anwendung der gewichteten Regression

Wegen der in Kapitel 3.1.4 festgestellten Heteroskedastizität muss die gewichtete Regression (WLS) Anwendung finden, um den tatsächlichen Verlauf der Varianzen zu berücksichtigen. Neben der WLS wird auch die bivariate Regression (BLS) angewendet, durch die neben der Varianzeninhomogenität der y -Achse auch die Fehler der x -Achse mit ihren jeweiligen Varianzen (vgl. Tab. 8) berücksichtigt werden.

Bei der WLS werden unter Verwendung von Wichtungsfaktoren nach Gleichung (41) mit den Gleichungen (42) – (49) die Kenndaten der Regression berechnet:

$$\begin{array}{ll}
 a_w = 1481 \text{ cps} & s_{a,w} = 213 \text{ cps} \\
 b_w = 1451 \text{ cps / ppbv} & s_{b,w} = 23 \text{ cps / ppbv} \\
 s_{x,w} = 8,73 \text{ ppb} & s_{y,w} = 12682 \text{ cps} \\
 s_{y,x,w} = 539 \text{ cps} & s_{x_0,w} = 0,37 \text{ ppbv}
 \end{array}$$

Für die BLS werden nach [27] folgende Kenndaten der Regression berechnet:

$$\begin{array}{ll}
 a_{BLS} = 1233 \text{ cps} & s_{a,BLS} = 160 \text{ cps} \\
 b_{BLS} = 1483 \text{ cps / ppbv} & s_{b,BLS} = 31 \text{ cps / ppbv}
 \end{array}$$

In Abbildung 10 ist die gewichtete Regressionsgerade (WLS) dargestellt.

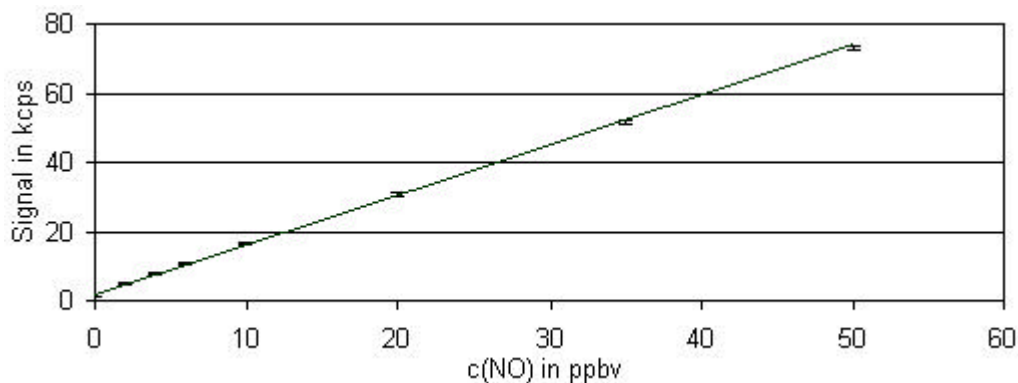


Abb. 10: Gewichtete Kalibrierfunktion (WLS) mit Standardabweichung s_y

Achsenabschnitt und Steigung der gewichteten Regressionen WLS und BLS unterscheiden sich von den zuvor berechneten Parametern der gewöhnlichen Regression OLS. Es muss gezeigt werden, dass durch die neuen Kalibriergeraden nach wie vor eine bessere Anpassung an die gemessenen Werte gegeben ist als durch eine Kalibrierfunktion 2. Grades. Die nach Gleichung (55) berechneten Residuen sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9: Residuen der gewöhnlichen (OLS) und der gewichteten (WLS, BLS) Regression

Konzentration in ppbv	0	2	4	6	10	20	35	50
Residuen (OLS) in cps	-870	20	199	268	316	312	-27	-218
Residuen (WLS) in cps	-419	415	537	548	482	191	-575	-1196
Residuen (BLS) in cps	-171	599	656	604	409	-203	-1451	-2557

Für den Mandel-Anpassungstest werden nach den Gleichungen (56) bis (58) folgende Prüfwerte PW berechnet, die gegen den Tabellenwert $F = 16,26$ geprüft werden:

$$\text{WLS: } PW = 8,19$$

$$\text{BLS: } PW = 13,18$$

Die lineare Anpassung ist weiter gerechtfertigt, ist aber nicht mehr so gut wie bei der OLS.

Der Vorteil der BLS ist, dass der Fehler der x -Achse mit in die Kalibration einbezogen ist. Während man bei Analyseergebnissen, die mit der Analysenfunktion der WLS berechnet werden, neben dem Vertrauensbereich VB noch den wahrscheinlichen systematischen Fehler $Dc(\text{NO})_{\text{wahr}}$ (s. Tab. 8) mit angeben muss, entfällt dies bei der BLS!

Die verbleibenden statistischen Untersuchungen auf Ausreißerfreiheit und zur unteren Arbeitsbereichsgrenze werden anhand der WLS dargestellt, da sich die Ergebnisse nur wenig unterscheiden (vgl. Tab. 27) und die WLS das bekanntere Verfahren ist.

3.1.6 Test auf Ausreißer

Die Residualanalyse weist als ausreißerverdächtiges Wertepaar den Kalibrierstandard mit der höchsten Konzentration $x_a = 50,06$ ppbv; $y_a = 72932$ cps aus. Er wird eliminiert und aus den verbliebenen Wertepaaren wird nach den Gleichungen (42) und (43) eine neue Kalibriergerade mit der Reststandardabweichung $s_{y,x,w,a}$ nach Gleichung (44) berechnet:

$$y_a = 1441 \text{ cps} + 1466 \text{ cps} / \text{ppbv} \cdot x_a$$

$$s_{y,x,w,a} = 520 \text{ cps}$$

Für den Vergleich der Reststandardabweichungen wird nach Gleichung (61) ein Prüfwert $PW = 1,43$ berechnet, der unter dem zugehörigen Tabellenwert $F = 6,61$ liegt. Damit ist statistisch bewiesen, dass der Kalibrierstandard ($x_{i=8} = 50,06$ ppbv; $y_{i=8} = 72932$ cps) kein Ausreißer ist und die aus den acht Kalibrierstandards in Kapitel 3.1.5 berechnete gewichtete Kalibriergerade ausreißerfrei und damit gültig ist.

3.1.7 Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze

Nach [29] kann die untere Arbeitsbereichsgrenze nach der Kalibriergeraden- oder der Leerwertmethode abgesichert werden, sofern Varianzenhomogenität vorliegt. Da die Kenntnis von Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die Validierung des NO_y -Messverfahrens von großer Bedeutung sind, werden sie trotz Heteroskedastizität in Analogie zu [29] berechnet.

Berechnung nach der Kalibriergeradenmethode

Nach der Kalibriergeradenmethode wird der kritische Messwert y_k unter zu Hilfenahme von Daten der gewöhnlichen Kalibration ermittelt, da für den Fall der gewichteten Kalibration keine Konfidenzbänder existieren [21]. Dies erscheint gerechtfertigt, da die Präzision der gewichteten Kalibration im niedrigen Konzentrationsbereich größer ist als die der gewöhnlichen Kalibration. Eine Berechnung von y_k mit Daten der gewöhnlichen Kalibration führt somit zu Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenzen, die tendenziell zu hoch angesetzt und damit robust abgesichert sind.

Die obere Grenze des Vertrauensbereichs des y -Achsenabschnitts a erhält man für die gewöhnliche Kalibration aus Gleichung (38) oder (39):

$$+ VB(a) = 406 \text{ cps}$$

Daraus erhält man den kritischen Messwert für die gewichtete Regression $y_{k,w}$ mit dem Achsenabschnitt der gewichteten Regression a_w und der oberen Grenze des Vertrauensbereichs des Achsenabschnitts der gewöhnlichen Kalibration $+ VB(a)$:

$$y_{k,w} = a_w + VB(a) = 1481 \text{ cps} + 406 \text{ cps} = 1887 \text{ cps}$$

Durch Einsetzen von $y_{k,w}$ in die Analysenfunktion der gewichteten Kalibration erhält man nach Gleichung (64) die Nachweisgrenze x_{NG} :

$$x_{NG} = 0,28 \text{ ppbv}$$

Die Erfassungsgrenze liegt mit 95%iger statistischer Sicherheit nach Gleichung (65) bei:

$$x_{EG} = 0,56 \text{ ppbv}$$

Die Bestimmungsgrenze x_{BG} wird mit den Parametern der gewöhnlichen Kalibration errechnet, da zur Berechnung Konfidenzbänder zwingend notwendig sind. Gleichung (67), in der x_{BG} mit $k \cdot x_{NG}$ ersetzt wurde, gibt mit $k = 3$ und x_{NG} aus der Kalibriergeradenmethode:

$$x_{BG} = 0,79 \text{ ppbv}$$

Berechnung nach der Leerwertmethode

Nach der Leerwertmethode wird y_k nach Gleichung (63) mit $n = 18000$ und $m = 1$ berechnet:

$$y_{k,w} = 1062 \text{ cps} + 209 \text{ cps} = 1271 \text{ cps}$$

Durch Einsetzen von $y_{k,w}$ in die Analysenfunktion der gewichteten Kalibration, in der der Achsenabschnitt a_w durch den Blindwert y_L ersetzt ist, erhält man nach Gleichung (64):

$$x_{NG} = 0,14 \text{ ppbv}$$

Die Erfassungsgrenze liegt mit 95%iger statistischer Sicherheit nach Gleichung (65) bei:

$$x_{EG} = 0,29 \text{ ppbv}$$

Die Bestimmungsgrenze x_{BG} nach Gleichung (67), in der x_{BG} mit $k \cdot x_{NG}$ ersetzt wurde, gibt mit $k = 3$ und x_{NG} aus der Leerwertmethode:

$$x_{BG} = 0,79 \text{ ppbv}$$

Der Unterschied der nach Kalibriergeraden- und Leerwertmethode berechneten Nachweisgrenzen ist letztlich auf die unterschiedlichen Standardabweichungen zurückzuführen, die in die Berechnung eingehen (vgl. Gleichungen (62) u. (63)). Während bei der Kalibriergeradenmethode die Verfahrensstandardabweichung $s_{y,x}$ verwendet wird, nutzt man bei der Leerwertmethode die Streuung des Blindwerts s_L , die in der Regel einen kleineren Wert annimmt als $s_{y,x}$.

3.2 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte

Zur Prüfung, ob Veränderungen bei den Arbeitsschritten Einfluss auf die Analysenergebnisse haben, wird aus dem NO_y -Messsystem der 35 m lange Schlauch und der NO_y -Konverter entfernt. Der Einfluss des Gold-Katalysators und des Reduktionsgases CO gehen dadurch verloren, die Einflüsse von Temperatur und Oberfläche verändern sich. Um den Fluss auf gleichem Niveau zu halten wie im NO_y -Messsystem, wird zwischen S6100 und CLD ein manuelles Dosierventil (Swagelok SS-SS4) eingebaut, wie es auch im NO_y -Konverter vorhanden ist. Der Versuchsaufbau, der einer Kalibration des CLD entspricht, ist in Abbildung 11 gezeigt, die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 10.

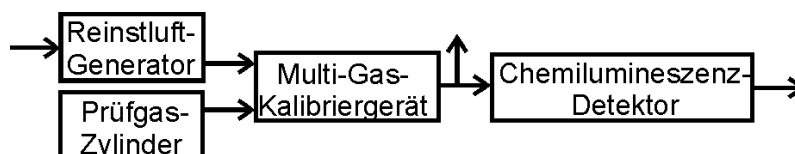


Abb. 11: Versuchsaufbau „Beeinflussung durch veränderte Arbeitsschritte“

Tab. 10: Ergebnisse der Untersuchung auf Beeinflussung durch veränderte Arbeitsschritte

Lfd. Nr. i	1	2	3	4	5	6	7	8= n
c(NO) in ppbv	0,00	1,99	3,99	5,99	9,99	20,01	35,01	50,06
y_f in cps	1007	4649	7586	10474	16162	30131	50837	71762
s_{y_f} in cps	96	161	204	274	291	402	551	677

Die erhaltenen Analysenwerte y_f werden in die gewöhnliche, nicht gewichtete Analysenfunktion $x = (y - a) / b$ aus Kapitel 3.1.2 eingesetzt und die zugehörigen x_f -Werte berechnet.

Für die Berechnung der Wiederfindungsfunktion wird nicht die gewichtete Kalibriergerade verwendet, denn durch die Wichtung haben sich Steigung und Achsenabschnitt verändert (vgl. Kap. 3.1.2 u. 3.1.5). Deshalb ist die Anpassung an die Kalibrierpunkte nicht so gut wie bei der gewöhnlichen Kalibriergerade (s. Tab. 9). Da aber die x_f -Werte, die für die Wiederfindungsfunktion verwendet werden, über die Kalibriergerade berechnet werden, muss die bestangepasste Kalibriergerade Verwendung finden, ansonsten kommt es beinahe zwangsläufig dazu, dass eine Wiederfindung von 100 % nicht gegeben ist.

Durch lineare Regression wird der funktionelle Zusammenhang zwischen den x_f -Werten und den x -Werten der Kalibration nach den Gleichungen (22) und (23) in Form der Wiederfindungsfunktion bestimmt. Die Wiederfindungsfunktion lautet:

$$x_f = -0,071 \text{ ppbv} + 0,9847 \cdot x$$

und besitzt die Reststandardabweichung $s_{y,x,f}$, berechnet nach Gleichung (24):

$$s_{y,x,f} = 0,287 \text{ ppbv}$$

Die Prüfung auf signifikanten Unterschied der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion und der Kalibriergerade nach Gleichung (68) ergibt einen Prüfwert $PW = 1,11$, der deutlich unter dem Tabellenwert $F(6;6;99) = 8,47$ liegt, so dass kein signifikanter Unterschied nachweisbar ist.

Die Vertrauensbereiche des Achsenabschnitts $VB(a_f)$ und der Steigung $VB(b_f)$ der Wiederfindungsfunktion werden entsprechend der Gleichungen (69) und (70) berechnet:

$$VB(a_f) = \pm 0,370 \text{ ppbv}$$

$$VB(b_f) = \pm 0,0147$$

Aus b_f berechnet man eine Wiederfindungsrate nach Gleichung (71) von:

$$WFR = 98,5 \%$$

Die Summe aus $b_f + VB(b_f) = 0,999$ schließt den idealen Wert von $b_f = 1$ trotz der massiven Eingriffe in das Messsystem nur äußerst knapp nicht mit ein. Dies belegt eine hohe Robustheit des Systems, so dass dieses negative Versuchsergebnis für den praktischen Einsatz keine Einschränkungen mit sich bringt.

3.3 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch Matrix-Effekte

Die in Kapitel 2.3.4 beschriebene Vorgehensweise für die Untersuchung von Matrixeinflüssen auf Messergebnisse – die Dotierung einer analytfreien Matrix mit dem hochkonzentrierten Analyten – kann aus technischen Gründen nur für den Interferenten Wasserdampf durchgeführt werden.

Alle weiteren Interferenten müssen einzeln untersucht werden, da die vorhandenen Geräte technisch nicht in der Lage sind, der Reinstluft Störsubstanzen zur Herstellung einer synthetischen Matrix beizumischen und gleichzeitig Analyt zu dotieren. Ebenso ist es nicht möglich, eine natürliche Luftprobe zu verwenden, da diese nicht frei von NO_y ist und eine ausschließliche Entfernung nur der NO_y -Spezies nicht realisierbar ist. Die Untersuchung der einzelnen Interferenten bringt aber den Vorteil mit sich, dass die Effekte jedes einzelnen Interferenten erfasst werden und sich somit gegebenenfalls korrigieren lassen.

3.3.1 Wasserdampf

Aus Reinstluft und Wasserdampf werden analytfreie Probenmatrizen synthetisiert, so dass sie Taupunkte von 0 °C, 10 °C und 20 °C aufweisen. Niedrigere Taupunkte sind technisch nicht möglich, höhere werden an den geplanten Einsatzorten des Konverters nicht erwartet. Die feuchte Reinstluft wird anschließend im S6100 mit NO dotiert. Bei diesen Versuchen wird wegen des Taupunktgenerators mit einem Fluss von 1500 ml/min gearbeitet. Der Versuchsaufbau, der einer Kalibration des CLD entspricht, ist in Abbildung 12 gezeigt, die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 11.

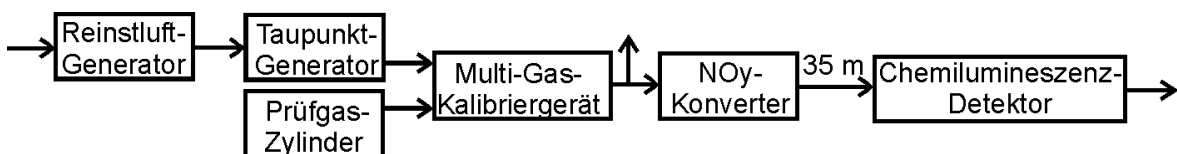


Abb. 12: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von Wasserdampf

Tab. 11: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Wasserdampf

Lfd. Nr. <i>i</i>	1	2	3	4	5= <i>n</i>
für einen Taupunkt $t = 0\text{ °C}$					
$c(\text{NO})$ in ppbv	3,97	5,97	9,98	30,02	50,08
y in cps	8479	11449	17209	45311	72871
s_y in cps	209	243	308	499	663
für einen Taupunkt $t = 10\text{ °C}$					
$c(\text{NO})$ in ppbv	3,97	5,97	9,98	30,04	50,08
y in cps	8237	11199	16898	44813	71633
s_y in cps	243	257	291	572	729
für einen Taupunkt $t = 20\text{ °C}$					
$c(\text{NO})$ in ppbv	3,97	5,97	9,98	30,03	50,08
y in cps	7947	10866	16524	43834	70014
s_y in cps	216	240	286	531	630

Aus den tabellierten Werten ist nach den Gleichungen (41) bis (43) für jeden Taupunkt t eine gewichtete lineare Kalibrierfunktion berechnet worden. Außerdem werden die Daten als Wiederfindungsexperiment analog Kapitel 2.3.3 ausgewertet. Achsenabschnitte a_w und Steigungen b_w der gewichteten Kalibriergeraden, Achsenabschnitte a_f und Steigungen b_f mit den zugehörigen Vertrauensbereichen VB der Wiederfindungsfunktionen und deren Reststandardabweichungen $s_{y,x,f}$ sind in Tabelle 12 aufgelistet. Der Tabellenwert F zum ebenfalls gegebenen Prüfwert PW , gegen den auf signifikanten Unterschied der Standardabweichungen geprüft wird, lautet $F(3;3;99) = 29,46$. Die Verfahrensstandardabweichung zur Berechnung des Prüfwertes PW lautet $s_{x_0} = 0,303$ (s. Kap. 3.1.2).

Tab. 12: Kenndaten der Kalibrier- und Wiederfindungsfunktionen für Wasserdampf

t [°C]	a_w [cps]	b_w [cps/ppbv]	a_f [ppbv]	$VB(a_f)$ [ppbv]	b_f []	$VB(b_f)$ []	$s_{y,x,f}$ [ppbv]	PW []	WFR [%]
0	3039	1401	0,853	0,351	0,981	0,013	0,163	3,44	98,1
10	2917	1382	0,780	0,537	0,966	0,020	0,250	1,47	96,6
20	2758	1353	0,685	0,604	0,946	0,023	0,281	1,16	94,6

Steigender Wasserdampfgehalt verringert die Empfindlichkeit b_w und lässt den proportional-systematischen Fehler ansteigen. Für keinen der gemessenen Wasserdampfgehalte ist eine Wiederfindung von 100 % gegeben. Der Wasserdampfgehalt der Luft ist als eine bedeutende Quelle für Interferenz anzusehen.

3.3.2 Lachgas

Der Versuchsaufbau ist analog Abbildung 8. In Tabelle 13 sind die verwendeten Gaskonzentrationen und die erhaltenen Messwerte dargestellt. Zu beachten ist, dass die zur Verdünnung des N_2O -Prüfgases verwendete Reinstluft bereits eine Lachgas-Konzentration von $(318,3 \pm 1,3)$ ppbv aufweist, die in die Gesamtkonzentrationen mit einfließt.

Tab. 13: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Lachgas

Lfd. Nr. i	1	2	3	4	5	6= n
$c(N_2O)$ in ppbv (S6100)	1,3	100,0	299,3	500,0	699,6	1401,5
$c(N_2O)$ in ppbv (natürlich)	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3
$c(N_2O)$ in ppbv (Summe)	319,6	418,3	617,6	818,3	1017,9	1719,8
y in cps	1153	1080	1088	1055	1081	1136
s_y in cps	108	103	97	105	101	105

Die erhaltenen Messwerte liegen deutlich unterhalb des nach der Kalibriergeradenmethode ermittelten kritischen Messwerts $y_{k,w} = 1887$ cps. Lachgas ist somit kein Interferent.

3.3.3 Ammoniak

Der Versuchsaufbau ist analog Abbildung 8. Die Konzentration der verwendeten Kalibrierstandards wurde vor dem Hintergrund der in Tabelle 5 dargestellten Schwankungsbreite der natürlich vorkommenden Ammoniak-Konzentrationen gewählt. Die Anzahl der Messpunkte wurde im niedrigkonzentrierten Bereich übergewichtet, da das Auftreten geringer Ammoniak-Konzentrationen an den für einen Einsatz des NO_y -Messsystems geplanten Wald-Standorten als wahrscheinlich eingeschätzt wird. Dort überwiegen leichtere Böden mit aeroben Konditionen, die forst- und landwirtschaftlich ohne Viehbesatz genutzt werden, so dass das Auftreten reduzierter Stickstoffspezies als gering eingeschätzt werden kann. In Tabelle 14 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Tab. 14: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Ammoniak

Lfd. Nr. i	$c(\text{NH}_3)$ in pptv	y in cps	s_y in cps
1	5	1201	100
2	85	1140	110
3	190	1230	108
4	290	1221	113
5	385	1224	102
6	590	1299	104
7	985	1331	108
8	1190	1378	106
9	3990	1683	119
10	8000	1971	118
11	11995	2227	138
$n=12$	16000	2409	128

Der nach Kalibriergeradenmethode ermittelte kritische Messwert $y_{k,w} = 1887$ cps wird ab NH_3 -Konzentrationen von etwa 6 ppbv überschritten. Unterwirft man die Messwerte aus Tabelle 14 einer linearen Regression, ergibt sich folgende Funktion:

$$y_{\text{NH}_3} = a_{\text{NH}_3} + b_{\text{NH}_3} \cdot x_{\text{NH}_3} = 1235 \text{ cps} + 80 \text{ cps} / \text{ppbv} \cdot x_{\text{NH}_3}$$

Definiert man die Umsatzrate von Ammoniak als den Quotienten aus dem Anstieg der Regressionsgeraden b_{NH_3} und dem Anstieg der Kalibriergerade b aus der OLS,

$$U_{\text{NH}_3} = b_{\text{NH}_3} / b \cdot 100 \%$$

so erhält man eine Umsatzrate $U_{\text{NH}_3} = 5,6 \%$. Diese Umsatzrate führt ab NH_3 -Konzentrationen von etwa 6 ppbv zu Messsignalen oberhalb der Nachweisgrenze. Ammoniak kann also in hohen Konzentrationen zu Interferenz führen.

3.3.4 Blausäure

Der Versuchsaufbau ist analog Abbildung 8. Die Auswahl der verwendeten Kalibrierstandards wurde vor dem Hintergrund der Angaben in Tabelle 5 getroffen. Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 15 aufgeführt.

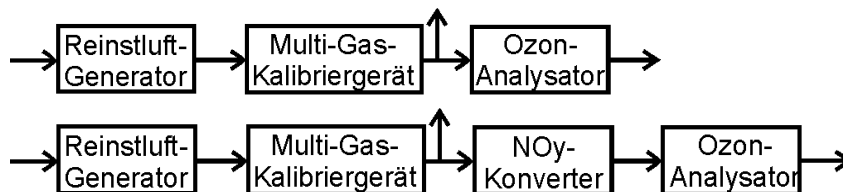
Tab. 15: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Blausäure

Lfd. Nr. <i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8= <i>n</i>
<i>c</i> (HCN) in pptv	0	90	190	290	395	595	995	4000
<i>y</i> in cps	1275	1272	1288	1307	1303	1355	1438	2068
<i>s_y</i> in cps	104	113	112	104	115	119	111	118

Der Vergleich der Messwerte mit dem nach der Kalibriergeradenmethode ermittelten kritischen Messwert $y_{k,w} = 1887$ cps zeigt, dass Blausäure nur dann Interferenzeigenschaften aufweist, wenn Konzentrationen oberhalb des natürlichen Gehalts, der bei bis zu 1000 pptv liegen kann, vorgegeben werden. Blausäure ist somit kein Interferent.

3.3.5 Ozon

Für die Untersuchungen der Interferenzeigenschaften des Ozons wird mit dem S100 Reinstluft mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen hergestellt. Die Ozongehalte werden dann mit dem Ozonanalysator S300 bestimmt. Bei diesen Messungen handelt es sich lediglich um ungefähre Konzentrationen, da keine zertifizierte Ozonquelle zur Kalibration zur Verfügung steht. In einem zweiten Schritt wird die ozonhaltige Reinstluft durch den NO_y-Konverter geleitet und anschließend analysiert. Beide Versuchsaufbauten sind in Abbildung 13 dargestellt. Zusätzlich zu den Proben vom S100 werden je zwei Laborluftproben auf die beschriebene Weise untersucht. Bei der einen handelt es sich um natürliche Laborluft, die andere wurde künstlich mit Ozon angereichert, indem die ozonhaltige Abluft des CLD ungereinigt in das Labor geleitet wurde. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 16 niedergelegt.

**Abb. 13: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von Ozon in trockener Luft****Tab. 16: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Ozon in trockener Luft**

Lfd. Nr. <i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8= <i>n</i>
<i>c</i> (O ₃) in ppbv (S100)	0,0	43,0	150,0	240,0	360,0	430,0	Lab1	Lab2
<i>c</i> (O ₃) in ppbv (o. Konverter)	3,4	33,0	134,3	215,7	317,8	380,5	4,3	776,2
<i>c</i> (O ₃) in ppbv (m. Konverter)	1,6	1,9	1,7	1,8	2,0	2,2	2,6	18,0

Die Messwerte zeigen, dass der Konverter Ozon vollständig aus der Reinstluft entfernt. Dieser Effekt ist bei den beiden Laborluftproben allerdings weniger deutlich ausgeprägt. Ursache dafür könnten Matrixinterferenzen sein, die bei den „echten“ Laborluftproben zum Tragen kommen.

In einem weiteren Versuch werden feuchte Ozonproben vermessen, da Wasserdampf als wichtiger Bestandteil natürlicher Luft als mögliche Störsubstanz bei der Entfernung von Ozon angesehen wird. Wegen technischer Probleme wird bei dieser Untersuchung als Ozonquelle der S6100 eingesetzt. Die so bereitgestellten Ozonkonzentrationen werden zunächst wieder vom S300 analysiert. In einem zweiten Schritt wird dann Reinstluft bis zu einem Taupunkt $t = 20 \text{ °C}$ mit Wasserdampf angereichert, dann mit Ozon versetzt, durch den NO_y -Konverter geleitet und analysiert. Außerdem wird eine künstlich mit Ozon angereicherte Laborluftprobe vermessen. Die verwendeten Versuchsanordnungen sind in Abbildung 14 gezeigt, die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 17.

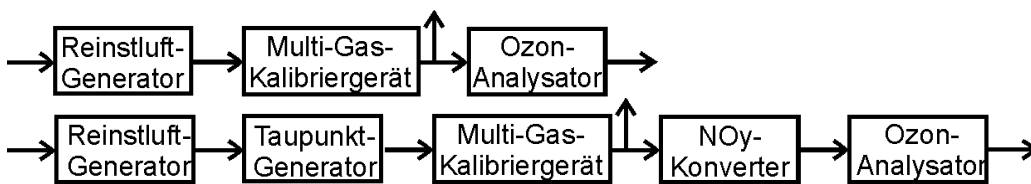


Abb. 14: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von Ozon in feuchter Luft

Tab. 17: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von Ozon in feuchter Luft

Lfd. Nr. i	1	2	3	4	5	6	7= n
$c(\text{O}_3)$ in ppbv (S6100)	0,0	43,0	150,0	240,0	360,0	430,0	Labor
$c(\text{O}_3)$ in ppbv (o. Konverter)	10,1	11,7	164,8	274,8	400,9	472,3	478,1
$c(\text{O}_3)$ in ppbv (m. Konverter)	4,2	k. A.	3,6	4,0	3,8	3,9	5,7

Auch aus der feuchten Reinstluft wird das Ozon im Konverter vollständig entfernt. Ebenso hat die Laborprobe nach dem Passieren des Konverters eine Ozon-Konzentration, die unterhalb des Blindwerts der Kalibration liegt. Der Ozongehalt der Laborluftprobe liegt aber weiterhin oberhalb aller Werte der Reinstluftproben. Wasserdampf ist offensichtlich nicht die einzige Ursache dafür, dass der Konverter aus „echten“ Proben das Ozon nicht im selben Maß entfernt wie aus künstlichen Proben.

3.3.6 Partikelförmige anorganische Nitrate

Die Messung findet in ungefähr 30 cm Höhe über dem Dach des Instituts statt. Zur Messung der Partikel wird die Einlassöffnung des NO_y -Konverters mit einem Glasrohr simuliert, das dieselbe Geometrie besitzt wie das Original. An der Stelle, an der sich beim Original das Goldrohr befindet, ist bei der Partikelmessung ein Glasfaserfilter mit $1 \text{ }\mu\text{m}$ Porengröße in einem Filterhalter aus Teflon montiert. Die Verwendung von Teflon-Filtern mit $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ Porengröße scheiterte an einer zu geringen Durchflussrate. Die Filter werden alle 2 – 3 Tage gewechselt und in gereinigten Kunststoffgefäßen mit 12,0 ml ultrareinem Wasser ($18,3 \text{ M}\Omega\text{cm}$) versetzt und bis zur ionenchromatographischen Untersuchung (Dionex DX 500, AS14, $\text{NaHCO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_2$) auf Nitrat bei -30 °C gelagert. Vor der Nitratbestimmung wird noch 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert.

Parallel zur Partikelmessung wird die NO_y -Konzentration der Luft mit dem NO_y -Messsystem bestimmt. Der Einlass des NO_y -Konverters befindet sich dabei in etwa 2 cm Entfernung in einem Winkel von 70° zur Einlassöffnung der Partikelmessung, so dass die Beprobung desselben Luftpakets sichergestellt ist. Beide Öffnungen weisen zur Hauptwindrichtung Südwest. Durch die Bildung des Quotienten aus beiden Messungen kann der Anteil der Partikel am NO_y bestimmt werden. Abbildung 15 ist ein Foto der verwendeten Versuchsanordnung. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

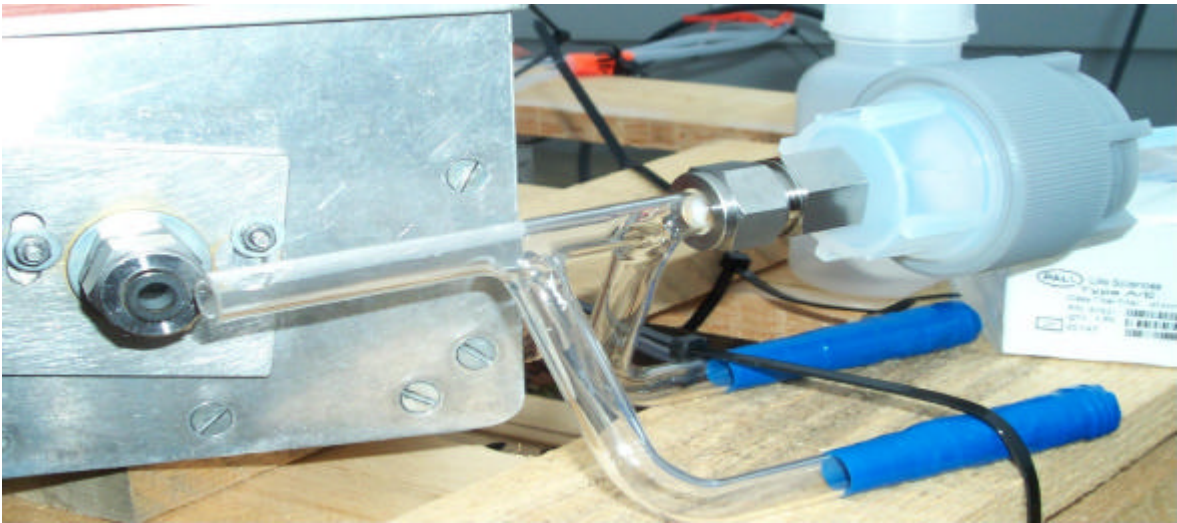


Abb. 15: Versuchsaufbau der Interferenzuntersuchung von partikelförmigen Nitraten

Tab. 18: Ergebnisse der Interferenzuntersuchung von partikelförmigen Nitraten

Lfd. Nr. i	1	2	3	4= n
Messdauer t_h in Stunden	70,5	72,0	49,0	45,0
Probenvolumen V in l	3831	3913	2663	2445
Mittl. Luftdruck p in mbar	985,1	985,1	999,2	999,7
Mittl. Temperatur ϑ in $^\circ\text{C}$	-0,1	-2,2	1,7	-0,7
$n(\text{Luft})$ i. d. Probe in mol	166,23	171,07	116,42	107,95
$c(\text{NO}_y)$ i. d. Probe in ppbv	16,01	15,19	7,91	14,45
$n(\text{NO}_y\text{-N})$ i. d. Probe in μmol	2,66	2,60	0,92	1,56
$c(\text{NO}_3^-)$ i. d. Probe in mg/l	7,68	15,00	7,55	8,95
$m(\text{NO}_3^-)$ i. d. Probe in mg	0,092	0,180	0,091	0,107
$n(\text{NO}_3^-\text{-N})$ i. d. Probe in μmol	1,49	2,90	1,46	1,73
$n(\text{NO}_3^-\text{-N})/n(\text{NO}_y\text{-N})$ in %	55,0	110,9	156,5	109,7

Aus der Messdauer t_h und der Flussrate des NO_y -Konverters von 905,7 ml/min erhält man das Probenvolumen V . Dieses mit dem mittleren Luftdruck p und der mittleren Temperatur ϑ während der Probenahme in die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase eingesetzt führt zur Stoffmenge $n(\text{Luft})$, die sich im Probenvolumen befindet. Aus der NO_y -Messung ist der Volumenanteil $c(\text{NO}_y)$ in ppbv bekannt, so dass sich die Stoffmenge $n(\text{NO}_y\text{-N})$ im Probenvolumen aus beiden Größen ergibt. Zur Berechnung der Stoffmenge $n(\text{NO}_3^-\text{-N})$ wird analog vorgegangen. Aus der Ionenchromatographie ist die Konzentration des Eluats der Filter $c(\text{NO}_3^-)$ bekannt, das mit dem Volumen des Eluats von 12,0 ml multipliziert die Masse an Nitrat $m(\text{NO}_3^-)$ ergibt, die sich auf dem Filter und damit in der untersuchten Luftprobe befand. Mit der molaren Masse von Nitrat erhält man die Stoffmenge $n(\text{NO}_3^-\text{-N})$.

Das Ergebnis, dass zwischen 55,0 % und 156,5 % der NO_y -Konzentration durch partikelförmige Nitrate verursacht werden, lässt folgende Schlussfolgerungen zu: Die NO_3^- - oder die NO_y -Messungen sind falsch oder der Umsatz partikelförmiger Nitrate zu NO im Konverter ist nicht vollständig. Da falsche Messungen in diesem Ausmaß praktisch ausgeschlossen werden können, muss von einem unvollständigen Partikelumsatz ausgegangen werden. Aus den Werten der Probe $i = 3$ in Tabelle 18 kann die maximale Umsatzrate abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass 100 % des NO_y -Signals von konvertierten Partikeln hervorgerufen wird, beträgt die Umsatzrate:

$$U_{p\text{-NO}_3^-} = (100 \% / 156,5 \%) \cdot 100 \% = 63,9 \%$$

Da das NO_y -Signal jedoch nicht ausschließlich aus Partikeln stammen kann, ist bei Zugrundelegung eines maximalen p- NO_3^- -Anteils am NO_y von 25 % (s. Tab. 6) die Angabe einer maximalen Umsatzrate $U_{p\text{-NO}_3^-\text{-max}}$ möglich:

$$U_{p\text{-NO}_3^-\text{-max}} = 63,9 \% \cdot 0,25 = 16 \%$$

Partikelförmige Nitrate haben somit das Potential, zu Interferenz bei der Messung gasförmiger Flüsse zu führen.

3.4 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch zeitliche Effekte

Zur Prüfung auf Beeinflussung des Analyseverfahrens durch zeitliche Einflüsse wird die Wiederfindung bei einer Kalibration, die im Abstand von 35 Tagen nach der Verfahrenskalibration durchgeführt wird, bestimmt. Der verwendete Versuchsaufbau ist mit dem in Abbildung 8 identisch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tab. 19: Ergebnisse der Untersuchungen auf mittelfristige zeitliche Effekte

Lfd. Nr. i	1	2	3	4	5	6	7	8= n
$c(\text{NO})$ in ppbv	0,00	1,99	3,99	5,99	9,99	20,01	35,00	50,06
y_f in cps	1106	4889	7865	10773	16524	30812	51565	72784
s_{y_f} in cps	108	164	236	233	282	385	577	673

Die erhaltenen Analysenwerte y_f werden in die gewöhnliche Analysenfunktion $x = (y-a) / b$ aus Kapitel 3.1.2 eingesetzt und die zugehörigen x_f -Werte berechnet. Durch lineare Regression wird der funktionelle Zusammenhang zwischen den x_f -Werten und den x -Werten der Verfahrenskalibration aus Tabelle 8 nach den Gleichungen (22) und (23) in Form der Wiederfindungsfunktion bestimmt. Die Wiederfindungsfunktion lautet:

$$x_f = 0,066 \text{ ppbv} + 0,997 \cdot x$$

Die nach Gleichung (24) berechnete Reststandardabweichung s_{y,x_f} ist:

$$s_{y,x_f} = 0,325 \text{ ppbv}$$

Die Prüfung auf signifikanten Unterschied der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion und der Kalibriergerade nach Gleichung (68) ergibt einen Prüfwert $PW = 1,15$, der deutlich unter dem Tabellenwert $F(6;6;99) = 8,47$ liegt, so dass kein signifikanter Unterschied nachweisbar ist.

Die Vertrauensbereiche des Achsenabschnitts $VB(a_f)$ und der Steigung $VB(b_f)$ der Wiederfindungsfunktion werden entsprechend der Gleichungen (69) und (70) berechnet:

$$VB(a_f) = \pm 0,420 \text{ ppbv}$$

$$VB(b_f) = \pm 0,017$$

Die idealen Werte $a_f = 0$ und $b_f = 1$ liegen innerhalb der Vertrauensintervalle des Achsenabschnitts und der Steigung der Wiederfindungsfunktion. Eine vollständige Wiederfindung ist somit gegeben und das Messverfahren unter Laborbedingungen zeitlich sehr stabil.

In einem zweiten Versuch wird im NO_y -Messsystem der 35 m lange Schlauch gegen einen alten, mutmaßlich verschmutzten Schlauch ausgetauscht, der bereits 15 Monate während der Testmessungen in Benutzung war. Bis auf diese Veränderung entspricht der Versuchsaufbau dem in Abbildung 8 gezeigten. Der Austausch des Schlauchs ermöglicht die Simulation langfristiger Betriebszeiträume im Labor. Die Kalibration mit dem alten Schlauch erbrachte die in Tabelle 20 dargestellten Ergebnisse.

Tab. 20: Ergebnisse der Untersuchungen auf langfristige zeitliche Effekte

Lfd. Nr. i	1	2	3	4	5	6	7	8= n
$c(\text{NO})$ in ppbv	0,00	1,99	3,99	5,99	9,99	20,01	35,01	50,06
y_f in cps	1230	4873	7806	10995	16413	30636	51345	72633
s_{y_f} in cps	111	161	232	229	316	376	556	583

Als Referenz für die Berechnung der Wiederfindungsfunktion dient wieder die Verfahrenskalibration aus Kapitel 3.1.2. Die Wiederfindungsfunktion lautet:

$$x_f = 0,054 \text{ ppbv} + 0,994 \cdot x$$

Die nach Gleichung (24) berechnete Reststandardabweichung $s_{y..x,f}$ ist:

$$s_{y..x,f} = 0,276 \text{ ppbv}$$

Der Prüfwert $PW = 1,20$ nach Gleichung (68), der deutlich unter dem Tabellenwert $F(6;6;99) = 8,47$ liegt, zeigt, dass kein signifikanter Unterschied nachweisbar ist.

Die Vertrauensbereiche des Achsenabschnitts $VB(a_f)$ und der Steigung $VB(b_f)$ der Wiederfindungsfunktion werden entsprechend der Gleichungen (69) und (70) berechnet:

$$VB(a_f) = \pm 0,356 \text{ ppbv}$$

$$VB(b_f) = \pm 0,014$$

Die idealen Werte $a_f = 0$ und $b_f = 1$ liegen innerhalb der Vertrauensintervalle des Achsenabschnitts und der Steigung der Wiederfindungsfunktion. Eine vollständige Wiederfindung ist somit gegeben und die längerfristige Nutzung der Schlauches führt nicht zur Beeinträchtigung des Messverfahrens.

3.5 Bestimmung der Umsatzrate von wichtigen NO_y-Verbindungen

3.5.1 Stickstoffdioxid

Das zur Bestimmung der Umsatzrate notwendige NO₂ wird im S6100 durch Oxidation von NO mit O₃, der sogenannten Gasphasentitration, nach Gleichung (3) synthetisiert.



Entsprechend Gleichung (3) ist $c(\text{NO}_2) = c(\text{O}_3)$, wenn eine vollständig verlaufende Reaktion vorausgesetzt wird und $c(\text{NO}) \geq c(\text{O}_3)$ ist. Die Konzentration von O₃ beziehungsweise NO₂ wird nach Gleichung (3) bestimmt, indem die NO-Konzentration vor und nach der GPT, das heißt vor und nach dem Einschalten der UV-Lampe des S6100, mittels Chemilumineszenz bestimmt wird. Die dazu verwendete Versuchsanordnung ist identisch mit der in Abbildung 11 gezeigten. Aus technischen Gründen können nur relativ hohe NO₂-Konzentrationen hergestellt werden, da die UV-Lampe mit dem Einschalten immer eine Mindestkonzentration Ozon produziert. Zudem empfiehlt der Hersteller [31], die NO-Konzentration bei der GPT grundsätzlich 80 ppbv höher zu wählen als die Ozon-Konzentration, um die Bildung unerwünschter Oxide zu vermeiden. Für die Bestimmung der Umsatzrate wird ein Versuchsaufbau analog Abbildung 8 verwendet. In Tabelle 21 sind die Versuchsergebnisse zusammengefasst.

Tab. 21: Ergebnisse der Bestimmung der Umsatzrate von Stickstoffdioxid

Lfd. Nr. <i>i</i>	1	2	3	4= <i>n</i>
$c(\text{NO})$ in ppbv	35,01	50,06	50,06	50,06
$c(\text{O}_3) = c(\text{NO}_2)$ in ppbv	30,03	49,63	29,55	42,33
$VB(\text{O}_3) = VB(\text{NO}_2)$ in ppbv	0,32	0,35	0,72	0,35
y in cps	51352	72897	72892	72538
s_y in cps	504	583	576	675
$\hat{c}(\text{NO})$ in ppbv	34,37	49,21	49,21	48,96
$VB(\text{NO})$ in ppbv	1,23	1,80	1,80	1,79
Umsatzrate U in %	97,88	98,29	97,11	97,41
$U+VB(U)$ in %	102,01	101,94	103,30	101,66
$U-VB(U)$ in %	93,70	94,62	90,79	93,11

Am S6100 werden die gewünschte NO-Konzentration $c(\text{NO})$ und die gewünschte O₃-Konzentration eingestellt. Die tatsächliche O₃-Konzentration $c(\text{O}_3)$ und deren Vertrauensbereich $VB(\text{O}_3)$ ist dabei aus dem oben beschriebenen Versuch zur Konzentrationsbestimmung bekannt. Das Ozon oxidiert nach Gleichung (3) ein entsprechendes Äquivalent NO zu NO₂. Das NO₂ wird im NO_y-Konverter zu NO reduziert und vom CLD nachgewiesen. Bei vollständiger Reduktion des NO₂, das heißt einer Umsatzrate von 100 %, müssten die Messwerte y mit denen der Kalibration aus Tabelle 8 weitestgehend übereinstimmen. Aus den Messwerten y und den zugehörigen Standardabweichungen s_y erhält man durch Einsetzen in die gewichtete Analysenfunktion

die Vorhersagewerte $\hat{c}(\text{NO})$ und die zugehörigen Vertrauensintervalle $VB(\text{NO})$ nach Gleichung (50) und (51). Definiert man die Umsatzrate U als

$$U = \frac{c(\text{NO}_2) - [c(\text{NO}) - \hat{c}(\text{NO})]}{c(\text{NO}_2)} \quad (72)$$

so erhält man eine Umsatzrate $U = 97,67 \%$ mit einem Vertrauensbereich von $-VB(U) = 93,05 \%$ bis $+VB(U) = 102,23 \%$. Damit ist ein nahezu vollständiger Umsatz der bedeutendsten NO_y -Komponente gegeben.

3.5.2 Salpetersäure

Für die Bestimmung der Umsatzrate von HNO_3 wird ein Permeationsröhrchen mit einer Permeationsrate von $9,5 \text{ ng HNO}_3$ pro Minute bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ als Prüfgasquelle verwendet. Das Röhrchen ist in ein gläsernes U-Rohr eingelegt, das in einem Wasserbad thermostatiert ist. Der Probengasfluß vom S6100 wird über einen 9 m langen, aufgewickelten PFA-Schlauch, der ebenfalls im Wasserbad einliegt, dem U-Rohr zugeführt. Er tritt in den einen Schenkel, der zum verbesserten Wärmeaustausch mit Glaswolle gefüllt ist, ein und erreicht nach Durchströmung das Permeationsröhrchen im zweiten Schenkel. Durch Messung mit einem Quecksilberthermometer wurde sichergestellt, dass der Reinstgasstrom am Punkt des Permeationsröhrchens eine Temperatur von $(30,0 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$ hat. Nach Anreicherung mit HNO_3 tritt der Prüfgasstrom aus dem U-Rohr aus, passiert ein T-Stück aus PFA mit Öffnung zur Atmosphäre und gelangt dann in die Einlassöffnung des Konverters. Die Analytkonzentration im Prüfgasstrom wird durch Variation des Reinstgasflusses am S6100 geändert. In Abbildung 16 ist der Versuchsaufbau dargestellt, die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.



Abbildung 16: Versuchsaufbau der Bestimmung der Umsatzrate von Salpetersäure

Tab. 22: Ergebnisse der Bestimmung der Umsatzrate von Salpetersäure

Lfd. Nr. <i>i</i>	1	2	3	4	5
\dot{V} in cm^3/min	1219,1	1525,2	2027,4	2536,8	3046,2
\dot{n} (Luft) in mol/min	0,0490	0,0613	0,0815	0,1020	0,1225
$c(\text{HNO}_3)$ in ppbv	3,076	2,459	1,850	1,478	1,231
y in cps	4919	4294	3542	3014	2740
s_y in cps	165	174	151	150	147
$\hat{c}(\text{NO})$ in ppbv	2,369	1,939	1,420	1,057	0,867
$VB(\text{NO})$ in ppbv	0,329	0,333	0,339	0,347	0,346
Fehler in %	15,3	14,8	14,3	14,1	13,9
Umsatzrate U in %	77,0	78,8	76,8	71,5	70,5
$U \pm ? U$ in %	103,5	108,4	111,0	110,2	114,5
$U - ? U$ in %	57,5	56,9	51,1	42,3	37,2

Aus dem Volumenfluss $\dot{V} = V / t$ der jeweiligen Probe wird mit der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase der Stoffmengenfluss $\dot{n} = n / t$ berechnet. Der Quotient aus der Permeationsrate $R(\text{HNO}_3) = 9,5 \text{ ng/min}$ entsprechend $R(\text{HNO}_3) = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/min}$ und dem Stoffmengenfluss \dot{n} liefert die Konzentration $c(\text{HNO}_3)$. Aus den Messwerten y und den zugehörigen Standardabweichungen s_y erhält man mit der gewichteten Analysenfunktion die NO-Konzentrationen $\hat{c}(\text{NO})$ mit den Vertrauensbereichen $VB(\text{NO})$. Diese Konzentrationen entsprechen den Konzentrationen der jeweils konvertierten HNO_3 . Die Umsatzrate U berechnet sich damit als Quotient

$$U = \hat{c}(\text{NO}) / c(\text{HNO}_3) \quad (73)$$

zu $U = 74,9 \%$ mit einem absoluten Fehlerbereich zwischen $U - \Delta U = 49,0 \%$ bis $U + \Delta U = 109,5 \%$. Die Fehlerbereiche $\pm \Delta U$ setzen sich zusammen aus dem Vertrauensbereich des Analysenergebnis $VB(\text{NO})$, dem Fehler der Permeationsrate (10 %), der Änderung der Permeationsrate (3,13 %) und des Molvolumens der Luft (0,13 %) durch die Temperaturschwankung sowie dem Fehler des Volumenstroms ($< 2 \%$). Die mittlere Umsatzrate für Salpetersäure von 74,9 % ist akzeptabel. Der berechnete Fehler lässt auch einen höheren Umsatz zu, der als wahrscheinlich angesehen und in der Auswertung diskutiert wird.

Da das Permeationsröhrchen nach Gleichung (74) auch potentiell NO_2 freisetzen kann, das zu Interferenz bei der Bestimmung der Umsatzrate von HNO_3 führen würde, muss die NO_2 -Konzentration im Analytgasstrom bestimmt werden. Dies geschieht, indem HNO_3 an Nylon sorbiert wird [66]. Dazu wird zwischen dem T-Stück und dem Konvertereinlass ein Nylon-Filter mit $1,0 \mu\text{m}$ Porengröße in einen Filterhalter aus Teflon eingebracht.



Alle erhaltenen Messwerte liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Da niedrige Salpetersäure-Konzentrationen $c(\text{HNO}_3)$ verwendet werden und die Zerfallsgeschwindigkeit gering ist, ist die freigesetzte NO_2 -Konzentration nicht nachweisbar.

3.5.3 Peroxyacetylnitrat

Als Prüfgasquelle für die Bestimmung der Umsatzrate von PAN dient ein Probenahmebeutel aus PVF, der mit einem Septum aus Teflon und zwei Schlauchanschlüssen ausgerüstet ist. In Abbildung 17 ist der verwendete Versuchsaufbau dargestellt.

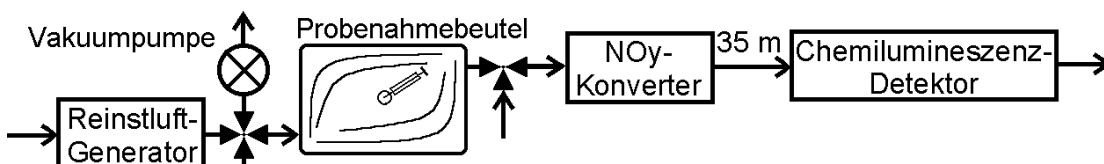


Abb. 17: Versuchsaufbau der Bestimmung der Umsatzrate von Peroxyacetylnitrat

Der Beutel wird zunächst evakuiert und dann mit Reinstluft gefüllt. Über das Septum wird Peroxyacetylnitrat in Dodecan mit einer Mikroliterspritze in den Beutel injiziert. Nach einigen Minuten zur Gleichgewichtsausbildung wird der Beutel mit dem Probengasgemisch an das NO_y -Messsystem angeschlossen. Die Temperatur im Labor liegt während der Versuche bei 23 °C. Es wird sichergestellt, dass das reine Lösemittel Dodecan keinen Einfluss auf die NO_y -Messung hat, indem zu Reinstluftproben unterschiedliche Volumina Dodecan hinzugefügt werden. Dabei ändert sich das Messsignal nicht. Der Gehalt der PAN-Lösung wird analog [67] ionenchromatographisch (Dionex DX 500, AS14, $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) zu 0,0328 mol/l bestimmt. Dabei wird das PAN in 25 mmol NaOH-Lösung zu Acetat und Nitrit zersetzt und als Nitrit nachgewiesen. In Tabelle 23 werden die erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben.

Tab. 23: Ergebnisse der Bestimmung der Umsatzrate von Peroxyacetylnitrat

Lfd. Nr. i	$V(\text{Luft})$ in l	$p(\text{Luft})$ in mbar	$n(\text{Luft})$ in mol	$V(\text{PAN})$ in μl	$n(\text{PAN})$ in μmol	$c(\text{PAN})$ in ppbv	y in cps
1	> 200	k. A.	k. A.	0	0	0	5106
2	> 200	k. A.	k. A.	0	0	0	3993
3	241,46	996,9	9,776	1	0,0328	3,359	7625
4	239,23	997,8	9,694	2	0,0657	6,774	8303
5	238,48	999,0	9,676	2	0,0657	6,787	8921
6	263,42	1001,5	10,714	2	0,0657	6,129	7449
7	237,74	998,9	9,644	3	0,0985	10,213	12186
8	237,49	1000,1	9,646	4	0,1313	13,616	12779
9	238,98	1000,6	9,711	4	0,1313	13,524	13824
10	264,51	1000,2	10,745	6	0,1970	18,335	25735
11	239,45	1006,0	9,783	6	0,1970	20,137	9271
12	247,49	993,5	9,986	8	0,2627	26,304	25731
13	239,48	1005,4	9,778	10	0,3283	33,574	25894
14	232,05	1000,4	9,428	14	0,4597	48,758	31551
$n=15$	238,98	997,7	9,683	16	0,5253	54,254	57513

Aus dem Luftvolumen im Probenahmebeutel $V(\text{Luft})$, dem Luftdruck $p(\text{Luft})$ zum Zeitpunkt der Befüllung und der Lufttemperatur im Labor erhält man mit der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase die Stoffmenge Luft $n(\text{Luft})$ im Probenahmebeutel. Das Volumen der injizierten PAN-Lösung $V(\text{PAN})$ und deren Konzentration ergibt die Stoffmenge $n(\text{PAN})$ im Probenahmebeutel. Aus dem Quotienten aus $n(\text{PAN})$ und $n(\text{Luft})$ erhält man die PAN-Konzentration $c(\text{PAN})$ im Probenahmebeutel. In Abbildung 18 ist das erhaltene Messsignal in Abhängigkeit der PAN-Konzentration dargestellt.

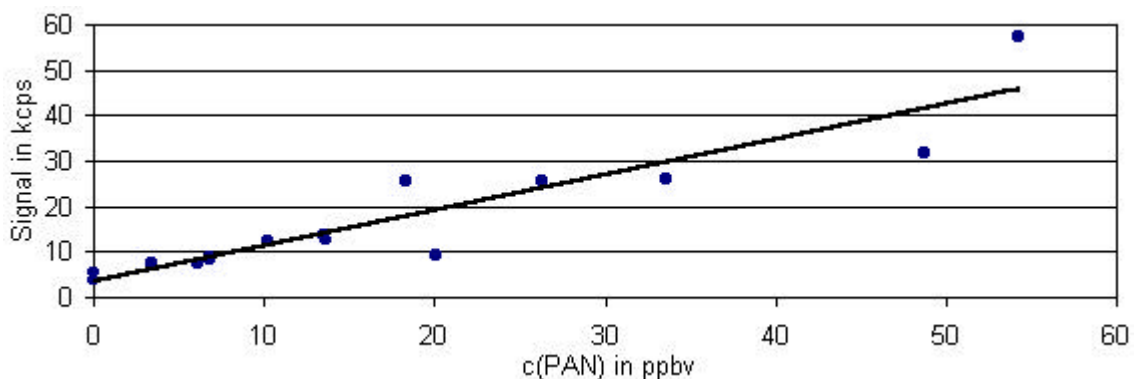


Abb. 18: Messwerte und Kalibrierfunktion der Umsatzbestimmung von PAN

Eine lineare Regression der Daten führt zu folgender Regressionsgerade:

$$y_{PAN} = a_{PAN} + b_{PAN} \cdot x_{PAN} = 3410 \text{ cps} + 782 \text{ cps / ppbv} \cdot x_{PAN}$$

Definiert man die Umsatzrate von PAN im Konverter als den Quotienten aus dem Anstieg der Regressionsgeraden b_{PAN} und dem Anstieg der Kalibriergerade b aus der OLS,

$$U_{PAN} = b_{PAN} / b$$

so erhält man eine Umsatzrate von 55,0 %. Die möglichen Ursachen dieser geringen Umsatzrate werden in der Auswertung diskutiert.

Synthese von Peroxyacetylnitrat (Peressigsäuresalpetersäureanhydrid)

Die Darstellung der Peroxyacetylnitrat-Lösung wird in Anlehnung an die Synthesevorschriften [68] und [69] durchgeführt.

In einem im Eisbad gekühlten Kolben mit Tropftrichter, Thermometer und Magnetrührer werden 25 ml Dodecan (Aldrich[®], wasserfrei, 99+%) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Mit einer Pipette werden 2,5 ml Peressigsäure-Lösung zugegeben. Dann werden über den Tropftrichter zunächst 2,0 ml konzentrierte Schwefelsäure (Fluka, 95-97%, purum p. a.) und anschließend 0,5 ml konzentrierte Salpetersäure (Riedel-deHaën[®], 65%, reinst) bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wird eine halbe Stunde bei 0 °C gerührt und dann auf etwa 25 g Eis gegossen. Anschließend wird die organische Phase mit dem Peroxyacetylnitrat abgetrennt und bei -30 °C eingefroren.

Darstellung von Peressigsäure-Lösung

In einem im Eisbad gekühlten Kolben mit Tropftrichter, Thermometer und Magnetrührer werden 30 ml Essigsäureanhydrid (Fluka, =98%, purum) vorgelegt und auf 10 °C gekühlt. Dazu wird 1 ml konz. Schwefelsäure pipettiert und anschließend über den Tropftrichter 10 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung (Fluka, 30%, purum p. a.) zugefügt, ohne dass sich die Reaktionslösung über 10 °C erwärmt. Dann wird bei Raumtemperatur 18 h gerührt.

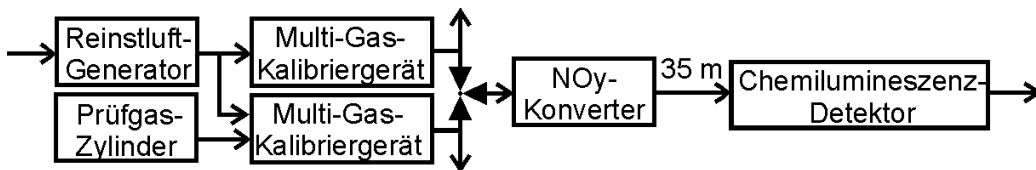
3.6 Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit

Um festzustellen, ob das Messsystem in der Lage ist, auch schnelle Veränderungen der Konzentration, wie sie mit Wirbeln einhergehen, hinreichend genau aufzulösen, werden mit den Gasmischeinheiten S6100 und S100 zwei unterschiedliche Prüfgaskonzentrationen bereitgestellt. Zwischen den Konzentrationen wird mit einem Drei-Wege-Ventil (Schaltzeit < 20 ms) umgeschaltet. Die Auflösung des Messsystems wird in unterschiedlichen Konfigurationen ermittelt, um den Einfluss der einzelnen Komponenten abschätzen zu können. In Tabelle 24 sind die verwendeten Konfigurationen aufgelistet.

Tab. 24: Zur Bestimmung der Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit untersuchte Konfigurationen

Konfiguration	Verwendete Komponenten	Prüfgas	Anmerkungen
A	CLD	NO	Aufbau ähnlich Abb. 11
B	CLD, 35 m Schlauch	NO	
C	CLD, Konverter	NO	
D	CLD, 35 m Schlauch, Konverter	NO	Aufbau wie in Abb. 19
E	CLD, 35 m Schlauch, Konverter	NO	Krit Düse nach Konverter statt vor CLD
F	CLD, 35 m Schlauch, Konverter	NO ₂	Krit Düse nach Konverter statt vor CLD

In Abbildung 19 ist der Versuchsaufbau für die Konfiguration D dargestellt.

**Abb. 19: Versuchsaufbau der Untersuchung der Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit**

Für jede Versuchsanordnung wird zweimal von der hohen auf die niedrige und von der niedrigen auf die hohe Konzentration umgeschaltet. Die dabei vom CLD gemessenen Daten der realen Konzentrationsänderung werden einer Fast-Fourier-Transformation unterzogen. Für die gleiche Konzentrationsänderung werden Idealdaten simuliert und auch einer Fast-Fourier-Transformation unterzogen. Das Ergebnis ist jeweils das Spektrum der Zeitfunktion, das für den idealen Fall im doppeltlogarithmischen Maßstab eine Gerade mit negativer Steigung zeigt. In Abbildung 20 ist der geschilderte Sachverhalt illustriert.

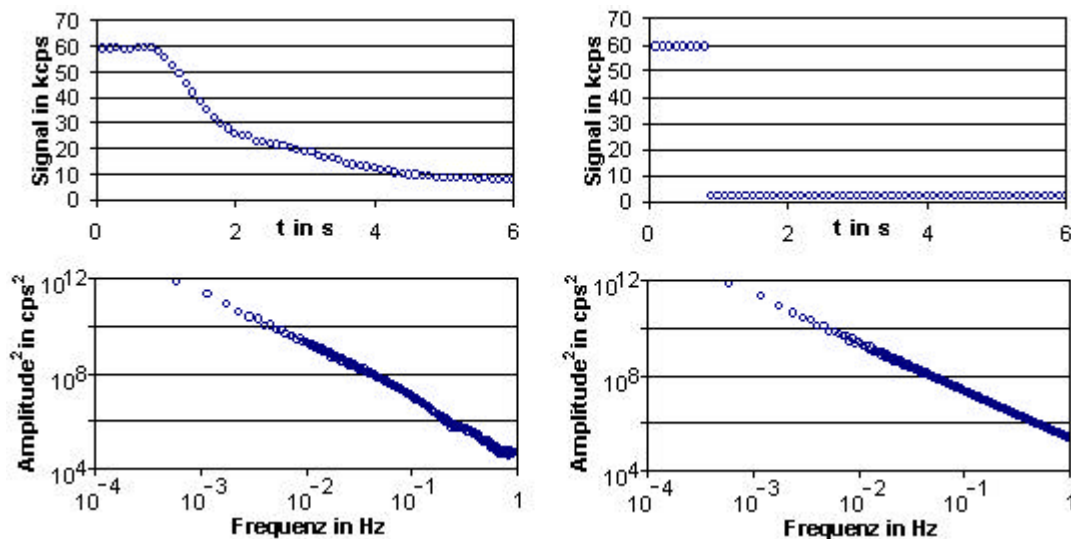


Abb. 20: Zeitfunktion realer und idealer Konzentrationsänderung und deren Spektrum
Gemessener Konzentrationsprung in der Konfiguration D (oben links)
Berechnetes Spektrum des gemessenen Konzentrationsprungs (unten links).
Simulierter idealer Datensatz für denselben Konfigurationssprung (oben rechts)
Berechnetes Spektrum des simulierten Konzentrationsprungs (unten rechts)

Dividiert man das Spektrum der gemessenen Konzentrationsänderung durch das der idealen Konzentrationsänderung, erhält man die sogenannte Transferfunktion, die in Abbildung 21 dargestellt ist. Sie beschreibt, in welchem Ausmaß Frequenzen, die im simulierten Ideal vorhanden waren, durch das Messsystem im realen Messprozess verloren gehen.

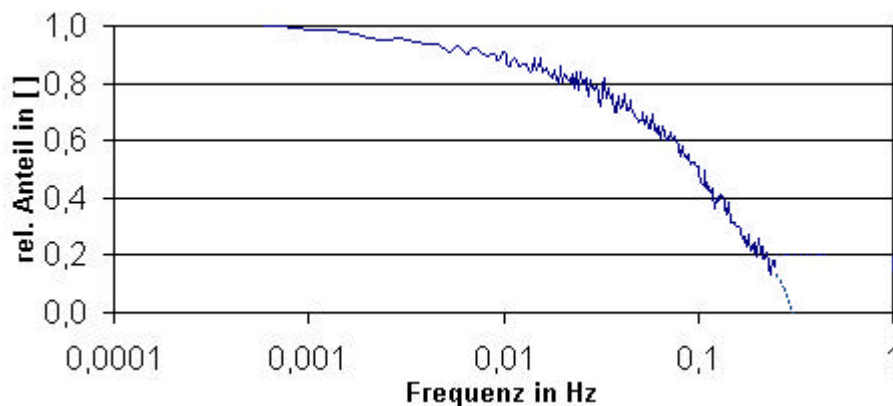


Abb. 21: Transferfunktion für den Konzentrationssprung in Konfiguration D. Die gestrichelte Linie wurde ergänzt.

Wie der Transferfunktion in Abbildung 21 zu entnehmen ist, kann das Messsystem Frequenzen höher als 0,35 Hz gar nicht erfassen, Frequenzen im Bereich von 0,1 Hz werden nur etwa zur Hälfte und selbst Frequenzen von 0,01 Hz nicht vollständig erfasst. In Abbildung 22 sind die Transferfunktionen unterschiedlicher Konfigurationen dargestellt.

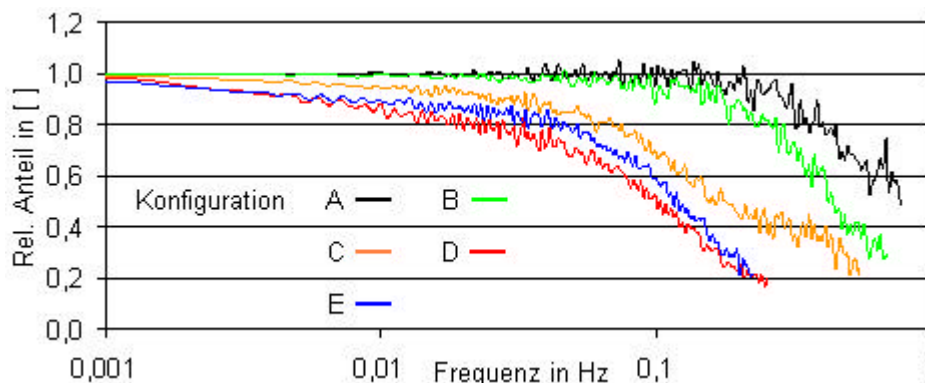


Abb. 22: Transferfunktionen für wichtige vermessene Versuchsanordnungen
A: CLD; B: CLD und Schlauch; C: CLD und Konverter; D: Gesamtsystem;
E: Gesamtsystem mit versetzter kritischer Düse

Aus Abbildung 22 ist ersichtlich, dass der Chemilumineszenz-Detektor allein (Konfiguration A) eine nahezu 10fach höhere Frequenzauflösung aufweist als das Gesamtsystem (Konfiguration D). Die Einschränkungen in der Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Frequenzauflösung sind auf den Schlauch (Konfiguration B) und insbesondere den Konverter (Konfiguration C) zurückzuführen. Eine leichte Verbesserung lässt sich erreichen, wenn die kritische Düse unmittelbar am Konverter installiert wird anstatt am CLD (Konfiguration E). Dadurch sinkt der Druck im Schlauch und durch das damit einhergehende größere Volumen des Probengasflusses erhöht sich die Fließgeschwindigkeit. Dies wird durch eine von 13,6 auf 6,2 s verkürzte Transferzeit durch das System deutlich. Die Reynoldszahl steigt von etwa 1500 auf cirka 3000. Die Transferfunktion für das Prüfgas NO_2 (Konfiguration F) unterscheidet sich nicht von der für NO (Konfiguration E).

4. Auswertung

4.1 Verfahrenskalibration und Leistungskenndaten

Entgegen [24] werden die Kalibrierstandardproben nicht äquidistant gesetzt, sondern im unteren Konzentrationsbereich dichter angeordnet. Dies führt dazu, dass der Punkt \bar{x} , an dem der Vertrauensbereich den kleinsten Wert annimmt, zu niedrigeren Konzentrationen wandert (vgl. Gleichung (38)). Aus den Analyseergebnissen der Kalibrierstandardproben in Tabelle 8 wurde durch gewöhnliche lineare Regression (OLS) die Kalibrierfunktion:

$$y = 1933 \text{ cps} + 1423 \text{ cps / ppbv} \cdot x$$

erhalten. Die Empfindlichkeit ist damit der von [70] publizierten vergleichbar. Die Residualanalyse (s. Abb. 9 o. Tab. 9) hat ergeben, dass die Kalibrierfunktion bei Konzentrationen unterhalb 2 ppbv und oberhalb von 35 ppbv zu Minderbefunden führt, im Bereich zwischen den beiden Werten erhält man Mehrbefunde. Mit der Empfindlichkeit $b = 1423 \text{ cps/ppbv}$ erhält man beispielhaft für den Kalibrierstandard $x_{i=3} = 3,99 \text{ ppbv}$ einen Mehrbefund von 0,37 ppbv. Diese Feststellung ist deshalb bedeutsam, da die Verteilung der Residuen (vgl. Abb. 9) für jede durchgeführte Kalibration typisch ist. Die Residuen sind zwar dahingehend zufällig verteilt, als dass der Mandel-Anpassungstest beweist, dass eine nichtlineare Kalibrierfunktion zu keiner besseren Anpassung an die Messwerte führt; sie weisen aber dennoch eine Systematik auf, deren Ursache nicht bekannt ist. In Tabelle 25 sind die Residuen für vier in dieser Arbeit aufgeführte Kalibrationen dargestellt. Um der Systematik zu begegnen, könnte die Anwendung des in Kapitel 2.3.2.3 angesprochenen „multiple curve fittings“ eine Möglichkeit sein.

Tab. 25: Residuen von vier durchgeführten Kalibrationen, berechnet aus der WLS

Residuen in cps	c(NO) in ppbv	0,00	1,99	3,99	5,99	9,99	20,01	35,00	50,06
der Verfahrenskalibration		-419	+415	+537	+548	+482	+191	-575	-1196
mit verändertem Arbeitsschritt		-359	+438	+514	+541	+506	+141	-612	-1217
im Abstand von 35 Tagen		-451	+447	+524	+533	+486	+250	-726	-1337
mit verschmutztem Schlauch		-408	+377	+438	+463	+430	+265	-599	-890

Aus den Analyseergebnissen in Tabelle 8 ist weiterhin ersichtlich, dass die Standardabweichungen mit steigender Analytkonzentration zunehmen. Eine Verzehnfachung der Konzentration führt zu einer Erhöhung der Standardabweichung um Faktor 2 bis 3. Der Test auf Varianzenhomogenität wird nicht bestanden: Es herrscht Heteroskedastizität. Angemerkt sei, dass Varianzenhomogenität wegen der Größe der „Stichprobe“ mit $m = 18000$ praktisch nicht erreichbar ist: Sobald sich die Varianzen am oberen und unteren Ende der Kalibriergerade um etwa 1 % unterscheiden, wird der Homogenitätstest nicht mehr bestanden. Wegen der Heteroskedastizität wird die gewichtete Regression angewendet:

$$y_w = 1481 \text{ cps} + 1451 \text{ cps / ppbv} \cdot x_w \quad (\text{WLS})$$

$$y_{BLS} = 1233 \text{ cps} + 1483 \text{ cps / ppbv} \cdot x_{BLS} \quad (\text{BLS})$$

Die Anwendung der gewichteten Kalibration führt dazu, dass sich im Valenzband der Kalibriergerade und damit im Vertrauensbereich der Analyseergebnisse der gefundene Verlauf der Standardabweichungen widerspiegelt. Für Messwerte im niedrigen Konzentrationsbereich ist der Vertrauensbereich klein entsprechend der Standardabweichung der Kalibrierstandards, im hohen Konzentrationsbereich sind die Vertrauensbereiche groß, auch gegenüber der gewöhnlichen Kalibration. Dies wird durch den Vergleich ausgewählter Werte deutlich, der in Tabelle 26 gegeben ist. Während sich der Vertrauensbereich bei der OLS zwischen dem unteren und dem oberen Ende der Kalibriergerade nicht einmal verdoppelt, führen die gewichteten Kalibrationen zu einer Vervielfachung des Vertrauensbereichs. Dies entspricht der Zunahme der Standardabweichung s_y mit steigender Konzentration $c(\text{NO})$ der Kalibrierstandards (vgl. Tab. 8).

Tab. 26: Vergleich der gewöhnlichen (OLS) mit den gewichteten (WLS, BLS) Kalibrationen

Messwert in cps	Analysenwert OLS in ppbv	Analysenwert WLS in ppbv	Analysenwert BLS in ppbv	Anmerkungen
1272 ± 150	-0,46 ± 0,37	-0,14 ± 0,36	0,03 ± 0,48	y_k der WLS (Leerwertmethode)
1481 ± 150	-0,32 ± 0,36	0,00 ± 0,36	0,17 ± 0,48	a der WLS
1887 ± 150	-32 ± 0,36	0,28 ± 0,36	0,44 ± 0,48	y_k der WLS (Kalibriergeradenmeth)
1932 ± 150	0 ± 0,36	0,31 ± 0,36	0,47 ± 0,48	a der OLS
2339 ± 150	0,29 ± 0,36	0,59 ± 0,35	0,75 ± 0,48	y_k der OLS (Kalibriergeradenmeth.)
2625 ± 150	0,49 ± 0,36	0,79 ± 0,35	0,94 ± 0,48	x_{BG} (k=3) der WLS (Näherung)
2980 ± 150	0,74 ± 0,35	1,03 ± 0,34	1,18 ± 0,48	x_{BG} (k=3) der WLS (empirisch)
7500 ± 150	3,91 ± 0,32	4,15 ± 0,32	4,22 ± 0,49	≈Pkt. $1/n\sum(w_i x_i); 1/n\sum(w_i y_i)$ d. WLS
24522 ± 150	15,88 ± 0,26	15,88 ± 0,56	15,70 ± 0,86	Schnittpunkt OLS/WLS Gerade
50000 ± 150	33,79 ± 0,38	33,43 ± 1,20	32,88 ± 1,68	
72000 ± 150	49,25 ± 0,58	48,59 ± 1,78	47,71 ± 2,42	
12000 ± 100	7,08 ± 0,29	7,25 ± 0,34	7,26 ± 0,46	
12000 ± 300	7,08 ± 0,29	7,25 ± 0,34	7,26 ± 0,90	
12000 ± 600	7,08 ± 0,29	7,25 ± 0,34	7,26 ± 1,67	

Bemerkenswert ist der unterschiedliche Einfluss der Standardabweichung des Messergebnisses auf den Vertrauensbereich bei der WLS und der BLS, wie am Messwert $y = 12000$ cps in Tabelle 26 gezeigt wird.

Die gewichtete Kalibration hat dazu geführt, dass sich der Achsenabschnitt der Kalibriergerade dem gemessenen Blindwert annähert, da dieser die geringste Standardabweichung hat und deshalb überproportional in die Berechnung der Kalibriergerade eingeht. Ebenso hat der Anstieg der Kalibriergerade zugenommen, da der Achsenabschnitt näher zum Nullpunkt gerückt ist. Das Ziel der gewichteten Kalibration ist aber die Anpassung des Vertrauensbereiches an die gemessenen Varianzen, nicht die Veränderung von Achsenabschnitt a und Steigung b !

Für die Auswertung der Messergebnisse im Routinebetrieb ist die BLS zu empfehlen. Sie berücksichtigt alle Gegebenheiten der Kalibration: Den Fehler der x - und der y -Achse sowie die Inhomogenitäten dieser Fehler für beide Achsen.

Für das Messverfahren wurden die in Tabelle 27 gezeigten Nachweisgrenzen x_{NG} berechnet.

Tab. 27: Berechnete Nachweisgrenzen des Messverfahrens

x_{NG} in ppbv	P in %	Berechnungsgrundlage
0,28	95	WLS nach Kalibriergeradenmethode
0,27	95	BLS nach Kalibriergeradenmethode
0,14	95	OLS, WLS, BLS nach Leerwertmethode
0,03	68	OLS, WLS, BLS nach Leerwertmethode
< 0,01	68	Herstellerangabe

Die Differenz zwischen den berechneten Nachweisgrenzen ist auf die verschiedenen Standardabweichungen zurückzuführen, die bei beiden Methoden zur Berechnung herangezogen werden (vgl. Kap. 3.1.7). Die Abweichung zwischen den berechneten Werten und der Herstellerangabe ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der CLD seit mehreren Jahren in Betrieb ist und die Empfindlichkeit nachgelassen hat. Außerdem ist die Vorkammermessung deaktiviert, die Interferenzen minimiert und somit das Rauschen verringert. Damit verschlechtert sich das Verhältnis von s / b , das die Nachweisgrenze bestimmt.

Die wahrscheinliche totale Messunsicherheit u_{wahr} der NO-Messung im Konzentrationsbereich oberhalb 10 ppbv liegt bei = 4,7 %, wenn mit großen Volumenströmen gearbeitet wird (vgl. Kap. 3.1.2). Sie setzt sich zusammen aus dem Fehler des Kalibrierergases $Dc(NO)_{wahr}$, dem relativen Fehler des Analysenwerts $VB(x_a)/x_a$ und der Drift, die als Quotient der Empfindlichkeiten der Kalibration im Abstand von 35 Tagen und der Verfahrenskalibration (s. Tab. 26) berechnet wurde. In Tabelle 28 wird die wahrscheinliche totale Messunsicherheit $u_{wahr}(NO)$ mit Literaturangaben verglichen.

Tab. 28: Vergleich der wahrscheinlichen totalen Messunsicherheiten der NO-Messung

$u_{wahr}(NO)$ in %	Quelle	Anmerkung
= 4,7		für $c(NO) > 10$ ppbv
9	[71]	
5,4	[72]	für $\frac{1}{2}h$ -Mittelwert von $c(NO) < 40$ ppbv

Die Messunsicherheit für die NO_y -Messung muss zusätzlich den Fehler der Umsatzrate von NO_y zu NO mit einbeziehen. Da dieser Fehler aber von der Zusammensetzung des NO_y abhängig ist und diese Zusammensetzung nicht bekannt ist, kann die Messunsicherheit für die NO_y -Messung praktisch nicht angegeben werden. Für verschiedene Konverter wird die Genauigkeit zwischen 10 % und 30 % geschätzt [71].

4.1.2 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch veränderte Arbeitsschritte

Der Ausbau des kompletten NO_y -Konverters und des 35 m langen Schlauches führt zu einem geringen proportional-systematischen Fehler. Der Vertrauensbereich der Steigung der Wiederfindungsfunktion $b_f + VB(b_f) = 0,999$ schließt den idealen Wert von $b_f = 1$ nicht mit ein; die Wiederfindungsrate liegt bei 98,5 %. Es muss aber angemerkt werden, dass der Ausbau der Komponenten einen massiven Eingriff in das System darstellt. Das Volumen und damit auch die Oberfläche, die die Analyten auf dem Weg zum Detektor passieren, ist extrem verringert worden. Damit wurde auch der Einfluss verschiedener Materialien wie Gold, Glas, Teflon und Edelstahl auf den Analyten stark reduziert. Ebenso geht der Einfluss der Temperatur und des Reduktionsgases CO verloren. Vor diesem Hintergrund zeugt die Wiederfindungsrate von der großen Robustheit des Systems, dass sehr tolerant auf Eingriffe reagiert. Für den praktischen Einsatz des Systems bedeutet die Wiederfindungsrate von 98,5 % keine Einschränkung, da im Betrieb niemals vergleichbare Eingriffe stattfinden werden.

Bemerkenswert ist das Absinken der Wiederfindung: Die Oberflächenminimierung sollte Sorption verringern und die Abwesenheit hoher Temperaturen und katalytisch aktiver Substanzen chemische Umwandlung reduzieren, so dass der Ausbau von Konverter und Schlauch tendenziell signalerhöhend wirken sollte. Das Absinken der Wiederfindung ist ein Hinweis darauf, dass das System frei von Sorptionsphänomenen ist. Denkbar ist allerdings, dass Sorption in Konverter und Schlauch stattfindet, aber durch die Verunreinigungen im CO, die Interferenz verursachen, überkompensiert wird.

4.3 Beeinflussung des Analyseverfahrens durch Matrixeffekte

4.3.1 Wasserdampf

Wasserdampf hat sich bei den Interferenzuntersuchungen in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben [31] und den Literaturangaben [35] als bedeutendster Interferent erwiesen. Für alle untersuchten Wasserdampfgehalte wurden konstant-systematische und proportional-systematische Fehler gefunden. Mit steigenden Wasserdampfgehalten nimmt der proportional-systematische Fehler zu, was sich in abnehmenden Wiederfindungsraten ausdrückt (vgl. Tab. 12) und der konstant-systematische Fehler nimmt ab. Für den konstant-systematischen Fehler liegt die Vermutung nahe, dass er durch den Taupunktgenerator verursacht wird und kein Interferenzeffekt ist, denn zwischen den Taupunkten und den Achsenabschnitten der Kalibriergeraden beziehungsweise Regressionsgeraden besteht kein klarer mathematischer Zusammenhang.

In Abbildung 23 sind die gewichtete Kalibriergerade ($t = -15\text{ °C}$, WLS) und die aus den Interferenzuntersuchungen erhaltenen Regressionsgeraden (WLS) dargestellt.

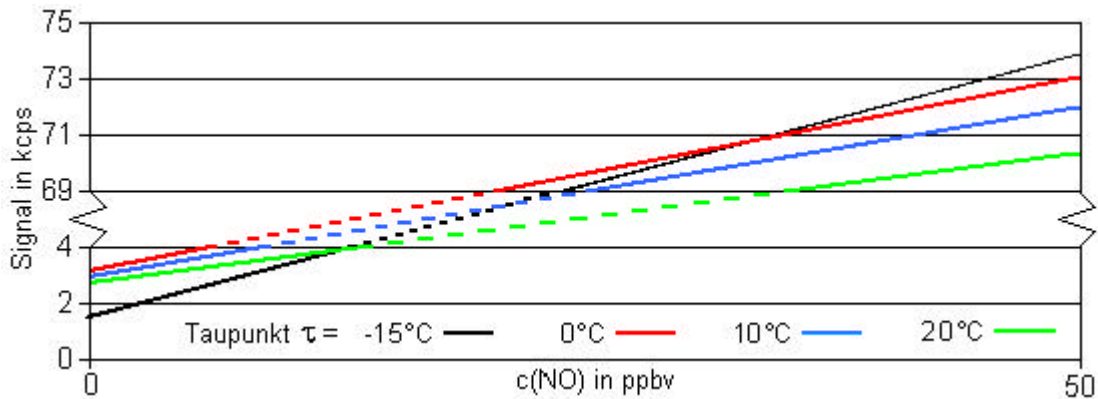


Abb. 23: Kalibriergeraden bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten

Auf Grund dieser Befunde wäre es eigentlich notwendig, die Kalibration über das Verfahren der Standardaddition durchzuführen, doch dies ist nicht möglich. Zum einen ist die Dotierung der Analysenprobe mit unterschiedlichen Analytkonzentrationen technisch nicht möglich ohne dass Fehler auftreten, die in der Größenordnung der durch den Interferenzen verursachten Fehler liegen. Zum anderen ist es messtechnisch nicht möglich, da der Wasserdampfgehalt in natürlichen Luftproben so schnell schwanken kann, dass Änderungen bereits während des Verfahrens der Standardaddition eintreten. Wegen der Bedeutung des Interferenzen sollte dieser aber unbedingt Berücksichtigung finden, indem die Messwerte nachträglich mathematisch entsprechend des Wasserdampfgehaltes der Luft korrigiert werden. Da an den geplanten möglichen Einsatzorten des Messsystems Eddy-Kovarianz-Messungen des Wasserdampfgehaltes der Luft durchgeführt werden, stehen die notwendigen Daten für die Korrektur zur Verfügung. Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Interferenzuntersuchungen für Wasserdampf können dabei die Grundlage bilden zur Erarbeitung eines Korrekturansatzes. Sie sollten aber ergänzt werden um Messungen mit weiteren NO- und Wasserdampf-Konzentrationen. Durch geeignete Modifikation oder Austausch des Taupunktgenerators kann dabei auch die Frage nach dem Ursprung des konstant-systematischen Fehlers beantwortet werden.

4.3.2 Stickstoffhaltige Verbindungen

Ammoniak stellt in höheren Konzentrationen eine Störsubstanz dar. Diese Konzentrationen sind allerdings so hoch, dass sie nur bei Einsatz des Systems in der Nähe landwirtschaftlicher Flächen oder Betriebe zu erwarten sind [37]. Gegebenenfalls müssen am geplanten Einsatzort des Messsystems Voruntersuchungen auf die zu erwartenden Ammoniakkonzentrationen stattfinden. Wenn hier entsprechend hohe Konzentrationen gefunden werden, sollten weitere Untersuchungen des Messsystems bezüglich der Interferenzeigenschaften von Ammoniak bei feuchter Luft durchgeführt werden.

Es gibt Hinweise darauf, dass die Umsatzrate von NH_3 zu NO im Konverter bei zunehmender Luftfeuchtigkeit abnimmt. Bei einer Luftfeuchtigkeit von 0,6 Vol.-% sinkt die Umsatzrate von 2 – 8 % auf weniger als 1 % [35], in einer anderen Studie wird von einem Absinken der Umsatzrate von 70 % auf 10 – 15 % berichtet [8]. Blausäure führt in hohen Konzentrationen auch zu Messwerten, die oberhalb des kritischen Messwerts und damit oberhalb der Nachweisgrenze liegen, jedoch kommen diese Konzentrationen natürlicherweise nicht vor [45]. Blausäure ist also kein Interferent. In Abbildung 24 sind die bei den Interferenzuntersuchungen (Kap. 3.3.2 - 3.3.4) erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

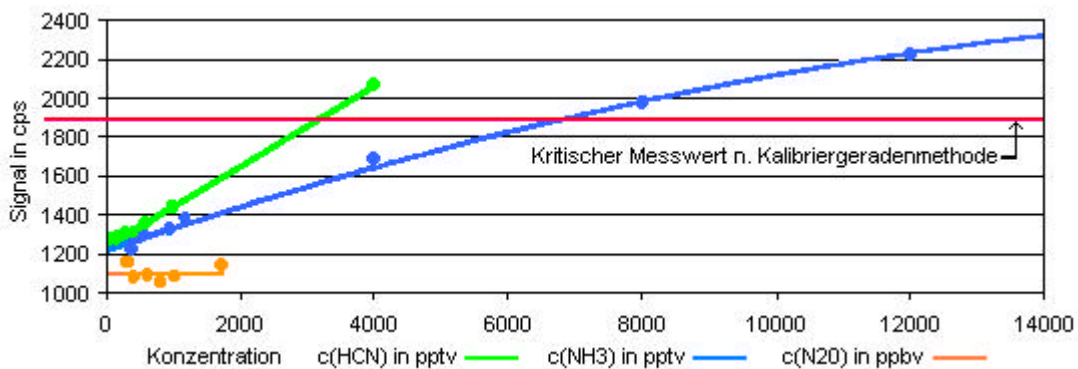


Abb. 24: Interferenzeigenschaften stickstoffhaltiger Verbindungen

4.3.3 Ozon

Die Ergebnisse der Interferenzuntersuchungen für Ozon sind leider nicht eindeutig. Während aus den synthetischen Proben das Ozon vollständig durch den Konverter entfernt wird, ist dies nur bei zwei von drei natürlichen Proben der Fall. Zudem liegen bei allen natürlichen Proben die Messwerte nach Durchgang durch den Konverter höher als bei den synthetischen Proben. Die Reduktion in der Ozonkonzentration beträgt für die beiden hochkonzentrierten natürlichen Proben über 97,5 %. In der Literatur [35] wird für extrem hohe Ozonkonzentrationen von 1,6 bis 2,0 ppmv eine Verringerung des Detektorsignals für 26 ppbv NO um weniger als 2 % berichtet. Der Vergleich der synthetischen trockenen und feuchten Proben und der natürlichen Proben lässt vermuten, dass der Wasserdampfgehalt der Luft eine Rolle dabei spielt, dass Ozon aus den natürlichen Proben nicht vollständig entfernt wird. Allerdings scheint dies nicht die einzige Ursache zu sein, denn ansonsten müsste die natürliche Probe „Labor“ einen niedrigeren Ozongehalt aufweisen, da der Feuchtegehalt dieser Probe mit Sicherheit geringer war als der der synthetischen Proben. Zum jetzigen Zeitpunkt kann noch keine Empfehlung gegeben werden, die erhaltenen Messwerte für Ozon zu korrigieren, da noch nicht genug Datenmaterial vorhanden ist, um das Ausmaß einer möglichen Korrektur angeben zu können. Um endgültige Klarheit über die Interferenzeigenschaften des Ozons zu erhalten, sollten während Sommersmog-Perioden natürliche Luftproben vermessen werden, um aus der Abnahme des Ozongehalts bei Konverterdurchgang gegebenenfalls einen Korrekturfaktor bestimmen zu können.

4.3.4 Partikelförmige anorganische Nitrate

Die maximale Umsatzrate $U_{p-NO_3,max} = 16\%$ wurde aus nur vier Messungen berechnet, so dass zusätzliche Messungen zu einer Absenkung führen sollten: Die Berechnung beruht auf einer möglichst großen Differenz zwischen der Messung partikelförmiger Nitrate und dem NO_y -Gehalt der Luft. Weitere Messungen werden sicherlich auch größere als die bisher gemessenen Differenzen feststellen. Eine präzise Aussage zu den Interferenzeigenschaften der Partikel kann nur mit Hilfe eines zweiten Konverters getroffen werden. Dieser muss dasselbe Luftpaket beproben, aber mit einem Partikelfilter ausgestattet sein, so dass sich aus der Differenz beider Messungen die Umsatzrate für Partikel bestimmen lässt. Grundsätzlich sind NO_y -Konverter, die auf der Basis von Gold-Katalysatoren arbeiten, besser geeignet, trockene, gasförmige Deposition zu messen [71]. Im Gegensatz zu molybdän-basierten Konvertern, die ebenfalls zur NO_y -Messung eingesetzt werden, bestehen sie nicht aus einem feinen Maschengeflecht, das Partikel beim Durchfluss herausfiltert und konvertiert.

4.4 Beeinflussung durch zeitliche Effekte

Der Vergleich der Verfahrenskalibration mit der im Abstand von 35 Tagen durchgeführten Kalibration sowie die Untersuchung des Systems mit einem verschmutzten, eineinhalb Jahre verwendeten Schlauch zeigen keine konstant- oder proportional-systematischen Fehler. Der Wartungsaufwand für Reinigung oder Austausch des Schlauchs kann entsprechend minimiert werden. In Tabelle 29 sind für die drei genannten Kalibrationen einige ausgewählte Werte dargestellt.

Tab. 29: Wichtige Messwerte und Kenndaten der Untersuchungen auf zeitliche Effekte

Messwert	$\chi(i=1)$ in cps	$\chi(i=8)$ in cps	b in cps/ppbv	WFR in %
Verfahrenskalibration	1062	72932	1423	(100,0)
Abstand von 35 Tagen	1106	72784	1418	99,7
Verschmutzter Schlauch	1230	72633	1413	99,4

Die Blindwerte ($x_{i=1} = 0,00$ ppbv) sind angestiegen, die Messsignale für die Höchstkonzentration ($x_{i=8} = 50,06$ ppbv) sind gesunken. Daraus ergibt sich eine abnehmende Empfindlichkeit b und eine abnehmende Wiederfindungsrate WFR . Dies können zufällige Befunde sein, da die Wiederfindungsfunktionen keine systematischen Fehler nachgewiesen haben. Die Werte geben aber erste Ansätze für die Festlegung von Warngrenzen, die auf notwendige Wartungsarbeiten wie Reinigung des Konverters oder Prüfung des Reinstluftgenerators hinweisen.

4.5 Umsatzrate

4.5.1 Stickstoffdioxid

Die Umsatzrate von NO₂ wurde zu 97,7 % bestimmt mit einem Vertrauensbereich zwischen 93,1 und 102,2 %. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben [13; 35; 71; 73], in denen Umsatzraten von 86-110 % genannt werden. Der vom Vertrauensbereich mit eingeschlossene Umsatz von 100 % ist für den Konverter durchaus möglich. Da für die Berechnung die gewichtete Kalibriergerade verwendet wird, liegt der tatsächliche Umsatz wohl etwas oberhalb von 99 %, denn wie eingangs beschrieben, führt die Kalibriergerade zu Minderbefunden im hohen Konzentrationsbereich. Dies führt damit zwangsläufig zu berechneten Umsatzraten, die geringer sind als die tatsächlichen. Deutlich wird dies, wenn nur die reinen Messwerte aus der Verfahrenskalibration und der Umsatzbestimmung miteinander verglichen werden. In Tabelle 30 sind für vier NO-Konzentrationen die Messwerte der Verfahrenskalibration und der NO₂-Umsatzbestimmung zusammengefasst. Die Differenz kann man über die Empfindlichkeit $b_w = 1451 \text{ cps / ppbv}$ in eine Konzentration umrechnen. Interpretiert man diese Differenz als nicht umgesetztes NO₂, und setzt es in Relation zur ursprünglich vorhandenen NO₂-Konzentration, so liegt die Umsatzrate oberhalb 99 %.

Tab. 30: Messwertvergleich der Verfahrenskalibration mit der NO₂-Umsatzbestimmung

Konzentration c(NO) in ppbv	35,0	50,06	50,06	50,06
y in cps (aus Verfahrenskalibration)	51698	72932	72932	72932
y in cps (aus Umsatzbestimmung)	51352	72897	72892	72538
Differenz in cps	346	35	40	394
Differenz in ppbv	0,24	0,02	0,03	0,27
c(NO ₂) in ppbv (vor Umsetzung)*	30,03	49,63	29,55	42,33
Umsatzrate in %	99,20	99,96	99,90	99,36

*Wurde durch GPT aus c(NO) hergestellt. Differenz zu c(NO) ist nicht umgesetztes NO.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, den Umsatz für geringe NO₂-Konzentrationen zu bestimmen. Es gibt aber keine Hinweise darauf, dass die Umsatzrate konzentrationsabhängig ist. Im Routinebetrieb sollte zur Bestimmung der Umsatzrate für NO₂ eine Prüfgasflasche anstelle der GPT verwendet werden. Dadurch werden Messungen bei niedrigen Konzentrationen möglich, der Gesamtfehler der Messung verringert sich, weil auf die Bestimmung der NO₂-Konzentration verzichtet werden kann und aus demselben Grund vereinfacht sich auch die Durchführung der Bestimmung der Umsatzrate. Die regelmäßige Bestimmung der Umsatzrate ist neben der in Kapitel 4.4 genannten Kontrolle von Blindwert, Spannweite und Empfindlichkeit ein wichtiges Kriterium zur Festlegung von Reinigungszyklen.

4.5.2 Salpetersäure

Die Umsatzrate von HNO_3 wurde zu 74,9 % bestimmt mit einem absoluten Fehlerbereich zwischen $U - \Delta U = 49 \%$ bis $U + \Delta U = 109,5 \%$, wobei die Tendenz zu höheren Umsatzraten mit steigender Konzentration bestand. Der große Fehler der Messungen resultiert aus dem Arbeiten am unteren Ende der Kalibriergerade. Der tatsächliche Umsatz liegt vermutlich höher als 74,9 %. Salpetersäure hat die Eigenschaft, sich an alle Oberflächen zu sorbieren [66], auch an inerte Stoffe wie Glas, Edelstahl und Teflon. Daher ist es möglich, dass ein Teil des vom Permeationsröhrchens freigesetzten Analyten den Konverter nicht erreicht. Teflon-Schläuche geringer Länge zeigen zwar keinen Absorptionseffekt [73], der Einbau eines Teflon-Filterhalters führt aber zum Absinken der HNO_3 -Konzentration um 10 – 40 % [66; 73]. Dies wird auf das veränderte Strömungsverhalten zurückgeführt. Der höhere Umsatz mit steigender HNO_3 -Konzentration ist ein deutlicher Hinweis auf Sorption, möglicherweise im gläsernen U-Rohr. Insofern erscheint die Annahme eines höheren als des berechneten Umsatzes von 74,9 % als gerechtfertigt.

4.5.3 Peroxyacetylnitrat

Die Umsatzrate von PAN wurde zu 55 % bestimmt, während in der Literatur eine Umsatzrate von 95 % angegeben wird [35]. Der Abbau organischer Peroxynitrate wie PAN erfolgt vornehmlich thermisch über einen sechsgliedrigen, zyklischen Übergangszustand zu Methylnitrat und Kohlendioxid [74]. Selbst wenn das PAN während der etwa dreistündigen Messung thermisch zerfällt, sollten die Abbauprodukte ein äquivalentes Messsignal erzeugen. Für ein Homologes des Methylnitrats, das n-Propylnitrat (NPN) wird eine Umsatzrate zwischen 74 und 107 % angegeben [71]. Theoretisch bietet der Konverter mit seiner geringen Durchflussrate und der damit verbundenen hohen Verweilzeit sowie seiner hohen Betriebstemperatur gute Bedingungen für den Nachweis organischer Nitrate. Grundsätzlich könnte Sorption des PANs an der Oberfläche des Probenbeutels als Ursache in Betracht gezogen werden. Mit einer anderen Versuchsanordnung könnten hier weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Als PAN-Quelle können Permeationsröhrchen verwendet werden, die allerdings nicht kommerziell erhältlich sind, oder PAN könnte in der Gasphase mit einem kommerziell erhältlichen System in situ erzeugt werden. Zunächst kann die Untersuchung anderer organischer NO_y -Verbindungen wie NPN oder IPN (Isopropylnitrat) zeigen, ob das Messsystem grundsätzlich Schwächen beim Umsatz organischer Verbindungen hat.

4.5.4 Systemvergleich

In Tabelle 31 werden die berechneten Umsatzraten U der wichtigsten NO_y -Verbindungen und des Interferenten NH_3 mit den Umsatzraten von sieben Konvertern, die im Rahmen eines Vergleichs [71] dieser Konverter erhalten wurden, verglichen. Die Umsatzraten der zum Vergleich herangezogenen Konverter wurden bestimmt, indem natürliche Luftproben angereichert wurden, so dass sich ihre Konzentration ungefähr verdoppelte.

Tab. 31: Vergleich der Umsatzraten verschiedener Konverter

Spezifikation Konverter	$U(\text{NO}_2)$ in %	$U(\text{HNO}_3)$ in %	$U(\text{NPN})$ in %	$U(\text{NH}_3)$ in %
Au; 380 °C; 0,4 % CO	≈97,7	≈74,9	55*	5,6
Mo; 350 °C	110	65	104	0
Mo; 375 °C	102	114	107	5
MoO; 390 °C	86	73	74	k. A.
Au; 300 °C; 0,3 % CO/H ₂	89	59	76	10
Au; 300 °C; 0,3 % CO	97	52	75	2
Au; 320 °C; 3 % CO ?	97	83	100	0
MoO; 340 °C	102	93	103	8

Fett: Konverter des Max-Planck-Instituts für Biogeochemie in Jena

* Angegeben ist die Umsatzrate von PAN, da NPN nicht bestimmt wurde

Der Vergleich mit anderen Konvertern zeigt, dass sich das in dieser Diplomarbeit untersuchte NO_y -Messsystem hinsichtlich seiner Umsatzraten im Rahmen anderer Geräte bewegt. Dies gilt sowohl für die NO_y -Komponenten, als auch für den Interferenten Ammoniak. Auffällig ist der bereits diskutierte schlechte Umsatz der organischen Komponente PAN im Vergleich zu den angegebenen Werten für NPN.

4.6 Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit

Aus Abbildung 22 wird deutlich, dass der Chemilumineszenz-Detektor Frequenzen bis 0,1 Hz vollständig erfasst und bei Frequenzen zwischen 0,1 und 1 Hz eine Dämpfung bis zur Hälfte eintritt. Der Einbau des 35 m langen Schlauches führt zu einer leichten Verschlechterung der Auflösung, der Einbau des Konverters führt zu einer deutlichen Verschlechterung. Werden Schlauch und Konverter gemeinsam eingebaut, summieren sich ihre negativen Effekte und die Frequenzauflösung verringert sich um etwa eine Größenordnung. Man erhält die Transferfunktion aus Abbildung 21. Durch das Versetzen der kritischen Düse hinter den Konverter statt vor den CLD tritt eine leichte Verbesserung der Frequenzauflösung ein. Dementsprechend sollte im Routinebetrieb die kritische Düse am Konverter installiert werden. Es gibt keine Hinweise darauf, dass die mangelnde Frequenzauflösung auf Sorptions- und Desorptionseffekte zurückzuführen ist. Die Transferfunktionen für die Konzentrationssprünge von hohen auf niedrige und von niedrigen auf hohe Konzentrationen unterscheiden sich kaum. Abbildung 25 zeigt zwei Transferfunktionen für das NO_y -Messsystem (Konfiguration D). Eine zeigt den

Konzentrationsprung abwärts, die andere ist die Transferfunktion für den Konzentrationsprung aufwärts. Bildet man den Mittelwert aus beiden, erhält man die in Abbildung 21 gezeigte Funktion. Die Transferfunktion für den Konzentrationsprung abwärts ist im niederfrequenten Bereich dem Idealwert von 1 näher als die Funktion für den Konzentrationsprung aufwärts: Der Abfall der Konzentration findet schneller statt als der Anstieg und dies spricht deutlich gegen Sorptionserscheinungen. Im höherfrequenten Bereich verlaufen beide Funktionen dann praktisch parallel.

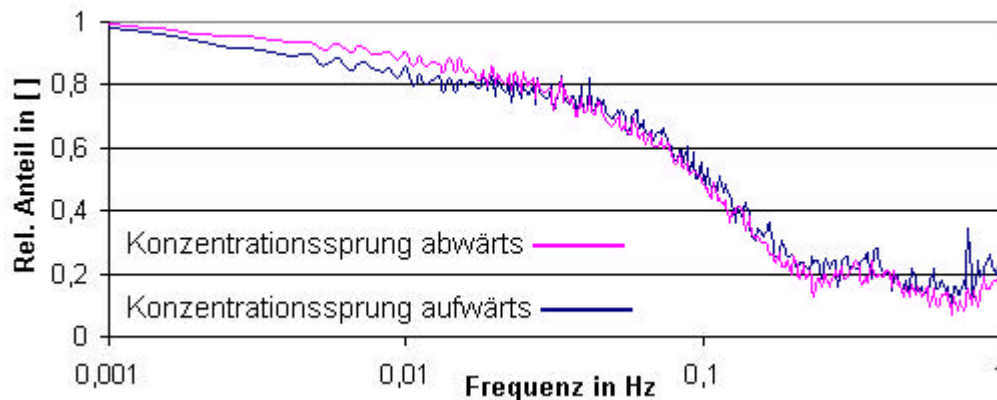


Abb. 25: Transferfunktion des Messsystems für steigende und fallende Konzentrationen

Der Grund für die schlechte Frequenzauflösung des Gesamtsystems könnte in dem großen Totvolumen des Konverters liegen. Das Glasrohr mit eingelegtem Goldrohr ist sehr voluminös und weist schlecht durchströmte Stellen auf. Insbesondere sind hier die Stutzen zur Gaszufuhr (s. Abb. 15) zu nennen. An diesen Stellen kann sich Luft bestimmter NO_y -Konzentration sammeln, die sich dann bei einem Konzentrationsprung nur langsam in den Gasstrom einmischt und dessen Konzentration anreichert oder verdünnt.

Eine Verbesserung könnte ein Austausch des Glas- und des Goldrohres gegen ein goldbeschichtetes Edelstahlrohr bringen, dessen Innendurchmesser gleich dem des Probenahmeschlauches ist. Im Idealfall würde das NO_y -Messsystem dann eine Transferfunktion aufweisen, die der Konfiguration B entspricht, weil sich der Konverter wie ein kurzes Stück Schlauch verhält. Um eine weitere Verbesserung zu erreichen, könnte man auf den Schlauch verzichten, indem man den CLD in unmittelbarer Nähe des Konverters an der Spitze des Messturmes aufstellt. Das System könnte dann eine Transferfunktion ähnlich des CLD (Konfiguration A) erreichen. Als erste Maßnahme ist der Einbau der kritischen Düse in den Konverter zu empfehlen.

Aus den Testmessungen des Jahres 2002 im Thüringer Wald liegen Kospektren für den vertikalen Wind w und die virtuelle Temperatur θ vor, die als ideal gelten können. Ebenso sind Kospektren des vertikalen Windes w und der NO_y -Konzentration c vorhanden. Laut [18] weisen die wc -Kospektren Ähnlichkeit mit den $w\theta$ -Kospektren, die als Referenz dienen, auf. Exemplarisch sind drei $w\theta$ - und wc -Kospektren in Abbildung 26 dargestellt.

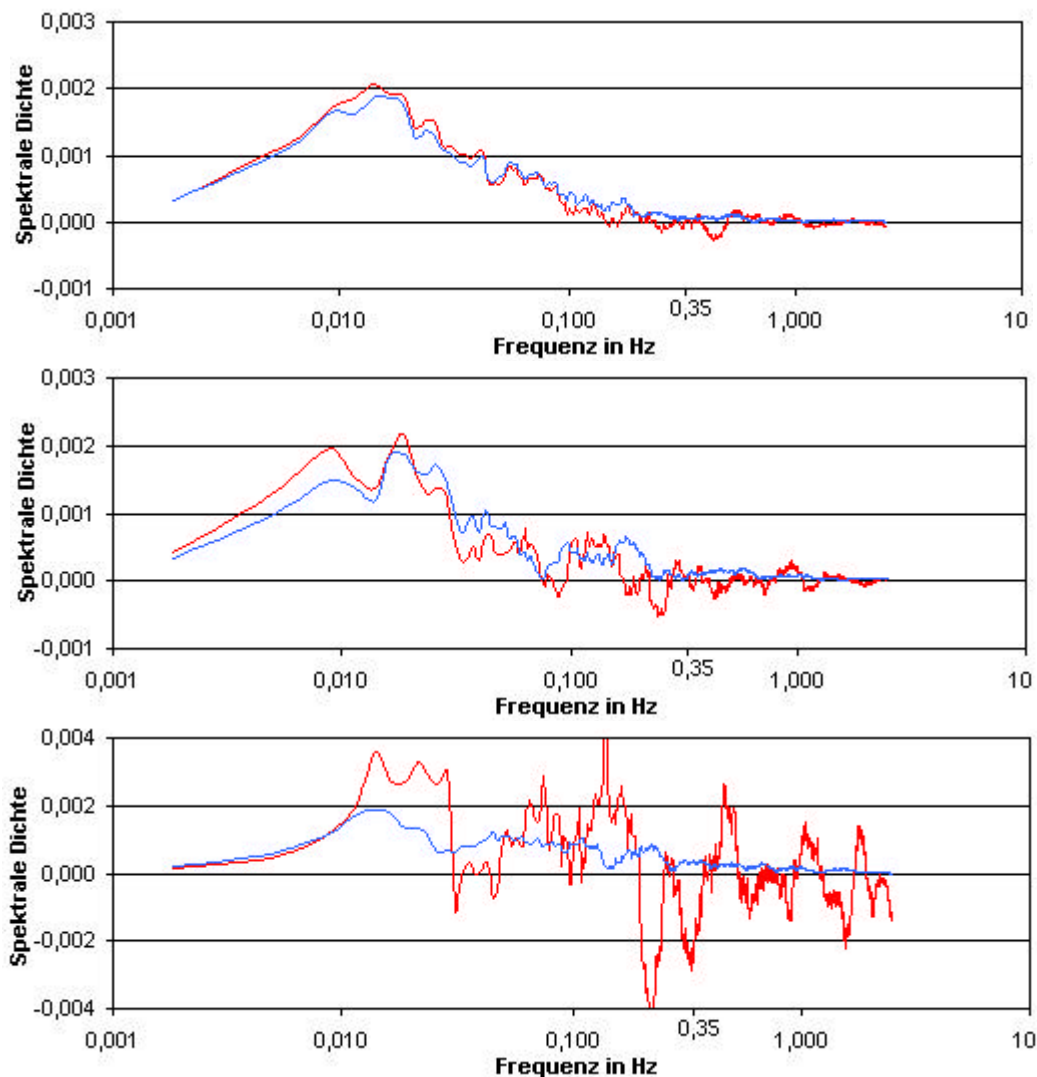


Abb. 26: w_c -Kospektren (rot dargestellt) und $w^?$ -Kospektren (blau dargestellt)
 Oben: Aufgezeichnet unter idealen Bedingungen am 17.06.2002, 09:30h – 09:59 h
 Mitte: Aufgezeichnet am 17.06.2002, 02:30 h – 02:59 h
 Unten: Aufgezeichnet am 17.06.2002, 17:30 – 17:59 h
 Spektrale Dichte in m-cps (w_c -Kospektrum) beziehungsweise m-K ($w^?$ -Kospektrum)

Die Analyse der $w^?$ -Kospektren zeigt, dass der wesentliche Transport im beprobten Waldbestand bei Frequenzen stattfindet, die niedriger als 0,35 Hz sind. Dies gilt sowohl für ideale als auch für weniger gute Turbulenzbedingungen. Aus der Transferfunktion (Abb. 21) geht hervor, dass das Messsystem Frequenzen im Bereich von 0,1 Hz nur etwa zur Hälfte und selbst Frequenzen von 0,01 Hz nicht vollständig erfasst. Ausdruck dieser mangelnden Frequenzauflösung könnte sein, dass die beiden gegebenen w_c -Kospektren für nicht ideale Turbulenzbedingungen teils erhebliche Abweichungen vom $w^?$ -Kospektrum zeigen. Das w_c -Kospektrum ist dem Referenzspektrum bei idealen Turbulenzbedingungen aber ähnlich und kann somit als gutes Spektrum angesehen werden. Das lässt die Vermutung zu, dass das Messsystem unter idealen Bedingungen für Turbulenz und in ausreichender Höhe über dem Boden, wo größere Wirbel vorherrschen, in der Lage ist, richtige NO_y -Flussmessungen durchzuführen, wie das Spektrum beweist.

4.7 Sonstiges

Das Messsystem hat sich während der Validierungsphase als wartungsarm und wenig stör anfällig erwiesen. Wenn die vom Hersteller angegebenen Standzeiten und Wartungsintervalle eingehalten werden, kann von einem stabilen Betrieb mit geringen Ausfallzeiten ausgegangen werden. Die Wartungsintervalle für die Komponenten des Messsystems (CLD, Pumpe, PAG) liegen bei 10.000 Stunden, die des Kalibriersystems bei einem Jahr (S6100 bzw. S100). Die häufigen Ausfallzeiten während des Probetriebs im Jahr 2002 hatten ihre Ursache hauptsächlich im Kalibriersystem, das technische Schwierigkeiten mit kurzfristigen Kalibrierintervallen (5 Minuten Kalibration je Halbstundenintervall) hatte. Wird das Kalibrierintervall vergrößert (z. B. ½ Stunde Kalibration pro Nacht) so besteht die Hoffnung, die aufgetretenen Schwierigkeiten deutlich zu verringern. Die Untersuchungen auf Beeinflussung des Analyseverfahrens durch zeitliche Effekte zeigen, dass seltenere Kalibrierintervalle wegen der Beständigkeit der Kalibration zulässig sind.

Die Reinigung des Konverters kann entweder manuell mit Reinigungsmittel und Bürste sowie anschließendem Spülen mit destilliertem Wasser oder durch Spülen mit Ozon erfolgen [35]. Beide Varianten sind in ihrer Reinigungsleistung etwa gleichwertig, wie eigene Tests gezeigt haben. Hinsichtlich der Häufigkeit und der Dauer von Ozonspülungen kann noch keine Aussage getroffen werden. Hierzu sind Untersuchungen unter realen Bedingungen nötig. Um die Reinigungsvariante mit Ozon zu automatisieren, sind Umbauten am System notwendig.

Zum Betrieb ist weiterhin eine gleichbleibende Sauerstoffversorgung von 500 ml/min notwendig, so dass in der Praxis alle 2 – 3 Wochen eine entsprechende Druckgasflasche (50 l technischer Sauerstoff, 200 bar) ersetzt werden muss. Ohne ausreichende Sauerstoffversorgung sinkt die Empfindlichkeit deutlich. Ebenso müssen ungefähr vierteljährlich die Trockenpatronen erneuert werden. Die Kohlenmonoxid-Versorgung für den Konverter reicht bei einem Verbrauch von etwa 3,6 ml/min maximal 5 Jahre. Des Weiteren werden NO als Kalibrier- und NO₂ als Prüfgas benötigt, deren Kalibrierzertifikate je nach Hersteller längstens 2 Jahre Gültigkeit besitzen. Es muss mit einem Arbeitsaufwand von ungefähr ein bis zwei Kontrollen des Messsystems in einem Zeitraum von zwei Wochen gerechnet werden.

Die Aufstellung der Geräte sollte derart erfolgen, dass der Reinstluftgenerator nicht erhöhten Ozonkonzentrationen ausgesetzt ist, da hierdurch die Kalibration beeinträchtigt wird.

4.8 Schlussfolgerungen

Die Validierung hat gezeigt, dass der Chemilumineszenzdetektor in Verbindung mit dem NO_y -Konverter in der Lage ist, gasförmige NO_y -Konzentrationen zwischen 0,28 ppbv und 50 ppbv in natürlichen Luftproben zu bestimmen. Die Empfindlichkeit ist ausreichend, die Linearität über den Arbeitsbereich abgesichert, wegen Varianzeninhomogenität muss die gewichtete Regression angewendet werden. Die Messungen sind wiederholbar und reproduzierbar als auch über längere Zeiträume zuverlässig. Die Umsatzrate von NO_y im Konverter ist für die quantitativ bedeutendste NO_y -Komponente, das NO_2 , nahezu vollständig. Als weitere bedeutende Verbindung wird HNO_3 zu über 75 % und PAN zu 55 % umgesetzt. Damit werden, abhängig von der Zusammensetzung, zwischen 70 % und über 90 % des gasförmigen NO_y erfasst. Die Genauigkeit der NO_y -Bestimmung liegt damit ungefähr im Bereich von 10 – 30 %. Wasserdampf stellt den bedeutendsten Interferenzen für die NO_y -Messungen dar, der signalerniedrigende Einfluss kann aber rechnerisch korrigiert werden. Hierfür sind weitere Untersuchungen notwendig. Zu den Interferenzeigenschaften von partikelförmigen Nitraten kann keine abschließende Bewertung gegeben werden, sie können aber als gering eingeschätzt werden. Ebenso verhält es sich mit Ozon. Alle weiteren Stoffe führen in natürlichen Konzentrationen zu keinen Interferenzen.

Der Chemilumineszenzdetektor in Verbindung mit dem NO_y -Konverter ist derzeit nicht in der Lage, hochfrequente Signale hinreichend genau aufzulösen. Ursächlich dafür ist der Konverter, dessen Aufbau vermutlich für die mangelnde Auflösung verantwortlich ist. In der gegebenen Konfiguration sind richtige Eddy-Kovarianz-Messungen nur eingeschränkt möglich: Es müssen gute Bedingungen für Turbulenz herrschen und die Messungen finden in einer Höhe statt, in der größere, niederfrequente Verwirbelungen vorherrschen. Ein Umbau des Converters, bei dem die Geometrie verändert wird, könnte das Messsystem in die Lage versetzen, universell einsetzbar zu sein.

Der nächste Schritt auf dem Weg zur Einführung des validierten Verfahrens in die Routineanalytik ist der Testbetrieb unter realen Bedingungen. Ziel des Testbetriebs ist, die während der Validierung ermittelten Leistungsdaten auch in der Anwendung zu erreichen und zu wahren. Dazu gehört beispielsweise die Ermittlung von Kalibrier- und Reinigungszyklen sowie die Erarbeitung von Datenmaterial, das als Grundlage für die Qualitätskontrolle und Qualitätsregelung in der folgenden Routineanalytik dient.

- [1] Vitousek, P. M.; Mooney, H. A.; Lubchenco, J. et al.: Human Domination of Earth's Ecosystem, *in Science* 277, 25. July 1997, 494-499
- [2] Prather, M. J.; Derwent, R.; Ehalt, D. et al.: Other trace gases and atmospheric chemistry, *in Houghton et al. (Hrsg.): Climate change 1994 - radiative forcing of climate change*, Cambridge University Press, Cambridge 1995
- [3] Holland, E. A.; Dentener, F. J.; Braswell, B. H. et al.: Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets, *in Biogeochemistry* 46, 1999, 7-43
- [4] Lee, D. S.; Köhler, I.; Grobler, E. et al.: Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties, *in Atmospheric Environment* 31, 12, 1997, 1735-1749
- [5] Martin, R. V.; Jacob, D. J.; Chance, K. et al.: Global inventory of nitrogen oxide emissions constrained by space-based observations of NO₂ columns, *in Journal of Geophysical Research* 108, D17, 05.09.2003, 4537, DOI:10.1029/2003JD003453
- [6] Delmas, R.; Serca, D.; Jambert, C.: Global Inventory of NO_x sources, *in Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48, 1997, 51-60
- [7] Zellweger, C.; Forrer, J.; Hofer, P. et al.: Partitioning of reactive nitrogen (NO_y) and dependence on meteorological conditions in the lower free troposphere, *in Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 2003, 779-796
- [8] Kliner, A. V.; Daube, B. C.; Burley, J. D. et al.: Laboratory investigation of the catalytic reduction technique for measurement of atmospheric NO_y, *in Journal of Geophysical Research* 102, D9, 1997, 10759-10776
- [9] Chameides, W. L.; Perdue, E. M.: Biogeochemical cycles: a computer-interactive study of earth system science and global change, Oxford University Press, New York 1997, S. 165
- [10] Schulze, E. D.: Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest, *in Science* 244, 19. Mai 1989, 776-783
- [11] Bobbink, R.; Hornung, M.; Roelofs, J. G. M.: The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation, *in Journal of Ecology* 86, 1998, 717-738
- [12] Vitousek, P. M.; Aber, J. D.; Howarth, R. W. et al.: Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, *in Ecological Applications* 7, 3, 1997, 737-750
- [13] Bollinger, M. J.; Sievers, R. E.; Fahey, D. W. et al.: Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid, and n-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide, *in Analytical Chemistry* 55, 1983, 1980-1986
- [14] Munger, J. W.; Wofsy, S. C.; Bakwin, P. S. et al.: Atmospheric deposition of reactive nitrogen oxides and ozone in a temperate deciduous forest and a subarctic woodland 1. Measurements and mechanisms, *in Journal of Geophysical Research* 101, D7, 1996, 12639-12657
- [15] Toby, S.: Chemiluminescence in the reactions of ozone, *in Chemical Reviews* 84, 3, 1984, 277-285
- [16] Stull, R. B.: An introduction to boundary layer meteorology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988, S. 2 u. S. 312
- [17] Pal Arya, S.: Introduction to micrometeorology, Academic Press, San Diego 1988, S. 109 f.
- [18] Kaimal, J. C.; Wyngaard, J. C.; Izumi, Y. et al.: Spectral characteristics of surface-layer turbulence, *in Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 98, 1972, 563-589
- [19] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN ISO 55350, Teil 11: Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1987

- [20] Koch, K. H.: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, *in* Günzler, H. (Hrsg.): Akkreditierung und Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1994, S. 33-59
- [21] Wegscheider, W.: Validierung analytischer Verfahren, *in* Günzler, H. (Hrsg.): Akkreditierung und Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1994, S. 106-129
- [22] Gertz, C.: Methodvalidierung und Bewertung von Analyseergebnissen, *in* Kromidas, S. (Hrsg.): Qualität im analytischen Labor, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995, S. 183
- [23] Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992, S. 5 ff.
- [24] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 38402, Teil 51: Allgemeine Angaben (Gruppe A), Beuth Verlag GmbH, Berlin 1986
- [25] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990, S. 167 ff.
- [26] Danzer, K.; Wagner, M.; Fischbacher, C.: Calibration by orthogonal and common least squares - theoretical and practical aspects, *in* Fresenius Journal of Analytical Chemistry 352, 1995, 407-412
- [27] Del Rio, F. X.; Riu, J.; Rius, F. X.: Prediction intervals in linear regression taking into account errors on both axes, *in* Journal of Chemometrics 15, 2001, 773-788
- [28] Geiß, S.; Einax, J. W.: Comparison of detection limits in environmental analysis - is it possible? An approach on quality assurance in the lower working range by verification, *in* Fresenius Journal of Analytical Chemistry 370, 2001, 673-678
- [29] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [30] Camman, K. (Hrsg.): Instrumentelle analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg 2001, S. A-7
- [31] Eco Physics AG: Betriebsanleitung CLD 780 TR, Dürnten, 1998
- [32] McCurdy, T.; Zelenka, M. P.; Lawrence, P. M. et al.: Acid aerosols in the Pittsburgh metropolitan area, *in* Atmospheric Environment 33, 1999, 5133-5145
- [33] Bliefert, C.: Umweltchemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. 1997, S. 197
- [34] Olszyna, K. J.; Bailey, E. M.; Simonaitis, R. et al.: O₃ and NO_y relationship at a rural site, *in* Journal of Geophysical Research 99, D7, 1994, 14557-14563
- [35] Fahey, D. W.; Eubank, C. S.; Hübler, G. et al.: Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere, *in* Journal of Atmospheric Chemistry 3, 1985, 435-468
- [36] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101 Aufl., de Gruyter, Berlin 1995, S. 690 f.
- [37] Krupa, S. V.: Effect of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review, *in* Environmental Pollution 124, 2003, 179-221
- [38] Rattray, G.; Sievering, H.: Dry deposition of ammonia, nitric acid, ammonium, and nitrate to alpine tundra at Niwot Ridge, Colorado, *in* Atmospheric Environment 35, 2001, 1105-1109
- [39] Grosjean, D.; Bytnerowicz, A.: Nitrogenous air pollutants at a southern california mountain forest smog receptor site, *in* Atmospheric Environment 27A, 4, 1993, 483-492
- [40] Centre for Ecology & Hydrology: United Kingdom National Ammonia Monitoring Network, http://www.nbu.ac.uk/cara/UKNAMN/netdata_summary.htm, Edinburgh, 11.05.2003

- [41] Danalatos, D.; Glavas, S.: Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece, *in Atmospheric Environment* 33, 1998, 3417-3425
- [42] Singh, H. B.; Salas, L.; Herlth, D. et al.: In situ measurement of HCN and CH₃CN over the Pacific Ocean: sources, sinks, and budgets, *in Journal of Geophysical Research* 108, D20, 8795, DOI:10.1029/2002JD003006
- [43] Zhao, Y.; Strong, K.; Kondo, Y. et al.: Spectroscopic Measurements of Tropospheric CO, C₂H₆, C₂H₂ and HCN in northern Japan, *in Journal of Geophysical Research*, 107, D18, 17.09.2002, 4343, DOI:10.1029/2001JD000748
- [44] Mahieu, E.; Rinsland, C. P.; Zander, R. et al.: Vertical column abundance of HCN deduced from ground-based infrared solar spectra: long-term trend and variability, *in Journal of Atmospheric Chemistry* 20, 1995, 299-310
- [45] Li, Q.; Jacob, D. J.; Yantosca, R. M. et al.: A global three-dimensional model analysis of the atmospheric budgets of HCN and CH₃CN: constraints from aircraft and ground measurements, *in Journal of Geophysical Research* 108, D21, 18.10.2003, 8827, DOI:10.1029/2002JD003075
- [46] Crutzen, P. J.; Williams, J.; Pöschl, U. et al.: High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam, *in Atmospheric Environment* 34, 2000, 1161-1165
- [47] Warneke, C.; Gouw, J. A.: Organic trace gas composition of marine boundary layer over the northwest Indian Ocean in April 2000, *in Atmospheric Environment* 35, 2001, 5923 - 5933
- [48] Hamm, S.; Helas, G.; Warneck, P.: Acetonitril in the air over Europe, *in Geophysical Research Letters* 16, 6, 1989, 483-486
- [49] Hayden, K. L.; Anlauf, K. G.; Hastie, D. R. et al.: Partitioning of reactive atmospheric nitrogen oxides at an elevated site in southern Quebec, Canada, *in Journal of Geophysical Research* 108, D19, 08.10.2003, 4603, DOI:10.1029/2002JD003188
- [50] Fahey, D. W.; Hübler, G.; Parrish, D. D. et al.: Reactive nitrogen species in the troposphere: measurements of NO, NO₂, HNO₃, particulate nitrate, peroxyacetyl nitrate (PAN), O₃, and total reactive odd nitrogen (NO_y) at Niwot Ridge, Colorado, *in Journal of Geophysical Research* 91, D9, 1986, 9781-9793
- [51] Buhr, M. P.; Parrish, D. D.; Norton, R. B. et al.: Contribution of organic nitrates to the total reactive nitrogen budget at a rural eastern U. S. site, *in Journal of Geophysical Research* 95, D7, 1990, 9809-9816
- [52] Nielson, T.; Pilegaard, K.; Egelöv, A. H. et al.: Atmospheric nitrogen compounds: occurrence, composition and deposition, *in The Science of the Total Environment* 189/190, 1996, 459 - 465
- [53] Jones, A. E.; Weller, R.; Minikin, A. et al.: Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the Antarctic troposphere, *in Journal of Geophysical Research* 104, D17, 1999, 21355-21366
- [54] Shepson, P. B.; Anlauf, K. G.; Bottenheim, J. W. et al.: Alkyl nitrates and their contribution to reactive nitrogen at a rural site in Ontario, *in Atmospheric Environment* 27A, 5, 1993, 749-757
- [55] Emmons, L. K.; Carrol, M. A.; Hauglustaine, D. A. et al.: Climatologies of NO_x and NO_y: a comparison of data and models, *in Atmospheric Environment* 31, 12, 1997, 1851-1904
- [56] Hastie, D. R.; Shepson, P. B.; Reid, N. et al.: Summertime NO_x, NO_y, and ozone at a site in rural Ontario, *in Atmospheric Environment* 30, 12, 1996, 2157-2165

- [57] Harrison, R. M.; Grenfell, J. L.; Yamulki, S. et al.: Budget of NO_y species measured at a coastal site, *in Atmospheric Environment* 33, 1999, 4255-4272
- [58] Fitz, D. R.; Bumiller, K.; Lashgari, A.: Measurement of NO_y during the SCOS97-NARSTO, *in Journal of Atmospheric Environment* 37, 2, 2003, 119-134
- [59] Zimmermann, F.; Lux, H.; Maenhaut, W. et al.: A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, central Europe, *in Atmospheric Environment* 37, 2003, 671-691
- [60] Day, D. A.; Dillon, M. B.; Wooldridge, P. J. et al.: On alkyl nitrates, O₃, and the "missing NO_y", *in Journal of Geophysical Research* 108, D16, 20.08.2003, 4501, DOI:10.1029/2003JD003685
- [61] Bakwin, P. S.; Jakob, D. J.; Wolsy, S. C. et al.: Reaktive nitrogen oxides and ozone above a taiga woodland, *in Journal of Geophysical Research* 99, D1, 1994, 1927-1936
- [62] Talbot, R. W.; Bradshaw, J. D.; Sandholm, S. T. et al.: Summertime distribution and relations of reaktive odd nitrogen species and NO_y in the troposphere over Canada, *in Journal of Geophysical Research* 99, D1, 1994, 1863-1885
- [63] Flocke, F.; Volz-Thomas, A.; Buers, H.-J. et al.: Long-term measurements of alkyl nitrates in southern Germany. General behavior and seasonal and diurnal variation, *in Journal of Geophysical Research* 103, D5, 1998, 5729-5746
- [64] Eiden, R.: Air pollution and deposition, *in Schulze, E.-D. et al. (Hrsg.): Forest decline and air pollution*, Springer Verlag Berlin 1989, S. 62
- [65] Danzer, K.: Die Bedeutung der Statistik für die Qualitätssicherung, *in Günzler, H. (Hrsg.): Akkreditierung und Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin 1994, S. 71-103
- [66] Goldan, P. D.; Kuster, W. C.; Albritton, D. L. et al.: Calibration and test of the filter-collection method for measuring clean-air, ambient levels of nitric acid, *in Atmospheric Environment* 17, 7, 1983, 1355-1364
- [67] Krognes, T.; Danalatos, D.; Glavas, S. et al.: Interlaboratory calibration of peroxyacetyl nitrate liquid standards, *in Atmospheric Environment* 30, 6, 1996, 991-996
- [68] Nielsen, T.; Hansen, A. M.; Thomsen, E. L.: A convenient method for preparation of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analyses, *in Atmospheric Environment* 16, 10, 1982, 2447-2450
- [69] Gaffney, J. S.; Fajer, R.; Senum, G. I.: An improved procedure for high purity gaseous peroxyacetyl nitrate production: use of heavy lipid solvents, *in Atmospheric Environment* 18, 1, 1984, 215-218
- [70] Weller, R.; Schrems, O.: Photooxidants in the marine Arctic troposphere in summer, *in Journal of Geophysical Research* 101, D4, 1996, 9139-9147
- [71] Williams, E. J.; Baumann, K.; Roberts, J. M. et al.: Intercomparison of ground-based NO_y measurement techniques, *in Journal of Geophysical Research* 103, D17, 1998, 22261-22280
- [72] Brunner, J.: Messunsicherheiten der Stickoxid-, Ozon- und PM₁₀-Messungen, *in Bericht Nr. 010405, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich*, 5. April 2001
- [73] Kondo, Y.; Kawakami, S.; Koike, M. et al.: Performance of an aircraft instrument for the measurement of NO_y, *in Journal of Geophysical Research* 102, D23, 1997, 28663-28671
- [74] Fischer, G.; Nwankwoala, A. U.: A spectroscopic study of the thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate (PAN), *in Atmospheric Environment* 29, 22, 1995, 3277-3280

Anhang zur Datenaufbereitung

In diesem Anhang wird dargestellt, wie aus den in der Diplomarbeit veröffentlichten Ergebnissen über die Microsoft Excel-Dateien, mit deren Hilfe die Ergebnisse berechnet wurden, auf die dazu verwendeten Rohdaten zurückgeschlossen werden kann. Dazu ist in Tabelle A1 zunächst der Inhalt der dieser Diplomarbeit beiliegenden CDs erläutert. Über entsprechende Verweise in den Anmerkungen wird weiter durch diesen Anhang zur Datenaufbereitung geführt. Weitere Informationen können gegebenenfalls aus der Datei „ReadMe.txt“ im Unterverzeichnis „Sonstiges“ auf CD 1 entnommen werden.

Tab. A1: Inhalt der beiliegenden CDs

Verzeichnis	Inhalt	Anmerkung
<i>CD 1:</i>		
Auswertung	Microsoft Excel-Dateien	Siehe Tab. A3 sowie Anmerkung S. 69
Sonstiges	Labortagebuch, Diplomarbeit u. a.	
Rohdaten	Text-Dateien, komprimiert m. WinZip	Siehe Anmerkung S. 68
<i>CD 2:</i>		
Rohdaten	Text-Dateien, komprimiert m. WinZip	Siehe Anmerkung S. 68

Anmerkung zu den komprimierten Text-Dateien im Verzeichnis „Rohdaten“ auf den CDs:

Die Daten des CLD wurden mit dem Programm Lab View™ 5.1 ausgelesen und als tabulator-separierte ASCII-Textdateien halbstündlich abgespeichert. Sie lassen sich mit Microsoft WordPad lesen und in Microsoft-Excel importieren. Der Name der Dateien wird nach folgendem Schlüssel vergeben:

NameJahrTagStundeMinuteSekunde Beispiel: Partikel2004051180000

Dabei ist der Name frei wählbar und wird beim Starten des Programms eingegeben, der Rest wird von Lab View™ entsprechend des Zeitpunktes des Anlegens der Datei vergeben. Die Jahreszahl ist vierstellig angegeben, die Tage sind fortlaufend seit Jahresbeginn durchnummeriert, die Uhrzeit ist der Zeitpunkt, zu dem die Datei angelegt wird. Da zehn Messungen pro Sekunde durchgeführt werden, besitzt jede Datei 18000 Zeilen mit Messdaten. Aus technischen Gründen fehlen bei wenigen Dateien am Ende einige Zeilen.

Die Daten in den Dateien sind 14-spaltig angeordnet und enthalten folgende Informationen:

Tab. A2: Format der Rohdaten

Spalte	Gespeicherte Information
1	Nummer des Datenpunkts; Zählung beginnt mit Start des Programms
2	Jahr
3	Monat
4	Tag des Monats
5	Uhrzeit
6	„0“ oder „1“
7	Messwert in cps
8	Obere Grenze des Messbereich in cps
9	„0“
10	„0“
11	„0“
12	„0“
13	„0“
14	Zum Zeitpunkt des Umschaltens des 3-Wege-Ventils erscheint: ***valve changed

Tab. A3: Inhalt des Verzeichnis „Auswertung“ auf CD 1:

Datei	Auswertung zu Kap.	Auswertung von Versuch
Frequenztest	3.6	Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit
FrequenztestII	3.6	Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit
Grundkalibration	3.1.2 – 3.1.7	Verfahrenskalibration und Leistungsdaten
InterferentH2O Tpkt 0	3.3.1	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Wasserdampf
InterferentH2O Tpkt 10	3.3.1	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Wasserdampf
InterferentH2O Tpkt 20	3.3.1	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Wasserdampf
InterferentHCN	3.3.4	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Blausäure
InterferentN2O	3.3.2	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Lachgas
InterferentNH3	3.3.3	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Ammoniak
InterferentO3	3.3.5	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Ozon
InterferentO3_feucht	3.3.5	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Ozon
InterferentpNO3	3.3.6	Beeinflussung durch Matrixeffekte: Nitrate
KalibrationCLD	3.2	Beeinflussung durch veränderte Arbeitsschritte
KalibrationLine	3.4	Beeinflussung durch Zeit: Kalibration nach 35 d
KalibrationOrgLine	3.4	Beeinflussung durch Zeit: Schmutziger Schlauch
KonversionHNO3	3.5.2	Umsatzrate Salpetersäure
KonversionNO2	3.5.1	Umsatzrate Stickstoffdioxid
KonversionPAN	3.5.3	Umsatzrate Peroxyacetylnitrat
KonverterFluss	k. A.	Bestimmung Fluss durch Konverter u. a.
Kospektren_wT_wNO	4.6	k. A.
OzonGehaltS6100	3.5.1	Bestimmung v $c(O_3)=c(NO_2)$ f Umsatzrate NO2
S6100Kalibration	k. A.	Kalibrierdaten d Massenflussmesser im S6100
WetterdatenDruckTemp	k. A.	Lufttemperatur f. 3.3.6, Luftdruck für alle
Wiederfindung	3.2/3.3.1/3.4	Berechnung der Wiederfindungsfunktionen
Sonstiges	Auswertungen, die nicht in die Diplomarbeit eingeflossen sind	

Anmerkung zu den Excel-Dateien im Verzeichnis „Auswertung“ auf CD1:

Die Datei mit den Rohdaten, die der Auswertung zu Grunde liegt, wird wie folgt gefunden:

- In der Excel-Auswertedatei steht über den Spalten eine Uhrzeit und der Name der Datei ist in der Auswertung verzeichnet.
- Im Titel der Graphik, die in der Auswertung abgebildet ist, steht der Tag des Jahres und die Uhrzeit, als die Aufzeichnung des Halbstundenintervalls begann.
- Bei Versuchen, die nur einen Tag dauerten, ist teilweise nur die Uhrzeit des Aufzeichnungsbeginns der zugehörigen Rohdatei vermerkt.

Der Name der Excel-Datei ist identisch oder ähnlich dem Namen, den die Datei mit den Rohdaten trägt beziehungsweise mit dem Namen des Unterverzeichnisses, in dem die entsprechenden Rohdaten abgespeichert sind!

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne weitere als die angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

_____, den _____
Ort und Datum

Unterschrift

