

Charakterisierung eines GC-TOF-MS-Systems zur Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe

Dissertation
zum Erlangen des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Jesica Hoker

Frankfurt 2015
(D 30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Karas

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort
2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Engel

Datum der Disputation: 19. Januar 2016

*Das menschliche Wissen ist dem
menschlichen Tun davongelaufen, das ist
unsere Tragik. Trotz aller unserer Kenntnisse
verhalten wir uns immer noch wie die
Höhlenmenschen von einst.*

Friedrich Dürrenmatt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wissenschaftliche Grundlagen	5
2.1	Die Atmosphäre	5
2.1.1	Aufbau der Atmosphäre	5
2.1.2	Planetare Grenzschicht	6
2.1.3	Troposphärische Zirkulation	7
2.2	Halogenierte Kohlenwasserstoffe und Emissionsregulierung	9
2.2.1	Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	9
2.2.2	Atmosphärische Relevanz halogenerter Kohlenwasserstoffe	11
2.2.3	Regularien der halogenierten Kohlenwasserstoffe	14
2.2.4	Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre	15
2.3	Theorie der verwendeten Geräte	21
2.3.1	Gaschromatographie	21
2.3.2	Massenspektrometrie	21
2.4	Analytische Größen	25
2.4.1	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	25
2.4.2	Nachweisgrenze (LOD)	25
2.4.3	Massenauflösung	25
2.4.4	Massenbestimmungsgenauigkeit	26
3	Analytisches System und Datenauswertung	27
3.1	Messaufbau	27
3.1.1	Probenaufgabesystem	27
3.1.2	Gaschromatograph	32
3.1.3	Quadrupol-Massenspektrometer	35
3.1.4	Time of Flight-Massenspektrometer	35
3.2	Messung & Auswertung	39
3.2.1	Kalibrationsgas	40
3.2.2	Messrhythmus	41
3.2.3	Experimentbeschreibung	42
3.2.4	Integration der chromatographischen Signale	43
4	Charakterisierung des analytischen Systems	53
4.1	Aufgabesystem	53
4.1.1	Memoryeffekt des Systems	54
4.1.2	Trocknung	55
4.1.3	Einbau des MFC	59
4.2	Messpräzision	61
4.2.1	Bestimmung der Messpräzision	61

4.2.2	Vergleich der Messpräzision	64
4.3	Linearität	67
4.4	Nachweisgrenze	75
4.5	Massenauflösung und Massengenauigkeit	76
4.5.1	Massenauflösung	76
4.5.2	Massenachsengenauigkeit	79
4.6	Messvergleiche	80
4.6.1	Vergleich QP-MS vs. TOF-MS	81
4.6.2	Vergleich mit Messungen des AGAGE-Messnetzwerks	81
4.7	Zusammenfassung	86
5	Identifikation von halogenierten Kohlenwasserstoffen	89
5.1	Identifikation aus regulären Luftproben	89
5.2	Identifikation aus A-26	95
5.3	Identifikation aus MPC-001_JH	98
5.4	Zusammenfassung	103
6	Zeitreihenmessung am Taunus Observatorium	105
6.1	Der Standort	105
6.1.1	Das Taunus Observatorium	106
6.1.2	Herkunft der Luftmassen und Grenzschicht	107
6.2	Probennahme und Stabilität	109
6.3	Zeitreihe	111
6.3.1	CFC-11	113
6.3.2	HCFC-22	115
6.3.3	HFC-134a	117
6.4	Retrospektive Auswertung	119
6.4.1	HFO-1234yf und HCFO-1233zd	121
6.4.2	HFC-236fa	122
6.4.3	HFC-227ea	123
6.4.4	HCFC-133a	125
6.5	Zusammenfassung und Diskussion	127
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
A	Umbauübersicht GC-MS System	133
B	Überblick über die Reproduzierbarkeitsmessungen	137
C	Identifizierte Substanzen	143
D	Zeitreihe	157
	Abkürzungsverzeichnis	165
	Abbildungsverzeichnis	168
	Tabellenverzeichnis	170
	Literaturverzeichnis	171

Hinweise

- In der vorliegenden Arbeit wird auf die, in der Atmosphärenchemie übliche Nomenklatur zur Benennung von halogenierten Kohlenwasserstoffen zurückgegriffen und nicht auf die Nomenklatur nach IUPAC.
Beispielsweise wird 1,1,1,2-Tetrafluoroethan als HFC-134a bezeichnet.
- Aus Gründen der Übersicht wird bei Reaktionsmechanismen auf Radikalpunkte verzichtet, also beispielsweise OH statt $\dot{\text{O}}\text{H}$.
Des Weiteren wird auf eine vereinfachte Struktur-/Lewis-Formel zurückgegriffen, beispielsweise:



- Der Druck wird nicht in der SI-Einheit [Pascal] angegeben, sondern in [bar].
- Die Temperatur wird nicht in der SI-Einheit [Kelvin] angegeben, sondern in [°C].
- Die angegebenen Aufkonzentrierungsvolumina beziehen sich immer auf Standardtemperatur und Standarddruck, also 0 °C und 1 bar.

1. Einleitung

Seit Jahrtausenden prägt und verändert der Mensch die Erde und seine Umwelt. Jedoch ist der Einfluss, den der Mensch auf die Biosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre hat, seit der Industrialisierung so bedeutend, einschneidend und stetig wachsend, dass von Crutzen (2002) der Vorschlag erbracht wurde, eine neue geologische Epoche - das Anthropozän - einzuleiten. Seit dieser Zeit werden natürliche Treibhausgase, wie Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, durch eine Vielzahl von anthropogen hergestellten Substanzen ergänzt (Carpenter and Reimann, 2014). Diese anthropogenen Treibhausgase akkumulieren sich aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften in der Atmosphäre und greifen so in den natürlichen Treibhauseffekt der Erde und weitere natürliche Interaktionen zwischen Atmosphäre und Biosphäre ein (Seinfeld and Pandis, 2006). Aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Erde und Atmosphäre ist der Einfluss und die zukünftige Entwicklung, den diese akkumulierten Gase auf die Atmosphäre und somit auf das Leben auf der Erde haben, noch nicht vollständig verstanden (Stocker et al., 2013).

Anthropogen emittierte Treibhausgase sind Kohlenstoffdioxid, Distickstoffmonoxid, Methan und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Unter halogenierte Kohlenwasserstoffe fallen sowohl ozonzerstörende Substanzen, wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), Halone und hydrierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW) als auch nicht ozonzerstörende Substanzen, wie hydrierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) und Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFKW). Die ozonzerstörenden Kohlenwasserstoffe wurden seit 1930 entwickelt und für eine Vielzahl von Anwendungen (z.B. als Lösemittel, Kühlmittel oder Aufschäummittel) produziert (Midgley and Henne, 1930; Hodnebrog et al., 2013). In den ersten Jahrzehnten ihrer Produktion wurden diese als inert und harmlos eingestuft. Dass aber deren Emissionen einen massiven Einfluss auf die stratosphärische Ozonchemie haben kann, wurde erstmals von Molina and Rowland (1974) nachgewiesen und von Farman et al. (1985) bestätigt. Aufgrund der ozonzerstörenden Eigenschaft wurden die halogenierten Kohlenwasserstoffe über das völkerrechtlich bindende Montreal-Protokoll und dessen Folgeprotokolle reglementiert (UNEP, 2007). Trotz dieser Bemühungen sind die Auswirkungen der seit 1930 stattfindenden Emissionen dieser Substanzen gravierend, da sie seitdem für einen kontinuierlichen Abbau des stratosphärischen Ozons verantwortlich sind (Kane, 2008).

Als Reaktion auf diese Reglementierung wurden von der Industrie fluorierte Ersatzstoffe hergestellt (HFKW und PFKW), die zwar keinen Beitrag zur stratosphärischen Ozonzerstörung leisten, jedoch ein starkes Treibhauspotential aufweisen und sehr persistent in der Atmosphäre sind (Hodnebrog et al., 2013). Die Auswirkung, welche diese fluorierten Treibhausgase auf den Klimawandel haben, ist nach unserem heutigen Kenntnisstand gering im Vergleich zu anderen Treibhausgasen (Carpenter and Reimann, 2014). Jedoch zeigt die Geschichte, dass Emissionen von Substanzen, deren Auswirkungen als gut verstanden bzw. kalkulierbar gelten, in einigen Jahren bis Jahrhunderten zu Problemen führen könnten, die uns heutzutage nicht bewusst sind (Molina and Rowland, 1974; Farman et al., 1985; Hodnebrog et al., 2013).

Um Auswirkungen dieser Substanzen auf die Atmosphäre zu beobachten, ist es

wichtig, ein globales Netz aus Beobachtungsstationen zu haben, welche die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen aufzeichnet. Durch das NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)- und das AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gas Experiment)-Messnetzwerk werden ozon- und treibhausrelevante Gase und deren zeitliche Änderungen seit 1978 aufgezeichnet (Gammon and Wofsy, 1985; Prinn et al., 1983). Da aber diese Messnetzwerke nur bereits bekannte Substanzen aufzeichnen, bleibt die Konzentration von unbekanntem Substanzen vor dem Zeitpunkt ihrer Entdeckung unberücksichtigt. Ohne diese Daten können aber Auswirkungen auf die Transportprozesse der Atmosphäre oder die Biosphäre nicht abgeschätzt werden. Um Abschätzungen auf die Veränderung der Atmosphäre auch retrospektiv durchführen zu können, wurde 1978 das Cape Grim Air Archive in Australien gegründet (Australian Government, 1981). Durch vierteljährliche Abfüllungen von Luft in Hochdruckflaschen, können Substanzen retrospektiv ausgewertet werden und somit Zeitreihen, Trends und Verhalten von Substanzen besser verstanden werden. Beispielsweise wurden aus archivierten Luftproben von Laube et al. (2014) einige ozonzerstörende Substanzen identifiziert, deren Produktion bis dahin unbekannt war.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe werden meist mit Quadrupol- und Sektorfeld - Massenspektrometern analysiert, welche mit einem Gaschromatographen zur Separation gekoppelt sind (Aydin et al., 2002; Lee et al., 1995; Laube et al., 2014, z.B.). Diese Geräte messen mit sehr hoher Sensitivität einige vorher fest eingestellte Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Für die Suche und Analyse von unbekanntem, sehr niedrig konzentrierten Substanzen werden an diesen Geräten größere Mengen der nur begrenzt zur Verfügung stehenden archivierten Luft benötigt. Dabei ist jedoch ungewiss, ob die auf jeweils spezielle Massenspuren festgelegte Suche auch erfolgreich ist.

In der hier vorliegenden Arbeit wird ein Flugzeitmassenspektrometer vorgestellt, welches für den Aufbau eines digitalen Datenarchivs verwendet wird. Ein Flugzeitmassenspektrometer misst einen sehr großen Massenbereich innerhalb einer einzelnen Messung. Durch diese volle Information des Massenbereichs können die gemessenen Spektren auf unbekannte Substanzen retrospektiv untersucht werden. Dazu wurden Proben am Taunus Observatorium im Rhein-Main-Gebiet als industrieller Ballungsraum, gesammelt. Es scheint erfolgversprechend, Proben für ein Luftdatenarchiv auf der bevölkerungsdichten und industriell geprägten Nordhemisphäre zu sammeln. Denn dort werden höhere Konzentrationen an noch unbekanntem Substanzen erwartet, als auf der Südhemisphäre. Jedoch ist ein Archiv für Luftproben auf der Nordhemisphäre bis heute nicht existent. Durch die wöchentliche Probennahme und die Analyse mittels Flugzeitmassenspektrometer werden neue Möglichkeiten eröffnet, die Beobachtung und retrospektive Betrachtung von unbekanntem Substanzen in der Atmosphäre für wissenschaftliche Zwecke zu nutzen.

Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist:

1. Die Charakterisierung des Flugzeitmassenspektrometers für die Analyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen.
2. Der Vergleich mit einem bereits für die Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe charakterisierten und etablierten Quadrupol-Massenspektrometer.
3. Die Initialisierung eines digitalen Datenarchivs am Taunus Observatorium.

Die Charakterisierung des Flugzeitmassenspektrometers für die Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen und der anschließende Vergleich mit einem bereits gut charakterisierten und etablierten Quadrupol-Massenspektrometer (Hall et al., 2013; Brinckmann, 2011; Laube, 2008) wird in Kapitel 4 behandelt. Anschließend erfolgte die Initialisierung des digitalen Datenarchivs am Taunus Observatorium, Kleiner Feldberg (Kapitel 6). Durch zwei zur Verfügung gestellte Identifikationsgemische wurde die zu analysierende Substanzvielfalt erweitert (Kapitel 5) und es konnten erste retrospektive Auswertungen erfolgen, die ebenfalls in Kapitel 6 vorgestellt werden.

2. Wissenschaftliche Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den wissenschaftlichen Grundlagen der vorliegenden Arbeit. Im Speziellen wird auf den Aufbau der Atmosphäre und deren Zirkulationsmechanismen eingegangen. Anschließend werden halogenierte Kohlenwasserstoffe, deren Relevanz für die Atmosphäre und deren Regularien vorgestellt. Zum Abschluss werden die Detektoren, die in der vorliegenden Arbeit zur Messung halogener Kohlenwasserstoffe verwendet wurden, erläutert und einige analytische Parameter eingeführt.

2.1. Die Atmosphäre

2.1.1. Aufbau der Atmosphäre

Die Hauptbestandteile der Atmosphäre im trockenen Zustand sind die Gase Stickstoff (N_2 , 78.1 %), Sauerstoff (O_2 , 20.9 %) und Argon (Ar, 0.9 %). Diese Gase machen ca. 99.9 % der Atmosphäre aus. Das restliche 0.1 % wird von den Spurengasen ausgefüllt, die in den Konzentrationsbereichen ppm_v (parts per million by volume $1 \cdot 10^{-6}$) bis ppq_v (parts per quadrillion by volume $1 \cdot 10^{-15}$) (siehe Abbildung 2.1) vorhanden sind.

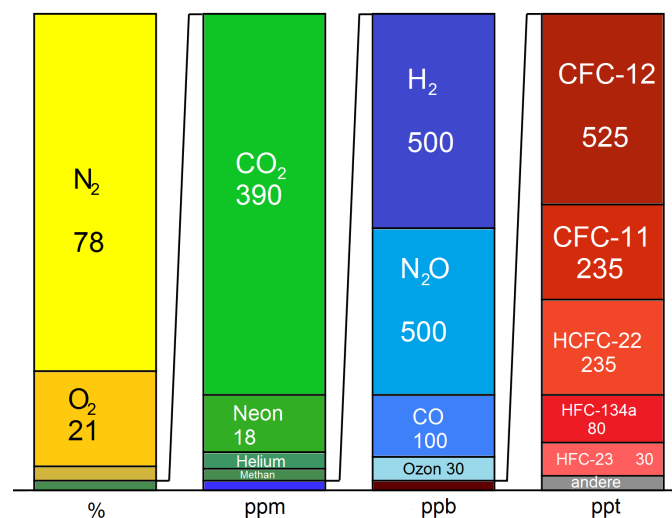


Abb. 2.1.: Darstellung der (nicht maßstabsgetreuen) atmosphärischen Zusammensetzung der Luft. Eine Unterteilung erfolgt in Hauptgase (gelb) und Spurengase. Beispielfhaft sind Substanzen, die in der Atmosphäre im ppm Bereich anzutreffen sind, in der grünen Säule dargestellt. In der blauen Säule finden sich exemplarisch Substanzen für den ppb Bereich. Substanzen im ppt Bereich und darunter sind in der roten Säule dargestellt, nach J. Williams (Vorlesungsskript 2013).

Die Unterteilung der Atmosphäre in ihre verschiedenen Schichten erfolgt meist durch die Parameter Temperatur und Druck (Liljequist, 1994) und ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Zu sehen ist das mittlere Temperaturprofil der Atmosphäre bis zu einer Höhe von 70 km. Für die vorliegende Arbeit von Bedeutung ist das Kompartiment Troposphäre.

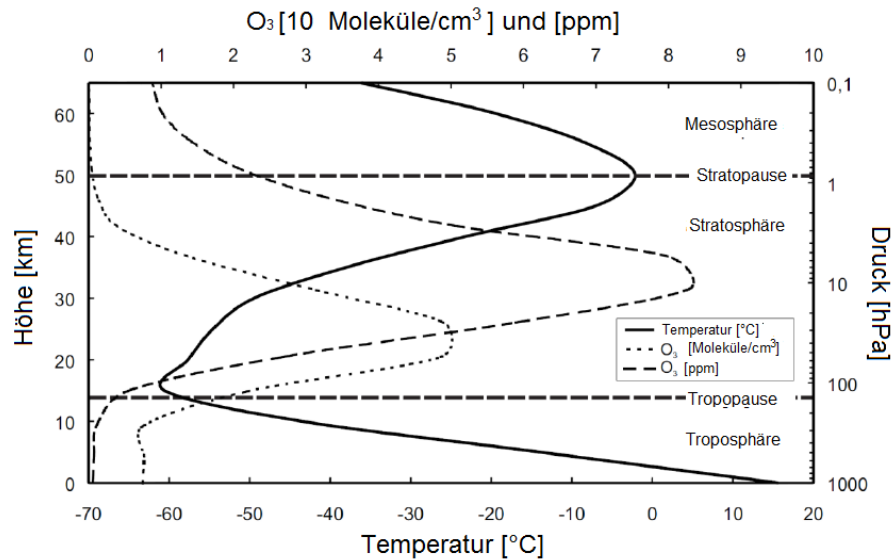


Abb. 2.2.: Vertikaler Aufbau der Atmosphäre nach mittlerer Temperaturverteilung und Ozonverteilung; verändert nach (Brasseur and Solomon, 2005).

Die Troposphäre ist die unterste Schicht der Atmosphäre, die ca. 90% der gesamten Masse der Atmosphäre enthält. Sie erstreckt sich bis zur Tropopause und hat, abhängig von der geographischen Lage und den Jahreszeiten, eine Höhe von 8 km (Polen) - 18 km (Tropen) (Kraus, 2004). Die Fläche, welche die Troposphäre von der Stratosphäre trennt, wird als Tropopause bezeichnet (Roedel and Wagner, 2011). Oberhalb der Tropopause beginnt die Stratosphäre und oberhalb der Stratosphäre (ab ca. 50 km) erstreckt sich die Mesosphäre bis zu einer Höhe von ca. 85 km (Kraus, 2004).

Da die hier vorliegende Arbeit sich mit der Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre beschäftigt, werden der Aufbau und der Transport innerhalb der Troposphäre erläutert. Die Troposphäre unterteilt sich in die bodennahe Schicht (planetare Grenzschicht) und die freie Atmosphäre. Im Gegensatz zur freien Atmosphäre wird die planetare Grenzschicht durch die Nähe zum Erdboden von der Bodenbeschaffenheit und Turbulenzen beeinflusst.

2.1.2. Planetare Grenzschicht

Die planetare Grenzschicht (auch planetary Boundary Layer) erstreckt sich ca. 2 km über der Erdoberfläche, wobei dieser Wert durch die Oberflächenbeschaffenheit der Erde nach geographischer Lage jahres- und tageszeitvariabel ist. Ein wesentliches Merkmal der planetaren Grenzschicht ist die Turbulenz und dadurch eine ausgeprägte Durchmischung der Luftmassen. Stoffe, welche in die planetare Grenzschicht emittiert werden, werden innerhalb weniger Stunden bis Tage vollständig durchmischt. Die Höhe der planetaren Grenzschicht weist, bedingt durch den Tagesgang

der Temperatur, ebenfalls einen Tagesgang auf (Kraus, 2008; Stull, 2013): Bei Sonnenaufgang erwärmt sich die Troposphäre und durch turbulenten Transport und Konvektion wird die nächtliche, stabile Schichtung aufgelöst. Durch die weitere Sonneneinstrahlung durchmischt sich die Grenzschicht immer besser, wodurch eine Mischungsschicht entsteht.

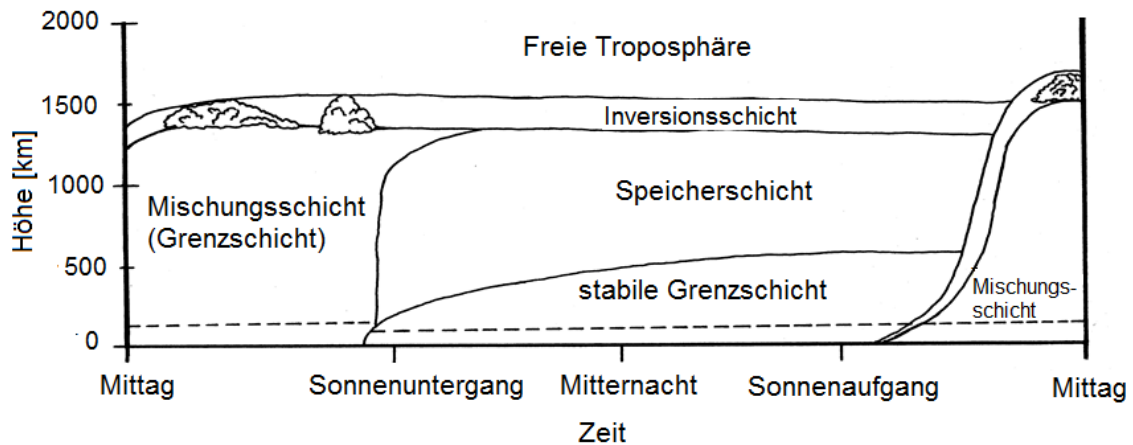


Abb. 2.3.: Tagesgang der planetaren Grenzschicht, mit Ausbildung einer Mischungsschicht tagsüber und einer stabilen Grenzschicht und Speicherschicht in der Nacht (Stull, 2013).

Im Winter oder an Tagen mit sehr dichter Wolkenbedeckung ist die Sonneneinstrahlung zu gering, um eine starke Mischungsschicht auszubilden, wodurch die Inversionschicht vom Vortag noch erhalten bleibt. Im Sommer an wolkenfreien Tagen kann die Mischungsschicht sehr stark anwachsen, sodass sie eine Höhe bis 3 km über dem Grund erreichen kann. Nachdem die Sonne untergegangen ist, kommt es zu einer negativen Strahlungsbilanz, welche zum Abkühlen des Erdbodens führt. Bedingt durch den kühlen Erdboden, kühlen sich die bodennahen Luftmassen schneller ab als die darüber liegenden, wodurch sich eine sehr stabile Schichtung (Inversionslage) ausbildet. Die verbleibende Mischungsschicht wird als Speicherschicht bezeichnet (siehe Abbildung 2.3).

Durch die auftretenden Turbulenzen in der planetaren Grenzschicht gelangen emittierte Stoffe in die freie Atmosphäre und können so über die troposphärische Zirkulation weiter verbreitet werden (Kraus, 2008; Stull, 2013).

2.1.3. Troposphärische Zirkulation

Um den horizontalen Transport der Luftmassen besser zu verstehen, muss die Strahlungsbilanz der Erde betrachtet werden, da der Antrieb der Zirkulation durch das Verhältnis von Ein- und Ausstrahlung reguliert wird.

In den Tropen erwärmt sich die Erde aufgrund der stärkeren Sonneneinstrahlung mehr als in den mittleren Breiten oder an den Polen, wo Wärme durch Ausstrahlung verloren geht (Liljequist, 1994). Um diese ungleiche Verteilung der Strahlungsenergie auszugleichen, wird Wärme in der Höhe von den Tropen zu den Polen transportiert, wobei das Modell nach Bjerknes-Bergeron aus Liljequist (1994) eine vereinfachte aber gute Übersicht gibt (siehe Abbildung 2.4). Dieser Wärmetransport findet in drei Zirkulationszellen jeweils für die Nord- und Südhemisphäre statt, wobei nachfolgend die Zirkulation für die Nordhemisphäre erklärt wird: Die erste der drei Zellen

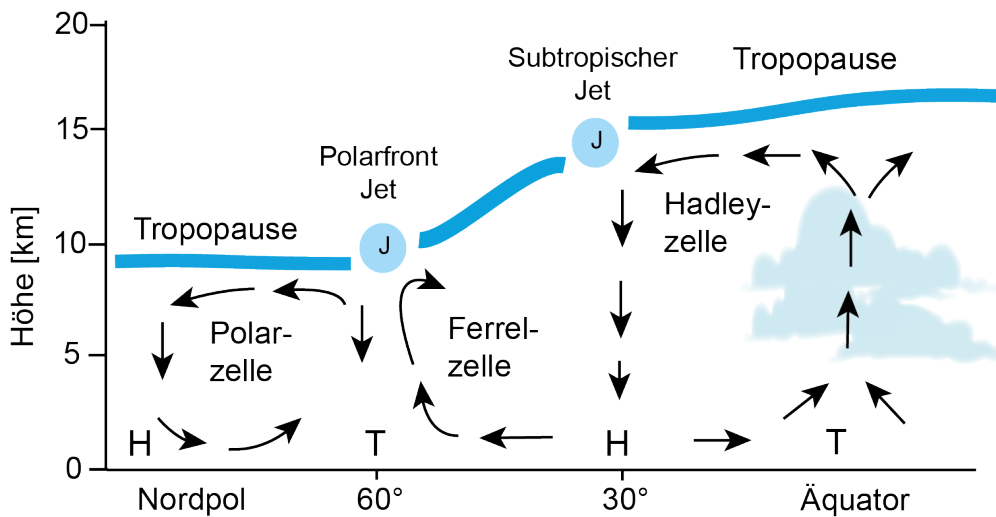


Abb. 2.4.: Übersicht über die drei Zirkulationszellen in der nördlichen Troposphäre; inhaltlich übernommen aus Haeckel (2012); Kasang (2009).

ist die Hadleyzelle (Passatzirkulation). Sie wird durch aufsteigende Luft und damit verbundene Kondensationsenergie in der innertropischen Konvergenzzone angetrieben. Im Bereich der tropischen Tropopause wird die Luft polwärts getrieben und durch die Corioliskraft erfahren die Luftmassen eine Rechtsablenkung (Antipassat). Durch ein Absinken der Luftmassen in den Subtropen (ca. 30° Breite) strömt die Luft von diesem Hoch zum Tief am Äquator (Passat) und schließt damit die Hadleyzelle (Haeckel, 2012).

Die polare Zirkulation folgt einem ähnlichen Verlauf: An den Polen wird die warme Luft abgekühlt und sinkt ab. Anschließend wird sie zu den mittleren Breiten transportiert, wo sie erwärmt wird und in der Subpolaren Tiefdruckrinne (60°) aufsteigt, bevor sie wieder zurück zu den Polen transportiert wird (Haeckel, 2012).

Die Ferrelzelle (oder auch planetarische Westdrift) in den mittleren Breiten ist den beiden anderen Zellen gegenläufig. Durch die absinkenden Luftmassen in den Subtropen und die aufsteigende Luft in der subpolaren Tiefdruckrinne entsteht eine Zirkulation, die durch die Corioliskraft und dem daraus resultierendem Jetstream westwärts driftet (Haeckel, 2012). In Abbildung 2.5 sind die horizontalen Transportzeiten in der Troposphäre dargestellt. Durch die Westwinddrift ist der schnellste Transport breitengradparallel gerichtet, sodass nur wenige Wochen benötigt werden, die Erde zu umkreisen (Jacob, 1990). Um eine vollständige Durchmischung innerhalb der Hemisphäre zu erreichen, werden ein bis zwei Monate benötigt. Die längste Transportzeit benötigt jedoch der interhemisphärische Austausch, da hier Transportzeiten von bis zu einem Jahr zu beobachten sind (Rind and Lerner, 1996).

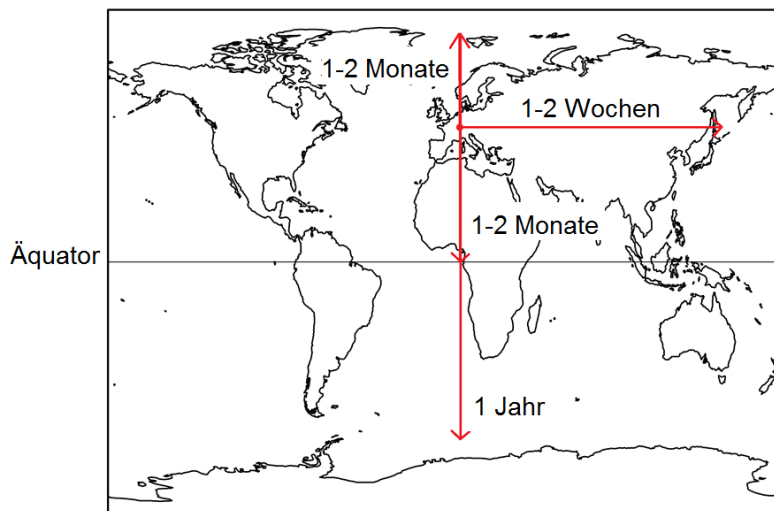


Abb. 2.5.: Horizontale Transportzeiten innerhalb der Troposphäre nach Jacob (1990). Die hemisphärische Durchmischung erfolgt innerhalb weniger Monate, die interhemisphärische Mischung innerhalb eines Jahres.

2.2. Halogenierte Kohlenwasserstoffe und Emissionsregulierung

2.2.1. Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Kohlenwasserstoffe, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome (Chlor, Brom, Fluor und Iod) substituiert sind. Aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften werden sie bevorzugt als Kältemittel, Treibgase, in Feuerlöschmitteln und als Lösungsmittel in der chemischen Industrie eingesetzt. Der Ursprung der halogenierten Kohlenwasserstoffe ist zum größten Teil anthropogen, jedoch werden auch einige halogenierte Kohlenwasserstoffe aus natürlichen Quellen emittiert (Carpenter and Reimann, 2014). Die Unterteilung dieser Stoffgruppe in verschiedene Klassen erfolgt über den Grad der Halogenierung sowie die verwendeten Halogene (Seinfeld and Pandis, 2006).

1. FCKWs: (CFCs; Chlorofluorocarbons) Fluorchlorkohlenwasserstoffe; vollständig mit Fluor und Chlor halogenierte Kohlenwasserstoffe, 1. Generation
2. Halone: Bromierte Kohlenwasserstoffe, die zusätzlich vollständig oder teilweise mit Fluor und Chlor halogeniert sein können, 1. Generation
3. H-FCKWs: (HCFCs; Hydrochlorofluorocarbons) Hydrierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe; teilhalogenierte FCKWs, 2. Generation
4. HFKW: (HFCs; Hydrofluorocarbons) Hydrierte Fluorierte Kohlenwasserstoffe; teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffe, 3. Generation
5. PFKWs: (PFCs; Perfluorocarbons) Perfluorierte Kohlenwasserstoffe; vollständig fluorierte Kohlenwasserstoffe
6. HFOs: (Hydrofluoroolefine) Hydrierte Fluorierte Alkene, 4. Generation
7. Sonstige: Halogenierte Kohlenwasserstoffe, die natürliche und/oder anthropogene Quellen besitzen.

In der hier vorliegenden Arbeit wird sich an die oben vorgestellte englische Benennung gehalten. Durch anthropogene und natürliche Emissionen gelangen halogenierte Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre (siehe Abbildung 2.6) und verbleiben dort, je nach Grad der Halogenierung, unterschiedlich lang.

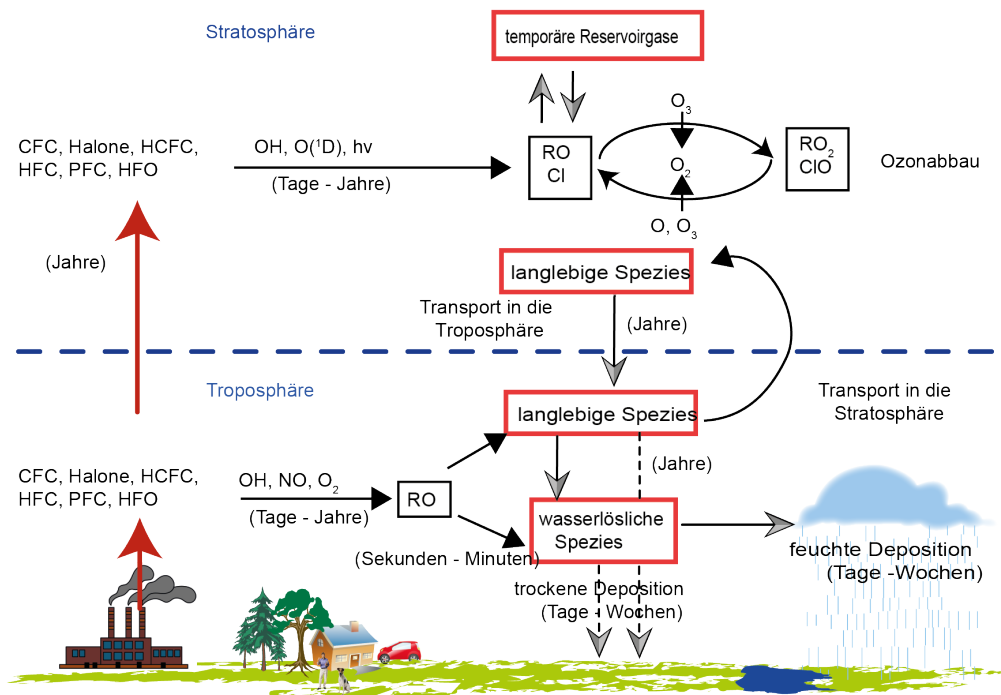


Abb. 2.6.: Eintragswege der halogenierten Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre über anthropogene und natürliche Emissionen, Erklärung siehe Text; inhaltlich übernommen aus Seinfeld and Pandis (2006).

Die Lebenszeit einer Substanz beschreibt, wie lange sich diese Substanz in der Atmosphäre aufhält. Einige Substanzen haben eine sehr geringe Lebenszeit, da sie in der Troposphäre effizient oxidiert werden und über feuchte oder trockene Deposition entfernt werden können (siehe Abbildung 2.6). Jedoch können einige Substanzen in der Troposphäre nicht abgebaut werden und durchmischen sich durch die oben beschriebenen Prozesse in der Troposphäre (siehe Kapitel 2.1.3). Sie gelangen zur tropischen Tropopause und von dort in die Stratosphäre, wo sie verschiedenen Abbauprozessen unterliegen. Somit hängt die Lebenszeit einer Substanz nicht nur von dem Ort ab, an dem sie emittiert wird, sondern auch von deren Transportweg und -ort. Um eine globale atmosphärische¹ Lebenszeit zu berechnen, müssen der Transport und der Abbauort mit berücksichtigt werden. Deshalb müssen die gesamte Beladung der Substanz in der Atmosphäre und die gesamten Verluste in der Atmosphäre betrachtet werden. Die atmosphärische Lebenszeit im Gleichgewicht (steady state) kann wie folgt angegeben werden:

$$\tau_{\text{atmosphärisch}} = \frac{\text{Beladung}(t)}{\text{Verlust}(t)} \quad (2.1)$$

¹weitere Bezeichnungen für die atmosphärische Lebenszeit sind global oder total

In Bezug auf halogenierte Kohlenwasserstoffe werden, je nach Abbauprozess unterschiedliche Lebenszeiten betrachtet. Zum einen wird die troposphärische Lebenszeit verwendet. Diese bezieht sich auf den chemischen Abbau (größtenteils durch das OH-Radikal oder Photolyse) in der Troposphäre. Die zweite Lebenszeit ist die stratosphärische Lebenszeit. Diese bezieht sich auf den Abbau in der Stratosphäre durch z.B. Photolyse. Die dritte Lebenszeit ist die globale Lebenszeit. Da sich die verschiedenen Abbauprozesse invers zur Lebenszeit verhalten, addieren sich die unterschiedlichen Lebenszeiten als Kehrwert auf. Durch aufsummieren aller Lebenszeiten, nämlich troposphärischer Abbau, stratosphärischer Abbau, Aufnahme im Ozean, trockene und/oder feuchte Deposition und andere Prozesse die eine Rolle spielen können, erhält man die atmosphärische Lebenszeit. Diese wird immer durch den schnellsten Prozess bestimmt.

$$\frac{1}{\tau_{\text{atmosphärisch}}} = \frac{1}{\tau_{\text{troposphärisch}}} + \frac{1}{\tau_{\text{stratosphärisch}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Ozean}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Deposition}}} + \frac{1}{\tau_{\text{andere}}} \quad (2.2)$$

2.2.2. Atmosphärische Relevanz halogenerter Kohlenwasserstoffe

Aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit und ihrer hohen Inertheit sowie der daraus resultierenden langen Lebenszeit gelangen langlebige halogenierte Kohlenwasserstoffe in die freie Atmosphäre, wo sie durch die, im vorigen Kapitel (2.1.3) beschriebene, Zirkulation in die Stratosphäre gelangen können. Durch die dort herrschende hohe elektromagnetische kurzwellige Strahlung werden die kovalenten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Halogenatom radikalisch gespalten (Seinfeld and Pandis, 2006). Die so freigesetzten Chlor- und Bromradikale greifen neben den natürlichen Radikalen (HO_x ; NO_x) katalytisch in den Ozonabbauzyklus ein (Molina and Rowland, 1974; Wofsy et al., 1975). Um die Effektivität der einzelnen halogenierten Verbindungen in Bezug auf die Ozonzerstörung zu vergleichen, führte Wuebbles (1983) das „Ozon Depleting Potential“ (ODP) ein. Hierbei wird der Beitrag zur Änderung des globalen Ozons (ΔO_3) durch eine Substanz (i) relativ zum Beitrag der gleichen Menge CFC-11 betrachtet.

$$ODP(i) = \frac{\Delta O_3(i)}{\Delta O_3(\text{CFC-11})} \quad (2.3)$$

Da in diese Formel aber keine atmosphärenchemischen Parameter mit eingehen, wurde die Formel durch Daniel and Velders (2007); Daniel et al. (1995); Solomon et al. (1992) erweitert:

$$ODP(i) = (\alpha n_{Br} + n_{Cl}) \frac{\tau_i}{\tau_{\text{CFC-11}}} \frac{M_{\text{CFC-11}}}{M_i} \frac{f_i}{f_{\text{CFC-11}}} \frac{1}{3} \quad (2.4)$$

Bei dieser Formel gehen die unterschiedliche Anzahl (n) an Halogenatomen und ein Gewichtungsfaktor (α) für die Ozonzerstörung durch Brom mit in die Gleichung ein, da Brom ein ca. 60-fach höheres Potential als Chlor hat, Ozon zu zerstören (Solomon, 1999). Auch wird die atmosphärische Lebenszeit (τ) eines Stoffes berücksichtigt ebenso wie dessen molare Masse (M) und dessen fractional release Faktor

(f). Der fractional release Faktor beschreibt eine relative Quantität (Laube et al., 2010a). Er enthält Informationen über die zeitunabhängige,² vertikale Verteilung eines Spurengases in der Atmosphäre (Laube et al., 2010a; Daniel et al., 1995; Solomon et al., 1992). Die genannten Parameter werden relativ zur Substanz CFC-11 betrachtet.

Durch den Abschluss des Montreal-Protokolls und weiterer Folgeprotokolle haben sich viele Staaten auf den Verzicht von ozonzerstörenden Substanzen (CFCs, Halone) verpflichtet (UNEP, 2014), (siehe Kapitel 2.2.3), wodurch jedoch seither die Produktion und der Einsatz von Ersatzstoffen ansteigt (Carpenter and Reimann, 2014) (siehe Abbildung 2.7). Hierfür werden HCFCs, HFCs und PFCs eingesetzt, wovon HCFCs ebenso wie CFCs zum Ozonabbau beitragen. HFCs und PFCs tragen nicht zum Ozonabbau bei, da das Fluor-Radikal in der Stratosphäre direkt zu HF weiter reagiert (Ravishankara et al., 1994).

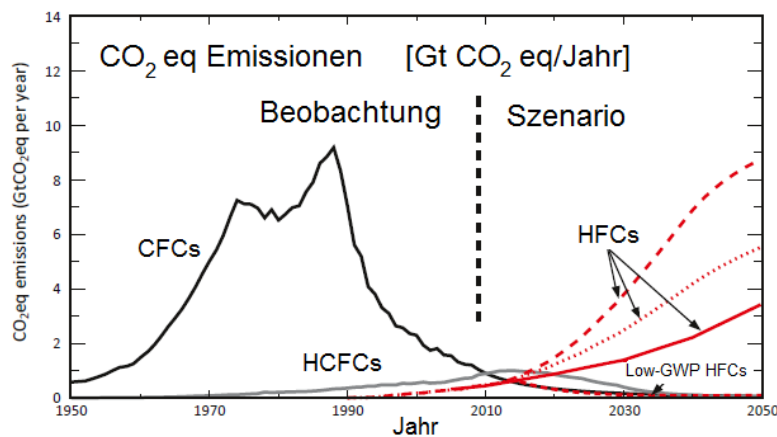


Abb. 2.7.: Beobachtung und Projektion der CFC-, HCFC- und HFC-Emissionen in CO₂-Äquivalenten bis zum Jahr 2050. In der Projektion ist die Lebenszeit der HFCs auf 15 Jahre mit einem Global Warming Potential (GWP) von 1600 verwendet worden. Low GWP HFCs sind HFCs mit einer Lebenszeit von zwei Monaten und einem GWP von weniger als 20 (UNEP, 2011).

Da viele halogenierte Kohlenwasserstoffe ein hohes Treibhauspotential aufweisen, (Ramanathan, 1975; Ko et al., 1993, z.B.) wurde ein Konzept erstellt, welches ähnlich dem ODP den Beitrag der einzelnen Stoffe am Treibhauseffekt beurteilt. Das Konzept des Global Warming Potential (GWP) wurde 1990 eingeführt (Houghton et al., 1990). Das GWP definiert, wie groß der Beitrag von 1 kg Substanz zum Treibhauseffekt der Erde über einen bestimmten Zeithorizont (t') relativ zu der gleichen Menge an CO₂ ist (Houghton et al., 1990; Wuebbles et al., 1995):

$$GWP(t') = \frac{\int_0^{t'} \Delta F_{c_i}(t) dt}{\int_0^{t'} \Delta F_{CO_2}(t) dt} \quad (2.5)$$

²bei gleichbleibenden aktinischen Flüssen und allgemeiner stratosphärischer Zirkulation

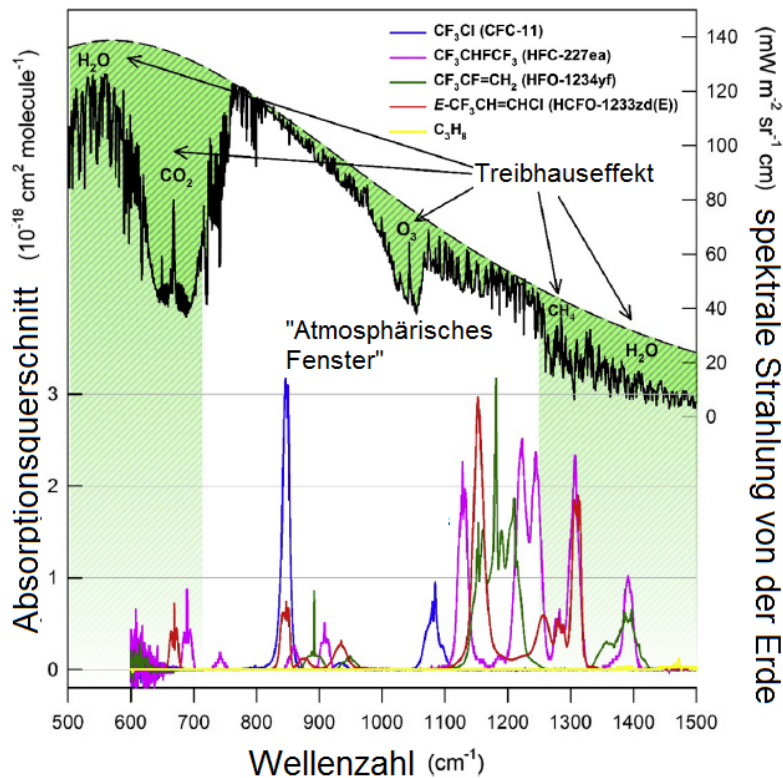


Abb. 2.8.: Abbildung des atmosphärischen Strahlungsspektrums an der Tropopause (schwarze durchgängige Linie) überlagert mit der idealen Planck Kurve eines idealen Schwarzen Strahlers für Emissionen bei 290 K (gestrichelte Linie). Die IR Spektren für CFC-11 (blau), HFC-227ea (pink), HFO-1234yf (grün), HCFO-1233zd (rot) und C_3H_8 (gelb) liegen im atmosphärischen Fenster der Erde und verhindern dadurch die terrestrische Abstrahlung (Wallington et al., 2014).

ΔF_{c_i} ist die Änderung im Strahlungsantrieb³, der auf die Emissionen einer bestimmten Substanz c_i mit einer bestimmten Masseneinheit (üblicherweise 1 kg) zurückzuführen ist. Hierbei spielt die Verweilzeit der Substanz in der Atmosphäre eine entscheidende Rolle. Das GWP kann für 20, 100 und 500 Jahre angegeben werden (Houghton et al., 1990). So hat z.B HCFC-22 mit einer atmosphärischen Lebenszeit von 12 Jahren (SPARC, 2013) ein GWP_{20} von 5160, ein GWP_{100} von 1810 und ein GWP_{500} von 549 (Forster et al., 2007). In verschiedenen Studien wurde das GWP sowohl für die CFCs als auch für die HCFCs und HFCs untersucht (siehe hierzu Jain et al. (2000); Sihra et al. (2001); Zhang et al. (2011); UNEP (2011, z.B.)). In Abbildung 2.8 sind verschiedene Absorptionsquerschnitte von halogenierten Kohlenwasserstoffen dargestellt. Durch deren Absorption im atmosphärischen Fenster der Atmosphäre wird die terrestrische Ausstrahlung verhindert, wodurch der Treibhauseffekt erhöht wird. Der Anteil der halogenierten Kohlenwasserstoffe am Radiative Forcing beträgt für 2013 ca. $(0.36 \pm 0.033) W/m^2$ (Stocker et al., 2013).

³Strahlungsantrieb bei einer Nettoflussänderung an der Tropopause [W/m^2]; durch den Strahlungsantrieb kann die Änderung in der globalen Energiebilanz durch externe Faktoren beschrieben werden. Ein positiver Strahlungsantrieb bedeutet Erwärmung der Erdoberfläche, ein negativer Abkühlung der Erdoberfläche (Stocker et al., 2013).

2.2.3. Regularien der halogenierten Kohlenwasserstoffe

Montreal-Protokoll

Um die Ozonschicht vom Abbau durch die chlorierten und bromierten Kohlenwasserstoffe zu schützen, wurde das sogenannte Montreal-Protokoll (Protokoll des Wiener Übereinkommens zum Schutz der Ozonschicht) verabschiedet und trat am 01.01.1989 in Kraft. Es wurde von 196 Ländern ratifiziert. Das Montreal-Protokoll verlangte 1987 eine Reduktion der vollhalogenierten (CFCs) Kohlenwasserstoffe um 50 % bis ins Jahr 1999 im Vergleich zum Wert von 1986 und einen sofortigen Stopp der Verbrauchs- und Produktionserhöhung der Halone (UNEP, 2012; Morriette, 1989). Die anthropogenen, ozonzerstörenden Substanzen sind im Anhang des Protokolls gelistet. Das Montreal-Protokoll ist das erste völkerrechtliche Umwelt-Übereinkommen, bei dem die gelisteten Substanzen mit einer Zweidrittelmehrheit geändert werden können, wodurch Staaten gegen ihren Willen völkerrechtliche Verpflichtungen eingehen müssen. Im Montreal-Protokoll sind Änderungen aufgrund von neusten wissenschaftlichen Erkenntnissen und technologischen Fortschritten vorgesehen. Durch fünf Änderungen des Protokolls (1990 in London, 1992 in Kopenhagen, 1995 in Wien, 1997 in Montreal und 2000 in Peking) wurde das ursprüngliche Abkommen ergänzt und an die neusten wissenschaftlichen Erkenntnisse angepasst, indem z.B. auch HCFCs in die Liste der ozonzerstörenden Substanzen aufgenommen wurden (UNEP, 2012).

Kyoto-Protokoll

Das Montreal-Protokoll und dessen Folgeprotokolle regulieren die Emission von ozonzerstörenden Substanzen. Da halogenierte Kohlenwasserstoffe jedoch zusätzlich ein starkes Treibhauspotential aufweisen (Carpenter and Reimann, 2014), wurden sie in das Kyoto-Protokoll mit aufgenommen. Das Kyoto-Protokoll wurde am 11.12.1997 beschlossen und trat am 16.02.2005 in Kraft. Dessen Ziel ist "die Stabilisierung der Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre auf einem Level, das gefährliche anthropogene Interferenzen mit dem Klimasystem verhindert" (UNFCCC, 1998). Genannte Treibhausgase des Kyoto-Protokolls sind CO₂, CH₄, N₂O, SF₆, HFCs und PFCs. Das Kyoto-Protokoll wurde von 191 Ländern ratifiziert, wobei die USA, als größter Emittent, nicht beigetreten ist.

Die erste Verpflichtungsperiode zur Reduktion der Treibhausgasemissionen lief von 2008-2012 und sah eine Reduktion der Treibhausgasemissionen von 5.2 % im Vergleich zu 1990 vor, wobei für Schwellen- und Entwicklungsländer keine Reduktionsziele genannt werden (UNFCCC, 2015a). Die zweite Reduktionsperiode wurde erst 2011 in Durban verabschiedet und sieht eine Verlängerung des Kyoto-Protokolls bis 2020 vor (UNFCCC, 2015b). Ziel des weiteren Abkommens ist eine Reduktion der Emissionen bis 2020 um 25-40 % seit 1990 (UNFCCC, 2015b). Kanada, Neuseeland, Russland und Japan traten aus dem Kyoto-Protokoll aus. Teilnehmende Länder sind Australien, die 27 EU-Länder und weitere europäische Staaten (UNFCCC, 2015b). Im Dezember 2015 soll in Paris die nächste Klimakonferenz stattfinden, wo ein neues Abkommen erarbeitet werden soll, in dem verbindliche Klimaziele für alle Mitgliedsstaaten der UN-Klimarahmenkonvention vereinbart werden⁴.

⁴http://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/future/index_en.htm, zuletzt überprüft 26.01.2015; 13:00 Uhr

EU-Verordnung über fluorierte Treibhausgase

Seit 2006 ist die Verwendung fluoriierter Treibhausgase in der Verordnung Nr. 842/2006 und in der Richtlinie 2006/ 40/ EG in der EU geregelt. Ab dem 01.01.2015 wurde diese Verordnung von der Verordnung Nr. 517/2014 aufgehoben. Ziel der nun greifenden Verordnung ist eine Reduktion der Emissionen fluoriierter Treibhausgase des Industriesektors um 70 % bis 2030 gegenüber 1990⁵ (F-Gas-Verordnung, 2014). Diese Reduktion soll mit drei Regelsetzungen durchgeführt werden (F-Gas-Verordnung, 2014):

1. Phase Down: schrittweise Beschränkung der am Markt verfügbaren HFCs bis 2030 auf 20 % der heutigen (2014) Verkaufsmenge (ausgenommen sind HFCs als Ausgangsstoffe).
2. Erlass von Verwendungs- und Inverkehrbringungs-Verboten, wenn technisch machbarere, klimafreundlichere Alternativen vorhanden sind.
Für Wartung und Instandhaltung von Kälteanlagen mit einer Füllmenge von 40 t CO₂-Äquivalenten sollen ab dem 01.01.2010 keine HFCs verwendet werden, deren GWP₁₀₀ größer als 2500 ist. Ausnahmen sind militärische Einrichtungen und Anwendungen zur Kühlung von Produkten auf unter -50 °C. Eine vollständige Übersicht findet sich im Anhang III der neuen F-Gas-Verordnung.
3. Beibehaltung und Ergänzung der Regeln zur Dichtheitsprüfung, Entsorgung und Kennzeichnung.

Die Löschmittel HFC-227ea und HFC-23 fallen nun unter diese Verordnung, ebenso wie das Kältemittel R-404A, welches sich aus HFC-143a, HFC-125 und HFC-134a zusammensetzt. Für Klimaanlage in neuen Personenkraftwagen dürfen seit 2011 nur noch Substanzen mit einem GWP von kleiner 150 verwendet werden, ab 2017 gilt dies für alle PKWs, wodurch HFC-134a, welches derzeit verwendet wird, ersetzt werden muss. Ein generelles Verbot für fluorierte Kohlenwasserstoffe wird nicht ausgesprochen (F-Gas-Verordnung, 2014).

2.2.4. Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre

Durch die unterschiedlichen Emissionen und Lebenszeiten der halogenierten Kohlenwasserstoffe existieren verschiedene Verteilungen und Trends in der Atmosphäre. Um Trends zu dokumentieren und somit Rückschlüsse auf Quellen, Senken, Transportprozesse und Umweltverhalten und auch Lebenszeiten zu ziehen, ist es wichtig, deren Mischungsverhältnisse weltweit aufzuzeichnen und zu quantifizieren. Momentan haben zwei Messnetzwerke Stationen auf dem Globus verteilt, um Mischungsverhältnisse von halogenierten Kohlenwasserstoffen langfristig zu beobachten: zum einen das NOAA- (National Oceanic & Atmospheric Administration) und zum anderen das AGAGE-(Advanced Global Atmosphere Gases Experiment)-Messnetzwerk. Durch die weltweit verteilten Stationen (siehe Abbildung 2.9) haben beide Messnetzwerke Zeitreihen halogenierter Kohlenwasserstoffe aufgezeichnet, die für einige Substanzen bis in die 1970er zurückgehen.

⁵<http://www.umweltbundesamt.de/service/termine/die-neue-eu-f-gas-verordnung-kaelteklimasektor>, zuletzt überprüft am 26.01.2015 13:00 Uhr



Abb. 2.9.: Überblick über die Verteilung der globalen Messnetzwerke AGAGE (rot) und NOAA (grün). Das Cape Grim Air Archive in wurde mit einem weißen Kreis markiert; zusammengestellt in Google-Maps.

In Abbildung 2.10 sind Zeitreihen von CFC-12 und Halon-1211 zu sehen, welche durch das Montreal-Protokoll reglementiert sind. Aufgrund dieser Reglementierung werden beide Substanzen nicht mehr produziert, daher sind ihre Emissionen rückläufig, was zu einem negativen Trend in der Atmosphäre führt. CFC-12 und Halon-1211 haben durchschnittliche, globale Lebenszeiten von 102 und 16 Jahren (SPARC, 2013). Die inzwischen eingestellte Produktion, die sich somit reduzierenden Emissionen und die Lebensdauer haben zur Folge, dass diese Substanzen in der Atmosphäre gut durchmischt sind.

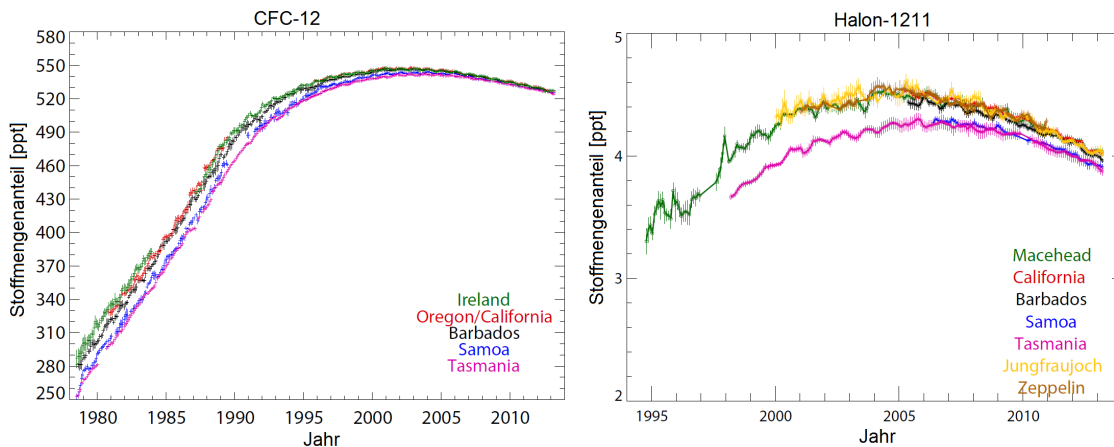


Abb. 2.10.: Zeitreihenmessung der Substanz CFC-12 und Halon-1211 des AGAGE-Messnetzwerks für verschiedene Stationen (AGAGE, 2014). Beide Substanzen sind durch das Montreal-Protokoll reglementiert, weshalb ihre Konzentration in der Atmosphäre abnimmt.

In Abbildung 2.11 sind exemplarisch Zeitreihen von HCFC-22 (durchschnittliche globale Lebenszeit von 12 Jahren) und HFC-134a (durchschnittliche globale Lebenszeit von 14 Jahren) dargestellt (SPARC, 2013). Durch die noch starken Emissionen

auf der bevölkerungsdichten Nordhemisphäre ist ein Konzentrationsunterschied zwischen der nördlichsten Station in Spitzbergen (Zeppelin) und der südlichsten Station in Tasmanien (Cape Grim) zu erkennen.

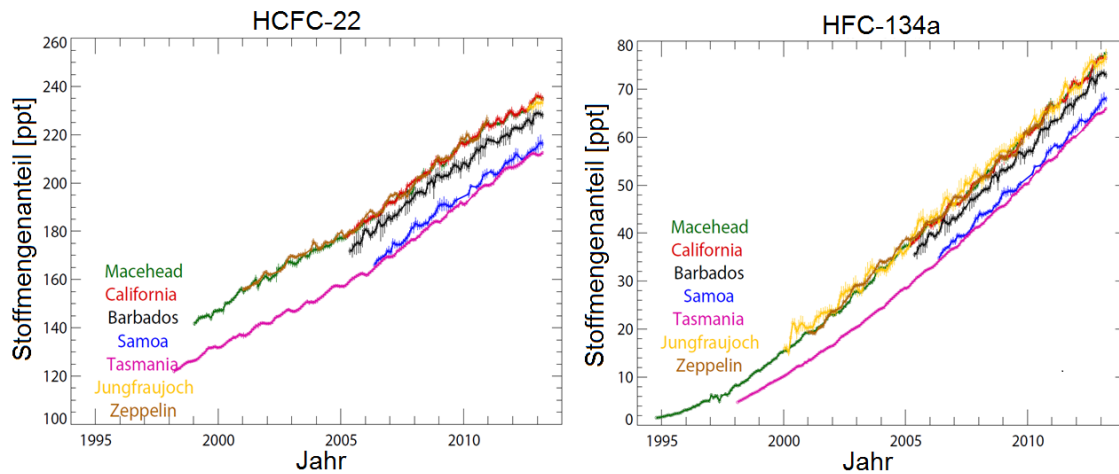


Abb. 2.11.: Zeitreihenmessung der Substanz HCFC-22 (links) und HFC-134a (rechts) des AGAGE-Messnetzwerk für verschiedene Stationen (AGAGE, 2014), HCFCs und HFCs sind Ersatzstoffe für die reglementierten CFCs, weswegen ihre Konzentration stark zunimmt.

Fluorierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Durch die Regulation der HCFCs durch das Montreal-Protokoll soll deren Produktion und Verwendung bis 2015 auf 10 % des Anfangswertes von 1989 reduziert werden (UNEP, 2009). HFCs und PFCs dürfen jedoch in vollem Umfang produziert und verwendet werden, weshalb immer neue Ersatzstoffe auf den Markt kommen. Da HCFCs und HFCs nicht vollständig halogeniert sind, können sie schon in der Troposphäre abgebaut werden, was dort über das OH-Radikal geschieht (Cooper et al., 1990; McCulloch, 1999; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Im Nachfolgenden (siehe Abbildung 2.12) wird der Abbaumechanismus in der Troposphäre für HFC-134a aus Finlayson-Pitts and Pitts (2000, siehe S. 746) erklärt.

HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethan (1)) reagiert mit dem Hydroxylradikal zum 1,1,1,2-Tetrafluoroethylradikal (2), wobei die Lebenszeit von HFC-134a circa 14 Jahre beträgt, bei einer durchschnittlich angenommenen Hydroxylradikalkonzentration von $1 \cdot 10^6$ Radikale cm^{-3} . Durch die anschließende Reaktion des 1,1,1,2-Tetrafluoroethylradikals (2) mit Sauerstoff entsteht das 1,1,1,2-Tetrafluoroethylperoxyradikal (3). Die schnelle Weiterreaktion des Peroxyradikals (3) mit Stickstoffmonoxid führt zu einem Übergangszustand (4), der auf zwei verschiedene Wege zerfallen kann: Der eine Weg (36 %, k_4) bildet das Trifluoromethylradikal (7) und Formylfluorid (8). Der Hauptweg (64 %, k_5) verläuft über die Bildung des 1,2,2,2-Tetrafluoroethyloxidradikals (5).

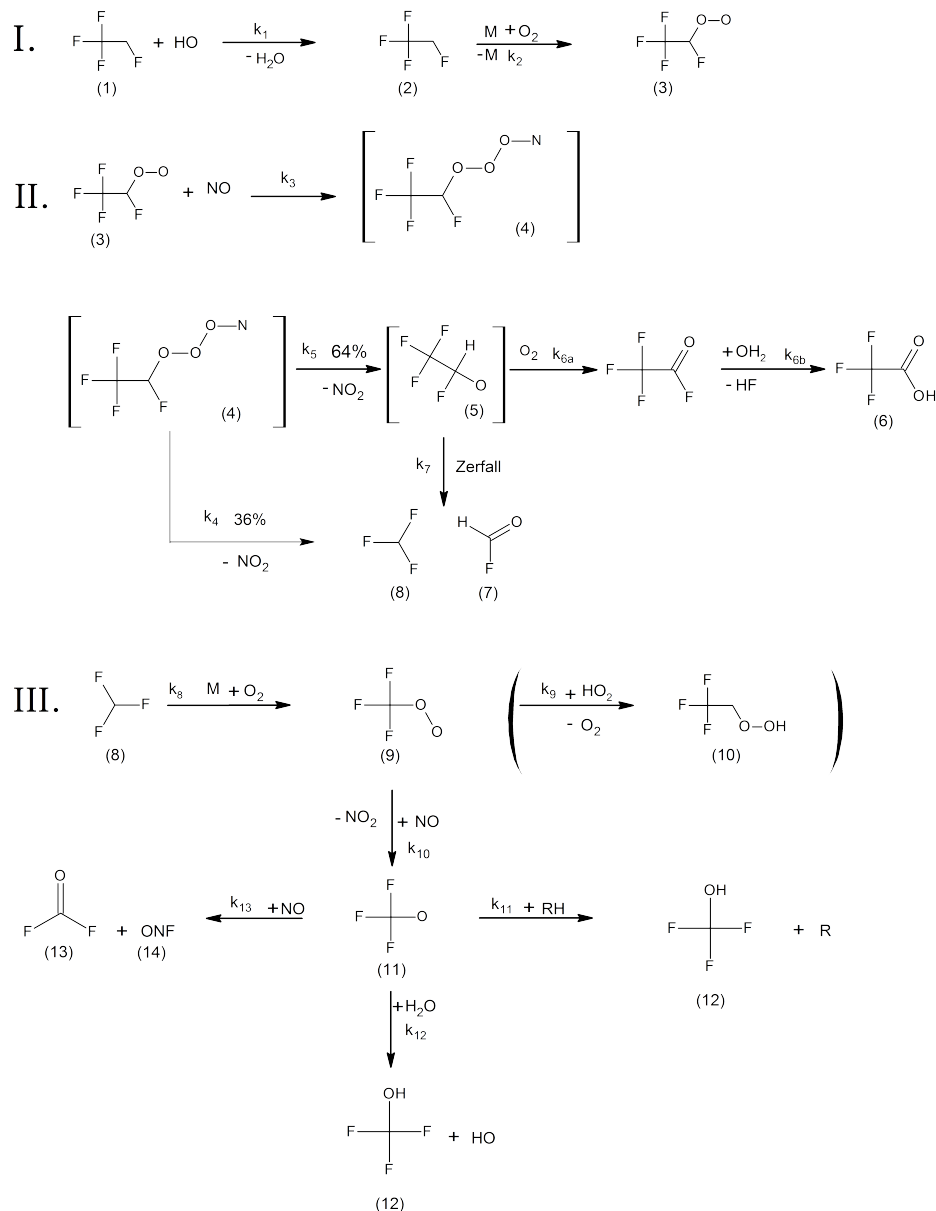


Abb. 2.12.: Reaktionsmechanismus von HFC-134a (1) in der Troposphäre (nach Finlayson-Pitts and Pitts (2000)). Da in der Atmosphäre hauptsächlich radikalische Reaktionen ablaufen, wurde auf die Darstellung der Radikale nach IUPAC verzichtet. M stellt einen beliebigen Stoßpartner in der Atmosphäre dar.

Das Ethyloxyradikal (5) hat wiederum zwei verschiedene Abbauwege: Der eine Weg (k_{6a}) ist stark temperaturabhängig und das Zwischenprodukt hydrolysiert (k_{6b}) zu Trifluoroessigsäure (6). Der zweite Abbauweg des Ethylradikals ist der Zerfall (k_7) zum Trifluoromethylradikal (8) und Formylfluorid (7). Das Trifluoromethylradikal (8) hat in der Troposphäre eine Lebenszeit von ca. 50 ns, da es schnell mit Sauerstoff (k_8) zum Trifluoromethylperoxyradikal (9) reagiert. Die Weiterreaktion des Peroxyradikals (9) hängt nun von der Konzentration der Reaktionspartner (Stickstoffmonoxid oder HO_2) ab. Die Nebenreaktion bei zu geringer Stickstoffmonoxid-Konzentration geschieht über das HO_2 Radikal (k_9 , bei einer Konzentration von $10^9 \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu Trifluoromethylhydroperoxid (10), wodurch sich eine Lebenszeit des Peroxyradikals von 4 Minuten ergibt. Die Hauptreaktion (k_{10}) des Peroxyradikals (9) mit

Stickstoffmonoxid führt zu einem Trifluoromethyloxiradikal (11), wobei hier die Lebenszeit des Peroxyradikals 4 Minuten, bei einer Stickstoffmonoxid-Konzentration von ca. $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, beträgt. Die Stickstoffmonoxid-Konzentration in der Atmosphäre schwankt je nach Standort (ländlich oder städtisch) zwischen $1\text{-}100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Seinfeld and Pandis, 2006). Das Trifluoromethyloxiradikal (11) reagiert nur sehr langsam mit Sauerstoff, jedoch stehen ihm weitere Reaktionspartner zur Verfügung. Zum einen kann es mit Kohlenwasserstoffen (RH, k_{11}) zu Trifluoromethanol (12) reagieren. Beispielsweise beträgt die Lebenszeit des Trifluoromethylradikals bei 1.7 ppm Methan gerade mal eine Sekunde. Ein weiterer Weg ist die Reaktion mit Stickstoffmonoxid (k_{13}) zu Carbonyldifluorid (13) und ONF (14). Der Hauptweg jedoch läuft über die Reaktion mit Wasser (k_{12}) zu Trifluoromethanol (12) ab. Bei einer relativen Luftfeuchte von 50% beträgt die Lebenszeit des Trifluoromethanylradikals (11) ca. 30 ms .

Die Reaktionskonstanten der einzelnen Schritte sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Produkte des troposphärischen Abbaus (Nummer 6, 12, 13 und 14) werden nun im Einzelnen beschrieben.

Tab. 2.1.: Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten im Abbau von HFC-134a in Abbildung 2.12; aus (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Geschwindigkeitskonstante	Wert [$\text{cm}^3\text{Moleküle}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Lebenszeit
k_1	$4.4 \cdot 10^{-15}$	14 Jahre (Sander et al., 2006)
k_2	keine Angaben	
$k_3+k_4+k_5$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	0.5 Min bei 0.1 ppb NO
k_6	keine Angaben	
k_7	Hydrolyse, keine Angaben	
k_8	$3.7 \cdot 10^{-12}$	50 ns
k_9	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-12}$	4 Min bei $10^9 \text{ HO}_2 \text{ Molekülen}/\text{cm}^3$
k_{10}	$1.6 \cdot 10^{-11}$	4 Min bei 10 ppt NO
k_{11}	$2.2 \cdot 10^{-14}$	1 s bei 1.7 ppm CH_4
k_{13}	$5.6 \cdot 10^{-11}$	7 s bei 100 ppt NO
k_{12}	$1.0 \cdot 10^{-16}$	$\leq 30 \text{ ms}$ bei 50% (rH)

Die Hauptsenke von Trifluoromethanol (12) wird über Aufnahme in den Wolken bestimmt (4-6 Tage); ONF (14) und Carbonyldifluorid (13) sind in der Troposphäre inert und werden in die Stratosphäre transportiert. Dort können sie durch Reaktion mit Singulett-Sauerstoff oder durch Photolyse Fluor freisetzen, weshalb sie Reservoir-Gase für stratosphärisches Fluor sind (Wine and Ravishankara, 1983). Trifluoressigsäure (TFA, 6) wird über trockene und feuchte Deposition aus der Atmosphäre entfernt (Henne et al., 2012; Kotamarthi et al., 1998) und akkumuliert sich in der Umwelt (McCulloch, 1999). Durch die Reglementierung der CFCs, Halone und HCFCs werden immer weiter Ersatzstoffe produziert (4. Generation, Hydrochlororfluoro-Olefine (HCFO) und Hydrofluoro-Olefine; HFO), deren Emissionen weiter ansteigen. Zum Beispiel steigt die Emission von HFO-1234yf, das als Ersatz für HFC-134a verwendet werden soll und somit auch in Autoklimaanlagen Verwendung findet. HFO-1234yf ist eine ungesättigte Verbindung, weshalb sie sehr schnell in der Troposphäre zu TFA abgebaut wird. Die TFA-Produktion beträgt hierbei aber nicht wie bei HFC-134a nur einige wenige Prozent, sondern 100%

(Luecken et al., 2010; Henne et al., 2012). Durch trockene und feuchte Deposition akkumuliert sich TFA in der Umwelt (Abbildung 2.13) und wird dort nur sehr langsam abgebaut, wobei genaue Depositionsraten und die Hintergrundkonzentrationen von TFA sehr unsicher sind (Henne et al., 2012).

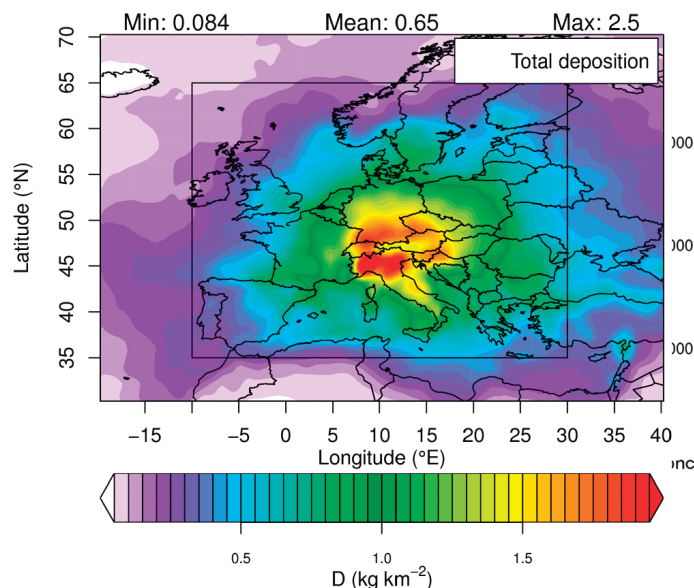


Abb. 2.13.: Simulation der jährlichen feuchten und trockenen Deposition von TFA über der Schweiz mittels Modellierung. Durch die kurze Lebenszeit von HFO-1234yf ist die TFA-Deposition stark lokalisiert und deshalb nur innerhalb des Alpenraumes, für eine Modellierung über ganz Europa, zu erkennen (Henne et al., 2012).

Da TFA einen sehr niedrigen *n*-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log(K_{OW}) = -4.21$) hat, ist eine Bioakkumulation in Tieren sehr gering (Blaked et al., 1997), wobei einige Algenarten toxisch auf TFA reagieren (Blaked et al., 1997). Die Bioakkumulation in Pflanzen durch die Wurzeln konnte festgestellt werden, ein geringer toxischer Einfluss wurde jedoch nur auf die Keimfähigkeit des Samens beobachtet. Die Erfahrung aus der Historie zeigt, dass komplexe Ökosysteme vor der Akkumulation von Substanzen geschützt werden sollten, selbst wenn diese Substanzen nach unserem heutigen Kenntnisstand als harmlos eingestuft wurden, aber deren Unbedenklichkeit jedoch nicht abschließend bewiesen werden konnte. Um eine Einhaltung der Abkommen zwischen den Nationen zu gewährleisten und um die troposphärische Verteilung und atmosphärische Transportprozesse besser zu verstehen, ist es von großem wissenschaftlichem Interesse, die halogenierten Kohlenwasserstoffe weiterhin in der Atmosphäre zu beobachten. Durch die neuen Generationen an Ersatzstoffen für die bereits reglementierten Substanzen ist es wichtig, deren genaue Abbauprozesse zu kennen und auch andere Folgen, wie die Akkumulation von TFA in der Biosphäre, weiter zu untersuchen. Da aber die Vielzahl der verwendeten Ersatzstoffe unbekannt ist und somit Langzeittrends und Klimaeffekte unerkannt bleiben, bedarf es einer Analyseverfahren, die es erlaubt, in Zukunft unbekannte Stoffe retrospektiv zu untersuchen. In den nachfolgenden Kapiteln wird ein solches Gerät und die Analytik dafür vorgestellt.

2.3. Theorie der verwendeten Geräte

Um, wie oben beschrieben, die Überwachung der halogenierten Kohlenwasserstoffe zu gewährleisten, ist eine exakte und präzise Analytik sowie Probenaufbereitung notwendig. Die Theorie hinter der in dieser Arbeit verwendeten Analytik wird nun kurz erläutert, wobei der Schwerpunkt auf dem Flugzeitmassenspektrometer (Time of Flight Massenspektrometer; TOF-MS) liegt.

2.3.1. Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein analytisches Verfahren zur Trennung von unterschiedlichen Substanzgemischen in einzelne chemische Verbindungen aufgrund ihres Phasenverteilungskoeffizienten. Die mobile Phase, welche meist Inertgas, Helium oder Stickstoff ist, strömt mit den zu trennenden Komponenten über eine Trennsäule, auch als stationäre Phase bezeichnet. Aufgrund der Affinität der zu trennenden Komponenten zur festen Phase, welche durch ein Gleichgewicht von Adsorptions- und Desorptionsprozessen (Phasengleichgewicht) beschrieben wird, werden die Komponenten unterschiedlich stark retardiert. Abhängig ist dieses Phasengleichgewicht von verschiedenen Bedingungen und Eigenschaften (Gottwald, 1995):

- Art der stationären Phase
- Länge und Innendurchmesser der Trennsäule
- Art und Geschwindigkeit des Trägergases
- Temperatur
- Siedepunkt und Polarität des Analyten

Komponenten mit einer starken Affinität zur stationären Phase eluieren später als Komponenten mit einer geringeren Affinität (Gottwald, 1995; Steinhilber and Wurolics, 2013). Die Zeit, in der die Komponente im chromatographischen System verbleibt, wird als Retentionszeit bezeichnet. Nach einer spezifischen Retentionszeit treten die Substanzen aus der Trennsäule aus und gelangen zur chemischen Analyse in einen Detektor. Je nach Anforderung werden unterschiedliche Detektoren verwendet, wobei hier nur auf das Massenspektrometer als Detektor eingegangen wird.

2.3.2. Massenspektrometrie

In der Massenspektrometrie werden Moleküle ionisiert und anschließend nach ihrem Masse-zu-Ladungs- (m/z) -Verhältnis getrennt. Die Ionisierung kann durch Elektronenstoßionisation (Electron Impact Ionisation; EI) erfolgen. Bei dieser Elektronenstoßionisation werden die aus dem Gaschromatographen (GC) kommenden Probenmoleküle in ein im Vakuum liegendes elektrisches Feld, welches durch eine Anode und Kathode aufgebaut wird, injiziert. Die von der Kathode abgegebenen Elektronen werden durch das elektrische Feld zur Anode hin beschleunigt. Die sich in diesem Feld aufhaltenden Probenmoleküle werden durch Kollision mit den Elektronen ionisiert und können je nach Art des Detektors unterschiedlich nach ihrem

Masse-zu-Ladungs- (m/z) -Verhältnis getrennt werden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Massenspektrometer verwendet, die im Nachfolgenden erklärt werden.

Quadrupol-Massenspektrometrie

Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QP-MS) besteht aus vier quadratisch angeordneten Stabelektroden. Jeweils sich gegenüberliegende Elektroden besitzen das gleiche Gleichspannungspotential. Es liegt aber zwischen ihnen eine Wechselspannung an. Durch Beschleunigungslinsen werden die Ionen aus der Ionenquelle mittig zwischen die Quadrupole beschleunigt. Durch die eingestellte Spannung (U) oder die Frequenz (ω) fangen die Ionen auf ihrer Flugbahn an zu oszillieren. Entspricht die angelegte Spannung/Frequenz an den Stabelektroden keinem vorgewählten m/z -Verhältnis, so führt die Oszillation der Ionen zu einer Kollision mit den Stäben. Stimmt das m/z -Verhältnis jedoch mit den eingestellten Spannungen überein, so gelangen die Ionen zum Detektor (siehe Abbildung 2.14).

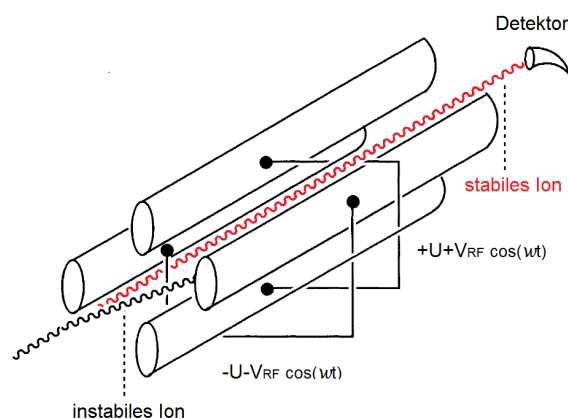


Abb. 2.14.: Quadrupol-Massenspektrometer; die oszillierende Linie stellt Ionen unter dem Einfluss des variablen Feldes dar. Nur Ionen, deren Trajektorie bei der angegebenen Spannung konstant bleibt, gelangen zum Detektor (Downard, 2004).

Das Quadrupol-MS kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Der Erste Modus ist der sogenannte SCAN-Modus, in dem die Spannungen schrittweise variiert werden, sodass sukzessive alle Moleküle in verschiedenen Massenbereichen den Detektor nacheinander erreichen, und das Gerät somit seinen vorhandenen Massenbereich “durchscant”. Der Vorteil dieser Methode ist, dass alle Massen in einem Massenspektrum detektiert werden können, was für die Identifikation unbekannter Substanzen hilfreich ist. Der Nachteil ist jedoch, dass eine sehr große Menge an Substanz nötig ist, um über die Nachweisgrenzen des Gerätes zu kommen (Gross, 2004; Hoffmann and Stroobant, 2007).

Der zweite Modus ist der Selected Ion Monitoring-(SIM)-Modus, bei dem das bereits bekannte m/z -Verhältnis der gesuchten Substanzen eingestellt wird. Dadurch werden nur die Ionen detektiert, die dem eingestellten m/z -Verhältnis entsprechen (Wollnik, 1993), Ionen mit anderem m/z -Verhältnis kollidieren an den Stäben und werden dadurch neutralisiert. Durch diese Selektion “filtert” das QP-MS die gewünschten Massen heraus (Hoffmann and Stroobant, 2007). Die Zeit, auf der das QP-MS die Spannungen zur Selektion des m/z -Verhältnisses anlegt, nennt man Dwell-Time. Mit einer hohen Dwell-Time kann Detektorrauschen (Noise, N) verkleinert werden. Wird

die Dwell-Time kurz gehalten, so verbessert sich die Zeitauflösung, aber gleichzeitig wird das Rauschen höher.

Time of Flight-Massenspektrometrie

Das Prinzip des Time of Flight-Massenspektrometers (Flugzeit-Massenspektrometer, TOF-MS) wurde als erstes von Stephens (1946) veröffentlicht. Bei einem TOF-MS werden alle Ionen durch eine Spannung (U) aus der Ionenquelle beschleunigt und gelangen über eine feldfreie Flugstrecke, die in der Driftröhre (sogenannte Flight Tube) liegt, in den Detektor (siehe Abbildung 2.15). Somit werden im Gegensatz zum QP-MS alle Ionen, die generiert wurden, auch detektiert (Wollnik, 1993).

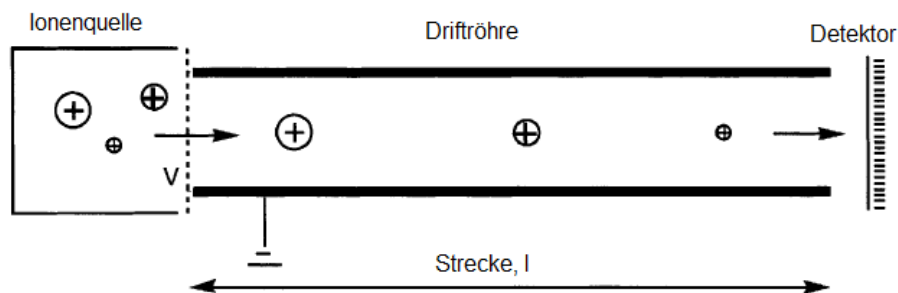


Abb. 2.15.: Prinzip des Time of Flight MS: Die generierten Ionen werden aus der Ionenquelle beschleunigt und bewegen sich mit der erhaltenen kinetischen Energie durch eine feldfreie Flugstrecke, wobei schwere Ionen langsamer fliegen als leichte und dementsprechend später detektiert werden (Downard, 2004).

Physikalische Grundlagen des TOF-MS

Bevor ein Ion mit der Masse m und der Ladung $q = ze$ die Ionenquelle des TOF-MS verlässt, wird es durch eine Spannung (U) beschleunigt und die elektrische Energie (E_{el}) wird in kinetische Energie (E_{kin}) umgewandelt.

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} \text{ und } E_{el} = zeU \quad (2.6)$$

Setzt man die beiden Energien gleich und stellt Gleichung (2.6) nach der Geschwindigkeit v um, so erhält man:

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \quad (2.7)$$

Nachdem die Ionen über die Spannung aus der Quelle beschleunigt wurden, passieren sie mit konstanter Geschwindigkeit v die feldfreie Flugstrecke (Driftröhre) mit der Länge l . Die Zeit, die sie dafür benötigen, wird als „drift-time“ t_D bezeichnet.

$$t_D = \frac{l}{v} \rightarrow v = \frac{l}{t_D} \quad (2.8)$$

Setzt man (2.8) in (2.7) ein und stellt nach t_D um, so erhält man:

$$t_D^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{l^2}{2eV} \right) \quad (2.9)$$

Die Flugzeit in einem linearen TOF-MS beträgt also:

$$t_D = \alpha \cdot \sqrt{\frac{m}{z}} \quad \text{mit } \alpha = \frac{l}{\sqrt{2eV}} \quad (2.10)$$

Die Konstante α kann aus der Flugzeit von Ionen mit konstanter Masse bestimmt werden. Somit erhalten alle Ionen dieselbe kinetische Energie, weshalb schwere Ionen den Detektor später erreichen als leichte Ionen. Durch das Aufzeichnen der Flugzeit kann das m/z -Verhältnis berechnet werden. Da Geräte mit einer linearen Flugstrecke eine schlechte Auflösung, also Trennung der Ionen, hatten, waren sie lange Zeit nicht gut genug für eine analytische Anwendung. Durch die Entwicklung des sogenannten Reflektrons (oder Reflektor) durch Mamyrin et al. (1973) (siehe Abbildung 2.16) wurden TOF-MS zusehends populärer, da sich das Auflösungsvermögen verbesserte.

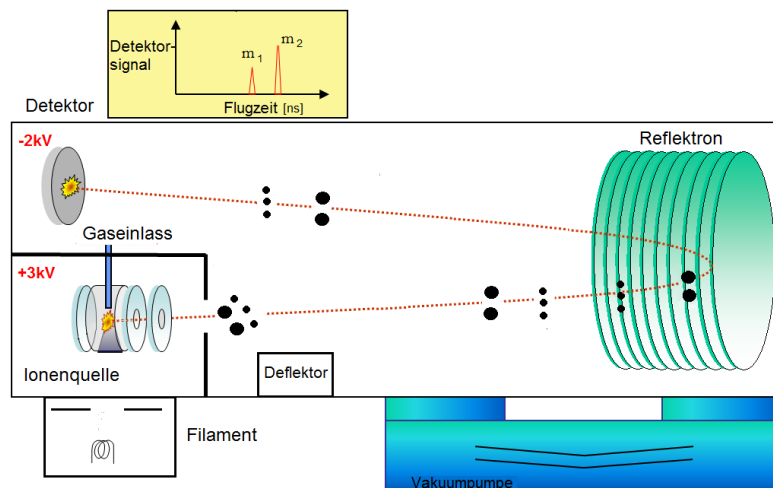


Abb. 2.16.: Prinzip des TOF-MS mit Reflektor. Die Ionen werden aus der Ionenquelle beschleunigt, gelangen in das Reflektor und werden durch eine weitere Beschleunigungsspannung aus dem Reflektor zum Detektor hin nochmals beschleunigt (Fivetechnologies, 2014).

Ein Reflektor ist ein Ionenspiegel, der ein elektrisches Feld, welches zur Energiekorrektur der Ionen verwendet wird, generiert. Dringen die Ionen in das Reflektor ein, werden sie so weit abgebremst, bis ihre kinetische Energie Null beträgt. Ionen, die eine höhere kinetische Energie besitzen, dringen tiefer in das elektrische Feld ein und verbleiben dadurch länger im Reflektor. Durch das Reflektor wird die Flugstrecke in einem TOF-MS verlängert und dadurch auch dessen Auflösungsvermögen verbessert. Die Flugzeit in einem TOF-MS mit Reflektor ist aber nicht, wie oben hergeleitet, proportional zu $\sqrt{\frac{m}{z}}$, weil die im TOF-MS befindlichen Bauteile einen Einfluss haben. Die Formel zur exakten Berechnung der Flugzeit mit Berücksichtigung der Beschleunigung aus der Ionenquelle, der Geschwindigkeit in der Driftröhre,

der Zeit im Reflektrom und der Nachbeschleunigung vor dem Detektor sind in Uphoff (2002); Ioanoviciu (2001); Vestal and Juhasz (1998) zu finden.

2.4. Analytische Größen

Im folgenden Abschnitt werden einige detektorspezifische Größen betrachtet. Diese werden in Kapitel 4 nochmals aufgegriffen und verwendet.

2.4.1. Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Um die quantitative Sensitivität eines analytischen System zu beurteilen wird häufig das Signal-zu-Rausch-(signal-to-noise-ratio; S/N)-Verhältnis verwendet. Hierbei wird meist die Höhe des Signals einer bestimmten Massenspur relativ zu dessen Detektorrauschen betrachtet. Unter Detektorrauschen wird die Schwankungsbreite der jeweiligen Massenspur ohne Analytelution verstanden.

Das S/N -Verhältnis wird sowohl durch das chromatographische System als auch durch den verwendeten Detektor beeinflusst.

2.4.2. Nachweisgrenze (LOD)

Die Nachweisgrenze eines Detektors für eine bestimmte Substanz (S) wird als Limit-of-Detection (LOD_S) angegeben. Es ist die geringste Menge an Substanz, die notwendig ist, um ein Signal zu erhalten, das sich vom Detektorrauschen abhebt. Anders ausgedrückt ist die Grundlage der Berechnung für das LOD, dass ein Fragment f einer Substanz S (f_S) mit dessen Masse m_S detektiert werden kann, wenn dessen Signalthöhe H_{f_S} gleich oder höher als drei Mal das Rauschen (Noise, N_{f_S}) ist:

$$LOD_S = \frac{3 \cdot N_{f_S} \cdot m_S}{H_{f_S}} \quad (2.11)$$

2.4.3. Massenauflösung

Die Fähigkeit eines Massenspektrometers, zwei benachbarte Massenpeaks voneinander zu trennen, wird als Massenauflösung (R) bezeichnet und kann durch die Masse eines Ions m geteilt durch die Breite seiner Verteilung Δm bei halber Signalintensität (Full Width at Half Maximum (FWHM)) beschrieben werden (siehe Abbildung 2.17):

$$R_{FWHM} = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.12)$$

Die Massenauflösung ist eine gerätespezifische Größe, da sie vom Typ des Massenspektrometers, von dessen Geometrie und der Ionenquelle abhängt. Für eine hohe Massenauflösung ist es wichtig, dass die Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis die gleiche kinetische Energie am Ausgang der Ionenquelle besitzen. Somit wird die Massenauflösung auch durch die Beschleunigung aus der Ionenquelle (Geschwindigkeitsverteilung der Ionen) und auch durch die zeitliche und räumliche Verteilung der Ionen in der Ionenquelle begrenzt (Downard, 2004).

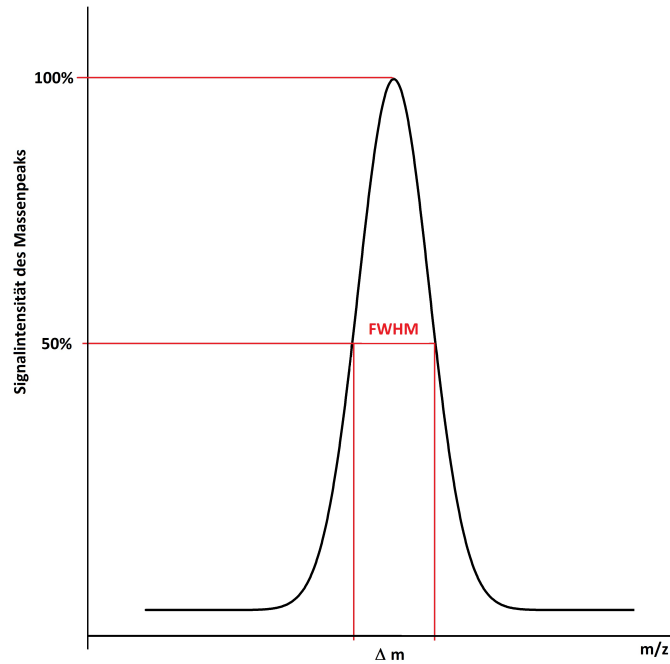


Abb. 2.17.: Graphische Darstellung der Massenauflösungsdefinition über die FWHM (Full Width at Half Maximum)-Methodik.

2.4.4. Massenbestimmungsgenauigkeit

Die Massenbestimmungsgenauigkeit (δm) ist ein Maß für ein Massenspektrometer, wie genau eine Masse eines Analytens zu dessen exakter Masse bestimmt werden kann (mass accuracy). Sie hängt stark vom verwendeten MS, dessen Geometrie und instrumentellen Parametern ab. Die Massenbestimmungsgenauigkeit δm in parts per million (ppm) ist folgendermaßen definiert:

$$\delta m \text{ [ppm]} = \frac{\text{exakte Masse} - \text{gemessene Masse}}{\text{exakte Masse} \cdot 10^{-6}} = \frac{m - m_{mes}}{10^{-6} \cdot m_{mes}} \quad (2.13)$$

m_{mes} ist die im Massenspektrum gemessene Masse des zu betrachtenden Ions und m ist die theoretisch errechnete exakte Masse des Ions.

3. Analytisches System und Datenauswertung

Um halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre messen zu können, bedarf es einer sehr präzisen und hoch quantitativen analytischen Methode, da die Konzentration der halogenierten Spurengase nur wenige ppt (parts per trillion) bis ppq (parts per quadrillion) beträgt und deren Konzentrationsbereich sehr variabel ist. Das für die hohen Anforderungen aufgebaute analytische GC-QP-MS-System (Gaschromatograph gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer) wurde bereits in den Doktorarbeiten von Brinckmann (2011) und Laube (2008) beschrieben. Es wurde durch ein parallel geschaltetes Flugzeit-("Time of Flight"; TOF)-MS erweitert. Auch wurde eine auf einem Stirlingkühler basierte Anreicherungseinheit und ein Massenflussregulierer (MFC) eingebaut.

3.1. Messaufbau

Der Geräteaufbau zur Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen lässt sich allgemein in vier Abschnitte unterteilen: (1) Probeneinlass in das System, (2) Aufkonzentrierung der Probe mittels Kryofokussierung, (3) Trennung der aufkonzentrierten Probe im Gaschromatographen und (4) Detektion des Analyten. In Abbildung 3.1 ist der Gaslaufplan des verwendeten analytischen Systems dargestellt.

Die Probe wird über das Probenaufgabesystem über ein Zweipositionsventil (Valcoventil) in die kryogene Aufkonzentrierungseinheit (ASCEND; automated, Stirling Cooler based enrichment device) geleitet (Schritt 1). Dort werden die halogenierten Kohlenwasserstoffe von den meisten Bestandteilen der Luft mittels Adsorption auf gekühltem Säulenmaterial getrennt (Schritt 2). Anschließend werden die adsorbier-ten Substanzen durch Heizimpulse von der Probenschleife desorbiert und mittels Trägergas über die Valcoventile in den Gaschromatographen geleitet. Dort folgt eine Trennung (Schritt 3) nach Siedepunkten und Polarität. Am Ende der Trennsäule befindet sich ein Split, welcher den Analyten nach der Trennung im Verhältnis ca. 1:2 aufteilt. Der geringere Teil der Luftprobe wird zur Analyse in das Quadrupol-Massenspektrometer (QP-MS) und der größere Teil in das Time of Flight-MS (TOF-MS) geleitet (Schritt 4). Alle mit der Probe in Kontakt befindlichen Leitungen werden auf 80 °C geheizt und die Leitungen nach der Kryofokussierung werden auf 150 °C geheizt, um eine Adsorption der schwerflüchtigen Substanzen an den Wänden zu vermeiden.

3.1.1. Probenaufgabesystem

Die Probenaufgabe hat drei Anschlüsse (1-3) für das Anbringen von wahlweise Proben oder Kalibrationsgas (siehe Abbildung 3.1). Zwei Anschlüsse (1-2) führen über eine Trocknung aus Magnesiumperchlorat. Diese Anschlüsse sind für troposphärische Proben und Kalibrationsgase mit hohem Wassergehalt¹ vorgesehen. In der Tropo-

¹Mit hohem Wassergehalt ist die Menge an Wasser gemeint, bei der detektionstechnische Probleme auftauchen und die Menge an Wasser relativ zu der gemessenen Probe um ein Vielfaches höher ist.

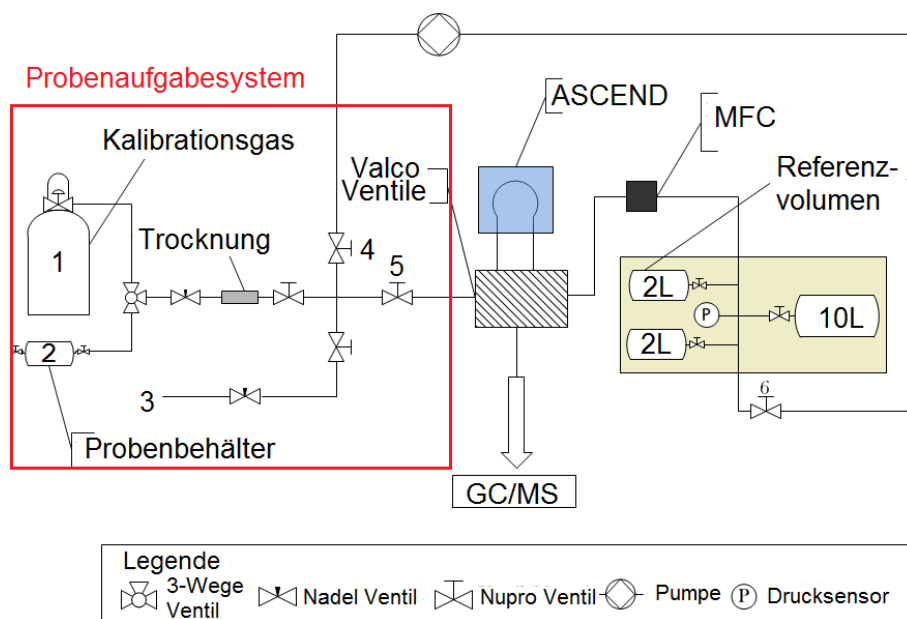


Abb. 3.1.: Gasflussschema des verwendeten Systems. Innerhalb des roten Kastens ist das “Probenaufgabesystem” dargestellt. Über die Zweipositionsventile (schwarz schraffierte Box), deren Schaltstellungen in den Abbildungen 3.2 bis 3.5 noch detaillierter dargestellt werden, wird der Gasfluss so geschaltet, dass die Probe über die Aufkonzentrierungseinheit ASCEND geleitet wird. Alle nichtaufkonzentrierten Komponenten der Luft gelangen in das Referenzvolumen. Nach Beendigung der Probenaufkonzentrierung und Thermodesorption gelangt die aufkonzentrierte Luft über die Schaltung der Valcoventile in den Gaschromatographen. Dort wird die Probe getrennt und anschließend massenspektrometrisch detektiert.

sphäre kann der Wassergehalt der Luft sehr hoch sein, wodurch es zu Problemen bei einer Analyse ohne Trocknung kommen kann (siehe Kapitel 4.1.2). Über Anschluss (1) wird das Kalibrationsgas zugeführt, während der andere Anschluss (2) für die Proben gedacht ist. Anschluss (3) ist für Proben oder Kalibrationsgase mit einem sehr geringen Wasseranteil, z.B. stratosphärische Proben, vorgesehen. Die zwei anderen Verbindungen werden zum evakuieren des Systems (4) und als Verbindung (5) zur Probenaufkonzentrierung und zum analytischen System verwendet.

Ventilschaltung: Probenaufkonzentrierung

Wird die zu analysierende Luft über das Probenaufgabesystem geleitet, so wird der Gasfluss mittels eines Mass Flow Controllers (MFC) auf ca. 150 mL/min bei 2 bar Vordruck reguliert. Ein MFC regelt durch die Messung des Massendurchflusses die Geschwindigkeit und das aufzugebende Volumen.

In Abbildung 3.1 ist die Einbauposition des MFC schematisch dargestellt. Am besten wäre ein Einbau direkt am Beginn der Probenaufgabe, um so einen gleichmäßigen Fluss über die Probenschleife zu gewährleisten und die Drücke im System niedrig zu halten. Dies war jedoch nicht möglich, da der MFC starke Kontaminations-Effekte aufwies (Sala, 2013), weshalb er nicht in Kontakt mit der Probe kommen sollte. Eine vollständige Übersicht der durchgeführten Messungen mit dem MFC für einige

ausgewählte Substanzen ist in der Bachelorarbeit von Volz (2014) nachzulesen. Der Gasfluss wird über zwei Zweipositionsventile (Valcoventil 1 und Valcoventil 2) gesteuert. Im Fall der Probenaufgabe wird Probe über die kryogene Aufkonzentrierung (Abbildung 3.2 “Load Position”, grüne Linie) “ASCEND” geleitet. Die Ventile zur Evakuierung des Systems (4 und 6) sind geschlossen und die restlichen Komponenten im GC werden mit Trägergas (blaue Linie) gespült.

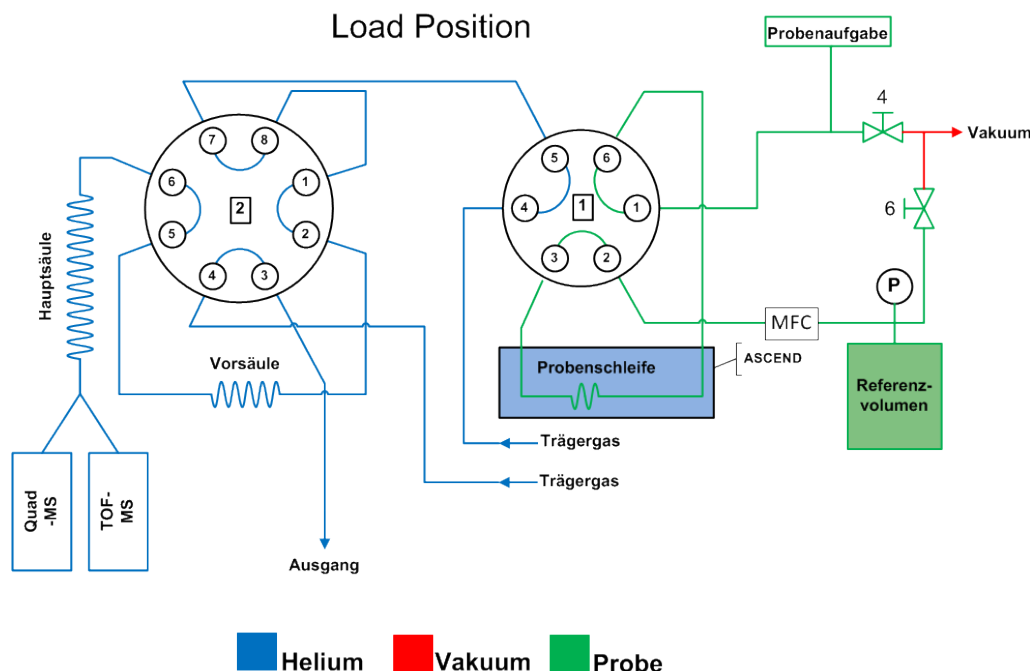


Abb. 3.2.: Ventilschaltung der Probenaufkonzentrierung “Load Position” als Gaslaufplan; Probenaufkonzentrierung in grün, die restlichen Komponenten werden mit Trägergas (blau) gespült und die Hähne zum Vakuum (Rot) sind geschlossen; verändert nach Brinckmann (2011).

Kryogene Aufkonzentrierung

Die kryogene Aufkonzentrierungseinheit (ASCEND; automated, Stirling Cooler based enrichment device) wurde von Florian Obersteiner im Rahmen seiner Masterarbeit (Obersteiner, 2012) entwickelt. In Abbildung 3.3 ist die Aufkonzentrierungseinheit mit Kühlkopf (Cold End) aber ohne Stirlingkühler dargestellt. Auf dem Kühlkopf des Stirlingkühlers wurde ein Aluminiumblock (engl: “cold head”) aufgesetzt. In diesem Aluminiumblock liegt eine Probenschleife, die mit dem Füllmaterial HaySep D, einem Polymer auf Basis von Divinylbenzol, befüllt wurde. Die Probenschleife ist ein 1/16“ Rohr mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm, welches über eine Länge von ca. 6 cm mit 10 mg HaySep D gefüllt ist. Die Korngröße beträgt 60/80. An der Probenschleife befindet sich ein Temperatursensor. Die Probenschleife wurde zur thermischen und elektrischen Isolation mit einer Lage Glasfaserschlauch und zwei Lagen Teflonschlauch isoliert.

Zur Anreicherung der Komponenten wird die Probenschleife auf ca. -80 °C gekühlt und die Probe mit einem Fluss² von 150 mL/min für eine quantitative Anreiche-

²früher war der Fluss 60 mL/min, durch den Einbau des MFC konnte dieser erhöht werden, siehe dazu Volz (2014).

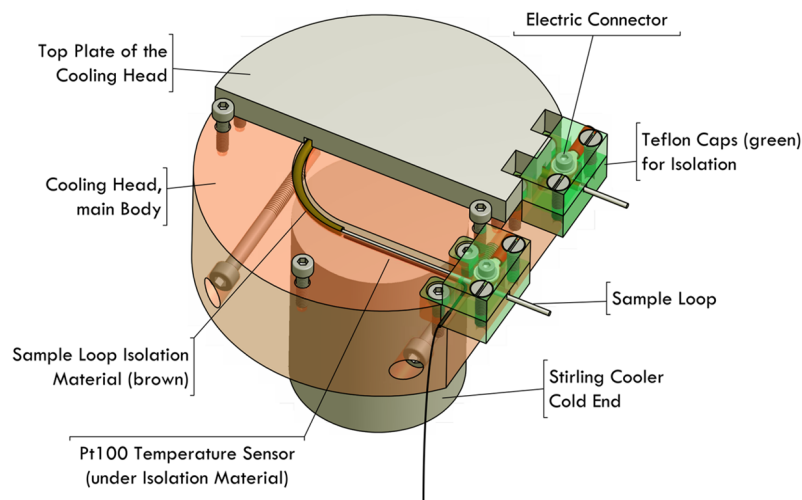


Abb. 3.3.: Schematische Abbildung des Kühlkopfes. Der Aluminiumblock, der die Probenschleife enthält, ist auf dem kalten Ende des Stirlingkühlers befestigt. Die elektrischen Kontakte zum Erhitzen der Probenschleife sind an beiden Enden befestigt und zur Isolation in Teflonhalterungen verpackt; aus (Obersteiner, 2012).

ung über die Probenschleife geleitet³. Abhängig vom Adsorbtionsmaterial und der Temperatur der Probenschleife werden bei dieser Temperatur kondensierbare Komponenten der Luft an dem Adsorbtionsmaterial der Probenschleife adsorbiert. Alle nicht aufkonzentrierten Komponenten gelangen in ein Referenzvolumen. Zur Desorption wird die Probenschleife über eine angelegte Spannung auf ca. 180 °C für 4 Minuten erhitzt. Die Temperatur wurde so gewählt, dass sich alle Komponenten lösen, aber das Säulenmaterial nicht verbrannt wird.

Referenzvolumen

Die nicht auf der Probenschleife adsorbierten Komponenten gelangen in ein Referenzvolumen, bestehend aus elektropolierten Edelstahlbehältern (hergestellt am Forschungszentrum Jülich) und einem Drucksensor (Setra Systems Inc., USA, Modell 204, Bereich: 0-1.7 bar, 0.073 % Messpräzision über den ganzen Druckbereich). Da die nicht an der Probenschleife adsorbierten Bestandteile der Luft ca. 99.9 % Volumenprozent trockener Luft betragen, kann der Druckanstieg in den Referenzbehältern als Maß für das aufkonzentrierte Volumen verwendet werden (Laube, 2008). Durch die Aufzeichnung des Sensorsignals zum Startpunkt der Probenaufkonzentrierung (U_0) und zum Endpunkt der Aufkonzentrierung (U_1) kann so das Maß für die adsorbierte Probenmenge (ΔU) bestimmt werden. Je nach Aufkonzentrierungsmenge werden mehrere Behälter verwendet (Laube, 2008). In der vorliegenden Arbeit wurden bei einem Probevolumen unter 0.5 L (STP) ein 2 L Referenzbehälter verwendet, bei einem Probevolumen bis zu 2 L wurden zwei 2 L Referenzbehälter verwendet und darüber hinaus wurde ein 10 L Behälter verwendet.

³Der Test und das Ergebnis zur quantitativen Anreicherung wird in Kapitel 4 nochmals aufgegriffen.

Ventilschaltung: Injektion der Probe

Beim Starten der Messung (Minute 0) wird die Probenschleife auf ca. 180 °C erhitzt und alle Komponenten werden desorbiert und mittels Trägergas (siehe Abbildung 3.4) in den Gaschromatographen (GC, Agilent 7890) geleitet.

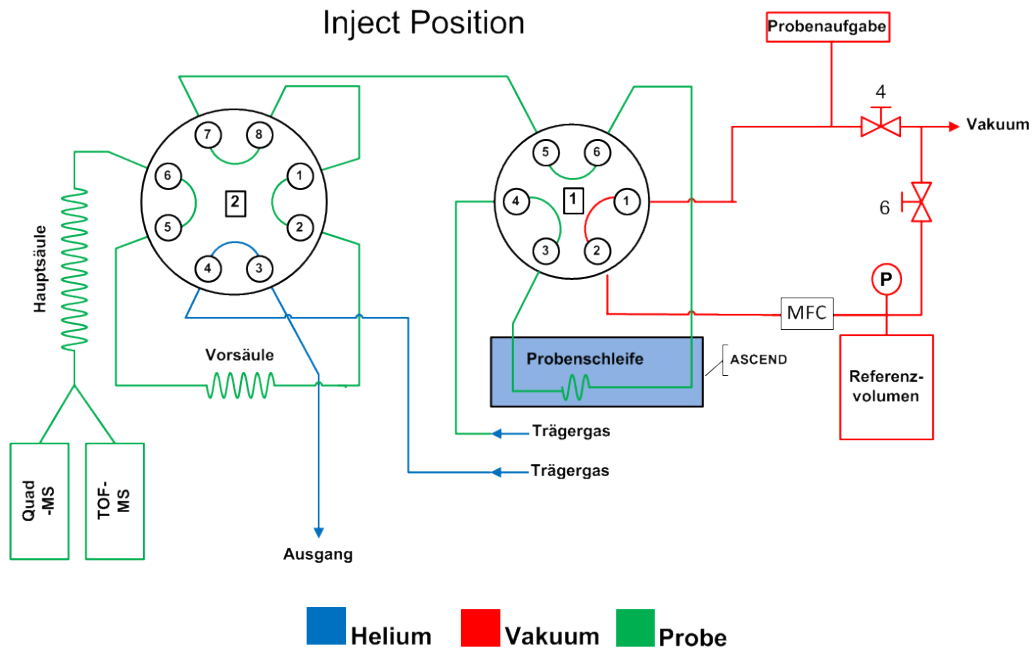


Abb. 3.4.: Ventilschaltung der Probeninjektion “Inject Position” als Gaslaufplan dargestellt. Durch den Trägergasstrom (grün) wird die aufkonzentrierte Probe von der Probenschleife über Haupt- und Vorsäule in die Massenspektrometer zur Detektion transportiert. Das Probenaufgabesystem kann zu diesem Zeitpunkt evakuiert werden (rot), verändert nach Brinckmann (2011).

Parallel dazu werden alle restlichen Systemkomponenten (Leitungen, Probeaufgabe, Referenzvolumen) mit einer Pumpe (TriVac NT 5) evakuiert.

Ventilschaltung: Backflush Position

Nach vier Minuten wird das Zweipositionsventil geschaltet und trennt dadurch Hauptsäule und Vorsäule. Die sich noch auf der Vorsäule befindlichen schwerflüchtigen Komponenten werden mittels Trägergas in den Ausgang gespült (Abbildung 3.5).

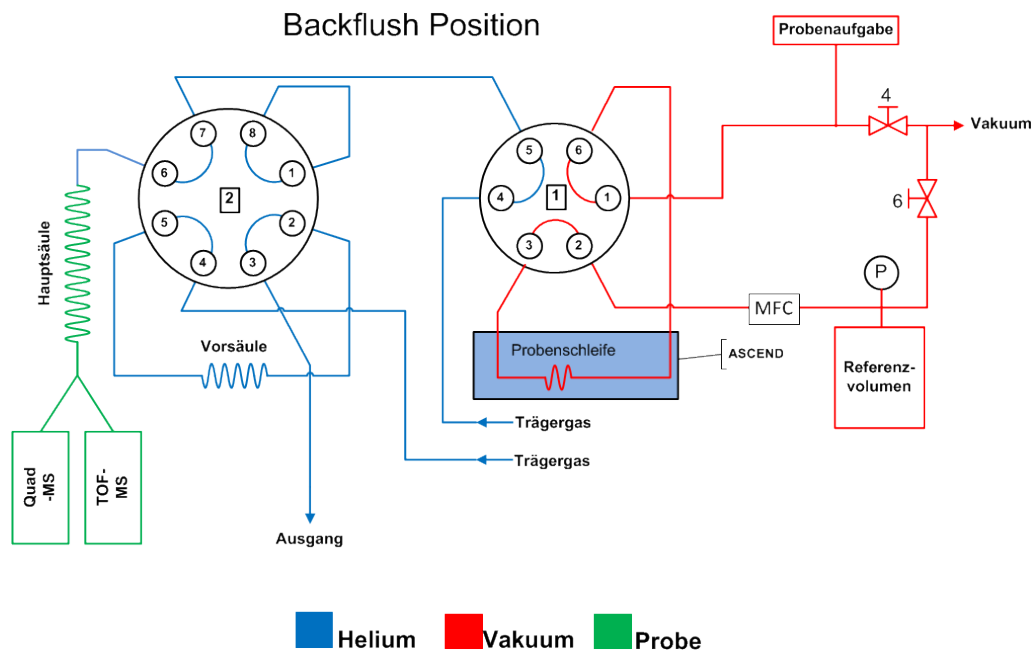


Abb. 3.5.: Ventilschaltung der "Backflush Position" als Gaslaufplan dargestellt. Die aufkonzentrierte Probe (grün) wird mittels Trägergas (blau) weiter über die Hauptsäule in die beiden parallel laufenden Detektoren geleitet, während die Vorsäule mittels Trägergasstrom gereinigt wird. Das Probenaufgabesystem und die Probenschleife werden parallel dazu evakuiert (rot); verändert nach Brinckmann (2011).

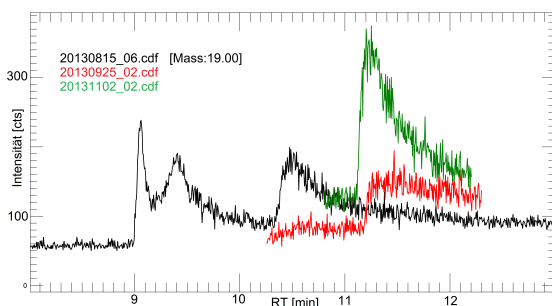
Nach 12.6 Minuten schalten die Zweipositionsventile wieder in die Load-Position und sobald das System vollständig evakuiert ist, kann wieder Probe aufkonzentriert werden. Der gesamte chromatographische Lauf dauert 17.95 Minuten.

3.1.2. Gaschromatograph

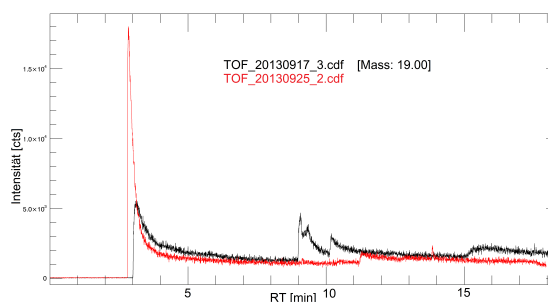
Im Gaschromatographen (GC) (Agilent, Modell 7890A) wurden zwei verschiedene Säulen auf ihre Tauglichkeit für die Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe getestet. Zum einen wurde eine Gas-Pro-*PLOT*-(Porous Layer open Tubular)-Säule (Agilent) mit einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Länge von 30 m getestet. Zum anderen wurde eine *CP8564-PLOT*-(Fused Silica)-Säule (Agilent) mit einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Länge von 30 m getestet. Alle verwendeten Säulen wurden in 22.5 m Hauptsäule und 7.5 m Vorsäule geteilt, um zu vermeiden, dass schwerflüchtige Substanzen auf die Hauptsäule eluieren.

Tab. 3.1.: Temperaturprogramm des Gaschromatographen zur Trennung halogenierter atmosphärischer Kohlenwasserstoffe, mit einer CP-8564-PLOT-Säule (Methode Ascend_20130815_0).

Rate [°C/min]	Temperatur [°C]	Hold Time [min]	Gesamtlaufzeit [min]
0	40	4	4
20	100	3	10
10	130	2	15
30	190	3	22



(a) QP-MS Massenspur 19 u



(b) TOF-MS Massenspur 19 u

Abb. 3.6.: Chromatogramme der Massenspur 19 u in schwarz für die CP-Säule und in rot und grün (nur a) für die Gas-Pro-Säule (gleiche Aufkonzentrierungsmenmenge).

Installation einer neuen Trennsäule

Da die verwendete Gas-Pro-*PLOT*-Säule schon gealtert war, was sich durch die Retentionszeitverschiebung von HFC-23 in den Solvent Delay zeigte, und das Flugzeitmassenspektrometer Probleme mit, wie nachfolgend gezeigt, Kohlenstoffdioxid und Wasser hat, wurde eine neue Trennsäule (*CP8564-PLOT*-Säule (Fused Silica)) in den GC eingebaut. Laut Hersteller⁴ soll sie eine hohe Trennkraft für C1-C4 Isomere haben und keine Retentionszeitbeeinflussung bei Koelution mit Wasser aufweisen. Die Säule hatte einen Innendurchmesser von 0.25 mm. Um alle Substanzen zu trennen wurden die Druckregulierer des GC auf 5.7 bar und auf 6.0 bar druckkonstant eingestellt und das Temperaturprogramm aus Tabelle 3.1 gefahren.

Die Säule brachte nicht den gewünschten Effekt. Es wurde lediglich eine Verbreiterung des Signalpeaks von Wasser festgestellt. So war die Menge an Wasser pro Sekunde weniger als bei der vorherigen Säule (siehe Abbildung 3.6), was für das TOF-MS ein schlechteres Ergebnis lieferte, da mehr Substanzen betroffen waren als vorher.

Mit dem in Tabelle 3.1 beschriebenen Temperaturprogramm konnten die Substanzen weitgehenden so getrennt werden, dass sie nicht mit Wasser koeluierten, jedoch dauerte der GC-Lauf 5 Minuten länger und mehr Trägergas musste verwendet werden. Ein sehr großer Nachteil war auch die niedrigere Starttemperatur des GC (40 °C) um HFC-23 zu messen (Siedepunkt -78 °C), da im Sommer der GC sehr lange zum

⁴<http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Columns-Sample-Preparation/GC-GC-MS-Columns/Capillary/CP-SilicaPLOT/Pages/default.aspx>, zuletzt überprüft am 07.02.2015; 17:00 Uhr.

Tab. 3.2.: Temperaturprogramm des Gaschromatographen zur Trennung halogenerter atmosphärischer Kohlenwasserstoffe; nach Brinckmann (2011).

Rate [°C/min]	Temperatur [°C]	Hold Time [min]	Laufzeit [min]
0	50	2	2
15	95	0	5
10	135	0	9
22	200	4.45	17.95

Kühlen braucht, um auf die gewünschte Starttemperatur zu kommen. Durch die niedrigere Starttemperatur des GC gelangte auch mehr Kohlenstoffdioxid auf die Säule (siehe Abbildung 3.7), was zu deutlich niedrigeren Signalintensitäten der Substanzen in den ersten 5 Minuten des Chromatogramms führte.

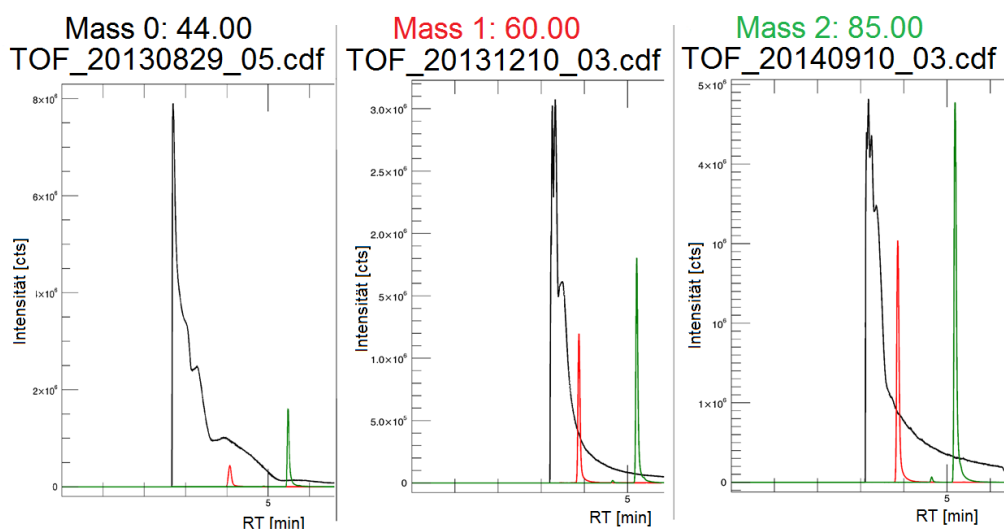


Abb. 3.7.: Drei Chromatogramme der ersten 5 Minuten des chromatographischen Laufs für das TOF-MS mit zwei unterschiedlichen Säulen für die Substanzen Kohlenstoffdioxid (schwarz), COS (rot) und CFC-12 (grün). Der erste Bildabschnitt zeigt das Chromatogramm der CP-Säule (Skalierung bis $8 \cdot 10^6$ counts), der mittlere Bildabschnitt zeigt das Chromatogramm der im Moment (Stand 03/2015) verwendeten Gas-Pro-Säule (bei gleichviel aufkonzentrierten Volumen; Skalierung bis $3 \cdot 10^6$ counts) und der letzte Bildabschnitt zeigt das Chromatogramm bei einem Aufkonzentrierungsvolumen von 1 Liter (STP) mit der Gas-Pro-Säule (Skalierung bis $5 \cdot 10^6$ counts).

Aus diesen Gründen wurde das gleiche Modell wie vorher eingebaut, nämlich eine Agilent, Gas-Pro-*PLOT*-(Porous Layer open Tubular)-Säule, mit einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Länge von 30 m. Die Druckregler für den Trägergasfluss laufen mit konstantem Druck (3.7 bar). Die Probe wird im GC durch ein Temperaturprogramm (siehe Tabelle 3.2) über die Siedepunkte und Polaritäten in die einzelnen Substanzen getrennt.

Evaluierung des Split-Verhältnisses

Am Ende der Trennsäule ist ein Split angebracht, um eine Auftrennung des Analyten in das QP-MS und das TOF-MS zur Detektion zu erhalten. Die Transferline (Verbindung vom Split in den jeweiligen Detektor) ist eine unbelegt Fused-Silica-Säule. Die Transferline des QP-MS hat eine Länge von 70 cm mit einem Innendurchmesser von 0.1 mm. Die Transferline des TOF-MS hat eine Länge von 2.10 m mit einem Innendurchmesser von 0.15 mm.

Um das Split-Verhältnis zu evaluieren, wurden einige Läufe nur mit dem QP-MS durchgeführt, sodass der gesamte Analyt in das QP-MS zur Detektion gelangt. Anschließend wurde das TOF-MS wieder an den Split gekoppelt und erneut das Kalibrationsgas vermessen. Durch die Änderung der Peakhöhe relativ zum aufkonzentrierten Volumen konnte so das Split-Verhältnis evaluiert werden. Das derzeitige Split-Verhältnis beträgt 34 % zu 66 % (QP-MS:TOF-MS). Da sich das Split-Verhältnis über die Dauer eines chromatographischen Laufs in diesem System nicht ändert, ist es für die regulären Relativmessungen halogenierter Kohlenwasserstoffe nicht relevant, jedoch aber zur Berechnung der Nachweisgrenzen (siehe Kapitel 4).

3.1.3. Quadrupol-Massenspektrometer

Das QP-MS (Agilent, Modell 5975) kann sowohl im Elektronenstoß- (Electron-Impact (EI)) als auch im chemischen Ionisation-(Chemical-Ionization (CI))-Modus betrieben werden. Verwendet wurde der EI-Modus mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Die Einstellungen des QP-MS werden mittels eines automatisierten Programmes ("Autotune") eingestellt. Durch manuelle Erhöhung der Detektorspannung um 200 V, wird die Sensitivität während der Messung erhöht (Brinckmann, 2011). Das QP-MS wurde als Massensfilter im Selected Ion Monitoring Modus (SIM) (siehe Kapitel 2.3.2) mit spezifischen Dwell-Times für die jeweiligen Ionen der Substanzen betrieben. Die Dwell-Time ist die Zeit, in der das QP-MS die Spannungen für ein spezielles Ion (m/z -Verhältnis) aufrechterhält. Durch eine Erhöhung der Dwell-Time kann Hintergrundrauschen unterdrückt werden, wodurch aber gleichzeitig die Anzahl aufgenommener Datenpunkte pro Zeitintervall sinkt. Dadurch kann es passieren, dass die Anzahl der Datenpunkte nicht ausreicht, um den Verlauf eines chromatographischen Peaks korrekt abzubilden. Die Datenaufzeichnungsrate beträgt ca. 3 Hz.

3.1.4. Time of Flight-Massenspektrometer

Das in dieser Arbeit verwendete Flugzeit-Massenspektrometer (Time of Flight; TOF-MS) ist ein Bench TOF dx E-24 (Vertrieb: Markes International, früher Almsco; Herstellung und Entwicklung Fivetechnogy GmbH). Das TOF-MS extrahiert die Ionen direkt und mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV, wodurch höhere Sensitivitäten erreicht werden können.

Es wird genau wie das QP-MS im EI Modus betrieben und als Datenaufzeichnungsrate wurden 4 Hz gewählt. Die Einstellungen des TOF-MS wurden, genau wie des QP-MS, mittels Software (Autooptimierung) eingestellt. Die Spannung des Detektors wurde manuell um 30 V erhöht.

Empfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffdioxid

Da das TOF-MS ein hohes Vakuum für die Detektion benötigt, ist es relativ empfindlich gegenüber Druckstößen. Die höchsten Druckstöße passieren während der Analyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen am Beginn eines chromatographischen Laufes. Zu Beginn eluieren Substanzen, die auf der verwendeten Säule nur sehr gering bis gar nicht retardiert werden, z.B. Edelgase, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Um das Filament der jeweiligen Geräte zu schonen, wurde ein Solvent Delay eingestellt. Dieser lag für beide Massenspektrometer bei ca. 3.1 Minuten. Der Kontakt des Filaments mit CO₂ konnte durch den Solvent Delay verringert, aber nicht vollständig verhindert werden. Treffen zu hohe Mengen an CO₂ auf den Detektor, verringert sich dessen Sensitivität. Durch die Koelution mit CO₂ betroffene Substanzen sind: HFC-23, COS und H-1301, welche sehr früh im Chromatogramm erscheinen. Um das CO₂ so weit wie möglich auszublenden, wurde der Deflektor des TOF-MS verwendet.

Deflektor

Der Deflektor ist eine Besonderheit des hier verwendeten TOF-MS und sitzt im ersten Ortsfokus⁵. Durch den Deflektor werden die Flugbahnen der Ionen nochmals gebündelt und in einem gewissen Winkel in die Flugröhre und damit auf das Reflekttron geleitet. Mithilfe einer verzögerten Aktivierung der Deflektorspannung können unerwünschte Anfangsionen aus dem Ionenpaket entfernt werden, da diese nicht mehr den richtigen Winkel besitzen, um auf das Reflekttron aufzutreffen. Dadurch ist es möglich, unerwünschte Massen am Anfang eines Extraktionszyklus "herauszuschneiden", wodurch der Detektor geschont wird. Dieses Verfahren wurde in der hier vorliegenden Arbeit verwendet, um Kohlenstoffdioxid auszublenden. Kohlenstoffdioxid ist bei der Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen ein sehr großes Problem, da es mit einigen Substanzen (z.B. HFC-23, Halon-1301) koeluiert, weshalb es vor der Messung entfernt werden sollte. Das AGAGE-Messnetzwerk benutzt hierzu beispielsweise zwei Probenschleifen, um das CO₂ mittels Umkondensation von den übrigen Bestandteilen der Probe zu trennen (Miller et al., 2008). Dieses Verfahren kann zum jetzigen Zeitpunkt an dem verwendeten analytischen System nicht umgesetzt werden. Deshalb wird das CO₂ mit Hilfe des Deflektors ausgeblendet. Der Deflektor wurde bei der Installation des TOF-MS so eingestellt, dass alle Massen kleiner 44 u entfernt werden (Einschaltung des Deflektors bei 15610 ns). Mit dieser Einstellung sollten laut P. Schanen (mündliche Mitteilung) 99.9 % des vorhandenen CO₂ entfernt werden. Bei 15500 ns sollte der Stickstoff zu 99 % entfernt werden und der Sauerstoff zu 50 %. Die Einstellung bei 15400 ns sollte nur im Notfall verwendet werden, da hier nur das Helium entfernt wird (mündliche Mitteilung P. Schanen, Fivetechnologies, am 14.12.2011). Da bei einigen Substanzen Fragmentintensitätsunterschiede zur NIST-Bibliothek beobachtet wurden, wurde der Deflektor näher untersucht. Anhand der Substanz Dichlormethan werden die unterschiedlichen Fragmentintensitäten abhängig zur Deflektoreinstellung verdeutlicht. Dichlormethan hat laut NIST (2014) folgende Massenspuren und Fragmentintensitäten (Tabelle 3.3). Anhand Tabelle 3.3 und Abbildung 3.8 sieht man eine klare Abhängigkeit der Intensitäten zur Deflektoreinstellung. Die kleineren absoluten Intensitäten bei der De-

⁵Der Ortsfokus ist ein Punkt, an dem alle Ionen, die an unterschiedlichen Stellen in der Ionenquelle gestartet sind und gleiches (m/z) haben, theoretisch gleichzeitig eintreffen.

Tab. 3.3.: Massenfragmentintensitäten in [%] von Dichlormethan bei verschiedenen Deflektoreinstellungen (in [ns]) relativ zur Masse 49 u.

Massenspur	NIST Inten. [%]	15610 ns Inten. [%]	15500 ns Intens. [%]	15400 ns Inten. [%]
49	100	100	100	100
84	65	186	70	70
86	42	118	45	43
47	14	8	17	17

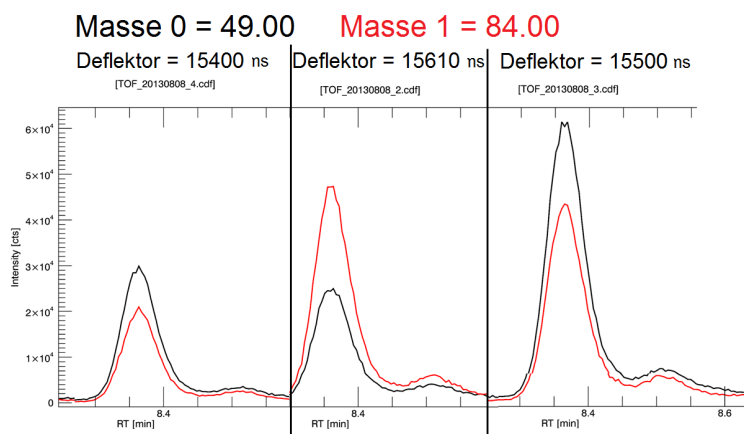


Abb. 3.8.: Abbildung der verschiedenen Deflektoreinstellungen am Beispiel Dichlormethan mit den Massen 49 u und 84 u bei gleichbleibender Skalierung der y-Achse. Die rechte Abbildung zeigt das Chromatogramm von Dichlormethan bei einer Deflektoreinstellung mit 15400 ns, in der Mitte die Deflektoreinstellung im regulären Messbetrieb (15610 ns) und links die Deflektoreinstellung bei 15500 ns.

Deflektoreinstellung von 15400 ns können durch die vorher erfahrene Detektorsättigung für das Kohlenstoffdioxid und anschließendem Sensitivitätsverlust herrühren. Die Deflektoreinstellung von 15500 ns erreicht aber die relativen Intensitäten der NIST-Datenbank. Da es interessant ist, bis zu welcher Masse die Beeinflussung des Deflektors bei der regulären Einstellung im normalen Messbetrieb (15610 ns) reicht, wurde die Einstellungen 15610 ns mit der Einstellung von 15500 ns für verschiedene Massenspuren verglichen. Abbildung 3.9 zeigt zwei verschiedene Massenspuren (45 u und 51 u). Bei 45 u ist, wie zu erwarten war, eine sehr große Abweichung zu sehen. Bei Massenspur 51 u haben beide Einstellungen die gleiche Intensität, was auch mit Massenspur 69 weiter bestätigt wird. Somit kann gesagt werden, dass die Beeinflussung des Deflektors ab Masse 51 u keine Auffälligkeiten mehr zeigt.

Durch die unterschiedlichen Deflektoreinstellungen werden die kleinen Massen unterschiedlich stark beeinflusst. Um eine Beeinflussung der kleinen Massen zu vermeiden, müsste der Deflektor bei 15500 ns angeschaltet werden. Bei dieser Einstellung gelangt aber auch sehr viel Kohlenstoffdioxid auf den Detektor, wodurch dessen Sensitivität geringer wird und die Substanzen in den ersten 5 Minuten des Chromatogramms nicht quantifiziert werden können. Deshalb musste die Einstellung von 15610 ns beibehalten werden, was zur Folge hatte, dass Massenspuren kleiner 51 u aufgrund des Deflektors nicht zur Identifikation verwendet werden können.

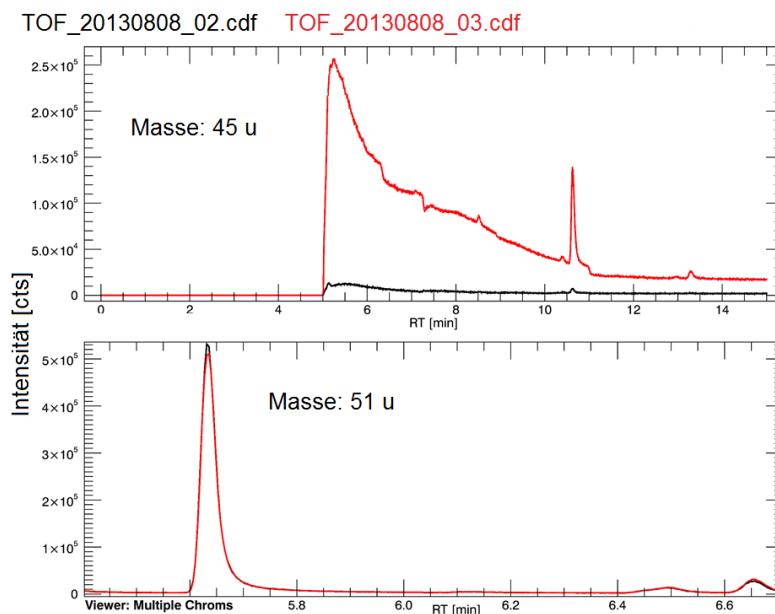


Abb. 3.9.: Abbildung der verschiedenen Deflektoreinstellungen; rot = 15500 und schwarz = 15610: Oben für Massenspur 45 u und unten für die Massenspur 51 u.

Empfindlichkeit gegenüber Wasser

Wasser wird aus den zu messenden Proben über eine Magnesiumperchlorat-Trocknung entfernt, weshalb das Problem einer zu großen Menge an Wasser im TOF-MS nicht bestehen sollte. Da die Trocknung aber altert und somit nicht immer die gleiche Menge an Wasser aufnehmen kann oder es vorkommen kann, dass die zu analysierenden Proben eine so hohe Luftfeuchte haben, dass die Trocknung nicht das komplette Wasser entfernen kann, wurde das Verhalten des TOF-MS bei unterschiedlichen Wassermengen beobachtet. In den Abbildungen 3.10 und 3.11 sind exemplarisch zwei Substanzen dargestellt, die mit Wasser bei einer Retentionszeit von 10.8 Minuten koeluiieren.

Durch die Koelution mit Wasser kommt es zu Retentionszeitverschiebungen und es ändert sich die Peakform der Substanzen. Die Peakdeformation ist für die Messung und Auswertung der betreffenden Substanzen problematisch. Bei CFC-113 (siehe Abbildung 3.10) hängt die Form des chromatographischen Peaks stark von der Menge an Wasser ab, die koeluiert. Durch diese Peakdeformation kann CFC-113 nicht mehr integriert werden bzw. es kann nur mit einer schlechten Messpräzision vermessen werden. Das Gleiche gilt für HCFC-141b (siehe Abb. 3.11). Aus diesem Grund sollte für das TOF-MS die Intensität des Wasserpeaks 5000 counts (gemessen im QP-MS, mit den in Kapitel 3 beschriebenen Einstellungen und den auf dem Laborrechner gespeicherten Sensitivitäten der Tunes) nicht übersteigen.

Fluss in das TOF-MS

Um eine möglichst hohe Sensitivität des TOF-MS zu erreichen, muss dessen Vakuum und der ideale Trägergasfluss eingestellt werden. Tabelle 3.4 wurde von P. Schanen, Fivetechnologies, zur Verfügung gestellt. Der ideale Fluss in das TOF-MS beträgt ca. 1.5 mL pro Minute. Bei diesem Fluss ist ein optimales Vakuum bei hoher Sensitivität gewährleistet.

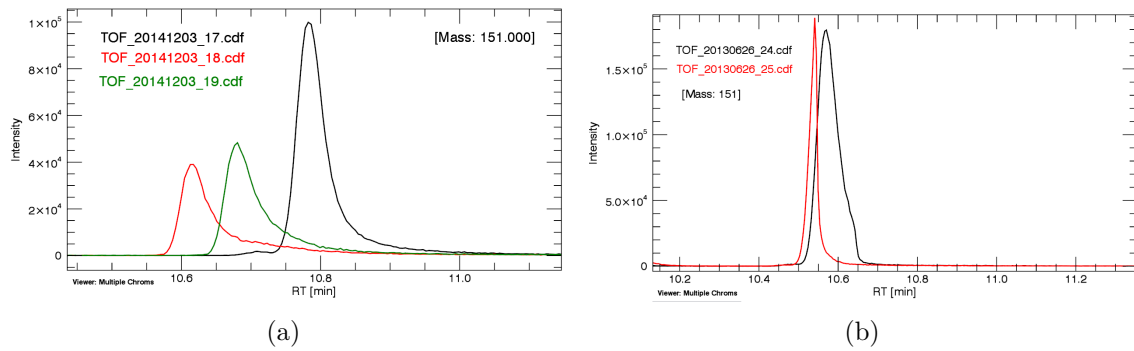


Abb. 3.10.: Chromatogramm der Substanz CFC-113 bei unterschiedlichen Mengen an Wasser auf der Trennsäule. (a.): In rot bei einer Intensität des Wassersignals von ca. 50000 counts, in grün bei ca. 30000 counts und in schwarz bei ca. 1200 counts (gemessen mit dem QP-MS). (b.): CFC-113 bei bei einer Intensität des Wassersignals von 5000 counts (schwarz) und 15000 counts (rot).

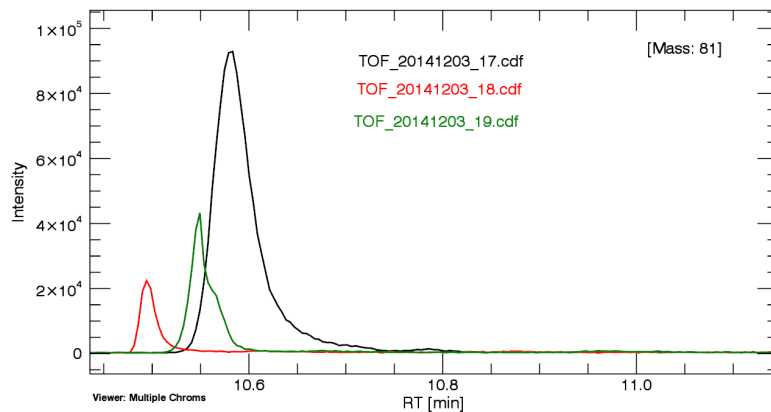


Abb. 3.11.: Gleiche Abbildung wie 3.10 (a) für die Substanz HCFC-141b.

Tab. 3.4.: Abhängigkeit zwischen Helium-Fluss in das TOF-MS und dem angezeigten Druck (schriftliche Mitteilung P. Schanen, 27.08.2013).

He-Fluss [mL]	Vakuum [$\times 10^{-6}$ mbar]
0	0,4
0,5	0,5
1,0	0,9
1,5	1,0
2,0	1,2
2,5	1,35
3,0	1,5
3,5	1,7

3.2. Messung & Auswertung

Nachfolgend wird die allgemeine Vorgehensweise bei der Durchführung von Messungen beschrieben. Dies beinhaltet die Kalibrationsgase, die Messsequenz, die getätigten Experimente und die Art der Datenauswertung.

3.2.1. Kalibrationsgas

Da die Messung atmosphärischer halogener Kohlenwasserstoffe im Spurenbereich hohe Anforderungen an die Analytik stellt, muss auch ein Kalibrationsgas mit sehr präzisen und exakt eingemessenen Konzentrationen verwendet werden. Die von den beiden großen Messnetzwerken NOAA und AGAGE zur Verfügung gestellten Kalibrationsgase (inklusive der Mischungsverhältnissen und Skalen) werden in der Arbeitsgruppe als Primärkalibrationsgase (nachfolgend als Primärstandards bezeichnet) (H-218 (AGAGE), SX-3551 (NOAA)) verwendet. Mit diesen Primärstandards wird in der Regel keine Messung im regulären Analysebetrieb vorgenommen. Sie dienen zum Kalibrieren der in der Arbeitsgruppe verwendeten Sekundär- bzw. Arbeitskalibrationsgase. Diese sogenannten Interkalibrationsmessungen wurden bereits früher durch andere Doktoranden am Institut für Atmosphäre und Umwelt (Brinckmann, 2011) und (Laube, 2008) durchgeführt und während der hier vorliegenden Arbeit wiederholt. Durch die Interkalibration mit den Primärstandards werden die Konzentrationen des Arbeitskalibrationsgases evaluiert.

In Tabelle 3.5 sind die verwendeten Mischungsverhältnisse der Primärstandards H-218 und die mit dem QP-MS gemessenen Mischungsverhältnisse des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kalibrationsgases Jungfrau aufgelistet. Das Arbeitskalibrationsgas Jungfrau wurde 2007 auf dem Jungfraujoch in der Schweiz mittels kryogener Sammlung erhalten und wurde für alle Experimente und Messung der hier vorliegenden Arbeit verwendet. Die angegebenen Mischungsverhältnisse wurden aus zwei Interkalibrationsmessungen und auch von Rückrechnung aus regulär durchgeführten Messungen mit dem QP-MS erhalten. Die Mischungsverhältnisse der Substanzen, die in Tabelle 3.5 mit einem Stern (*) gekennzeichnet sind, wurden über das TOF-MS aus einer Interkalibrationsmessung ermittelt.

Tab. 3.5.: Mischungsverhältnisse und Skalen des H-218 Primärstandards und dessen Unsicherheit. Gegen H-218 wurde das Arbeitskalibrationsgas Jungfrau einkalibriert. Die in dieser Tabelle angegebenen Mischungsverhältnisse und Skalen wurden zum Evaluieren der Taunus Observatoriums-Zeitreihe und der Mace Head-Zeitreihe verwendet. MV ist das Mischungsverhältnis in ppt und FMW ist der Fehler des Mittelwerts aller durchgeführten Messungen.

Substanz	Skala	H-218		Jungfrau	
		MV [ppt]	FMW [ppt]	MV [ppt]	FMW [ppt]
HFC-23	SIO-07	29.72	0.11	22.11	0.10
COS	NOAA-SIO-p1	539.69	1.64	558.45	8.62
H-1301	SIO-05	3.38	0.05	3.28	0.02
PFC-218	SIO-07	0.59	0.01	0.50	0.03
SO ₂ F ₂	SIO-07	2.03	0.02	1.67	0.00
CFC-115	SIO-05	8.44	0.06	8.43	0.02
HFC-125	UB-98	16.68	0.08	7.07	0.17
CTFE					
CFC-12	SIO-05	526.46	0.35	541.55	0.18
HFC-143a	SIO-07	16.29	0.08	9.59	0.05
HCFC-22	SIO-05	234.57	0.77	213.59	0.39
PFC-c318	SIO-10-p	1.53	0.02	1.21	0.01
HFC-134a	SIO-05	78.82	0.20	53.26	0.06

Substanz	Skala	H-218		Jungfrau	
		MV [ppt]	FMW [ppt]	MV [ppt]	FMW [ppt]
CH ₃ Cl	SIO-05	558.57	1.06	545.66	5.27
H-1211	SIO-05	4.02	0.02	4.47	0.01
HFC-152a	SIO-05	11.55		9.95	0.23
CFC-114	SIO-05	16.32	0.11	16.36	0.09
HFCF-124	unknown SIO	1.39	0.02		
CH ₃ Br	SIO-05	7.28	0.09	18.74	0.68
HCFC-142b	SIO-05	23.18	0.05	30.72	0.08
CF ₂ CFCF ₂ Cl					
CFC-11	SIO-05	235.82	0.29	246.88	0.29
HCFC-21					
H-1202					
CH ₃ I	NOAA-Dec09	0.66	0.01	0.87	0.01
C ₂ H ₃ Cl				0.00	
CH ₂ Cl ₂	UB-98	59.78	0.30	44.17	0.12
HCFC-141b	SIO-05	24.75	0.06	20.84	0.02
CFC-113	SIO-05	73.68	0.10	77.18	0.02
H-2402	NOAA-1992-p	0.45	0.00	0.47	0.00
CH ₂ BrCl	SIO-10-p	0.28	0.01	0.24	0.00
CHCl ₃	SIO-98	12.96	0.04	11.29	0.14
CCl ₄	SIO-05	83.20	0.32	89.37	0.23
C ₂ HCl ₃	SIO-05	1.43	0.05	1.93	0.30
CH ₂ Br ₂	NOAA-Jul10-p	1.83	0.02	1.25	0.02
CH ₃ CCl ₃	SIO-05	4.75	0.03	12.03	0.05
CHBrCl ₂					
C ₂ Cl ₄	NOAA-2003B	4.27	0.02	6.19	0.10
CHBr ₂ Cl					
CHBr ₃	NOAA-Dec09-p	5.50	0.37	1.46	0.03
HFC-245fa*	Empa-2005	2.34	0.10	1.28	0.05
HFC-32*	SIO-07	15.35	0.15	13.16	0.32
HFC-227ea*	Empa-2005	0.89	0.01	0.48	0.01
HFC-236fa*	Empa-2009-p	0.12	0.01	0.06	0
HFC-365mfc*	Empa-2003	0.87	0.01	0.57	0.02

3.2.2. Messrhythmus

Durch die Verwendung eines externen Kalibrationsgases hat sich ein spezieller Messrhythmus entwickelt, der in der vorliegenden Arbeit und auch schon früher (Brinckmann, 2011; Laube, 2008) verwendet wurde (siehe Abbildung 3.12).

Am Anfang eines Messtages wird ein Helium-Blank⁶ (B) gemessen, um die Reinheit des Trägergases und des Systems zu überprüfen. Anschließend werden zwei Kalibrationsgasmessungen (K) durchgeführt, um den Druckminderer und das System zu konditionieren. Diese Messungen ("Initialphase") werden aber nicht in die Auswertung

⁶Anreicherung des Trägergases, bei Bedarf wurde auch ein anderes Gas (Stickstoff) zur Blankmessung verwendet oder ein Vakuum-Blank gemessen.

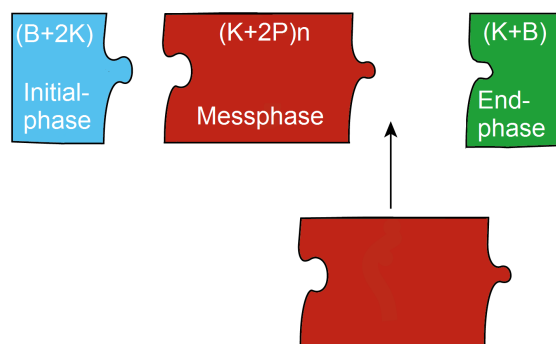


Abb. 3.12.: Messrhythmus für das hier vorgestellte analytische System, welches bereits von Laube (2008); Brinckmann (2011) verwendet wurde. Die Initialphase (blau) besteht aus einer Blank-Messung (B) und zwei Kalibrationsgasmessungen (K). Die Messphase (rot) kann um die Anzahl (n) von vorhandenen Probenbehältern erhöht werden. Sie setzt sich immer aus einer einzelnen Kalibrationsgasmessung und einer doppelten Probenmessung zusammen. Die Endphase setzt sich immer aus einer Kalibrationsgasmessung und einer Blank-Messung zusammen.

miteinbezogen. Anschließend erfolgt die Messung in der “Messphase”: eine Kalibrationsgasmessung und zweimal die gleiche Probe (P) werden vermessen. Je nachdem, wie viele Probenbehälter zur Messung vorliegen, erweitert sich die Messphase um die Anzahl der vorhandenen Probenbehälter (n). Nach der letzten Probe erfolgt die “Endphase”. Es werden ein Kalibrationsgas und ein Vakuumblank⁷ gemessen, um zu evaluieren, ob alle Substanzen von der Probenschleife desorbiert wurden.

Nach anschließender Messung werden die Daten der beiden Massenspektromter als NetCDF-(*.cdf “network comon data format”)-Daten exportiert und zur Integration in IAU_Chrom⁸ eingelesen.

3.2.3. Experimentbeschreibung

In diesem Teilabschnitt werden die durchgeführten Experimente beschrieben, die auf dem oben vorgestellten Messrhythmus beruhen.

Reproduzierbarkeitsexperiment

Um die Reproduzierbarkeit des analytischen Systems und dadurch die Messpräzision (ζ) des Kalibrationsgases bzw. der Probe zu bestimmen (siehe dazu Kapitel 4.2.1), wird ein sogenanntes Reproduzierbarkeitsexperiment durchgeführt. Bei diesem Experiment wird anstelle der Proben in Abbildung 3.12, das Kalibrationsgas (minimal 20 Messungen, maximal 25 Messungen) verwendet.

⁷Bei der Messung eines Vakuumblanks wird keine Luftprobe angereichert, sondern lediglich die evakuierte Probenschleife vermessen. Somit kann festgestellt werden, ob mögliche im System befindliche Substanzen an der Probeschleife adsorbiert werden.

⁸IAU_Chrom ist ein am IAU im Arbeitskreis Prof. Dr. A. Engel entwickeltes Programm zur Integration chromatographischer Peaks.

Linearitätsmessung

Um das Verhalten des analytischen Systems und der Detektoren für verschiedene Konzentrationsbereiche zu charakterisieren, wird eine sogenannte Linearitätsmessung durchgeführt. Diese Messung erfolgt im gleichen Schema, wie in Kapitel 3.2.2 vorgestellt. Anstelle der Probe wird das Kalibrationsgas mit unterschiedlichen Aufkonzentrierungsvolumina vermessen. Verwendet wurden für die Linearitätsmessungen Volumina im Bereich von 0.09 L bis zu 10.00 L. Die genauen Volumina sind in Kapitel 4 angegeben.

Probenmessung

Die Probenmessungen erfolgten nach dem in diesem Kapitel vorgestellten Ablauf für die Taunus Observatoriums- und Mace Head-Proben (siehe Kapitel 6). Als Kalibrationsgas wurde die Jungfrau verwendet, die gegen den AGAGE Primärstandard H-218 eingemessen wurde.

Bestimmung des Messfehlers

Um den Fehler einer Probenmessung zu bestimmen, wird der Mittelwert der relativen Standardabweichungen der Probenpaare eines Messtages (γ) gebildet. Der Grund für diese Art der Bestimmung ist, dass es statistisch gesehen nicht sinnvoll ist, eine Standardabweichung aus zwei Probenmesspunkten zu berechnen und diese dann als Systemfehler anzugeben, weshalb zwei Verfahren angewendet wurden. Der Fehler des Messsystems hängt von der Art der Interpolation des Kalibrationsgases ab und von der Messpräzision, mit der die einzelnen Probenpaare bestimmt werden können. Für die Fehlerbestimmung wird der Fehler des Messtages γ mit der doppelten Messpräzision der Reproduzierbarkeitsmessungen 2ζ verglichen. Um den Fehler konservativ abzuschätzen, wird der größte Wert als Fehler χ verwendet:

$$\text{Fehler } \chi = \begin{cases} \gamma & \text{falls } 2 \cdot \zeta \leq \gamma \\ \zeta & \text{falls } 2 \cdot \zeta \geq \gamma \end{cases} \quad (3.1)$$

Die Fehlerbalken in den verwendeten Grafiken zeigen alle, sofern nicht anders beschrieben, den zweifachen Fehler ($\pm 2\chi$).

3.2.4. Integration der chromatographischen Signale

Die Integration der chromatographischen Signale erfolgt mittels IAU_Chrom, welches ein am Institut für Atmosphäre und Umwelt entwickeltes Programm basierend auf IDL (Interactiv Data Language, Firma EXELIS) ist. IAU_Chrom dient zur Darstellung und Auswertung der chromatographischen Rohdaten und wurde speziell für atmosphärenchemische Problematiken angepasst (z.B. sehr kleine chromatographische Peaks). Eine Übersicht über dessen Funktionsweise findet sich in Sala (2013) und Laube (2008).

Die Integration erfolgt im ersten Schritt über eine programmierte Peakfindungsroutine die auf der IDL Gaussfitroutine basiert. Nachdem der Peak gefunden wurde, wird ein weiterer Gaussfit über den Peak gelegt. Die im IAU_Chrom einzustellenden Halbwertsbreiten (σ -Angaben) sind Multiplikatoren der Peakbreiten aus dem ersten

Gaussfit. Mittels dieser erweiterten Datenpunkte wird ein neuer Gaussfit berechnet, der zum Schluss über den Peak geplottet wird, (siehe Abbildung 3.13). Bei der Anpassung der Halbwertsbreiten muss darauf geachtet werden, dass kein weiterer chromatographischer Peak innerhalb der Integrationsgrenzen liegt (dies entspricht der maximal möglichen Halbwertsbreite), da sonst das Ergebnis verfälscht wird.

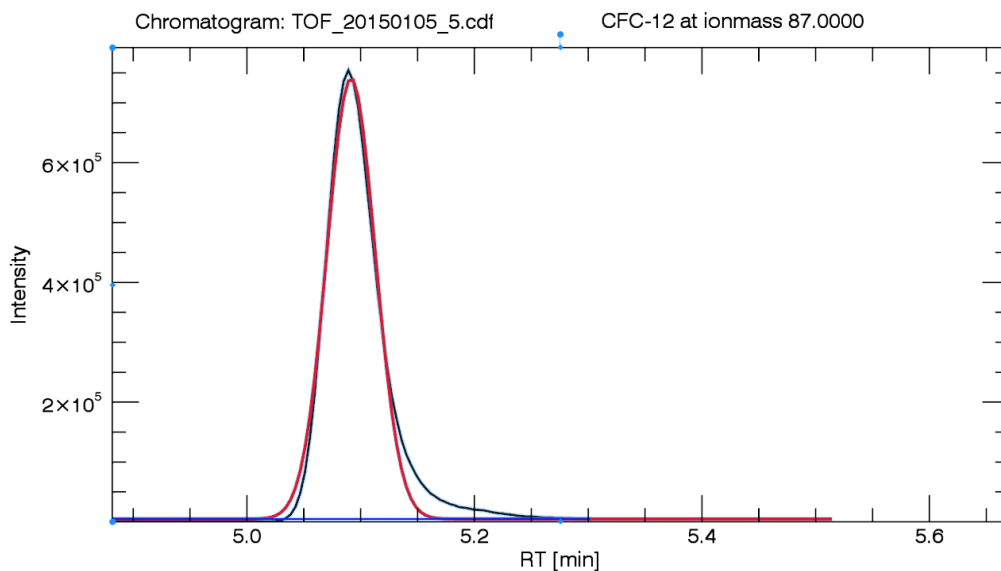


Abb. 3.13.: Darstellung der IAU_Chrom-Gauss-Integration mit den maximal für diesen Peak anwendbaren möglichen Halbwertsbreiten in rot. Die verwendete Basislinie ist in blau dargestellt.

Ist ein weiterer Peak in der Nähe oder möchte man die Basislinie besonders gut treffen, bietet sich die “asymmetrische”-Integration an (siehe Abbildung 3.14). Bei dieser Art der Integration wird eine Seite so kurz wie möglich eingestellt, sodass die Spitze des Peaks getroffen wird, und die andere Seite so lang wie möglich gewählt. Die Datenverteilung des gefitteten Gaussfits ist somit asymmetrisch gegenüber der Gesamtheit der Datenpunkte, welche dem Fit zur Verfügung gestellt werden (mündliche Mitteilung F. Obersteiner, 27.01.2015).

Eine weitere Integrationsmethode ist die sogenannte Basislinien-Integration. Dabei erfolgt die Integration durch Angabe eines Start- und eines Endpunktes für die Peakfindingsroutine, wobei darauf geachtet werden muss, dass eventuell vorhandenes Tailing des Peaks mit berücksichtigt und Nachbarpeaks nicht mit berücksichtigt werden. Mittels der einstellbaren Halbwertsbreiten wird der Start- und Endpunkt der Basislinien-Integration festgelegt. Anschließend wird über die Fläche dieser Punkte aufsummiert und die Basislinie subtrahiert (siehe Abbildung 3.15 (mündliche Mitteilung F. Obersteiner)).

Die für die weitere Verarbeitung wichtigen Informationen, unabhängig welche Integrationsart verwendet wird, sind die Peakfläche, Peakhöhe und die Retentionszeit, deren Werte in IAU_Chrom nach der Integration eines Signals automatisch bestimmt werden.

Ein weiteres Werkzeug von IAU_Chrom ist die Berechnung des Signal-zu-Rausch- (S/N) -Verhältnisses. Die Bestimmung des Rauschens erfolgt in einem Zeitfenster auf der x-Achse auf der gleichen Massenspur wie der dazugehörige Peak in einem Bereich, indem sich kein anderer Signalpeak befinden sollte. Über diese Zeitspanne wird ein

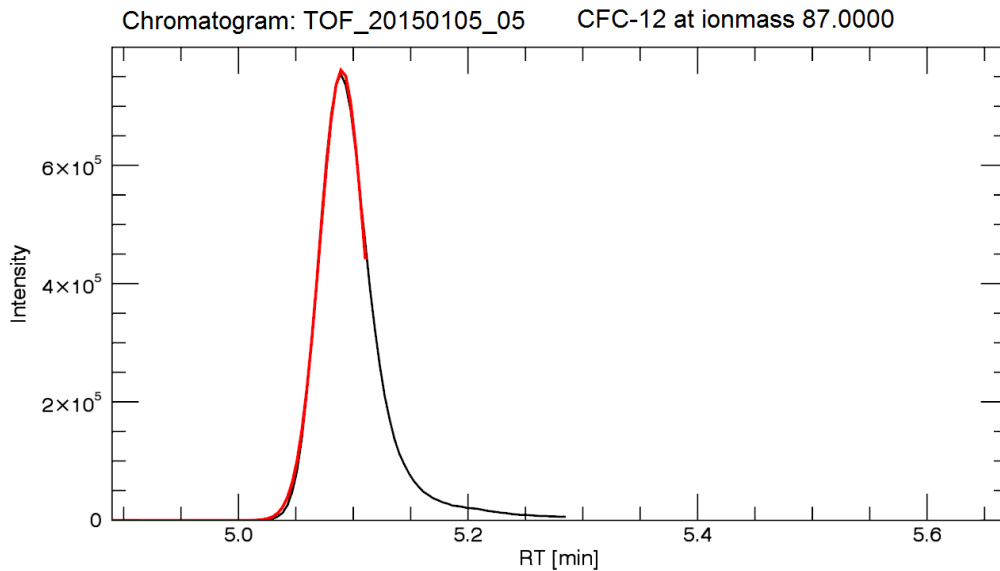


Abb. 3.14.: Darstellung der IAU_Chrom Gauss-Integration mit nur einer Halbwertbreite (rechts) und der maximal für diesen Peak anwendbaren möglichen Halbwertsbreite (links) in rot. Die Basislinie ist in blau dargestellt.

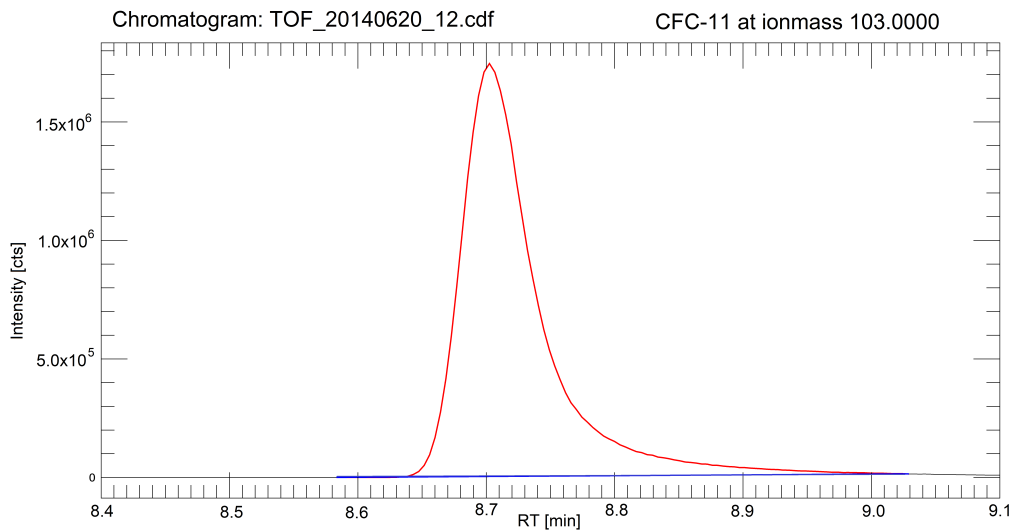


Abb. 3.15.: Darstellung der IAU_Chrom-Basislinien-Integration. Die Basislinie ist in blau dargestellt. Der integrierte Bereich des Gausspeaks wird mittels der roten Linie veranschaulicht.

Polynom zweiter Ordnung mittels der IDL Polyfit Funktion gelegt und anschließend die Abweichung der vorhandenen Datenpunkte zu diesem Fit berechnet. Das Rauschen ist die dreifache Standardabweichung der Datenpunkte zu diesem Fit. Durch die Bestimmung des Rauschens kann mithilfe der Peakhöhe das S/N -Verhältnis berechnet werden (mündliche Mitteilung F. Obersteiner und H. Bönisch).

Welches Integrationsverfahren eignet sich zur Auswertung atmosphärischer Kohlenwasserstoffe am besten?

Um die chromatographischen Signale ideal zu integrieren und um unter anderem die Qualität der Integration zu validieren, werden Reproduzierbarkeitsmessungen verwendet. Zur Ermittlung der idealen Integrationsmethode wurden betrachtet:

- Gauss-Integration mit maximal möglichen Halbwertsbreiten (Abbildung 3.13)
- Gauss-Integration mit asymmetrischer Halbwertsbreite (Abbildung 3.14)
- Basislinien-Integration (Abbildung 3.15)

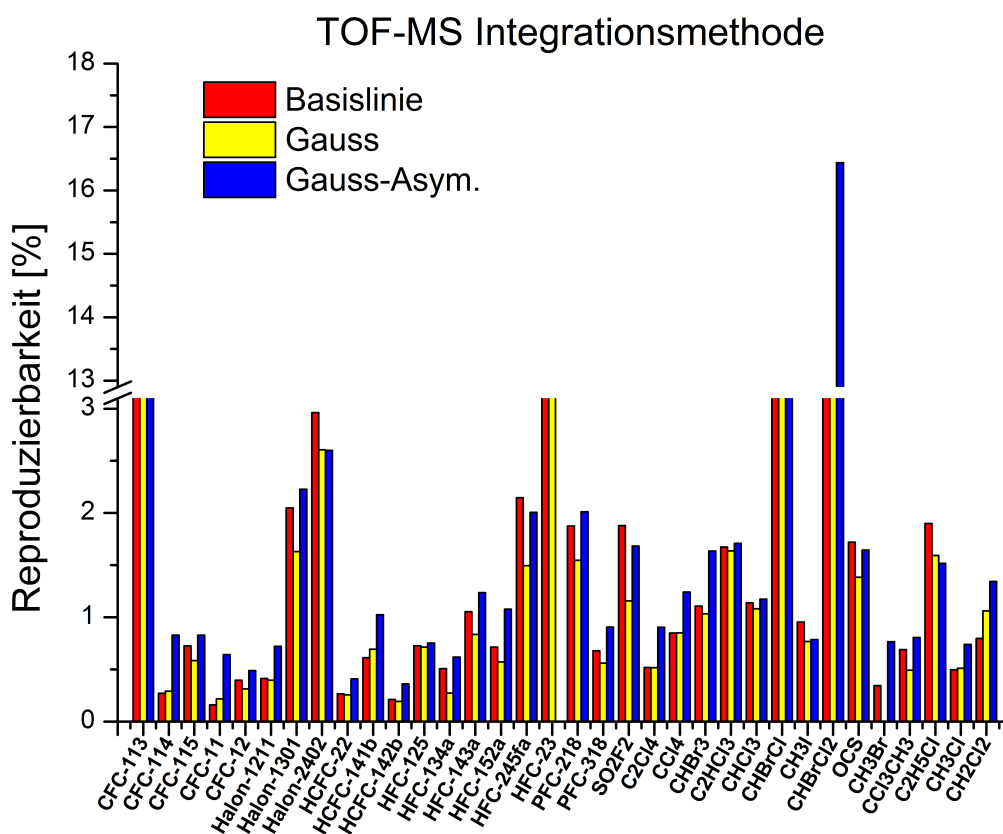


Abb. 3.16.: Vergleich der verschiedenen Integrationsmethoden (Daten aus einem Reproduzierbarkeitsexperiment mit 1 L (STP) Aufkonzentrierungsvolumen). Die Reproduzierbarkeit in % wurde pro Substanz für die drei verschiedenen Integrationsmethoden ausgewertet. In rot die Basislinien-Integration, in gelb die Integration mit den maximal möglichen Multiplikatoreinstellungen und in blau die asymmetrische-Integration für das TOF-MS.

Die Halbwertsbreiten (Sigma Multiplikatoren) müssen für jeden Peak speziell angepasst werden und müssen eventuell vorhandenes Tailing oder Peaks, die vor bzw. hinter der zu integrierenden Substanz liegen, mit berücksichtigen. In Abbildung 3.16 ist ein Vergleich der verschiedenen Integrationsmethoden für die ausgewerteten Substanzen als Säulendiagramm dargestellt. Die vorgestellte Reproduzierbarkeit wurde aus drei Reproduzierbarkeitsexperimenten mit einem Aufkonzentrierungsvolumen von 1 L (STP) mit dem Kalibrationsgas Jungfrau bestimmt. In rot ist die

Tab. 3.6.: Beispiel für die Reproduzierbarkeit (Berechnung siehe Kapitel 4.2.1) der Integrationsmethode (Basislinie = Basislinien-Integration, Gauss (20:1) = Gaussfit mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten und Gauss (20:20) = Gaussfit mit maximal möglichen Halbwertsbreiten) für vier unterschiedlichen Substanzen, mit unterschiedlichen S/N Werte für eine 1 L (STP) Reproduzierbarkeitsmessung. Alle Reproduzierbarkeitswerte sind in % dargestellt.

Substanz	QP-MS			
	S/N	Basislinie.	Gauss (20:1)	Gauss (20:20)
CFC-11	1734	0.11	0.90	0.11
Halon-1211	80	1.03	0.64	0.56
Tribrommethan	9	3.47	1.39	0.74
Methyliodid	17	2.60	1.80	1.14
Substanz	TOF-MS			
	S/N	Basislinie.	Gauss (20:1)	Gauss (20:20)
CFC-11	13800	0.16	0.64	0.22
Halon-1211	260	0.41	0.72	0.40
Tribrommethan	110	1.11	1.64	1.03
Methyliodid	290	0.95	0.79	0.77

Basislinien-Integration dargestellt, in gelb die Integration mit den maximal möglichen Multiplikatoreinstellungen und in blau die "asymmetrische" Integration. Die Variabilitäten wurden zur besseren Übersicht weggelassen, in Anhang B sind alle Werte tabellarisch aufgelistet. Für eine tabellarische Darstellung der Reproduzierbarkeiten wurden beispielhaft vier Substanzen gewählt (siehe Tabelle 3.6), die sowohl den Retentionszeitbereich des Chromatogramms abbilden als auch unterschiedliche S/N -Verhältnisse aufweisen.

Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Abbildung 3.16 und Tabelle 3.6 zu sehen. Als Ergebnis lässt sich zusammenfassen, dass eine Gauss-Integration mit den maximal möglichen Halbwertsbreiten rechts und links neben dem Peak eine sehr gute und reproduzierbare Integration liefert, wobei dies auch für die Basislinien-Integration gilt. Durch die Verwendung der Basislinien-Integration und der Gauss-Integration mit den maximal möglichen Halbwertsbreiten werden mehr Datenpunkte in den Fit gesteckt, wodurch sich die Qualität des Fits verbessert. Die asymmetrische Gauss-Integration sollte nur verwendet werden, sobald ein Nachbarpeak auf der jeweiligen Massenspur auftaucht, da diese Integration in anderen Fällen ein schlechteres Ergebnis liefert. Das Ergebnis, wie welche Substanz integriert werden kann, ist vereinfacht in Tabelle 3.7 für das TOF-MS zu sehen, wobei es im Einzelfall Abweichungen davon geben kann, da diese Einstellungen für das Kalibrationsgas Jungfrau zu verwenden sind und die Matrix in Außenluftproben oder einem anderen Kalibrationsgas unterschiedlich sein kann.

Tab. 3.7.: Überblick über die verschiedenen Integrationsmethoden für das TOF-MS, die bei einer Auswertung der Reproduzierbarkeitsmessungen mit der Jungfrau verwendet wurden. In der ersten Spalte wird die zu integrierende Substanz aufgelistet, die zweite und die dritte Spalte geben den Anfangspunkt und den Endpunkt des Retentionszeitfensters (RZF) wieder. Ist in der Spalte Basislinie eine 1 eingetragen, so wird diese Substanz mit der Basislinien-Integration ausgewertet, ist eine Null eingetragen, so wird die Gauss Integration angewendet. In der Spalte Halbwertsbreiten sind die zur Integration verwendeten Halbwertsbreiten eingetragen.

Substanzname	Startpunkt des RZF [min]	Endpunkt des RTF [min]	Basislinie	Halbwertsbreiten
HFC-23	2.74	3.42	1	8:2
Carbonylsulfid	3.52	4.06	0	20:20
Halon-1301	3.57	4.30	0	20:9
Sulfuryldifluorid	3.91	4.40	0	20:20
PFC-218	3.96	4.30	0	20:10
HFC-32	4.00	4.30	0	20:20
HFC-41	4.10	4.40	0	20:4
CFC-115	4.30	4.69	0	20:20
HFC-125	4.69	5.08	0	20:4
CTFE	4.89	5.18	0	15:20
CFC-12	4.89	5.67	0	20:5
HFC-143a	4.89	5.28	0	20:20
HCFC-22	5.08	5.47	0	4:20
HFC-1234yf	5.60	6.10	0	20:3
Chloromethan	6.16	6.65	1	3:8
PFC-318	6.06	6.45	0	20:20
HFC-134a	6.16	6.55	0	20:20
Halon-1211	6.74	7.14	0	20:20
HCFC-31	6.70	7.10	0	20:20
HFC-1234ze	6.80	7.09	0	20:2
HFC-152a	7.04	7.53	0	20:10
HFC-227ea	7.20	7.49	0	20:4
CFC-114	7.43	8.01	1	3:20
HCFC-124	7.14	7.53	0	20:20
Bromomethan	7.62	8.11	0	20:20
HFC-161	7.70	8.00	0	4:20
HCFC-142b	7.72	8.21	0	20:20
C3ClF5	7.72	8.21	0	20:20
CFC-11	8.21	8.89	1	3:20
HCFC-21	7.92	8.31	0	20:20
HFC-236fa	8.50	8.80	0	20:20
HCFC-133a	9.00	9.30	0	20:9
HFC-1233zd	9.50	9.90	0	20:20
Halon-1202	9.58	10.07	0	20:20
Iodomethan	9.48	9.97	0	20:20
Chloroethan	9.48	9.77	0	20:3
HFC-245fa	9.77	10.17	0	10:10

Substanzname	Startpunkt des RZF [min]	Endpunkt des RTZ [min]	Basislinie	Halbwertsbreiten des Gaussfits
Dichloromethan	9.77	10.36	0	20:20
HCFC-141b	10.36	10.95	1	3:8
HCFC-225cb	10.45	10.70	1	7:10
CFC-113	10.56	11.04	1	3:20
Halon-2402	10.75	11.14	0	20:20
Bromochloromethan	11.14	11.53	0	20:20
Trichloromethan	11.14	11.73	1	4:8
Tetrachloromethan	11.24	11.92	1	4:20
HCFC-132b	11.40	11.80	0	20:20
H-2311	11.50	12.10	0	15:20
Trichloroethen	11.83	12.70	0	20:20
HFC-365mfc	12.00	12.40	0	20:20
1,1,1-Trichloroethan	12.41	13.10	1	4:10
Bromodichloromethan	12.24	12.87	0	3:20
Tetrachloroethen	13.10	13.59	0	20:20
Isofluran	12.50	13.00	0	20:20
CFC-112	13.00	13.50	0	20:20
Tetrachloroethen	13.10	13.59	0	20:20
Dibromochloromethan	13.10	13.59	0	20:20
HCFC-131	14.60	15.20	0	5:16
Tribromomethan	15.35	15.83	0	20:20

Berechnung des Mischungsverhältnisses

Für die Berechnung des Mischungsverhältnisses wird standardmäßig die Peakfläche verwendet und diese in Relation zum verwendeten Aufkonzentrierungsvolumen gesetzt. Um das aufgegebene Volumen zu erhalten, wird die Veränderung des Messsignals des Drucksensors ΔU in mV notiert (siehe Kapitel 3.1.1). Da es sich bei der Messung wie schon beschrieben um ein Relativverfahren handelt, ist bei der Berechnung der Mischungsverhältnisse der Absolutwert des verwendeten Volumens in L (STP) nicht von Bedeutung. Zur Vereinfachung wird aber weiterhin von Volumen (und nicht Spannungsdifferenz) geschrieben. Um ein Mischungsverhältnis zu bestimmen, wird im ersten Schritt die durch die Integration erhaltene Peakfläche des Analyten durch das Aufgabevolumen geteilt; dies gibt die sogenannte Response:

$$Response\ R = \frac{Peakfläche}{Aufgabevolumen} \quad (3.2)$$

Um das Mischungsverhältnis des Analyten zu berechnen, wird nun folgendes durchgeführt:

$$MR_{Analyt} [ppt] = \frac{Response\ Analyt\ (R)}{Mittelwert\ Kalibrationsgas\ responses} \cdot MR_{Kalibrationsgas} \quad (3.3)$$

Das Mischungsverhältnis des Kalibrationsgases in ppt ($MR_{Kalibrationsgas}$) der entsprechenden Substanz wurde in einem Kalibrationsexperiment bestimmt. Die korrekte Berechnung des Mischungsverhältnisses des Analyten kann nur dann direkt erfolgen, wenn zwischen den Signalen des Kalibrationsgases und des Analyten ein linearer Zusammenhang besteht und die Konzentration des Kalibrationsgases und des Analyten innerhalb des linearen Bereichs des Detektors liegen. Ist dies nicht der Fall, muss das Mischungsverhältnis über eine Korrekturfunktion bestimmt werden. Im letzten Schritt werden der Mittelwert (MW_P) und die Standardabweichung (σ_P) des Mischungsverhältnisses des Analyten berechnet.

Wie wird der Kalibrationsgasverlauf über den Tag optimal abgebildet?

Durch die oben vorgestellte Methode zur Berechnung des Mischungsverhältnisses des Analyten ist es nicht möglich, eine vorhandene Drift des Systems (eine systematische Änderung des Detektorsignals) abzubilden. Eine Systemdrift kann viele verschiedene Ursachen haben. Beispielsweise können sich Umgebungstemperatur oder Umgebungsdruck ändern, wodurch die Sensitivität des Detektors über die Dauer eines Messtages variiert. Diese Änderung des Detektorsignals kann für verschiedene Substanzen unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Nicht-systematische Schwankungen des Detektors können ebenfalls auftreten und auch unterschiedlichste Ursachen haben. Um diese Schwankungen möglichst gut abzubilden und für Probenmessungen korrekt auszuwerten, wurden Reproduzierbarkeitsexperimente verwendet.

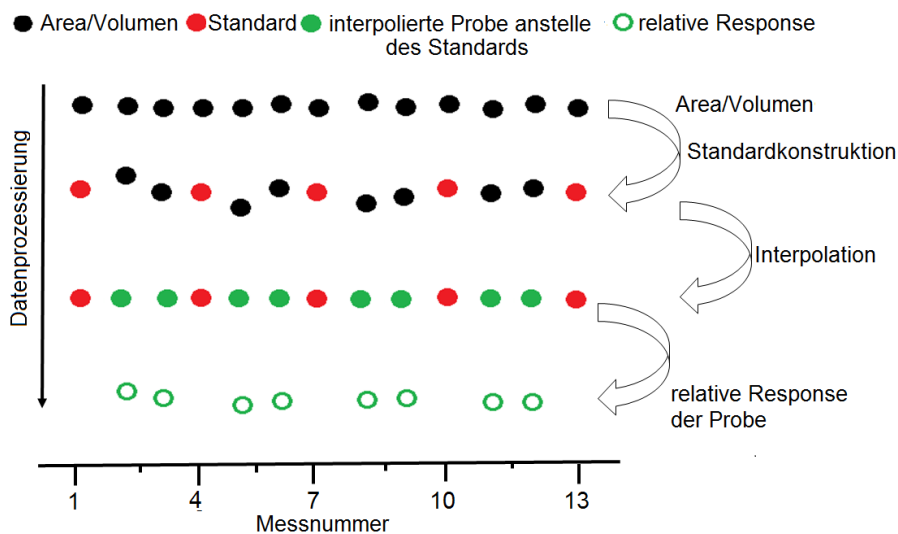


Abb. 3.17.: Darstellung der Evaluationsschritte einer Reproduzierbarkeitsmessung. Zuerst werden die Peakfläche-zu-Volumen-Verhältnisse gebildet (schwarze Punkte). Anschließend erfolgt daraus die Wahl der Kalibrationsgaspunkte (rot). Um eine Detektordrift herauszurechnen wird zwischen den gewählten Kalibrationsgaspunkten (linear) interpoliert (grüne Punkte). Anschließend wird das berechnete Peakflächen-zu-Volumen-Verhältnis durch die interpolierte Response anstelle der Probe dividiert. Somit wird die interpolierte relative Response der Probe erhalten. Verändert nach Sala (2013).

Nachdem das Kalibrationsgas vermessen wurde, wurden Kalibrationsgaspunkte festgelegt (siehe Abbildung 3.17). Um die Frage zu beantworten, wie der Kalibrations-

gasverlauf über den Tag optimal abgebildet werden kann, wurde der Kalibrationsgasverlauf mittels der folgenden drei Verfahren ausgewertet:

1. Berechnung des Mischungsverhältnisses des Analyten MR_{Analyt} über einen Kalibrationsgasverlauf mittels Mittelwert (MW)
2. Berechnung des Mischungsverhältnisses des Analyten MR_{Analyt} über einen Kalibrationsgasverlauf mittels Punkt-zu-Punkt-Interpolation (P2P)
3. Berechnung des Mischungsverhältnisses des Analyten MR_{Analyt} über einen Kalibrationsgasverlauf mittels linearem Fit über die Kalibrationsgase (Fit)

Für die Berechnung des Mischungsverhältnisses des Analyten MR_{Analyt} über einen Kalibrationsgasverlauf des Mittelwerts (MW) wurden alle Kalibrationsgaswerte gemittelt und anschließend die Analytresponse durch den Mittelwert der Kalibrationsgasresponsen dividiert. Bei der Punkt-zu-Punkt-(P2P)-Interpolation, wird die Annahme getätigt, dass der Detektor eine Signaländerung während der Messreihe erfährt, also sich die Response zwischen den beiden Kalibrationsgasmessungen ändert und diese Änderung innerhalb der Messzeit linear abgebildet werden kann. Dann ist es möglich, zwischen den beiden Kalibrationsgaspunkten linear zu interpolieren. Eine weitere Möglichkeit, die Detektordrift abzubilden, besteht auf einer linearen Regression über alle Kalibrationsgasmessungen des Tages (Fit). Nach der Interpolation wird die relative Response des Analyten (rR) an dem Punkt des interpolierten Kalibrationsgases bestimmt, indem die Response des Analyten durch die interpolierte Response des Kalibrationsgases dividiert wird:

$$rR_{interpoliert} = \frac{\text{Response des Analyten}}{\text{interpolierte Response des Kalibrationsgaswertes anstelle des Analyten}} \quad (3.4)$$

Die Reproduzierbarkeitsmessungen wurden mittels der idealen Integrationsmethode integriert und anschließend mit den drei Interpolationsmethoden ausgewertet. Es wurde festgestellt, dass die Methode der Wahl für die Kalibrationsgasbehandlung substanz- und detektorspezifisch ist. Die Verwendung des Mittelwerts liefert insgesamt die schlechtesten Ergebnisse. Die Auswertung mittels Punkt-zu-Punkt-(P2P)-Interpolation und mittels Fit liefern je nach Substanz unterschiedlich gute Ergebnisse. Tabelle 3.8 zeigt beispielhaft für das QP-MS und für das TOF-MS Reproduzierbarkeiten, die mit verschiedenen Interpolationsmethoden ausgewertet wurden.

Tab. 3.8.: Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Interpolationsmethode an vier unterschiedlichen Substanzen. Der jeweils niedrigste Wert wurde fett markiert. Alle Werte sind in % dargestellt.

Substanzname	QP-MS			TOF-MS		
	MW	P2P	Fit	MW	P2P	Fit
CFC-11	0.96	0.12	0.16	0.41	0.22	0.22
Halon-1211	0.77	0.56	0.50	1.03	0.40	0.43
Tribrommethan	3.56	1.35	1.21	1.31	1.04	1.18
Methyliodid	1.73	0.74	1.46	5.63	1.03	1.36

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Detektordrift mittels der Punkt-zu-Punkt-(P2P)-Interpolation korrigiert. Dieses Verfahren wurde bereits von Sala (2013) und Laube (2008) verwendet. In Abbildung 3.18 sind die Ergebnisse des TOF-MS als Säulendiagramm dargestellt. Im Anhang B sind alle Werte mit einfacher Standardabweichung tabellarisch aufgelistet.

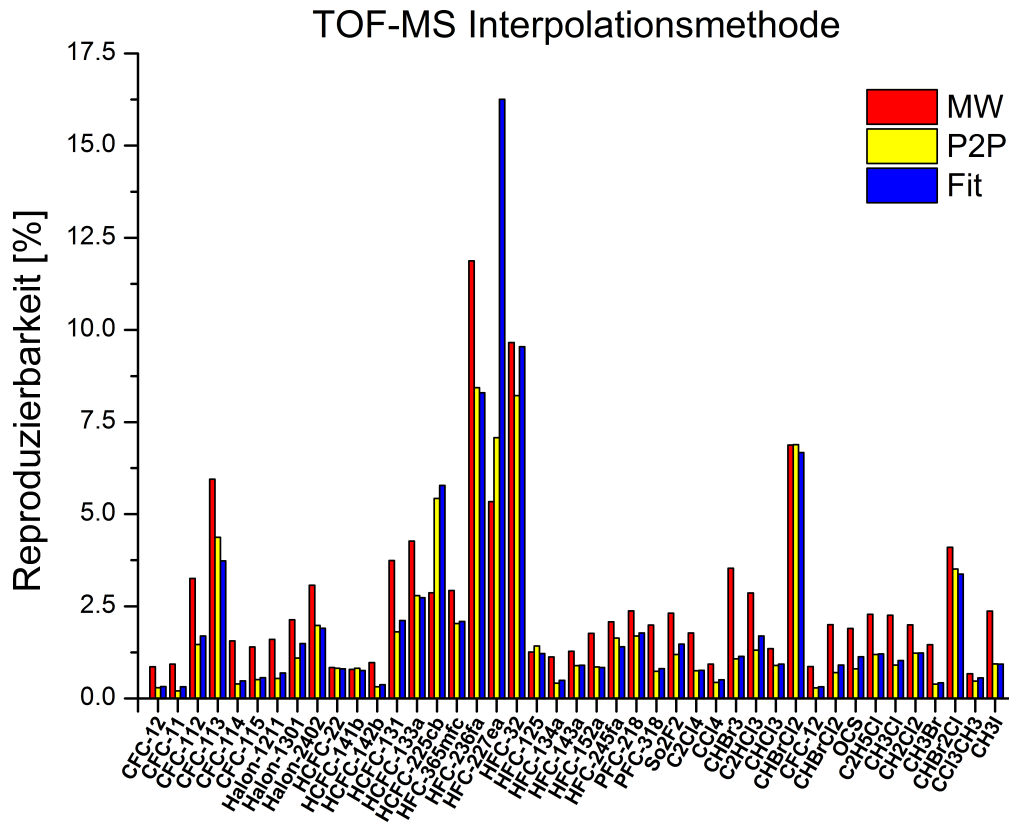


Abb. 3.18.: Vergleich der verschiedenen Interpolationsarten. Mittels idealer Integrations-einstellungen ausgewertete Reproduzierbarkeitsmessungen (drei Stück) mit 1 L (STP) Aufkonzentrierungsvolumen. In rot die Reproduzierbarkeit, ausgewertet über den Mittelwerte, in gelb die Reproduzierbarkeit, ausgewertet mittels einer P2P-Interpolation und in blau die Auswertung der Reproduzierbarkeit mittels linearer Anpassung. Die Fehlerbalken zeigen die einfache Standardabweichung über alle drei Reproduzierbarkeitsexperimente.

Wie Abbildung 3.18 und Tabelle 3.8 zeigen, erhält man durch die Interpolation über eine lineare Fit-Funktion je nach Detektor und Substanz ein etwas schlechteres Ergebnis als mit der linearen Punkt-zu-Punkt-(P2P)-Interpolation. Im Laufe der Auswertungen wurde festgestellt, dass die P2P-Interpolation stärkere Detektorschwankungen besser abfangen kann als eine Interpolation über einen linearen Fit. Ein weiteres Argument, was für eine P2P-Interpolation spricht ist, dass in diese Art der Interpolation keine Annahme gesteckt werden muss, wie bei einem linearen Fit, um sie zu verwenden. Des Weiteren sind die anderen beiden Methoden nur in Einzelfällen besser, weswegen alle Messungen - sofern nicht anders beschrieben - über die P2P-Interpolation ausgewertet wurden. Da so die optimale Methode zur Auswertung einer Reproduzierbarkeitsmessung herausgefunden wurde, wurden alle Reproduzierbarkeitsmessungen mittels der jeweils optimalen Integrationsmethode (siehe dafür Tabelle 3.7) und einer P2P-Interpolation ausgewertet.

4. Charakterisierung des analytischen Systems

Für die Erstellung eines digitalen Datenarchivs mussten an dem analytischen System notwendige Optimierungsarbeiten durchgeführt werden, welche es anschließend für die Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe zu charakterisieren galt. In dem ersten Teil des Kapitels werden einzelne Bestandteile des analytischen Systems beschrieben, die während der vorliegenden Arbeit verändert wurden.

Der zweite Teil des Kapitels charakterisiert und vergleicht die beiden verwendeten Massenspektrometer miteinander in Bezug auf die Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe und die Initialisierung eines digitalen Datenarchivs.

Quadrupol-Massenspektrometer (QP-MS) wurden bereits in einigen Studien zur Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe verwendet (Sala et al., 2014; Hall et al., 2013). Das hier verwendete QP-MS wurde bereits von Brinckmann (2011); Laube (2008) charakterisiert und dient als Referenzgerät.

Zum Schluss erfolgt ein Vergleich des QP-MS mit dem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) basierend auf Messungen, die im Rahmen der Initialisierung des digitalen Datenarchivs durchgeführt wurden. Danach erfolgt ein Vergleich mit dem AGAGE-Messnetzwerk. Da das AGAGE-Messnetzwerk auf eine langjährige Expertise im Aufzeichnen von Trends halogenierter Kohlenwasserstoffe zurückgreift, wird es in der hier vorliegenden Arbeit als Referenz verwendet.

4.1. Aufgabesystem

Um das System auf Verunreinigungen und Dichtigkeit zu untersuchen, wurde am Anfang einer jeden Messung ein sogenannter Blindwert gemessen. Dies geschieht mittels Aufkonzentrierung des Trägergases oder eines anderen Nullgases, meist Stickstoff. Das Träger- bzw. Nullgas wurde vor der Verwendung auf dessen Reinheit überprüft. Nur Gas, welches keine Signale bei den zu untersuchenden Substanzen aufweist, wurde verwendet. Zeigt die Messung des Blindwerts Signale, die bei vorherigen Messungen nicht zu sehen waren, kann dies auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden und muss genauer untersucht werden:

1. Ein Leck im System
2. Emissionen aus Bestandteilen, die im System verbaut sind und in Kontakt mit der Probe stehen
3. Ein sogenannter Memoryeffekt von schwerflüchtigen Komponenten

Zeigt die Messung des Blindwerts einen ähnlichen Signalverlauf wie eine Außenluftprobe und keine Signalabnahme bei mehrmaligem messen, so liegt ein Leck im System vor, welches dann gefunden und abgedichtet werden muss.

Zeigt die Blindwertmessung einen zu einer Außenluftprobe abweichenden Signalverlauf, welcher sich bei wiederholtem Messen nicht verändert, so können Emissionen aus verwendeten Bauteilen eine Ursache darstellen. Um dies im Vorhinein auszuschließen, wurden weitestgehend Edelstahloberflächen verwendet.

Ein weiterer Grund für einen zu einer Außenluftprobe abweichenden Signalverlauf kann ein sogenannter Memoryeffekt sein. Bei einem Memoryeffekt adsorbieren Substanzen an den Oberflächen bzw. an Kaltstellen des Systems, was bei stark schwerflüchtigen Substanzen am ausgeprägtesten zu beobachten ist. Identifizierbar ist ein Memoryeffekt, wenn bei mehrmaligen Blindwertmessungen die Intensität des entsprechenden Peaks immer kleiner wird. Um einen Memoryeffekt so gering wie möglich zu halten, wurden alle Leitungen beheizt.

Das Probenaufgabesystem verfügt, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, über zwei unterschiedliche Wege, Probe in das analytische System zu leiten (einmal ohne Trocknungspatrone und einmal mit). Beide Wege sind auf einen Memoryeffekt hin untersucht worden.

4.1.1. Memoryeffekt des Systems

Um zu prüfen, ob an dem System für bestimmte Substanzen ein Memoryeffekt vorliegt, werden abwechselnd ein Kalibrationsgas- und anschließend eine Blindwertmessung durchgeführt. Sind in der Blindwertmessung keine Signale hinzugekommen, so hat das analytische System keinen nachweisbaren Memoryeffekt. Eine solche Memoryeffekt-Messung wurde mit einem Kalibrationsgas (Jungfrau) und einer speziellen Gasmischung durchgeführt, die Tribrommethan (Bromoform) in einer im Vergleich zu den in der Außenluft vorkommenden Mischungsverhältnissen, sehr hohen Konzentration (ca. 60 ppt) enthielt. Dieser "Bromoformstandard" wurde verwendet, da Tribrommethan die schwerflüchtigste Substanz (Siedepunkt von 150 °C) ist, die im Moment an dem analytischen System vermessen wird. Wenn für Tribrommethan kein Memoryeffekt nachweisbar ist, sollte das analytische System für eine leichtflüchtigere Substanz ebenfalls keinen Memoryeffekt aufweisen. Ob ein Memoryeffekt im analytischen System vorliegt, wurde für verschiedene Bedingungen im Aufgabesystem getestet.

In Abbildung 4.1 sind Messungen über die Probenaufgabe ohne Trocknungspatrone zu sehen. Vermessen wurde zuerst das Kalibrationsgas Jungfrau (Tribrommethankonzentration von ca. 1.5 ppt). Mit diesem Kalibrationsgas war kein Memoryeffekt nachweisbar, weshalb der Bromoformstandard zur Memoryeffekt-Messung verwendet wurde. Nach dem Bromoformstandard wurde so oft Nullgas nachgemessen, bis die Tribrommethankonzentration unter der Nachweisgrenze ($S/N < 3$) lag. Bei der Probenaufgabe über den Weg ohne Trocknungspatrone war dies schon bei der ersten Nullgasmessung der Fall (siehe Abbildung 4.1). Somit liegt kein Memoryeffekt über den Probenaufgabenweg ohne Trocknungspatrone im System vor.

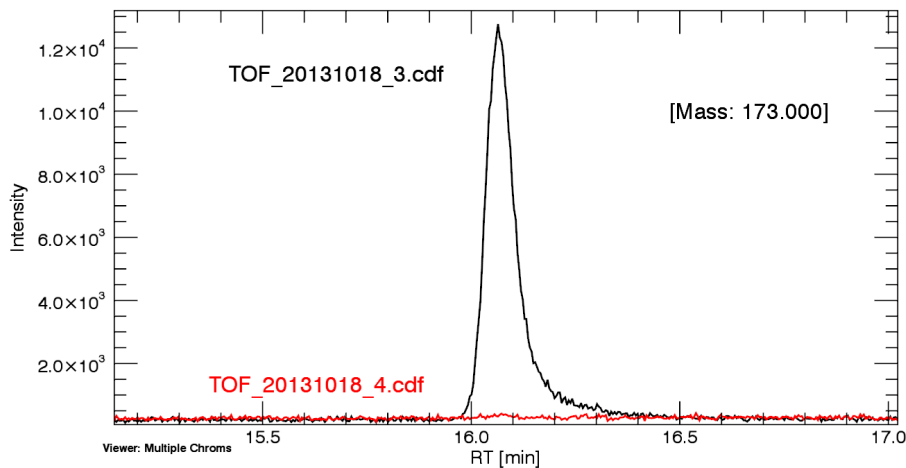


Abb. 4.1.: Abbildung zwei aufeinanderfolgender Chromatogramme der Massenspur 173 u. Die schwarze Massenspur ist der Signalverlauf des “Bromoformstandards”. Der rote Signalverlauf ist das Chromatogramm der Nullgasmessung über den Weg ohne Trocknung.

4.1.2. Trocknung

Troposphärisch gesammelte Luft weist meist einen hohen Wassergehalt relativ zur Konzentration der analysierten Substanzen auf. Abbildung 4.2 zeigt das Chromatogramm einer Messung mit einer gealterten Trocknung, welche nicht mehr genügend Wasser aus der Probe entfernen kann. Dort ist die Intensität des Wassers (19 u, schwarze Massenspur) um ein Vielfaches höher als das der koeluiierenden Substanz (z.B. CFC-113, grüne Massenspur). Dadurch kommt es zu Problemen (siehe Kapitel 3.1.4) bei der Analyse. Um diesen Problemen entgegen zu wirken, wird die zu analysierende Probenluft, bei der ein hoher Wassergehalt vermutet wird, vor der Aufkonzentrierung über eine Trocknungspatrone geleitet.

Die Trocknung besteht aus einem halbzölligen Edelstahlrohr, das auf einer Länge von 16 cm mit 85 cm³ Magnesiumperchlorat (Sigma Aldrich) befüllt ist. Angeschlossen ist die Trocknung über passende Swagelok-Verschraubungen. Um das pulverförmige Magnesiumperchlorat zu fixieren, wurde die Trocknung von beiden Seiten mit ca. 2 cm Glaswolle befüllt.

Da eine neu eingebaute Trocknung mit Magnesiumperchlorat für halogenierte Kohlenwasserstoffe Probleme bereitet, weil aktive Stellen mit den zu untersuchenden Substanzen belegt werden, wurde sie auf verschiedene Faktoren hin untersucht:

1. Temperatur der Trocknung
2. “Memoryeffekt” der Trocknung
3. Konditionierung der Trocknung

Temperatur der Trocknung

Um Kaltstellen am analytischen System zu vermeiden, wird das komplette System, welches mit Probe in Berührung kommt, beheizt. Bei einer Kaltstelle bleiben

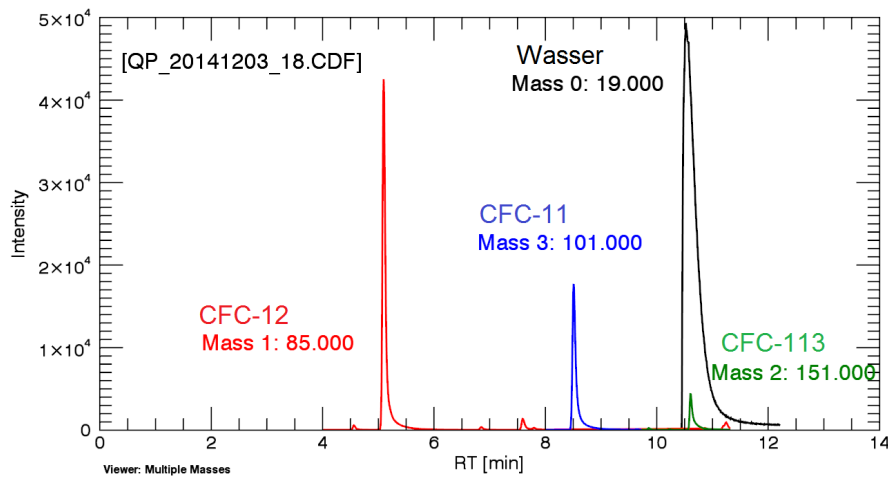


Abb. 4.2.: Darstellung der Wassermenge einer Außenluftprobe, die über eine gealterte Trocknung aufgegeben wurde und welche erneuert werden muss. Die Substanzen CFC-12 (ca. 525 ppt, Substanz mit der höchsten Konzentration), CFC-11 (blau) sind zu einem Vergleich dargestellt. CFC-113 (grün), koeluiert mit Wasser (schwarz).

Substanzen an dieser haften und gelangen nicht weiter zur Aufkonzentrierung und können somit nicht mehr exakt quantifiziert werden. Des Weiteren kann es passieren, dass über solche Kaltstellen Memoryeffekte auftreten, weshalb eine kontinuierliche und durchgehende Beheizung des Systems erforderlich ist. Die Beheizung des Systems schließt auch die Trocknung mit ein. Auch wurde die Trocknung, nachdem Probe bzw. Kalibrationsgas über sie geleitet wurde, evakuiert (siehe Kapitel 3.1.1). Dabei wurde herausgefunden, dass sich die Eigenschaft der Trocknung, Wasser aus der zu vermessenden Luft zu entfernen, je nach Temperatur ändert.

Mit Hilfe eines Heizdrahts wurde die Trocknung zuerst auf ca. 120 °C beheizt und anschließend vermessen. Dabei wurde festgestellt, dass die Temperatur für die Trocknung zu hoch ist, da zum einen fremde Substanzen emittiert werden, und zum anderen das vorher in der Trocknung gespeicherte Wasser wieder abgegeben wird. In Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1 sind Messungen der Masse 19 u^1 zu sehen, die bei unterschiedlichen Temperaturen der Trocknung durchgeführt wurden. Zu sehen ist, dass ab einer Temperatur von ca. 80 °C die Trocknung Wasser angibt. Für Temperaturen unter 80 °C wird dies nicht beobachtet, weshalb die Temperatur der Trocknung zwischen 60 °C - 70 °C gehalten wird.

Memoryeffekt der Trocknung

Um zu testen, ob die beheizte Trocknung einen Memoryeffekt hat und um diesen zu charakterisieren, wurde zuerst ein Kalibrationsgas vermessen und anschließend eine Blindwertmessung durchgeführt. Da aber die Konzentration an Tribrommethan im Kalibrationsgas Jungfrau zu gering war, konnte kein Memoryeffekt in der anschließenden Blindwertmessung festgestellt werden. Um eine höhere Konzentration an Tribrommethan zur Überprüfung des Memoryeffektes zu verwenden, wurde der Bromoformstandard über die Trocknung vermessen. Anschließend wurde so oft

¹die Hauptmasse von Wasser (18 u) wäre zu hoch konzentriert zum Messen

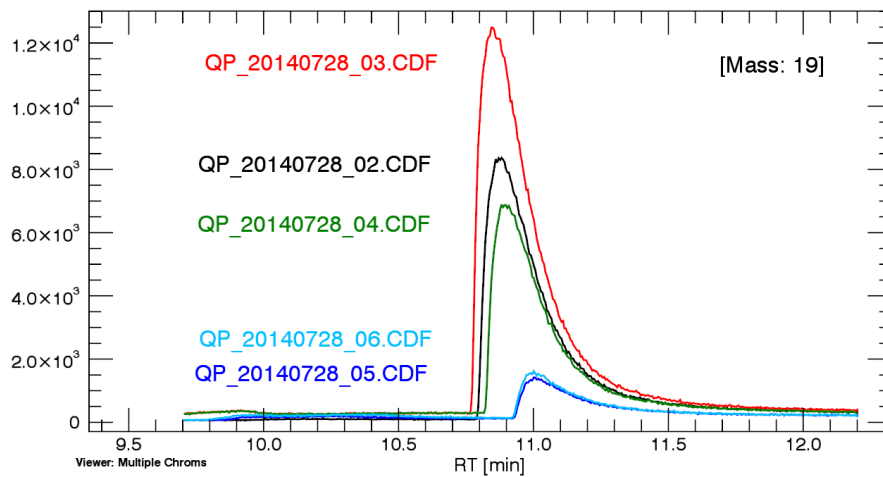


Abb. 4.3.: Messungen der Masse 19 u bei verschiedenen Temperaturen der Trocknung (siehe Tabelle 4.1).

Tab. 4.1.: Wasserintensität gemessen am QP-MS mit der Masse 19 u und die Temperatur der Trocknung (T).

Temperatur T [°C]	Intensität Wasser [counts]	Farbe Chromatogramm
80 °C	9000	schwarz
100 °C	12000	rot
80 °C	8000	grün
60 °C	1400	hellblau
60 °C	1400	dunkelblau

Nullgas vermessen, bis das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Tribrommethansignals unter der Nachweisgrenze ($S/N < 3$) lag. In Abbildung 4.4 und Tabelle 4.2 ist das Ergebnis dieses Tests zu sehen. In der ersten Blindwertmessung waren ca. 10 % der Konzentration des Bromoformstandards zu finden, in der zweiten Messung lag die Tribrommethankonzentration bei 2 %.

Tab. 4.2.: Zusammenfassung des Memoryeffekts mit dem Bromoformstandard bei gleichem Aufgabevolumen (0.28 mL (STP)) mit und ohne Trocknung.

S/N	Farbe im Chromatogramm	Kommentar	Memoryeffekt [%]
95	schwarz	ohne Trocknung (siehe Abb. 4.1)	-
NaN	rot	ohne Trocknung (siehe Abb. 4.1)	0
65	rot	mit Trocknung (siehe Abb. 4.4)	-
6	grün	mit Trocknung (siehe Abb. 4.4)	10
1	gelb	mit Trocknung (siehe Abb. 4.4)	2

In Abbildung 4.4 ist ein weiterer Effekt der Trocknung zu beobachten: Bei einem Vergleich des Tribrommethansignals ohne Trocknung (schwarz) und mit Trocknung (rot) ist ein Intensitätsabfall bei gleichbleibendem Aufkonzentrierungsvolumen zu beobachten, was durch die Adsorption von Tribrommethan an Magne-

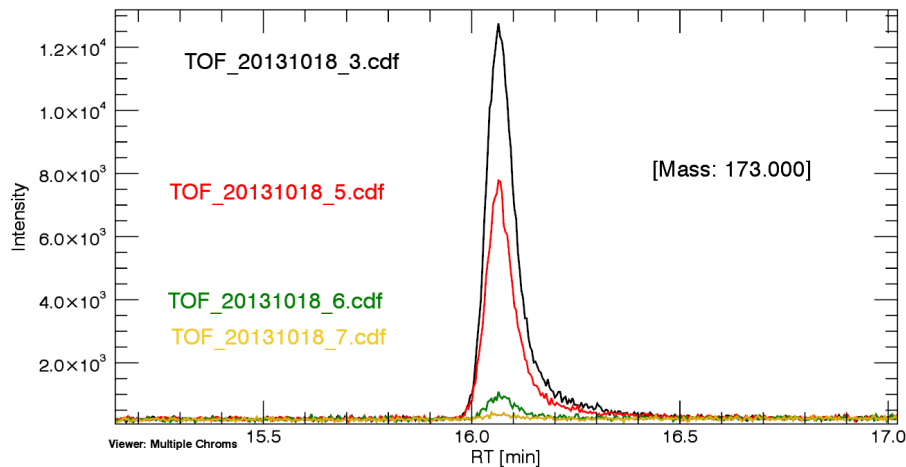


Abb. 4.4.: Chromatogramm des Bromoformstandards in schwarz (ohne Trocknung) und in rot (über die Trocknung). Die anschließende Nullgasmessung (über die Trocknung) ist in grün (ca. 10 %) und die zweite Nullgasmessung (über die Trocknung) in gelb (ca. 2 %) bei gleich hohem aufkonzentriertem Volumen (0.28 mL (STP)) dargestellt.

siumperchlorat zu erklären ist. Dieser Effekt umfasst ca. 40 % des Signals des Tribrommethans. Bei mehrmaligen Messungen mit und ohne Trocknung mit einem atmosphärisch konzentrierten Kalibrationsgas war dieser Effekt zu klein, um ihn beobachten zu können, weshalb er für atmosphärisch konzentrierte Proben vernachlässigbar ist. Um eine Adsorption von atmosphärisch interessanten Substanzen an der Trocknung im Vorhinein zu vermeiden, muss diese konditioniert werden (siehe nachfolgenden Punkt).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein Memoryeffekt von 10 % über die Trocknung in der nachfolgenden Messung besteht. Der Memoryeffekt wurde nur für die Substanz Tribrommethan im Bromoformstandard festgestellt. Tribrommethan ist die schwerflüchtigste Substanz; auch konnte der Effekt nicht in einem atmosphärisch konzentrierten Kalibrationsgas (Tribrommethankonzentration bis 5 ppt) beobachtet werden, weshalb er für die Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe vernachlässigt werden kann. Der Memoryeffekt nimmt mit fallender Siedetemperatur ab, weshalb er für die übrigen Substanzen vernachlässigt werden kann. Des Weiteren wurde eine Adsorption von Tribrommethan an der Trocknung beobachtet, die ca. 40 % umfasst, auch dieser Effekt konnte bei Messungen mit einem Kalibrationsgas nicht beobachtet werden und kann deshalb vernachlässigt werden.

Konditionierung der Trocknung

Da die Oberfläche einer frischen Trocknung sehr groß ist, bleiben Substanzen dort haften, weshalb sie konditioniert werden muss. Um eine Konditionierung zu erhalten, kann das Kalibrationsgas mehrere Male über die Trocknung vermessen werden. Für diese Methode werden einige Liter Kalibrationsgas verbraucht, die dann für Messungen nicht mehr zur Verfügung stehen. Deshalb wurde die Trocknung an eine Pumpe (TriVac NT 5) angeschlossen, mit der für 15 Minuten Luft durch die Trocknung gezogen wurde. Daraufhin war die Trocknung zwar erfolgreich konditioniert, reichte allerdings nur für ca. 200 L Analyseluft, bevor das Innenleben der Trock-

nung wieder erneuert werden musste. Die Trocknung ist im Probenaufgabesystem verbaut. Jedes Mal, wenn die Trocknung getauscht wird, muss das Probenaufgabesystem geöffnet werden. Dabei besteht immer die Gefahr, dass nach einem erneuten Einbau der Trocknung das System undicht wird. Deshalb muss es jedes Mal auf seine Dichtigkeit überprüft werden, was viel Zeit in Anspruch nehmen kann, weshalb ein ständiges Öffnen des Systems zu vermeiden ist.

Da eine möglichst lange Verwendungsdauer der Trocknung von der richtig gewählten Länge der Trocknung abhängt, wurde die Trocknung nur ca. 3 Minuten an die Pumpe gehängt. Bei anschließendem Testen wurde festgestellt, dass die Trocknung konditioniert und sofort einsatzbereit war und auch nach ca. 800 L Luft (Stand: 24.02.2015) nicht erneuert werden musste.

4.1.3. Einbau des MFC

Für die retrospektive Auswertung von niedrig konzentrierte Substanzen für das digitale Datenarchiv war es nötig, das Aufkonzentrationsvolumen von den regulären 280 mL (STP) und einer Geschwindigkeit von ca. 50 mL/min (Brinckmann, 2011) auf ein höheres Volumen und eine schnelle Aufkonzentrationsgeschwindigkeit zu setzen. Um einen Anhaltspunkt für das aufzukonzentrierende Volumen zu bekommen, das für den Nachweis von Substanzen im ppq Bereich notwendig ist, wurde die Aufkonzentrationsmenge des AGAGE-Messnetzwerks zum Vorbild genommen. Im regulären Messbetrieb werden bei AGAGE 2 L aufkonzentriert und bei Identifikationsläufen bis zu 4 L für ein Messinstrument (Miller et al., 2008; Vollmer et al., 2015b). Das Aufkonzentrationsvolumen bei dem hier verwendeten analytischen System wurde zunächst über ein Nadelventil reguliert. Dadurch konnte die Geschwindigkeit der Aufkonzentrierung über die Zeitspanne berechnet werden. Für eine schnellere Aufkonzentrierung ist das Nadelventil nicht zu verwenden, da es zu großen Ungenauigkeiten und damit zu schlechten Messpräzisionen führt, weil so die Geschwindigkeit nicht exakt kontrolliert werden kann. Deshalb ist es nicht möglich zu prüfen, bei welcher Geschwindigkeit eine quantitative Aufkonzentrierung stattfindet. Für die Erhöhung der Aufkonzentrationsgeschwindigkeit und -menge wurde ein Mass Flow Controller (dt. Massenflussregulierer, MFC) eingebaut. Der MFC kontrolliert den Massendurchfluss. Dabei wird das aufkonzentrierte Volumen durch ein Programm berechnet und aufgezeichnet. Des Weiteren wurde das Referenzvolumen um einen 10 L Behälter ergänzt. Eine exakte Beschreibung des Umbaus und der Charakterisierung des analytischen Systems für ausgewählte Substanzen ist in der Bachelorarbeit von Volz (2014) nachzulesen. Der MFC wurde aufgrund von Memoryeffekten (Sala, 2013) hinter die Probenschleife gesetzt und hat dadurch keinen Kontakt mit der zu analysierenden Probe.

Folgende Fragestellungen in Bezug auf die Charakterisierung des MFC wurden betrachtet:

1. Ist ein Unterschied zwischen Nadelventil und MFC zu beobachten?
2. Mit welchem Fluss kann eine Aufkonzentrierung stattfinden?
3. Ist die Aufkonzentrierung quantitativ?
4. Ist die Aufkonzentrierung reproduzierbar und linear?

Um den MFC zu testen, wurden Messungen mit einem Kalibrationsgas durchgeführt, wobei ein Fluss von 60 mL/min und 1 bar als Vordruck des Kalibrationsgases als Standardbedingungen verwendet wurden und veränderte Einstellungen des MFC als “Probenmessungen” behandelt wurden. Anschließend wurde die relative Response berechnet (siehe Kapitel 3.2.4). Da theoretisch immer derselbe Wert der relativen Response im Rahmen der Messpräzision erhalten werden sollte, können so Änderungen der relativen Response, die eventuell wegen der Verwendung des MFC entstehen, beobachtet werden.

Ist ein Unterschied zwischen Nadelventil und MFC zu beobachten?

Um zu testen, ob ein Unterschied bei der Probenaufnahme zwischen Nadelventil und MFC zu beobachten ist, wurden jeweils die Probenmessungen mit dem MFC durchgeführt und die Kalibrationsgasmessung mit dem Nadelventil bei einem Fluss von 60 mL/min und 1 bar als Vordruck des Kalibrationsgases. Bei Betrachtung der relativen Responses war im Rahmen der Messpräzision keine Abweichung zwischen Nadelventil und MFC festzustellen, weshalb anstelle des Nadelventils der MFC mit einem Fluss von 60 mL/min und 1 bar Vordruck für das Kalibrationsgas verwendet wurde.

Mit welchem Fluss kann eine Aufkonzentrierung stattfinden? Ist die Aufkonzentrierung quantitativ?

Für die retrospektive Betrachtung von unbekanntem Substanzen musste die Aufkonzentrierungsmenge erhöht werden, weshalb auch die Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit angepasst werden musste, um Aufkonzentrierungsmengen bis zu einer Höhe von 10 L in den regulären Messbetrieb zu integrieren. Wegen der Druckabhängigkeit der Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit (je höher der Vordruck, desto schneller die Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit), musste dies charakterisiert werden. In Tabelle 4.3 sind die verschiedenen Aufkonzentrierungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Vordruckes dargestellt.

Tab. 4.3.: Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Vordruckes (Volz, 2014).

Druck [bar]	Geschwindigkeit [mL/min]
0.5	52
1.0	86
2.0	162
3.0	248
4.0	336
5.0	420

Die Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit wurde mit 5 bar Vordruck (50 mL/min; 250 mL/min und 420 mL/min) relativ zu den Kalibrationsgaseinstellungen (1 bar, 60 mL/min) verändert, um Effekte des höheren Druckes auszuschließen. Volz (2014) stellte fest, dass vor einer Retentionszeit von 10 Minuten und einem Fluss von 420 mL/min bei einem konstanten Vordruck von 5 bar die relative Response ei-

niger Substanzen kleiner Eins wird². Die Vermutung, dass die Aufkonzentrierung nicht quantitativ ist und somit Substanzen verloren gehen, kann für Substanzen mit einer Retentionszeit kleiner 10 Minuten durchaus sein, da diese Substanzen sehr geringe Siedepunkte haben (kleiner 40 °C) und bei -80 °C auf der Probenschleife beweglich sind, weshalb zuerst bei ihnen eine Abweichung zu der erwarteten relativen Response zu erwarten ist. Die Überprüfungen für alle Substanzen bestätigten das in Volz (2014) beobachtete Ergebnis. Die Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit wurde auf 150 mL/min festgesetzt mit einem Vordruck von 2 bar, da so der Druck im System nicht zu hoch und eine quantitative Aufkonzentrierung gewährleistet ist. Des Weiteren sind die Probenbehälter, die am Institut vermessen werden, meist mit maximal 3 bar Überdruck bei Beginn der Messung befüllt, wodurch nur eine maximale Geschwindigkeit von 250 mL/min erreicht werden kann. Wegen des Druckabfalls in den Behältern, bedingt durch mehrmaliges Messen, wird die Probenaufkonzentrierungsgeschwindigkeit niedriger. Um eine über die Proben konstante Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden 150 mL/min Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit verwendet. Auch wurde festgestellt, dass das aufkonzentrierte Volumen, welches über den MFC bestimmt wurde, eine Vordruckabhängigkeit zeigt. Dabei wurde das Aufkonzentrierungsvolumen, welches mit dem Drucksensor bestimmt wurde, mit dem Aufkonzentrierungsvolumen des MFC verglichen. Aus diesem Grund wird das zu bestimmende aufkonzentrierte Volumen weiterhin über den Drucksensor bestimmt, sofern der Druck im System nicht konstant gehalten werden kann. Infolge des Einbaus des MFC mussten Charakterisierungsmessungen in Bezug auf Messpräzision und Linearität durchgeführt werden, da mit Hilfe des MFC das Aufkonzentrierungsvolumen vergrößert werden konnte. Die Ergebnisse in den nachfolgenden Kapiteln (siehe 4.2 und 4.3) dargestellt.

4.2. Messpräzision

Halogenierte Kohlenwasserstoffe müssen sehr präzise gemessen werden, um beispielsweise kleine Änderungen von sehr langlebigen Substanzen abbilden zu können. Bei einer Beobachtung der global gemittelten CFC-12 Konzentration ist zwischen 2007 und 2008 eine globale Abnahme der Konzentration von 0.4 % pro Jahr festzustellen (Montzka et al., 2011). Für die Beobachtung des Trends von CFC-12 in der Atmosphäre, muss die Messpräzision unter diesem jährlichen, global gemittelten Konzentrationsabfall liegen. So hat z.B. das Messnetzwerk AGAGE eine CFC-12 Messpräzision von 0.1 %³. Die Evaluierung der Messpräzision des analytischen Systems in Bezug auf halogenierte Kohlenwasserstoffe erfolgte durch Reproduzierbarkeitsmessungen (siehe Kapitel 3.2.3).

4.2.1. Bestimmung der Messpräzision

Wie bereits in Kapitel 3.2 gezeigt, ist das Verfahren der Wahl, die Daten auszuwerten, eine Basislinien bzw. Gauss-Integration mit maximal möglichen Halbwertsbreiten und zur Abbildung der Detektordrift die Punkt-zu-Punkt-Interpolation. Da sich eine Korrektur des Standardverlaufes auch auf die Probenwerte auswirkt, muss

²Für die Substanzen HFC-23, H-1301, CFC-12, CFC-113, 1,1,1-Trichlormethan, Tetrachlorethen

³<http://agage.mit.edu/instruments>; zuletzt abgerufen am 03.02.2015.

sichergestellt werden, dass dadurch die Präzision, mit der eine Probe gemessen werden kann, nicht über- oder unterschätzt wird. Die Messpräzision des vorliegenden Systems wurde über eine Reproduzierbarkeitsmessung bestimmt. Bei einer Reproduzierbarkeitsmessung (siehe Abbildung 4.5) wird das Kalibrationsgas anstelle der Proben gemessen. Diese idealisierte Messung hat den Vorteil, dass zum einen immer der gleiche Wert herauskommen sollte und zum anderen, dass dieser Wert bekannt ist (nämlich der des Kalibrationsgases). Sind alle Messpunkte der Proben ausgewertet und normiert, sollte die relative Response der Probenpaare immer Eins betragen.

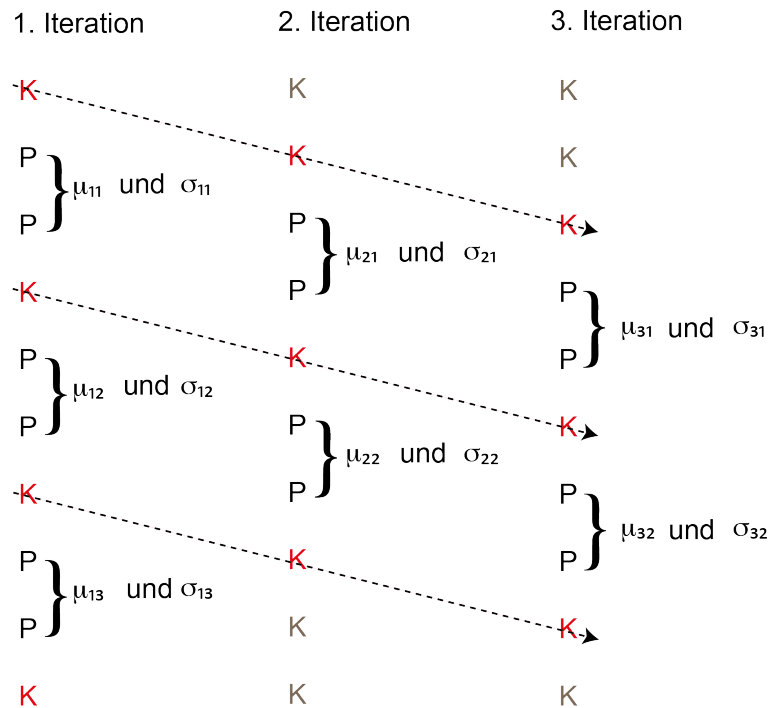


Abb. 4.5.: Auswertung einer Reproduzierbarkeitsmessung. Anstelle der dargestellten Proben (P) wurde ebenfalls das Kalibrationsgas (K) gemessen. Unter (μ) ist der Mittelwert der Probenpaare mit dessen relativer Standardabweichung (σ) dargestellt, durch die Iteration erhöht sich die theoretisch gemessene Anzahl an Probenpaaren. Wobei der erste Index für den Iterationsschritt und der zweite Index für die Nummer der Probenmessung zu verstehen ist.

Um eine höhere Anzahl an Probenpaaren zu erhalten, werden die theoretisch gesetzten Kalibrationsgaspunkte iteriert, indem die Punkte bei der Auswertung gegeneinander verschoben werden. Dadurch wird die theoretische Anzahl an vorhandenen Probenpunkten erhöht (siehe Abbildung 4.5). Durch die Normierung der Messpunkte muss für jeden gemessenen Punkt der Wert Eins herauskommen. Die Schwankung um diesen Wert ist die Messpräzision des Systems. Um diese genauer zu charakterisieren, werden zwei Werte ermittelt:

1. Der Mittelwert der Standardabweichung der Probenpaare (σ) entspricht dem Wert α
2. Der Mittelwert der Standardabweichung der Mittelwerte der Probenpaare (μ) entspricht dem Wert β

α ist ein Maß für das System, wie exakt eine Probe gemessen werden kann und kann sowohl bei einer Reproduzierbarkeitsmessung als auch bei einer anderen Messung bestimmt werden. Durch diesen Wert kann die Tagesschwankung der Probenmessung bestimmt werden. β kann nur bei einer Reproduzierbarkeitsmessung berechnet werden, da bei dieser Messung der Wert der Probenpaare gleich ist. Dieser Wert bildet die Präzision des analytischen Systems ab. Die Messpräzision des Systems ζ für die hier vorliegende Arbeit wurde folgendermaßen bestimmt (siehe Abbildung 4.6): Das Reproduzierbarkeitsexperiment wurde mittels einer Gauss-Integration mit den Einstellungen aus Tabelle 3.7 integriert und anschließend mittels einer Punkt-zu-Punkt-Interpolation ausgewertet. Anschließend wurden die Werte α und β bestimmt. Zur Vermeidung einer Über- bzw. Unterschätzung der Messpräzision wird der größere der beiden Werte als Messpräzision ζ angegeben.

$$\text{Messpräzision } \zeta = \begin{cases} \beta & \text{falls } \alpha \leq \beta \\ \alpha & \text{falls } \alpha > \beta \end{cases} \quad (4.1)$$

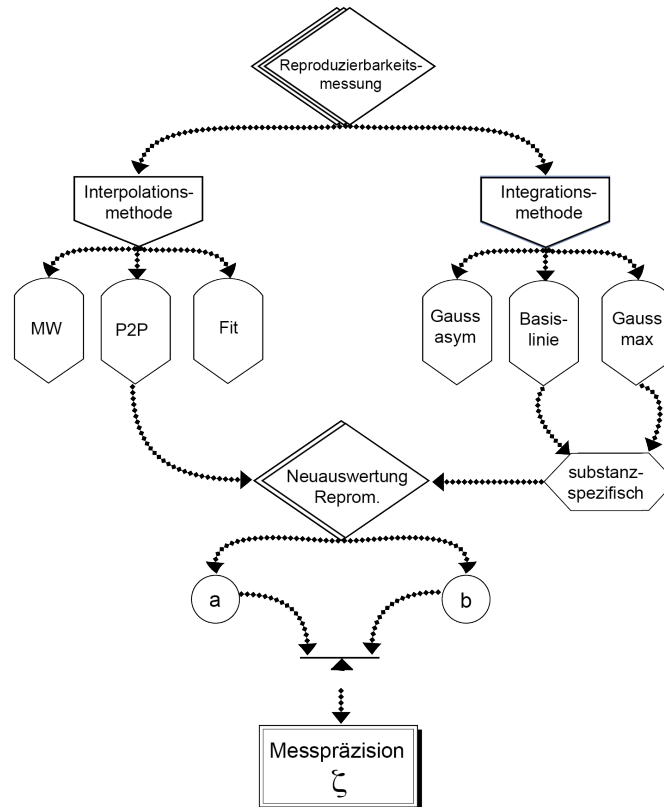


Abb. 4.6.: Vereinfachte, schematische Zusammenfassung der Reproduzierbarkeitsexperimente. Dargestellt sind die Auswertung und Datenbehandlung (Integration und Interpolation). Die Reproduzierbarkeit wurde je nach Substanz mittels einer Basislinien-Integration oder einer Gauss-Integration mit maximal möglichen Halbwertsbreiten integriert. Die Detektordrift wurde über eine Punkt-zu-Punkt-(P2P)-Interpolation korrigiert und anschließend wurden die Werte α oder β erhalten. Wobei der größere der beiden Werte die Messpräzision ζ des Systems ergibt.

4.2.2. Vergleich der Messpräzision

Für die Etablierung eines digitalen Datenarchivs mit dem TOF-MS muss sichergestellt werden, dass das TOF-MS in einem Präzisionsbereich messen kann, mit dem Trends und Emissionen halogener Spurengase präzise erkannt und aufgezeichnet werden können. Aus diesem Grund wird es mit dem bereits etablierten QP-MS verglichen. Durch den in Kapitel 3 beschriebenen Aufbau und das beschriebene Messverfahren können die Detektoren der beiden Massenspektrometer direkt verglichen werden, da die Probenaufgabe, die Aufkonzentrierung der Probe und die Trennung im GC für beide Massenspektrometer gleich ist.

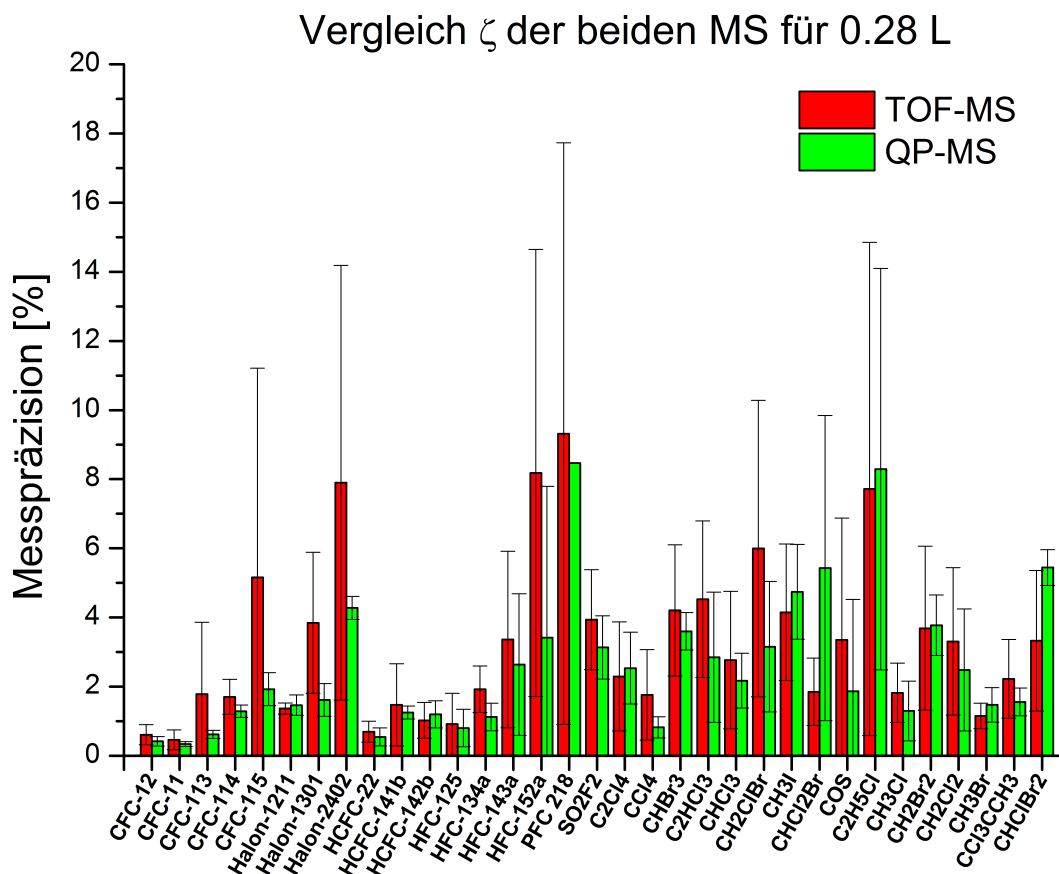


Abb. 4.7.: Vergleich der Messpräzision des QP-MS (grün) mit dem TOF-MS (rot) als Säulendiagramm. Die Fehlerbalken repräsentieren die ein Sigma Standardabweichung über fünf Reproduzierbarkeitsexperimente mit einem Aufkonzentrierungsvolumen von 0.28 L.

In Tabelle 4.4 sind Messpräzisionen von fünf Substanzen, die den Konzentrationsbereich der gemessenen Substanzen zum größten Teil abdecken, exemplarisch dargestellt. Abbildung 4.7 zeigt ein Vergleich der beiden Massenspektrometer für alle Substanzen. Die aufgelisteten Reproduzierbarkeiten der restlichen Substanzen befinden sich im Anhang B.

Bei einem Vergleich der Messpräzisionen für ein Aufkonzentrierungsvolumen von 0.28 L hat das QP-MS die Tendenz, eine leicht bessere Messpräzision zu besitzen. Dies ist jedoch nicht signifikant außerhalb der Fehlergrenzen des TOF-MS. Somit ist die Messpräzision der beiden Detektoren für kleine Aufkonzentrierungsvolumina

Tab. 4.4.: Messpräzision ζ des QP-MS und des TOF-MS als Mittelwert von fünf durchgeführten Messreihen zu je 20 Messungen und einem Aufkonzentrationsvolumen von 0.28 L. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung über die fünf Reproduzierbarkeitsmessungen.

Substanz	Formel	ζ QP-MS [%]	ζ TOF-MS [%]
CFC-12	CCl_2F_2	0.56 ± 0.31	0.56 ± 0.18
CFC-11	CCl_3F	0.45 ± 0.26	0.54 ± 0.23
Halon-1211	CBrClF_2	1.56 ± 0.52	0.94 ± 0.39
Methyliodid	CH_3I	3.96 ± 0.72	3.44 ± 1.61

auf dem gleichen Niveau. Durch die Umbauten am analytischen System (siehe dazu 4.1.3) konnten größere Probenmengen aufkonzentriert werden. Größere Probenmengen sollten eine bessere Reproduzierbarkeit erzielen, da die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse größer werden und kleine Fehlerquellen während der Probenaufgabe und -aufkonzentrierung (z.B. Adsorption an aktiven Stellen der Rohrleitungen) relativ zum aufkonzentrierten Volumen minimiert werden können. In Abbildung 4.8 ist ein Vergleich der Messpräzision bei unterschiedlichen Aufkonzentrationsvolumina für das TOF-MS als Säulendiagramm dargestellt.

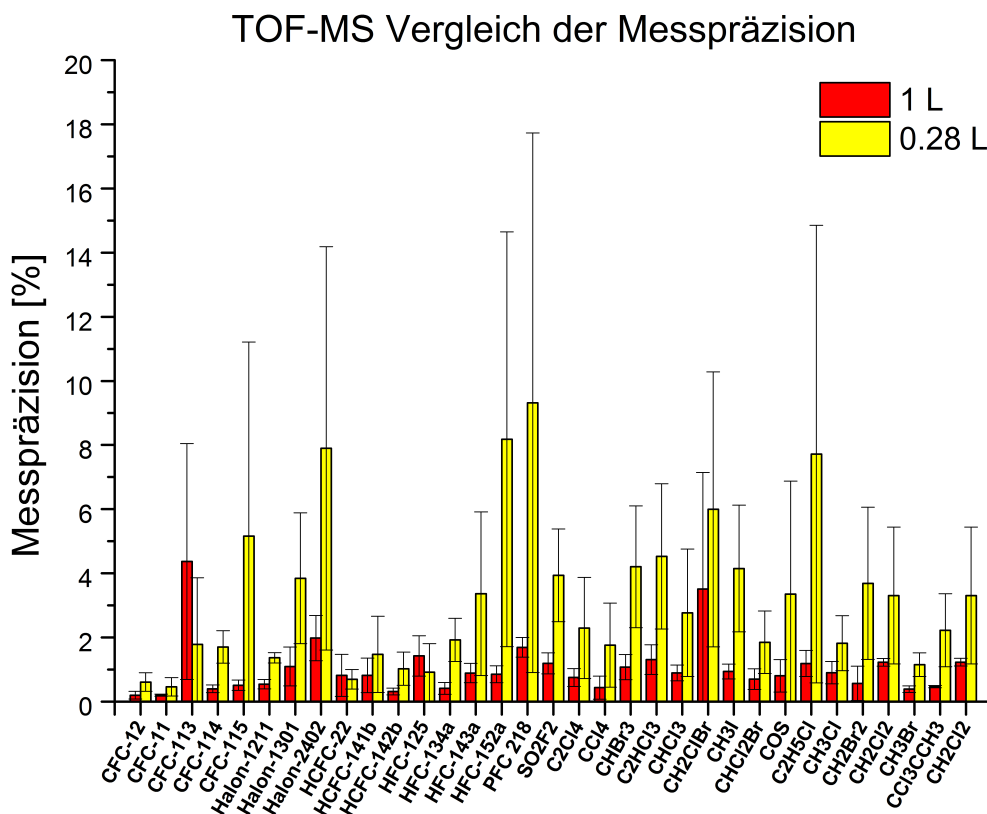


Abb. 4.8.: Vergleich der Mittelwerte der Messpräzision ζ der jeweiligen Substanzen des TOF-MS für Reproduzierbarkeitsmessungen, durchgeführt mit 280 mL (STP) (gemittelt über fünf Messungen) in gelb und 1.0 L (STP) gemittelt über drei Messungen in rot mit den jeweiligen Standardabweichungen (ein Sigma).

Anhand des Vergleichs ist für die meisten Substanzen eine signifikante Verbesserung um einen Faktor von im Mittel 3.4 zu beobachten. Zum einen wird durch die Ände-

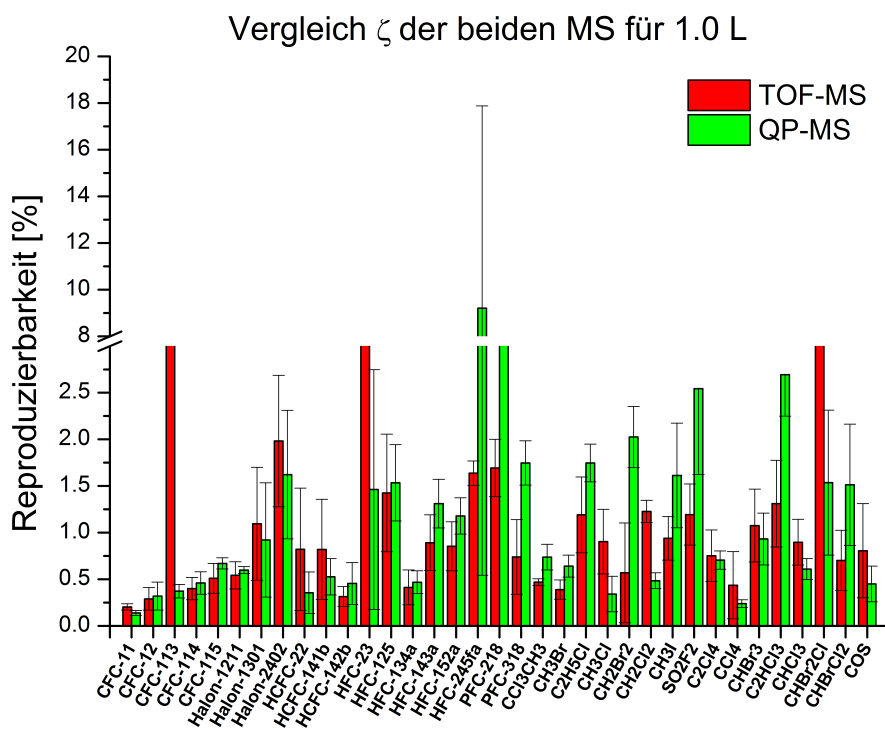


Abb. 4.9.: Vergleich der Messpräzision des QP-MS (grün) mit dem TOF-MS (rot) als Säulendiagramm. Die Fehlerbalken repräsentieren die ein Sigma Standardabweichung über drei Reproduzierbarkeitsexperimente mit einem Aufkonzentrierungsvolumen von 1.0 L. Bei einigen Substanzen ist kein grüner Balken dargestellt. Diese Substanzen wurden nicht im QP-MS ausgewertet.

Die Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, weshalb Substanzen mit einer besseren Präzision integriert werden können. Zum anderen werden durch die Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens Effekte, wie z.B. ein Memoryeffekt oder Effekte während der Aufkonzentrierung relativ zum aufkonzentrierten Volumen kleiner, was mit einer Verbesserung der Messpräzision einhergeht. Durch diese enorme Verbesserung der Messpräzision, kann gesagt werden, dass die gefundene Messpräzision für 280 mL (STP) nicht nur eine Messpräzision des Detektors widerspiegelt, sondern auch eine Messpräzision des kompletten analytischen Systems.

Bei einer Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens werden Effekte des analytischen Systems, z.B. Effekte bei der Aufkonzentrierung, sehr klein relativ zum angereicherten Volumen. Somit ist die Messpräzision für halogenierte Kohlenwasserstoffe nicht nur durch den verwendeten Detektor limitiert, sondern durch das gesamte analytische System. Durch die signifikante Verbesserung der Messpräzision wurde das TOF-MS mit dem QP-MS für das Aufkonzentrierungsvolumen von 1.0 L verglichen. In Tabelle 4.5 und Abbildung 4.9 ist das Ergebnis des Vergleichs dargestellt. Eine Übersicht über alle Messpräzisionen ist in Anhang B gegeben.

Eine Betrachtung der Messpräzision im Hinblick auf hohen Aufkonzentrierungsvolumina (1.0 L) zeigt eine leicht bessere Messpräzision bei hochkonzentrierten Substanzen für das QP-MS. Das TOF-MS hingegen weist eine bessere Messpräzision für die niedrig konzentrierten Substanzen auf. Hierbei haben beide Detektoren innerhalb ihrer Fehler eine gleich gute Messpräzision. Die beste Messpräzision bei beiden

Tab. 4.5.: Messpräzision ζ des QP-MS und des TOF-MS als Mittelwert von drei durchgeführten Messreihen mit jeweils 20 Messungen und einem Aufkonzentrierungsvolumen von 1.0 L. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung über die drei Reproduzierbarkeitsexperimente.

Substanz	Formel	ζ QP-MS [%]	ζ TOF-MS [%]
CFC-12	CCl_2F_2	0.32 ± 0.15	0.29 ± 0.12
CFC-11	CCl_3F	0.14 ± 0.03	0.20 ± 0.03
Halon-1211	CBrClF_2	0.60 ± 0.04	0.54 ± 0.15
Methyliodid	CH_3I	1.61 ± 0.56	0.94 ± 0.23

Detektoren zeigt die Substanz CFC-11 mit den Werten (0.14 ± 0.03) % beim QP-MS sowie (0.20 ± 0.03) % beim TOF-MS. In Bezug auf das digitale Datenarchiv können durch die sehr guten Messpräzisionen bei hohen Aufkonzentrierungsvolumina atmosphärische Trends von halogenierten Kohlenwasserstoffen präzise gemessen und dadurch erkannt und aufgezeichnet werden.

4.3. Linearität

Halogenierte Kohlenwasserstoffe liegen aufgrund ihrer unterschiedlich langen Lebenszeiten und Emissionen in der Atmosphäre in einem großen Konzentrationsbereich mit unterschiedlichen Variabilitäten vor, z.B. bei unterschiedlichen Sammelorten (Stratosphäre oder Troposphäre) oder bei lokal auftretenden Emissionen. Um ein digitales Datenarchiv zu initialisieren, muss der erwartete Messbereich der halogenierten Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Zum einen muss der Konzentrationsbereich von Substanzen betrachtet werden, deren Emissionen sinken und die in der Atmosphäre abgebaut werden und zum anderen Substanzen, deren Emissionen steigen. Um dieses Ergebnis genau und präzise abbilden zu können, muss der verwendete Detektor einen großen linearen Bereich aufweisen. Ein weiterer Vorteil eines linearen Detektors ist, dass das Mischungsverhältnis einer gemessenen Substanz in einer Probe, wie in Kapitel 3 beschrieben, berechnet werden kann. Das Detektorsignal der Substanz sollte mit dem Detektorsignal der Substanz aus dem Kalibrationsgas in einem linearen Zusammenhang stehen. Kommt der Aspekt der retrospektiven Betrachtung unbekannter Substanzen hinzu, ist es umso wichtiger, einen Detektor zu haben, der für den in der Atmosphäre vorkommenden Bereich von Mischungsverhältnissen der entsprechenden Substanz lineares Verhalten zeigt. In der atmosphärenchemischen Spurenanalytik sind Electron-Capture-Detektoren (ECD) verbreitet, deren Nichtlinearität ein bekanntes Problem darstellt. Der Nachteil von solchen nichtlinearen Detektoren ist jedoch, dass diese korrigiert werden müssen. Für ein TOF-MS ist diese Korrektur jedoch extrem aufwendig, da alle zu betrachtenden Massen separat korrigiert werden müssten. Dazukommend müssten auch für unbekannte Substanzen Nichtlinearitätskorrekturen durchgeführt werden, was, wenn diese nicht in dem für Linearitätsmessungen verwendeten Kalibrationsgas zu finden sind, ein unlösbares Problem darstellt. Zur Evaluierung der Linearität beider Detektoren wurden Linearitätsmessungen mit unterschiedlichen Aufkonzentrierungsvolumina durchgeführt. Die unterschiedlichen Aufkonzentrierungsvolumina decken einen Bereich von 0.09 L bis zu 10.00 L ab. Bei Abbildung 4.10 ist auf

der unteren x-Achse die Substanzmenge (mass on column) in Nanogramm aufgetragen, auf der oberen x-Achse das Aufkonzentrierungsvolumen und auf der y-Achse die normierte relative Response dargestellt. Die Messpräzision beträgt zwei Sigma. Die gestrichelte Linie stellt das Standardaufkonzentrierungsvolumen dar. Infolge der Normierung der relativen Response auf das Aufkonzentrierungsvolumen sollte somit bei jedem Aufkonzentrierungsvolumen die relative Response von Eins erreicht werden (schwarze Linie). Ist dies innerhalb der Fehlergrenzen nicht gegeben, wird von einem nichtlinearen Verhalten gesprochen.

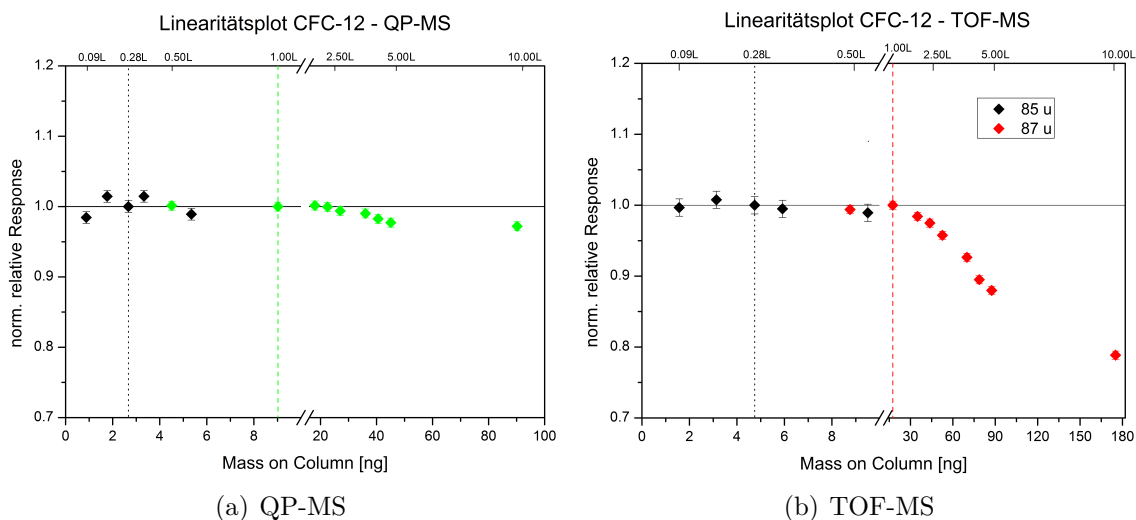


Abb. 4.10.: Linearitätsplots der Substanz CFC-12 für ein Kalibrationsgasaufkonzentrierungsvolumen von 280 mL (gepunktete Linie) und 1.0 L (gestrichelte Linie) für verschiedene Aufkonzentrierungsvolumina (obere x-Achse) und die Berechnete Menge an Substanz pro Säule (Mass on Column). Links das QP-MS und rechts das TOF-MS für die Massen 85 u und 87 u. Durch die Normierung sollte für jedes aufkonzentrierte Volumen eine relative Response von Eins (ideale relative Response, schwarze Linie) erwartet werden. Die Fehlerbalken stellen den zweifachen Messfehler dar.

Bei der Betrachtung der Linearität des QP-MS fällt auf, dass es für niedrigere Aufkonzentrierungsvolumina ein Lineares Verhalten ausweist, welches von Brinckmann (2011) bis zu einem Aufkonzentrierungsvolumen von ca. 280 mL ebenfalls gefunden wurde und somit bestätigt werden kann. Betrachtet man die Linearität und die Messpräzision für Aufkonzentrierungsvolumina bis zu 10 L, so fällt nichtlineares Verhalten auf. Dieses Verhalten ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie das des TOF-MS. Durch die Verbesserung der Messpräzision bei größerem Aufkonzentrierungsvolumen ist die Messpräzision so gut, dass nun kleinere nichtlineare Schwankungen des Detektors abgebildet werden können oder aber es gibt Effekte vor dem Detektor des QP-MS (somit Probenaufgabe, Anreicherung, Separation im GC), die eine Nichtlinearität verursachen. Aus der Literatur ist der große lineare Bereich des QP-MS bekannt (Gross, 2004), weshalb die beobachteten Nichtlinearitäten des QP-MS wahrscheinlich Effekte des analytischen Systems oder der Aufkonzentrierungsdauer sind, da bei 150 mL/min für ein Aufkonzentrierungsvolumen von 10 L ca. 1 Stunde aufkonzentriert werden muss.

Dadurch verbleiben die zu Beginn aufkonzentrierten Substanzen sehr lange auf der

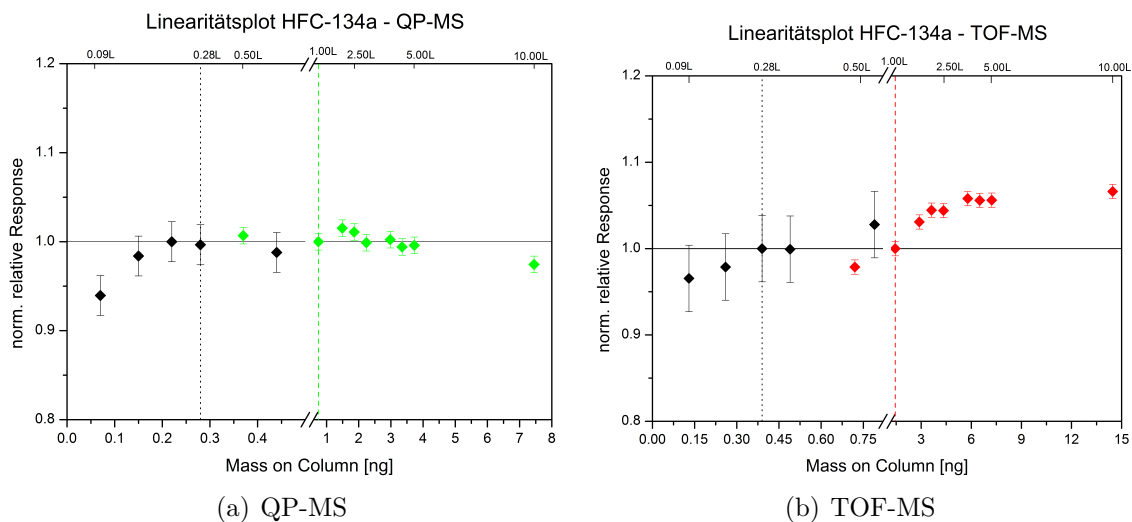


Abb. 4.11.: Gleiche Abbildung wie 4.10 für die Substanz HFC-134a.

Tab. 4.6.: Zusammenfassung der Linearitätsmessung für hohe Aufkonzentrierungsvolumina (bis 10 L). Es wird jeweils der Bereich der beobachteten Linearität angegeben, wobei NL für beobachtetes, nichtlineares Verhalten steht.

Substanz	Linearitätsbereich	Substanz	Linearitätsbereich
H-1301	bis 10 L	BrClCH ₂	NL
CFC-115	bis 10 L	HFC-245fa	bis 10 L
CFC-12	bis 3 L	C ₂ H ₅ Cl	bis 2 L
HCFC-22	bis 3 L	CH ₂ Cl ₂	bis 10 L
HFC-134a	bis 5 L	HFC-141b	bis 3 L
CH ₃ Cl	bis 3 L	CFC-113	bis 4 L
H-1211	bis 10 L	H-2402	bis 5 L
HFC-152a	bis 10 L	CHCl ₃	bis 4 L
CFC-114	bis 10L	CH ₂ Br ₂	bis 10 L
CH ₃ Br	NL	C ₂ Cl ₄	bis 4 L
HFC-142b	bis 5 L	CCl ₃ CH ₃	bis 4 L
CFC-11	bis 10 L	CHBr ₃	NL
PFC-218	NL	COS	NL
HFC-125	NL	CH ₂ I	bis 10 L
HFC-23	NL		

Probenschleife. Tabelle 4.6 gibt eine Zusammenfassung der Linearität der Substanzen für große Aufkonzentrierungsmengen (bis 10 L) wieder. Bei Betrachtung des TOF-MS für die Abbildungen 4.10 und 4.11 fällt auf, dass das TOF-MS für CFC-12 einen linearen Verlauf bis zu einem Aufkonzentrierungsvolumen von 1.0 L aufweist. Da das QP-MS, wie Tabelle 4.6 zusammenfasst einen sehr hohen linearen Bereich aufweist, können die starken Nichtlinearitäten (bis zu 20 % für CFC-12 oder bis zu 10 % für HFC-134a) des TOF-MS nicht durch das analytische System vor den Detektoren erklärt werden. Würde die Nichtlinearität durch die Probenaufgabe, Probenaufkonzentrierung oder die Separation im GC verursacht werden, müssten die Nichtlinearitätsverläufe für beide Massenspektrometer identisch sein. Da dies nicht der Fall ist, und nur das TOF-MS diese starken Nichtlinearitätsverläufe aufweist

müssen andere Faktoren eine Rolle spielen. Weshalb das das TOF-MS auf unterschiedliche Faktoren hin untersucht wurde. Die Ergebnisse der Untersuchung werden nachfolgend aufgeführt. Bei dieser Art der Linearitätsmessung wurde nur das aufkonzentrierte Volumen des Analyten geändert, nicht aber die Konzentration der Probe, weshalb eine Konzentrationsabhängigkeit der Linearität vorliegen kann. Um eine Konzentrationsabhängigkeit der Linearität auszuschließen, wurden die Substanzen in Gruppen mit ähnlichen Konzentrationen unterteilt. In den verschiedenen Gruppen traten lineare und nichtlineare Verläufe gemischt auf, weshalb eine Konzentrationsabhängigkeit der Linearität ausgeschlossen werden kann. Zur Überprüfung einer fragmentabhängigen Linearität wurde für unterschiedliche Substanzen das gleiche Molekül-Fragment ausgewertet. Abbildung 4.12 zeigt das Ergebnis dieses Vergleichs.

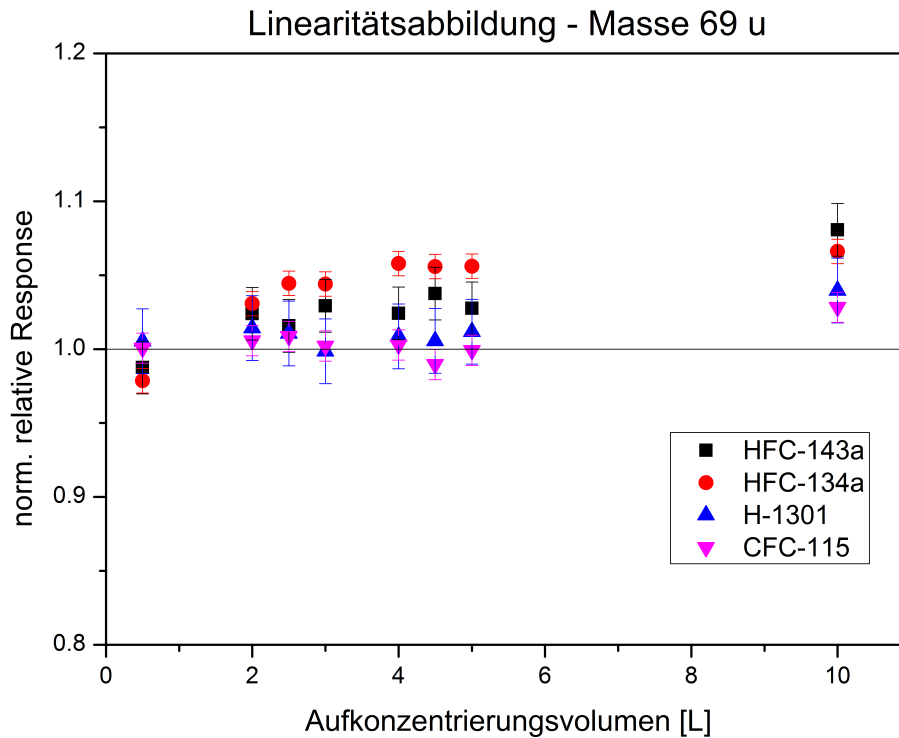


Abb. 4.12.: Auf das Aufkonzentrierungsvolumen normierte Linearitätsmessungen, für unterschiedliche Substanzen mit der gleichen Massenspur 69 u. Bei einem linearen Verhalten sollte die relative Response für alle Aufkonzentrierungsvolumina Eins betragen. Die Fehlerbalken stellen den zweifachen Messfehler dar.

Würde die Linearität für ein Fragment gelten, so müsste unabhängig von Substanz oder Mischungsverhältnis, dieses Fragment überall linear sein. Dies ist nicht der Fall, da in Abbildung 4.12 die Massenspur 69 u von H-1301 lineares Verhalten zeigt und von HFC-134a nicht. Die Nichtlinearität des TOF-MS ist aus der Literatur bekannt (siehe Hoffmann and Stroobant (2007)), weshalb der Analog-zu-Digital-Wandler (AD-Wandler) des TOF-MS als weiterer Anhaltspunkt näher betrachtet wurde. Durch intensive Kommunikation mit den Herstellern des TOF-MS (Fivetechologies GmbH) wurde der sogenannte Diskriminator als eine zweite Problematik entdeckt.

- Der AD-Wandler
Ein AD-Wandler verarbeitet die elektronischen Signale des Multi-Channel-Plate-Detektors (MCP, Sekundärelektronenvervielfacher). Bei einem TOF-MS treffen die Ionenpakete in relativ kurzen Zeitintervallen auf den Detektor, weshalb die Signaländerung pro Zeit sehr schnell ist. Deshalb wird eine sehr hohe Anforderung an den AD-Wandler gestellt. In den meisten TOF-MS ist ein 8-bit Wandler eingebaut, so auch in dem Bench TOF-dx. Dadurch wird die Intensität des Detektorausganges in numerische Werte von 0-255 konvertiert (Gross, 2004). Der 8-bit Wandler schränkt den dynamischen Bereich des TOF-MS ein.
- Der Diskriminator
Der Diskriminator dient zur Unterdrückung von zu hohem Rauschen, indem er alle Signale bis zu einer definierten Höhe abschneidet. Er hilft zwischen einem elektronischem Signal und dem Rauschen eines Peaks zu unterscheiden, indem über interne Berechnungen das Signal größer als dreimal die Standardabweichung des Rauschens sein muss (mündliche Mitteilung P. Schanen, vom 11.02.2014). Da uns der Typ des Diskriminators unbekannt ist, kann dessen genaue Funktionsweise und die Bedeutung für die Linearität nur vermutet werden.

Hinzukommend hat der AD-Wandler zwei verschiedene Bereiche: Einen Bereich, indem er die eintreffenden Ionen zählt. Wird dieser überschritten, weil zu viele Ionen in kurzer Zeit auf den Detektor auftreffen, gelangt der AD-Wandler in den zweiten Bereich. In diesem wichtet er die eintreffenden Ionen proportional (mündliche Mitteilung P. Schanen, vom 11.02.2014). Da aber eine detaillierte Funktionsweise des AD-Wandlers und des Diskriminators unbekannt ist, kann nur über deren Linearitätsverhalten spekuliert werden: Ist die Anzahl der eintreffenden Ionen zu gering, verbleibt der AD-Wandler in dem "zählenden" Bereich. Durch das Zusammenwirken des Diskriminators und des AD-Wandlers in unteren Konzentrationsbereichen kann es zu einer nicht korrekten Abbildung des Signalverlaufs kommen und somit zu einer Unterschätzung der eintreffenden Ionenströme. Ein Überschätzen der relativen Response für höhere Aufkonzentrierungsvolumina kann damit zusammenhängen, dass die erzeugten Ionenströme in einem Übergangsbereich zwischen dem Zählbereich und dem proportionalen Bereich des AD-Wandlers liegen. Somit werden einige auftreffende Ionen gezählt und andere proportional gewichtet. Eine weitere Möglichkeit, die Überschätzung der relativen Response zu erklären ist, dass der proportionale Bereich des AD-Wandlers die auftreffenden Ionen nicht exakt genug erfasst und demnach das Signal überschätzt. Durch die Gespräche mit den Herstellern wurde Ende 2012 ein Firmware-Update für den Diskriminator herausgegeben. Durch dieses Update wurde die Rausch-Berechnung verändert, wonach eine signifikante Verbesserung der Linearität (siehe Abbildung 4.13) beobachtet werden konnte. Aufgrund einer Erhöhung der Detektorspannung um 30 V konnte eine höhere Sensitivität erreicht werden, die eine weitere Verbesserung der Linearität erbrachte. In Abbildung 4.13 (Messung vom 24.01.2013, schwarze Datenpunkte) sind die Verbesserungen der Linearität durch das Firmware Update und die Erhöhung der Detektorspannung in der Graphik dargestellt. Die Erhöhung der Detektorspannung wurde seitdem beibehalten.

Durch das Firmware-Update des Diskriminators und die Erhöhung der Detektorspannung konnte für folgende Substanzen ein lineares Verhalten für ein Aufkon-

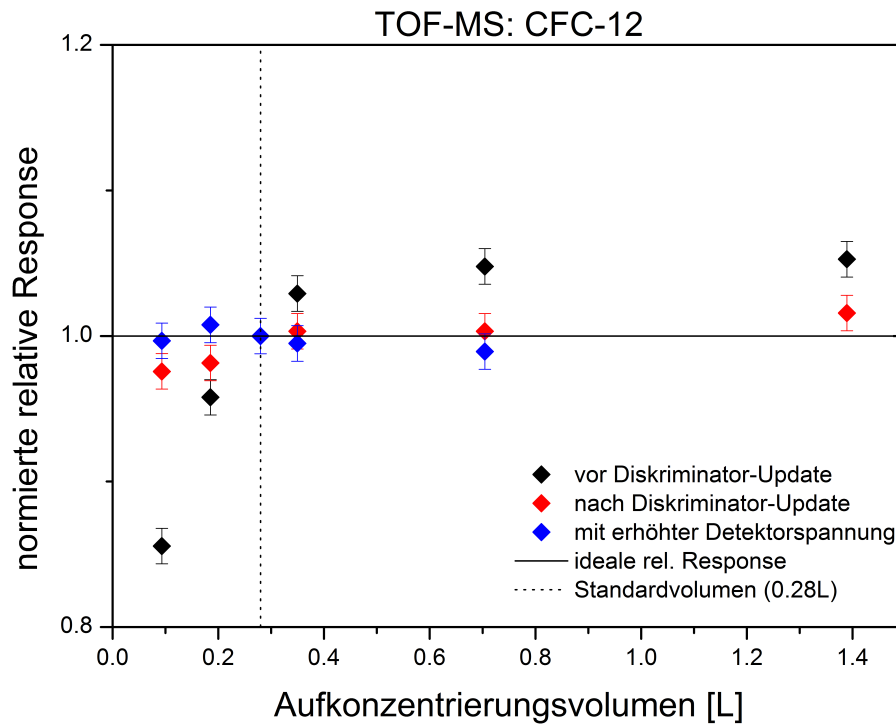


Abb. 4.13.: Darstellung der Linearitätsveränderung vor dem Firmware-Update des Diskriminators (schwarz), nach dem Firmware Update (rot) und mit zusätzlich erhöhter Detektorspannung (blau). Die Kalibrationsgasaufkonzentrierungsmenge betrug 0.28 L und die Fehlerbalken stellen den zweifachen Messfehler dar.

zentrierungsvolumen von 0.28 L (STP) und bis zu 1.0 L beobachtet werden: COS, H-1301, SO₂F₂, CFC-115, HFC-125 CFC-12, HFC-143a, Chlormethan, HFC-152a und HFC-134a. Die übrigen Substanzen zeigen weiterhin ein nichtlineares Verhalten. Durch den 8 bit Wandler des TOF-MS ergibt sich aber auch eine andere Problematik, nämlich der beschränkte dynamische Bereich für hohes Aufkonzentrierungsvolumen, weshalb eine pauschale Aussage für sehr hohe Aufkonzentrierungsvolumina in Bezug zur Linearität nicht gegeben werden kann. In Abbildung 4.14 ist ein Flugzeitspektrum für die Substanz CFC-12 (Substanz mit dem höchsten Mischungsverhältnis, ca. 525 ppt⁴) für ein Aufkonzentrierungsvolumen von 2.5 L dargestellt. Anhand des Plateaus des Peaks ist zu erkennen, dass sich der AD-Wandler in der Sättigung befindet.

Aufgrund des sehr niedrigen dynamischen Bereichs des AD-Wandlers, müssen andere Fragmente, als das Hauption zur Quantifizierung verwendet werden. Um das lineare Verhalten der einzelnen Fragmente einer Substanz zu überprüfen und um Fragmente zu finden, auf denen bei sehr hohen Aufkonzentrierungsvolumen ausgewertet werden kann, wurden die meisten quantifizierbaren Massenspuren der jeweiligen Substanz ausgewertet. Das Ergebnis dieser Auswertung ist exemplarisch für CFC-12 in Abbildung 4.15 dargestellt, die Auswertung der übrigen Substanzen findet sich auf der Daten-CD im Anhang.

Anhand der Abbildung 4.15 ist das (nicht)lineare Verhalten des TOF-MS Detektors dargestellt. Die Hauptmasse 85 u zeigt eine starke Tendenz der Nichtlinearität

⁴Mischungsverhältnis hängt vom betrachteten Kalibrationsgas ab, in diesem Fall wurde die Jungfrau als Kalibrationsgas verwendet.

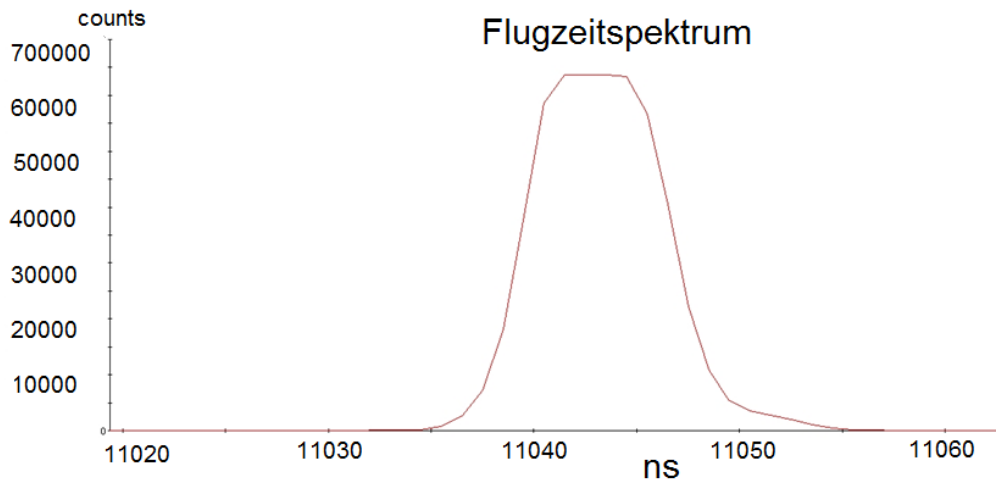


Abb. 4.14.: Abbildung des Flugzeitspektrums der Substanz CFC-12 auf der Massenspur 85 u für 2.5 L Aufkonzentrierungsvolumen. Durch das erreichte Plateau ist die erreichte Sättigung des Detektors dargestellt.

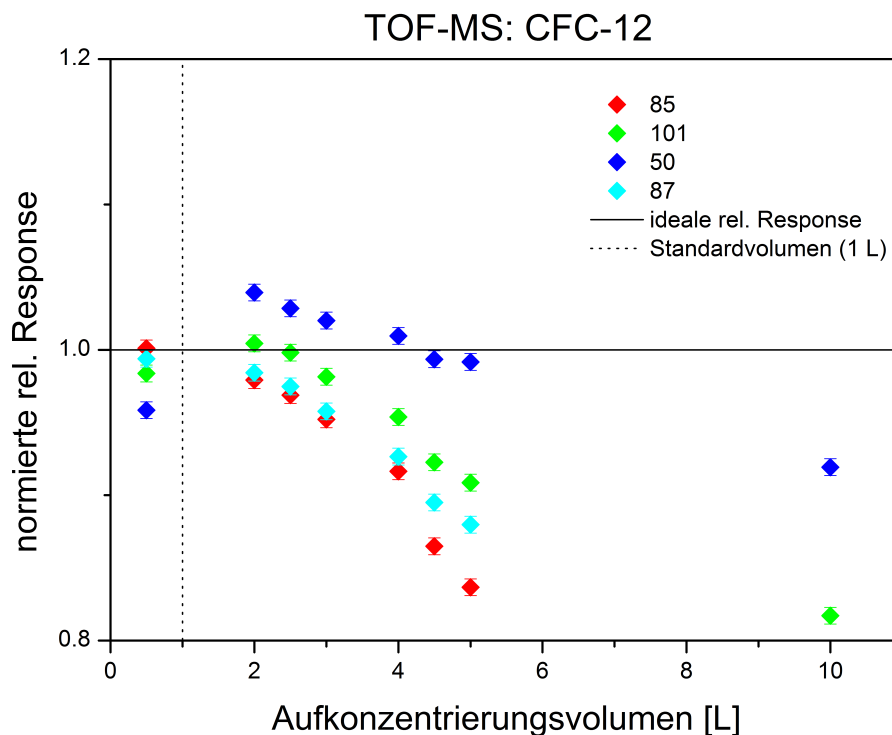


Abb. 4.15.: Linearitätsmessungen der Substanz CFC-12. Dargestellt ist das Aufkonzentrierungsvolumen gegen die normierte relative Response. Ein ideales Verhalten sollte eine relative Response von Eins ergeben (gestrichelte Linie). Als Kalibrationsgasaufkonzentrierungsmenge wurde 1.0 L (rot gepunktete Linie) verwendet. Die jeweiligen Massenspuren sind durch verschiedene Farben dargestellt. Die Fehlerbalken stellen den zweifachen Messfehler dar.

für hohe Aufkonzentrierungsvolumina. Das kann durch die Übersättigung des AD-Wandlers erklärt werden (siehe Abbildung 4.14). Bei den Massen 87 u (Fragmentintensität von 32.6 %), 50 u (Fragmentintensität von 11.8 %) und 101 u (Fragmentintensität von 8.9 %) ist keine Sättigung des AD-Wandlers in den Flugzeitdaten

zu beobachten. Die Massen 87 u und 101 u zeigen ein nichtlineares Verhalten. Masse 50 u zeigt ein lineares Verhalten. Ursache kann das oben diskutierte Problem des zählenden und proportionalen Bereichs des AD-Wandlers sein. Mit dem annähernd linearen Verhalten für die Massenspur 50 u könnten alle Auswertungen mit dieser Massenspur durchgeführt werden. Jedoch wurde vermehrt Koelution auf dieser Massenspur beobachtet, weshalb diese nicht zur Auswertung verwendet werden kann. Da die Proben eine unterschiedliche Matrix aufweisen, kann es für einige Massenspuren, je nach Probe, zu Koelutionen kommen, weshalb die linearen Massenfragmentationen vor Verwendung in der jeweiligen Probe auf Koelution untersucht werden müssen. Bei einem nicht automatisierten System und für die Erstellung eines digitalen Datenarchivs erweist sich die beobachtete Nichtlinearität des TOF-MS als problematisch, da wie bei einem ECD Nichtlinearitätskorrekturen und dafür vor bzw. nach jedem Messtag Linearitätsmessungen durchgeführt werden müssen, um daraus eine Korrekturfunktion zu berechnen. Da diese Korrekturfunktionen jedoch für jede einzelne Substanz und Massenspur berechnet werden müssten, ist dies nicht möglich. Dazukommend werden durch diese Korrekturen weitere Unsicherheiten in die Messung eingeführt und die Handhabung der Datenauswertung verkompliziert sich. Zum anderen ist eine quantitative Betrachtung für das Wachstum bzw. den Abbau von halogenierten Substanzen stark von einem linearen Detektor abhängig. Mit einem nichtlinearen Detektor kann so eine Beobachtung nur qualitativ oder semiquantitativ durchgeführt werden.

Die Nichtlinearität des TOF-MS ist größer als dessen Messpräzision. Dadurch wird der Fehler, den das TOF-MS in Bezug auf die Messung halogener Kohlenwasserstoffe hat, bei allgemeiner Verwendung der Reproduzierbarkeit unterschätzt. Bei einer Betrachtung der Nichtlinearität für jede Substanz muss der Fehler auf einige Prozent geschätzt werden (für jede Substanz spezifisch). Ein Fehler von mehreren Prozent ist für die Messung halogener Spurengase, um deren Trends und Verteilungen aufzuzeichnen, nicht tragbar. Der Trend von z.B. CFC-11 zeigt eine globale Abnahme zwischen 0.9 und 1.1 % pro Jahr (Carpenter and Reimann, 2014). Bei einer Nichtlinearität im TOF-MS für kleineren Aufkonzentrierungsvolumina von ca. 2 % würde mit dem TOF-MS der CFC-11 Trend nicht beobachtet werden können. Bei Substanzen, die eine Konzentrationszunahme in der Atmosphäre verzeichnen, liegt die gleiche Problematik vor. Der Trend von beispielsweise HFC-134a, dessen globales Wachstum zwischen 2011 bis 2012 bei ca. 7.5 und 8.3 % pro Jahr liegt (Carpenter and Reimann, 2014), kann durch das TOF-MS zwar aufgezeichnet werden, aber eventuelle Schwankungen oder Variabilitäten in dem Konzentrationsverlauf könnten nicht ermittelt werden, da die beobachtete Nichtlinearität des TOF-MS zu höheren Aufkonzentrierungsmengen für HFC-134a bei ca. 5 % liegt. Eine "worst-case"-Abschätzung des Fehlers aufgrund der Linearität des TOF-MS für unbekannte Substanzen müsste im Mittel auf ca. ± 20 % geschätzt werden, wodurch das TOF-MS derzeit nicht für exakt quantifizierbare Aufzeichnungen verwendet werden kann. Es würden demnach große Fehler auf den retrospektiv beobachteten Substanzen liegen. Sollte sich die retrospektiv ausgewertete Substanz in dem Kalibrationsgas befinden, mit dem auch Nichtlinearitätsmessungen durchgeführt worden sind, kann der Fehler der Nichtlinearität spezifiziert werden. Aber auch ohne diese Spezifizierung kann zum einen eine qualitative Abschätzung der retrospektiv ausgewerteten Substanz durchgeführt werden und zum anderen sind Aufzeichnungen auch mit einem großen Fehler hilfreich für das Verständnis von Wirkungsmechanismen in der Atmosphäre.

4.4. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze, oder Limit of Detection, bildet die geringste Menge an Substanz ab, die noch nachgewiesen werden kann (siehe Kapitel 2.4.2) und wird als Maß für die Sensitivität des analytischen Systems verwendet. Diese Kenngröße ist für die Messung halogener Kohlenwasserstoffe besonders wichtig, da deren Konzentrationen meist unter 1 pg pro L Luft liegen. Die Konzentrationen neuer anthropogener Substanzen können sogar noch geringer sein (Vollmer et al., 2015a,b).

Für die Erstellung eines Datenarchivs ist eine hohe Sensitivität notwendig, um neu anwachsende Substanzen während der frühesten Emissionen messen zu können.

Zum Aufbau eines Datenarchivs für retrospektive Betrachtungen mit einem QP-MS, müsste das QP-MS im SCAN-Modus betrieben werden. Im SCAN-Modus misst das QP-MS einen breiten Massenbereich, ähnlich wie das TOF-MS. Somit sind in einer Messung alle benötigten Massen enthalten.

Um zu evaluieren, wie sensitiv das QP-MS ist, wurde es aus diesem Grund in verschiedenen Einstellungen betrieben (siehe Tabelle 4.7): Für den direkten Vergleich mit dem TOF-MS im SCAN-Modus (1), im optimierten SIM-(Selected Ion Monitoring)-Modus (2), in dem das QP-MS nur ein voreingestelltes Ion misst und alle anderen verwirft und in dem "operationalen" SIM-Modus (3), in welchem auch Messungen im regulären Messbetrieb⁵ vorgenommen werden. In diesem Modus werden abhängig von Retentionszeit und Elution der Substanzen verschiedene Massen in einem voreingestellten Zeitintervall gemessen. Tabelle 4.7 fasst alle Einstellungen des QP-MS und die betrachteten Substanzen zusammen.

Tab. 4.7.: Dwell-Time-Einstellungen für vier Substanzen und deren Fragmente im QP-MS mit einer Datenfrequenz von ≈ 3 Hz. SCAN-Modus (1): QP-MS scannt von 50 u bis 500 u mit 1.66 Scans pro Sekunde [Scans/s] als Scan-Rate und einer Dwell-Time von 3.7 ms. Optimierter (opti.) SIM-Modus (2): LOD Berechnungen mit 310 ms Dwell-Time pro Ion und einer Scan-Rate von 3 Scans pro Sekunde. Operationaler SIM-Modus (3): Einstellungen, die auch im regulären Messbetrieb verwendet wurden mit 3 Scans pro Sekunde als Scan-Rate.

Substanz	Fragment	m/z u	QP-MS SCAN-Modus (1)	(opti.) SIM-Modus Dwell-Time ms (2)	(oper.) SIM-Modus Dwell-Time ms (3)
CFC-12	$\text{CCl}^{35}\text{F}_2^+$	85	1.66 Scans/s 50 u bis	3 Scans/s	3 Scans/s 50
CFC-11	$\text{CCl}_2^{35}\text{F}^+$	101	500 u		70
Halon-1211	$\text{CCl}^{35}\text{F}_2^+$	85	3.7 ms- Dwell-Time	310 ms- Dwell-Time	100
Methyliodid	CH_3I^+	142			70

Aus Reproduzierbarkeitsmessungen wurden die LOD berechnet, um die Nachweisgrenzen beider Massenspektrometer vergleichen zu können. Es wurde das Split-Verhältnis mit berücksichtigt. Die erhaltenen LOD wurden auf 1.0 L Aufkonzentrierungsvolumen extrapoliert. Der angegebene Fehler der Nachweisgrenzen ist die Standardabweichung aus 10 kalkulierten LOD.

Die berechneten Nachweisgrenzen für die in Tabelle 4.7 zusammengefassten Substanzen und Einstellungen sind in Tabelle 4.8 in ppq und in Tabelle 4.9 in pg dargestellt.

⁵Bei Probenmessungen und Interkalibrationen

Tab. 4.8.: Die Nachweisgrenzen in ppq für die Substanzen CFC-12, CFC-11, Halon-1211 und Methyljodid in 1 L Probenluft pro Detektor. Die verwendeten Dwell-Times und Einstellungen des QP-MS sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Substanz	LOD TOF-MS ppq	LOD QP-MS ppq SCAN (1)	LOD QP-MS ppq opti. SIM (2)	LOD QP-MS ppq oper. SIM (3)
CFC-12	25±2	241±19	21±3	48±6
CFC-11	31±2	370±19	36±1	64±9
Halon-1211	27±2	276±53	36.0±0.3	43±5
Methyljodid	12.00±0.01	-	16±1	42±2

Tab. 4.9.: Die Nachweisgrenzen in pg für die Substanzen CFC-12, CFC-11, Halon-1211 und Methyljodid in 1 L Probenluft pro Detektor. Die verwendeten Dwell-Times und Einstellungen des QP-MS sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Substanz	LOD TOF-MS pg	LOD QP-MS pg SCAN (1)	LOD QP-MS pg opti. SIM (2)	LOD QP-MS pg oper. SIM (3)
CFC-12	0.12±0.02	1.18±0.09	0.10±0.01	0.23±0.30
CFC-11	0.17±0.02	2.05±0.29	0.20±0.01	0.35±0.05
Halon-1211	0.182±0.004	1.8±0.1	0.240±0.002	0.29±0.02
Methyljodid	0.069±0.001	-	0.090±0.003	0.24±0.05

Beim Vergleich des QP-MS im SCAN-Modus (1) mit dem TOF-MS fällt auf, dass das TOF-MS bis zu einem Faktor von 12 sensitiver ist. Das QP-MS kann Methyljodid mit einer atmosphärischen Konzentration von 0.88 ppt (Im Kalibrationsgas Jungfrau) nicht mehr detektieren. Um retrospektiv die Zeitreihe neu emittierter, anthropogener, halogener Kohlenwasserstoffe zu betrachten, reicht die Sensitivität des QP-MS im SCAN-Modus nicht aus. Erst im optimierten SIM-Modus (2) erreicht das QP-MS eine Sensitivität, die auf dem Niveau des TOF-MS liegt. Im Hinblick auf die Initialisierung des digitalen Datenarchivs, wäre dieser Modus für das QP-MS nötig, um mit einer ausreichenden Sensitivität niedrigkonzentrierte, unbekannte Substanzen zu detektieren. Aufgrund der Tatsache, dass nur ein Ion vermessen wird, wäre eine retrospektive Betrachtung nicht möglich. Auch im momentanen regulären Messbetrieb kann das QP-MS nicht im optimierten SIM-Modus laufen, da ein Kompromiss zwischen chromatographischer Laufzeit und Sensitivität gefunden werden muss.

Deshalb wird das QP-MS im operationalem SIM-Modus (3) betrieben, da so eine Vielzahl an Substanzen mit ausreichender Sensitivität zur quantitativen Analyse für niedrig konzentrierte Substanzen vermessen werden kann. Im Vergleich mit dem TOF-MS zeigt sich eine schlechtere Sensitivität des QP-MS um den Faktor 3.

4.5. Massenauflösung und Massengenauigkeit

4.5.1. Massenauflösung

Die Massenauflösung beschreibt die Möglichkeit eines Massenspektrometers, zwei benachbarte Massenpeaks voneinander zu trennen (siehe dazu Kapitel 2.4.3). Für

die Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen ist die Massenauflösung wichtig, um halogenierte Kohlenwasserstoffe, deren exakte Masse meist niedriger als die Nominalmasse ist, von unhalogenierten Kohlenwasserstoffen trennen zu können (siehe Abbildung 4.16). Durch diese Art der Trennung können koeluierende Substanzen oder störende Untergrundmassen aus dem Chromatogramm entfernt werden, oder auch unbekannte halogenierte Kohlenwasserstoffe besser identifiziert werden.

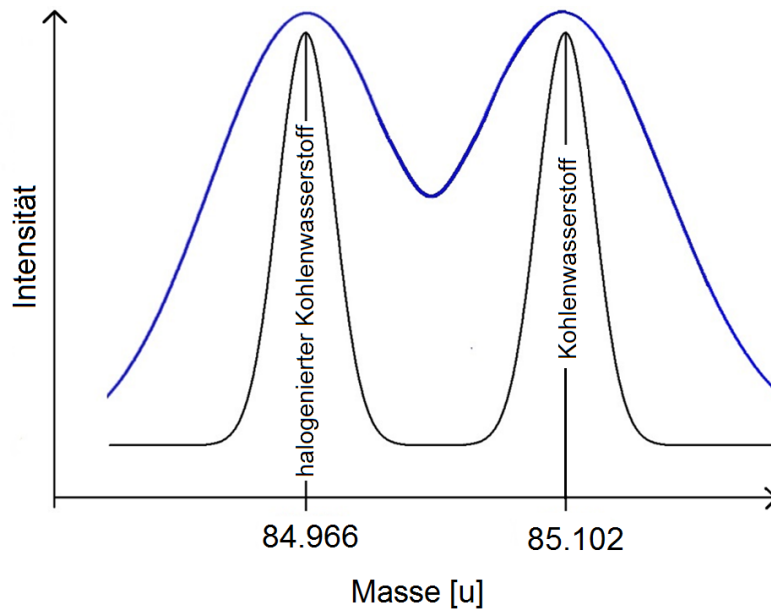


Abb. 4.16.: Schematische, theoretische Darstellung der qualitativen Auflösung (blau, $R_{Sep} = 600$) und der quantitativen (schwarz, $R_{Sep} = 3700$) der Nominalmasse 85 u in einen halogenierten Kohlenwasserstoff (84.966 u) und einen koeluerenden Kohlenwasserstoff (85.102 u).

Die Massenauflösung ist eine detektorspezifische Größe und hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie unter anderem der Geometrie des Massenspektrometers aber auch der Beschleunigung aus der Ionenquelle und der Art der Ionisierung (Downard, 2004). Um eine Analyse des betrachteten Nominalmassenpeaks zu gewährleisten, muss das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers so groß sein, dass die Nominalmasse in die unterschiedlichen exakten Massenpeaks aufgetrennt werden kann. Das bedeutet, dass beide Massen nach der Definition aus Kapitel 2.4.3 oder Gleichung 4.2 getrennt sind. Die Massenauflösung bei Full Width at half Maximum (FWHM, Halbwertsbreite) ist gegeben durch:

$$R_{FWHM} = \frac{m}{\Delta m} \quad (4.2)$$

Wobei m die exakte Masse des zu untersuchenden Fragments ist und Δm die Breite des Massenpeaks. Diese Art der Trennung wird in der vorliegenden Arbeit als qualitative Trennung bezeichnet, da die zu untersuchenden Massenpeaks durch ein Tal voneinander getrennt sind, jedoch keine Basislinie zwischen ihnen ist. Bei der quantitativen Massenauflösung (quan. R_{Sep}) werden die beiden exakten Massen durch eine Basislinie voneinander getrennt (siehe Abbildung 4.16). Dadurch wäre es theoretisch

möglich, nur den Peak der halogenierten Substanz zu evaluieren. Wenn keine quantitative Trennung der beiden Peaks vorhanden ist, müssten die Peaks über eine Dekonvolution getrennt werden. Dabei könnten Fehler, z.B. Flächenverlust, entstehen, die nicht quantifiziert werden können. Eine quantitative Trennung ist wünschenswert, da so exaktere Mischungsverhältnisse angegeben werden können und dadurch der Einfluss von koeluierten Substanz keine Rolle mehr spielt.

Um eine quantitative Auflösung zu gewährleisten wird eine Trennung über 8σ der Standardabweichung (also 4σ pro Peak) angenommen. Dadurch wird der Peakflächenverlust auf 0.01 % reduziert. Folgende Annahmen werden dafür angestellt:

- Die zu betrachtenden Massenpeaks haben eine gaussförmige Erscheinung und sind demnach normalverteilt.
- $1 \sigma = 1/2$ FWHM oder $1/2 \Delta m$
- $m_2 \geq m_1$
- Δm_1 ist nicht signifikant unterschiedlich zu Δm_2

Werden alle Annahmen beachtet, kann die Massenauflösung R_{Sep} bei m_1 oder m_2 bei einem bekannten Δm folgendermaßen berechnet werden:

$$R_{Sep} = \frac{m_1}{\Delta m} = \frac{m_1}{\frac{2 \cdot (m_2 - m_1)}{n_\sigma}} \quad (4.3)$$

Für Werte, bei denen $n_\sigma > 8$ ist, wird eine quantitative Massenauflösung (quan. R_{Sep}) angenommen, für Werte bei denen $n_\sigma \leq 2$ ist, wird eine qualitative Massenauflösung (qual. R_{Sep}) erwartet.

Beispielsweise wird für die Trennung eines $C_5H_9^+$ -Fragments von einem $C_2H_3Cl_2^+$ -Fragment eine qualitative Massenauflösung von $R_{Sep} = 600$ benötigt aber für eine quantitative Massenauflösung eine Auflösung von $R_{Sep} = 3700$.

Exemplarisch wurden für einige Nominalmassen die exakten Massen der halogenierten Kohlenwasserstoffe und der reinen Alkane berechnet. Die qualitativ und quantitativ notwendige Auflösung ist in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Tab. 4.10.: Exemplarische, halogenierte Kohlenwasserstoff- und Alkanfragmente mit gleicher Nominalmasse aber unterschiedlicher exakter Masse. Die Auflösung zur qualitativen Trennung (qual. R_{Sep}) ist mit $n_\sigma = 2$ und zur quantitativen Trennung (quan. R_{sep}) ist mit $n_\sigma = 8$ angegeben.

Fragment	Exakte Masse m [u]	Δm [u]	qual. R_{Sep} ($n_\sigma = 2$)	quant. R_{sep} ($n_\sigma = 8$)
$CClF_2^+$ $C_6H_{13}^+$	84.966 85.102	0.136	>600	>2500
CF_3^+ $C_5H_9^+$	68.995 69.070	0.075	>900	>3700
$C_2H_3Cl_2^+$ $C_7H_{15}^+$	98.958 99.117	0.159	>600	>2500

Anhand der 0.01 amu Massenspur der Substanz Trichlormethan bei einem m/z von 85 u wird das Problem verdeutlicht (siehe Abbildung 4.17). Es ist das Massenspektrum der Nominalmasse 85 u des Massenfragments $\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ dargestellt. In dem Massenbereich von 84.7 u bis 85.3 u sind zwei Maxima zu sehen. Eines bei 84.9 u und das andere bei 85.1 u. Die exakte Masse des Trichlormethanfragments beträgt 84.943 u und ist somit der höhere der beiden Massenpeaks. Der kleinere Massenpeak bei Masse 85.1 u ist ein koeluerender Kohlenwasserstoffpeak.

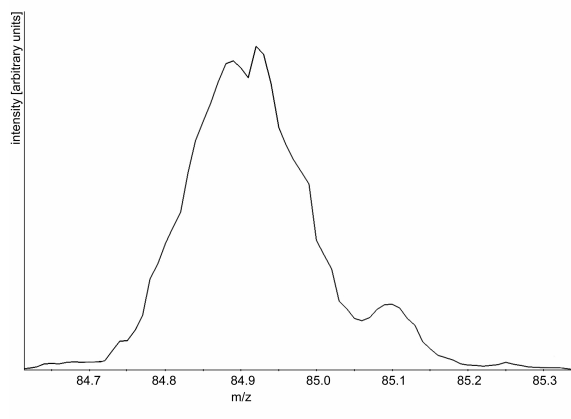


Abb. 4.17.: Massenpeak bei 0.01 amu Auflösung der Substanz Trichlormethan bei Masse 85 u. Der höhere der beiden abgebildeten Massenpeaks ist das Molekülfragment $\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ mit der Masse 85.943 u von Trichlormethan. Der niedrigere Massenpeak bei 85.1 u ist ein unidentifizierter Kohlenwasserstoff.

Bei einem Blick in das Chromatogramm (siehe Abbildung 4.18) sind bei der Retentionszeit von Trichlormethan (11.35 Minuten) zwei fast koeluerende Peaks dargestellt. Der früher eluierende der beiden Peaks ist ein unbekannter Kohlenwasserstoff und der später eluierende Trichlormethan. Bei der Betrachtung der Nominalmasse (85 u, schwarze Linie) ist ein Doppelpack dargestellt. Bei einer Extraktion der Massenspuren im Rahmen der Auflösung von 87.7 u bis 85.0 u wird der etwas früher eluierende Kohlenwasserstoff Peak kleiner, bei einer Extraktion der Massenspuren von 85.0 bis 85.3 wird der Trichlormethan Peak kleiner. Das verdeutlicht die qualitative Trennung zweier Massenspuren des TOF-MS.

Das hier verwendete QP-MS besitzt eine Einheitsmassenauflösung, weshalb es nur Nominalmassen aufzeichnet. Das TOF-MS kann jedoch Massenpeaks mit einer Auflösung von 1000 auf Masse 218.985 u (Fragment C_4F_9^+) trennen. Die Werte der Massenauflösung werden über die am TOF-MS vorhandene Software (ProtoTOF) in einer Massenachsenkalibration bestimmt. Somit ist das TOF-MS in der Lage zwei koeluerende Peaks qualitativ zu trennen. Zur quantitativen Trennung der rein halogenierten Kohlenwasserstoff-Peaks von den nicht halogenierten Peaks ist die Massenauflösung nicht hoch genug.

4.5.2. Massenachsengenauigkeit

Die Identifikation einer (unbekannten Substanz) über deren exakte Masse ist nur möglich wenn das verwendete Massenspektrometer ein gutes Auflösungsvermögen und eine gute Massenachsenbestimmungsgenauigkeit (Massenachsengenauigkeit, siehe Kapitel 2.4.4) aufweist. Je besser die Massenachsengenauigkeit des verwendeten Gerä-

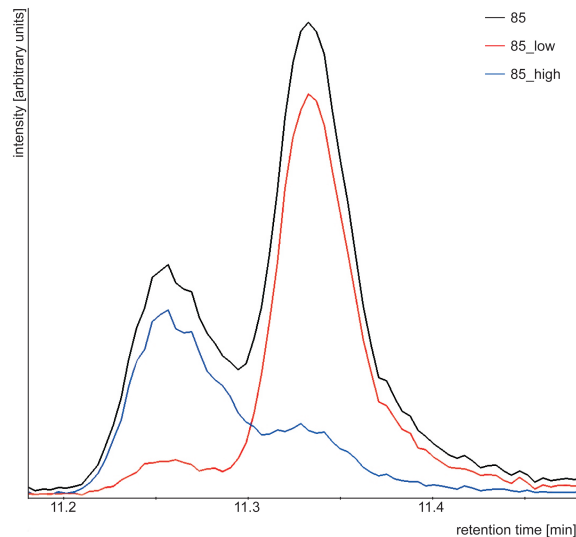


Abb. 4.18.: Ein Chromatogram der Nominalmassenspur 85 u (schwarz). Die beiden dargestellten Peaks sind ein früher eluierender Kohlenwasserstoff und der etwas später eluierende Peak ist die Substanz Trichlormethan. Wird der Massenbereich von 84.7-85.0 (85_low) gewählt, so verkleinert sich der eluierende Kohlenwasserstoffpeak. Bei der Wahl des Massenbereichs von 85.0-85.3 (85_high) verkleinert sich der Massenpeak des Trichlormethan Fragments.

tes ist, desto kleiner ist die Zahl der in Frage kommenden Fragmente des Nominalmassensignals. Um die Massenachsengenauigkeit des Bench-TOF-MS zu ermitteln, wurde von F. Obersteiner ein Programm geschrieben, welches aus den chromatographischen Daten der Software ProtoTOF die Massenachsengenauigkeit bestimmt. Die Bestimmung der Massenachsengenauigkeit wurde an den cdf-Dateien durchgeführt, da die Rohdaten nicht zur Verfügung stehen. Bestimmt wurde die Massenachsengenauigkeit an fünf Massen, die den Massenbereich der meisten Substanzen abdecken und deren Konzentrationen hoch genug waren, um ein Signal zu bekommen, das weit über der Nachweisgrenze ($S/N > 3$) lag. Die verwendeten Massen waren: 68.995 u, 84.966 u, 100.936 u, 141.941 u und 150.933 u. Es wurde eine Massenachsengenauigkeit von 50-170 ppm festgestellt. Eine Drift in der Massenachsengenauigkeit konnte im Rahmen der Fehler nicht festgestellt werden.

Betrachtet wurde des Weiteren die Stabilität der Massenachsengenauigkeit über mehrere Zeiträume (mehrere Tage bis hin zu sechs Wochen). Das Ergebnis dieses Stabilitätstest war, dass die Massenachsengenauigkeit nicht über einen längeren Zeitpunkt schlechter wurde. Es wurde aber festgestellt, dass das Auftreten einer schlechten Massenachsengenauigkeit nicht nur für eine einzelne Masse, sondern den gesamten Massenbereich galt.

4.6. Messvergleiche

Nachfolgend werden Vergleiche der gemessenen Mischungsverhältnisse zwischen dem QP-MS und dem TOF-MS an regulär durchgeführten Messungen gezeigt. Auch erfolgt ein Vergleich zwischen Messungen des AGAGE-Messnetzwerks und denen des in dieser Arbeit verwendeten analytischen Systems. Durch die langjährige Expertise,

die das AGAGE-Messnetzwerk bei der Aufzeichnung von Trends der halogenierten Kohlenwasserstoffe besitzt, wird es als Referenz für die Initialisierung des digitalen Datenarchivs verwendet.

4.6.1. Vergleich QP-MS vs. TOF-MS

Um zu evaluieren, ob das TOF-MS im regulärem Messbetrieb bei troposphärischen Mischungsverhältnissen auch die gefundenen Nichtlinearitäten zeigt, wurden die gemessenen Mischungsverhältnisse des TOF-MS mit den gemessenen Mischungsverhältnissen des QP-MS aus der Taunus Observatoriums-Zeitreihe (siehe Kapitel 6) verglichen.

Für den Vergleich der beiden Massenspektrometer wurde für einige vermessene Substanzen⁶ das Verhältnis zwischen QP-MS und TOF-MS gebildet und der Fehler des Verhältnisses über Gauss'sche Fehlerfortpflanzung bestimmt. Anschließend wurde geprüft, wie viel Prozent der gesamten Zeitreihe innerhalb bzw. außerhalb des Fehlers lagen. In Tabelle 4.11 ist das Ergebnis dieses Vergleichs zusammengefasst.

Anhand der Tabelle 4.11 ist zu erkennen, dass es bei einigen Substanzen zu sehr vielen Abweichungen zwischen den gemessenen Mischungsverhältnissen des QP-MS und denen des TOF-MS kommt. Um zu überprüfen, ob es sich bei den Abweichungen um beispielsweise hohe lokale Emissionen handelt, wurde das gemessene Mischungsverhältnis mit dem des Kalibrationsgases verglichen. Bei Mischungsverhältnissen, die stark von denen des Kalibrationsgases abweichen, war das Ergebnis für das TOF-MS aufgrund des nichtlinearen Detektors zu erwarten. Es traten aber auch vereinzelt Abweichungen zwischen QP-MS und TOF-MS auf bei denen das Mischungsverhältnis der gemessenen Probe dem des Kalibrationsgases entsprach. Diese Abweichungen sind im Moment nicht zu erklären, da sie nur vereinzelt bei unterschiedlichen Substanzen und ohne wiederkehrendes Muster auftauchen.

Für die Erstellung eines digitalen Datenarchivs hat dies einen großen Nachteil, da so Substanzen, die eine sehr starke Zu- bzw. eine starke Abnahme und noch Emissionen in die Atmosphäre aufweisen, nur mit einem sehr großen Fehler aufgezeichnet werden können. Auch die Aufzeichnung von z.B. hohen Mischungsverhältnissen kann nicht exakt erfolgen. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass das QP-MS parallel mit dem TOF-MS misst. Durch die Parallelmessungen können mit dem linearen QP-MS sehr hohe oder sehr niedrige Mischungsverhältnisse oder eine Zunahme von (un)bekannten Substanzen im Rahmen der Messpräzision aufgezeichnet werden.

4.6.2. Vergleich mit Messungen des AGAGE-Messnetzwerks

Da das AGAGE-Messnetzwerk auf langjährige Expertise bei der Zeitreihenaufzeichnung von halogenierten Kohlenwasserstoffen zurückgreift, wird es in der hier vorliegenden Arbeit als Referenz verwendet. Nachfolgend wird die Messpräzision des analytischen Systems mit der Messpräzision des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks verglichen. Abschließend wird die Qualität der Messungen des analytischen Systems über einen Ringversuch evaluiert.

⁶Es wurden nur Substanzen verwendet, die im Primärstandard H-218 kalibriert sind. Die restlichen Substanzen wurden zwar ausgewertet, es konnte jedoch kein Mischungsverhältnis berechnet werden, weshalb sie nicht verglichen werden.

Tab. 4.11.: Zusammenfassung des Vergleichs zwischen QP-MS und TOF-MS für die Tau-nus Observatoriums-Zeitreihe. Von jeder Substanz wurde die Anzahl an durchgeführten Probenmessungen von QP-MS und TOF-MS verglichen und anschließend notiert, wieviel Prozent der Messungen innerhalb der Messfehler der beiden Geräte übereinstimmten.

Substanz	Anzahl	[%] im Fehler	[%] außerhalb des Fehlers
COS	182	89	11
H-1301	182	92	8
PFC-218	182	79	21
SO ₂ F ₂	180	72	28
CFC-115	182	86	14
HFC-125	182	53	47
CFC-12	182	97	3
HFC-143a	180	77	23
HCFC-22	182	93	7
PFC-c318	182	97	3
HFC-134a	182	80	20
CH ₃ Cl	180	92	8
H-1211	180	97	3
HFC-152a	172	86	14
CFC-114	180	99	1
HCFC-142b	182	96	4
CFC-11	182	98	2
CH ₃ I	182	91	9
CH ₂ Cl ₂	182	93	7
HCFC-141b	182	93	7
CFC-113	182	88	12
H-2402	182	77	23
CH ₂ BrCl	182	21	79
CHCl ₃	182	87	13
C ₂ HCl ₃	182	99	1
CCl ₄	182	88	12
CH ₂ Br ₂	182	90	10
CH ₃ CCl ₃	181	52	48

Messpräzision

Bei einem Vergleich der Messpräzision⁷ des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks von der Messstation “Jungfrau-joch” (AGAGE, 2014) mit dem TOF-MS ist zu erkennen, dass AGAGE für die meisten Substanzen bessere Messpräzisionen vorweist (siehe Tabelle 4.12).

Der qualitative Vergleich zeigt, dass das analytische System der Messstation “Jungfrau-joch” des AGAGE-Messnetzwerks für 13 Substanzen eine bessere Messpräzision hat als das TOF-MS⁸. Die größten Abweichungen sind in Tabelle 4.12 zusammen-

⁷Daten der Messpräzision sind zu finden unter http://agage.eas.gatech.edu/data_archive/agage/gc-ms-medusa/precisions/, zuletzt abgerufen am 07.06.2015

⁸HFC-23 wurde aufgrund des koeluiierenden CO₂ nicht mit berücksichtigt. CFC-113 wurde aufgrund von Peakdeformationen durch Wasser ebenfalls nicht mit berücksichtigt

Tab. 4.12.: Vergleich der Messpräzision des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks, der Station “Jungfraujoch” mit der Messpräzision des TOF-MS. Es wurden jeweils die Substanzen mit den größten Unterschieden und deren Standardabweichung aufgelistet. Die Angaben sind in [%] gegeben, der angegebene Fehler ist die einfache Standardabweichung.

Substanz	TOF-MS	AGAGE
HFC-227ea	7.07±3.51	1.9±0.8
HFC-125	1.4±0.6	0.4±0.3
1,1,1-Trichlorethan	0.47±0.04	1.3±0.6
Tetrachlormethan	0.4±0.4	1.0±0.5
Trichlormethan	0.9±0.3	2±2

gefasst. Die restlichen 22 betrachteten Substanzen weisen eine recht ähnliche Messpräzision auf und sind in Abbildung 4.19 als Säulendiagramm zusammengefasst.

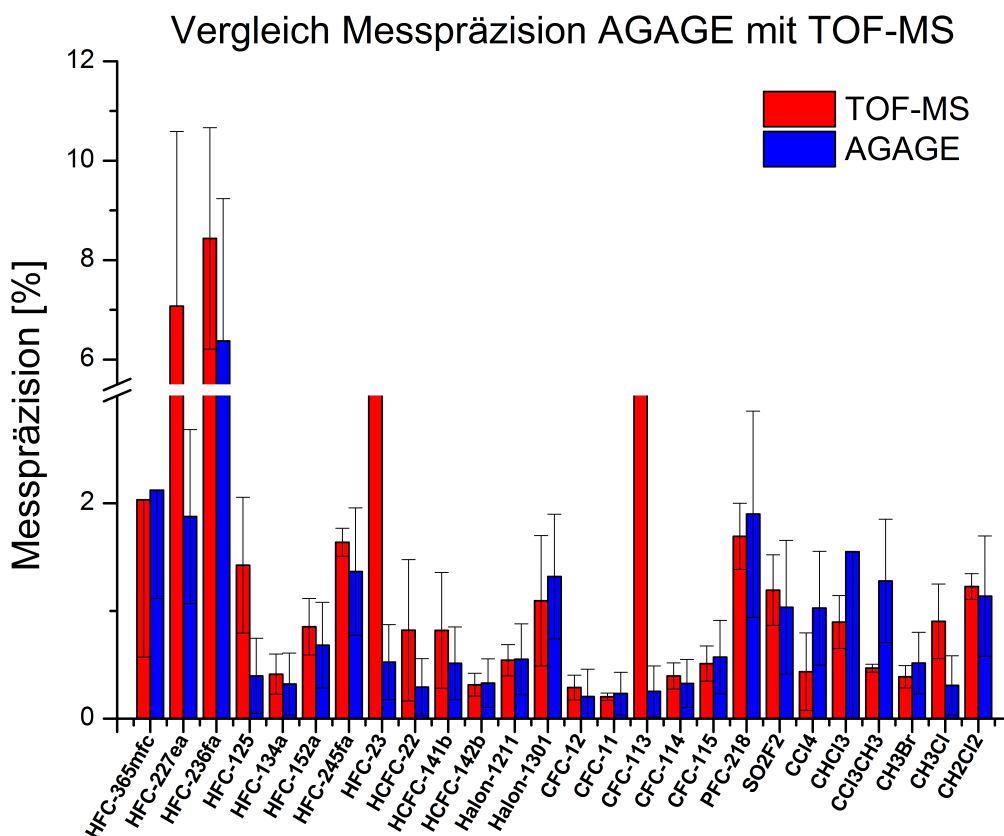


Abb. 4.19.: Vergleich der Messpräzision des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks (blau) von der Station “Jungfraujoch” mit dem des TOF-MS (rot) (1.0 L Aufkonzentrierungsvolumen) als Säulendiagramm. Die angegebenen Fehler sind die ein Sigma Standardabweichungen über alle drei Reproduzierbarkeitsmessungen des TOF-MS für 1.0 L (STP). Der angegebene Fehler der Messpräzision des AGAGE-Messnetzwerks beträgt ebenfalls ein Sigma.

Durch die volle Automatisierung des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks können zum einen Fehler des Anwenders ausgeschlossen werden, zum anderen konzentriert AGAGE im regulärem Messbetrieb 2.0 L auf (Miller et al., 2008), wodurch

sich die Messpräzision sehr kleiner chromatographischer Peaks verbessert. Zum Erreichen besserer Messpräzisionen müsste das vorliegende analytische System automatisiert werden, da bei einer Automatisierung Bedienfehler vermieden werden und dadurch die Fehler der Messpräzision kleiner werden. An dem vorliegenden analytischen System werden im regulärem Messbetrieb 1.0 L aufkonzentriert. Durch den eingebauten Split erhält das TOF-MS ca. 0.66 L und das QP-MS ca. 0.34 L. Bei einer Vergrößerung des Aufkonzentrierungsvolumens wurde gezeigt, dass die Messpräzision für sehr große chromatographische Peaks nicht von der Seite des Detektors limitiert ist. Bei Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens wird das S/N -Verhältnis auch für sehr kleine chromatographische Signale besser, wodurch gerade solche Peaks von einer weiteren Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens profitieren würden. Jedoch ist dies im Augenblick aufgrund der nicht automatisierten Bedienung und der langen Zeitperiode der Messungen nicht möglich.

Ringversuch

Innerhalb der verschiedenen Stationen, die in der EU halogenierte Kohlenwasserstoffe messen, wurde ein Ringversuch durchgeführt. Dieser Ringversuch diente dazu, die Qualität der Messungen und somit der Ergebnisse einer externen Prüfung zu unterziehen. Die Ergebnisse können dazu verwendet werden, Aussagen über die Messgenauigkeit und die Messqualität zu treffen. Des Weiteren wurde der Ringversuch in der vorliegenden Arbeit genutzt, um einen Vergleich der beiden Massenspektrometer für unterschiedliche Konzentrationen durchführen zu können und zu prüfen, wie das analytische System im Vergleich zu anderen Systemen abschneidet. An der sogenannten "Round-Robin" (zu Deutsch Ringversuch) waren folgende Institute bzw. Stationen beteiligt:

- AGAGE-Stationen, mittels Medusa GC-MS: Mace Head (Irland), Jungfraujoch (Schweiz), Dübendorf (Schweiz), Ny Ålesund (Norwegen)
- andere Stationen, die nicht zum AGAGE-Messnetzwerk gehören: Urbino (Italien, associated partner), Krakau (Polen), University of East Anglia (England), Goethe-Universität Frankfurt (Deutschland)

Bei dem Ringversuch wurden von jedem der beteiligten Labore insgesamt vier Hochdruckflaschen (10 L Luxfer-Canisters) vermessen, welche mit einer genau definierten Menge, den Teilnehmern jedoch unbekanntem Mischungsverhältnissen befüllt war. Der Konzentrationsbereich der Behälter war zwischen verdünnter Luft (E-111), Reinluft (zwei Behälter, gefüllt in Mace Head, Irland; E-110, E-112) und stark verschmutzter Luft (ein Behälter, gefüllt in Dübendorf, zusätzlich mit Substanzen in erhöhter Konzentration befüllt (gespiked); E-097A) gewählt worden, sodass die in der Troposphäre auftretenden Konzentrationsbereiche abgedeckt wurden. Das Zentrallabor (Labor der Universität Bristol) hatte die Hochdruckflaschen vor Beginn der Round-Robin vermessen. Am Ende der Round-Robin werden die gesamten Flaschen zu diesem Zentrallabor zurückgeschickt, um durch erneutes Vermessen auftretende Drifts der Konzentrationen der Substanzen auszuschließen. Die Round-Robin-Behälter wurden an der Goethe-Universität gegen den AGAGE H-218 Standard vermessen. Des Weiteren wurden die beiden Kalibrationsgase SX-3551 und SX-3527 des NOAA-Netzwerkes mit vermessen. Um die Daten mit dem AGAGE-Messnetzwerk vergleichen zu können, wurden die gemessenen Mischungsverhältnisse

des Zentrallabors mit den vom QP-MS und TOF-MS gemessenen verglichen, indem das Verhältnis der Mischungsverhältnisse gebildet wurde (siehe Abbildung 4.21 und 4.20). Die hier gezeigten Daten, wurden von D. Martin (Universität Bristol, School of Chemistry, schriftliche Mitteilung, 16.02.2015) zur Verfügung gestellt und sind vorläufige Ergebnisse, da der Ringversuch noch nicht abgeschlossen ist, weswegen auch keine Daten von weiteren Laboratorien zu Verfügung stehen. Die gemessenen Mischungsverhältnisse des Zentrallabors wurden auf eins normiert und als durchgezogene Linie dargestellt. Die angegebenen Fehler sind die dreifache Messpräzision sowohl für das AGAGE-Messnetzwerk (schwarz) als auch für das QP-MS (grün) und das TOF-MS (rot).

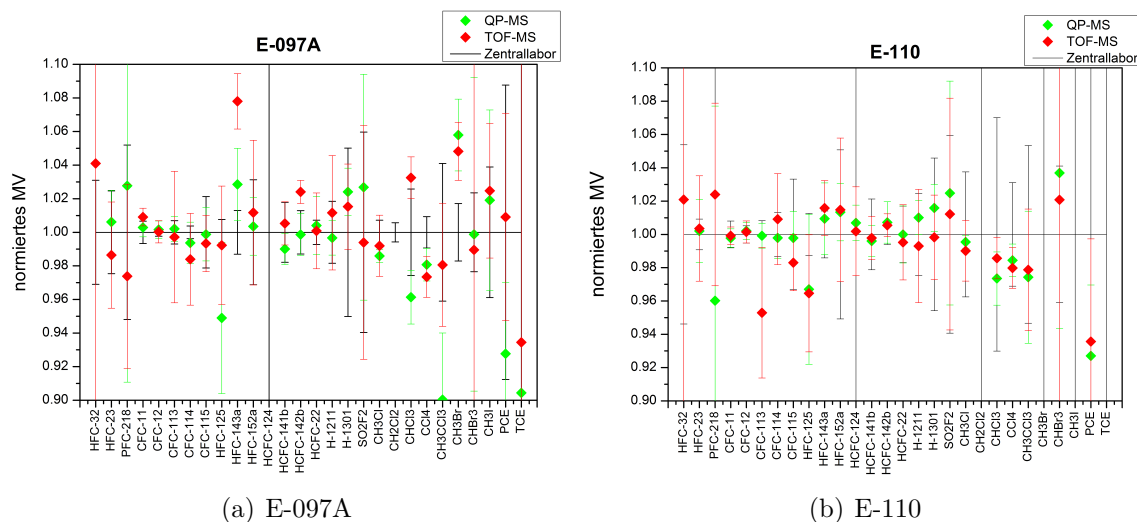


Abb. 4.20.: Vergleich der Round-Robin Ergebnisse für E-097A und E-110 des Zentrallabors (schwarz) mit der Goethe-Universität. Die Mischungsverhältnisse [ppt] des Zentrallabors wurden als Standardwert von Eins als durchgezogene Linie dargestellt. Die normierten Mischungsverhältnisse des TOF-MS sind in rot und die des QP-MS in grün dargestellt. Für die Substanzen, bei denen keine Messpunkte für das QP-MS bzw. TOF-MS dargestellt sind, liegen außerhalb des angegebenen Bereichs; TCE bedeutet Trichlorethen und PCE bedeutet Tetrachlorethen. Die Fehlerbalken stellen den dreifachen Messfehler dar.

Bei einem Vergleich der gemessenen Mischungsverhältnisse des Zentrallabor mit den gemessenen Mischungsverhältnissen am vorliegenden analytischen System ist zu sehen, dass sowohl die mit dem QP-MS als auch mit dem TOF-MS gemessenen Mischungsverhältnisse innerhalb der Fehler für die meisten Substanzen übereinstimmen. Das QP-MS und das TOF-MS zeigen starke Abweichungen bei der Messung von E-097A bei HCFC-124 und das TOF-MS Abweichungen bei HFC-143a und HCFC-142b, das QP-MS zeigt starke Abweichungen bei CH_3CCl_3 . Für beide Massenspektrometer sind große Abweichungen bei Dichlormethan und Brommethan gefunden worden. Da vor jeder Messung das analytische System durch einen Blank auf Verunreinigungen untersucht wird, kann dies ausgeschlossen werden. Abweichungen des TOF-MS bei HFC-143a und HCFC-142b können durch die Nichtlinearität des Detektors erklärt werden, da das QP-MS mit den Werten des Zentrallabors innerhalb der Fehler übereinstimmt. Die Abweichungen der beiden Detektoren für Dichlormethan und Brommethan können im Moment nicht erklärt werden. Eventuell haben sich die Mischungsverhältnisse im Behälter oder in dem verwendeten Kalibra-

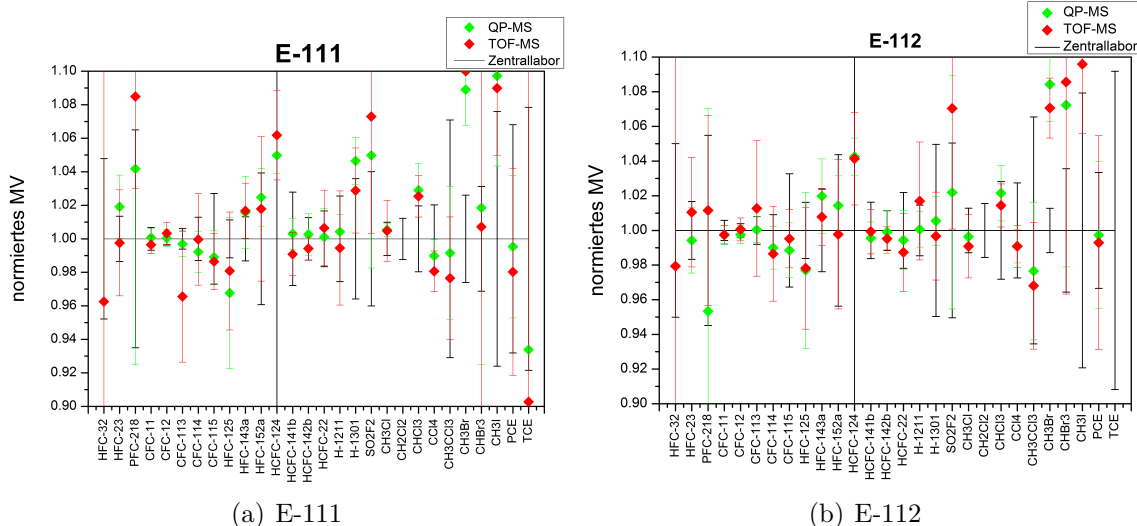


Abb. 4.21.: Gleiche Beschreibung wie 4.20 für E-111 und E-112.

tionsgas aufgrund von Adsorption an den Wänden geändert. Da die Round-Robin noch nicht abgeschlossen ist, muss auf die Rekalibration gewartet werden, um Rückschlüsse für die gefunden Abweichungen ziehen zu können. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das TOF-MS für konstant bleibende, troposphärische Messungen verwendet werden kann. Treten aber starke Konzentrationsunterschiede, durch z.B. Reinluftbedingungen oder starke Verschmutzungserscheinungen auf, so können die gemessenen Mischungsverhältnisse des TOF-MS nur mit sehr großen Fehlern verwendet werden. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, dass das QP-MS parallel zum TOF-MS läuft.

4.7. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann die Charakterisierung und der Vergleich des TOF-MS mit dem QP-MS in Bezug auf die Messung halogenierter Kohlenwasserstoffe und die Erstellung eines digitalen Datenarchivs wie folgt beschrieben werden:

- **Aufgabesystem**

Verwendet man das Aufgabesystem ohne die Probentrocknung, so existiert für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen und Mischungsverhältnisse kein Memoryeffekt. Der Weg über die Trocknung hat einen ca. 10 %igen Memoryeffekt für sehr schwerflüchtige Substanzen, wobei dieser Effekt nur bei sehr hohen Konzentrationen auftritt und bei den verwendeten Aufkonzentrierungsvolumina nicht beobachtet wurde. Bei der Charakterisierung der Trocknung wurde eine Abhängigkeit zwischen Temperatur und Wasserabgabe festgestellt. Bei zu hoher Temperatur der Trocknung wird durch das zu vermessende Gas Wasser aus dem Magnesiumperchlorat gespült, wodurch es die aktiven Stellen der Trennsäule belegt und Retentionszeitverschiebungen und Peakdeformationen auftreten können. Aus diesem Grund ist die Temperatur der Trocknung auf ca. 60 °C zu halten ist. Durch den Einbau eines Massflussregulierers (Mass Flow Controller, MFC) konnte das zur Flussregulation verwendete Nadelventil ersetzt werden. Der MFC wurde hinter der Proben-

schleife eingebaut, um Memoryeffekte von schwerflüchtigen Substanzen und Kontaminationen zu vermeiden. Mit Hilfe des MFC konnte die Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit von 60 mL/min auf 150 mL/min erhöht werden. Bedingt durch die Möglichkeit der schnelleren Aufkonzentrierung konnten größere Aufkonzentrierungsvolumina verwendet werden. Eine detaillierte Beschreibung der Charakterisierung des MFC findet sich in der Bachelorarbeit von Volz (2014). Die Ergebnisse aus seiner Bachelorarbeit können für alle Substanzen bestätigt werden.

- **Messpräzision**

Die Messpräzision der beiden Detektoren ist innerhalb ihrer Fehler vergleichbar. Durch den Einbau des MFC konnte die Messpräzision im Mittel um den Faktor 3 verbessert werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Messpräzision der beiden Massenspektrometer nicht nur durch den Detektor limitiert ist, sondern durch das analytische System davor. Es ist davon auszugehen, dass bei einer weiteren Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens weitere Verbesserungen der Messpräzision auftreten.

- **Linearität**

Das QP-MS zeigt für kleine Aufkonzentrierungsvolumina (<0.28 L (STP)) die Linearitäten, die bereits durch Brinckmann (2011) und Laube (2008) charakterisiert wurden. Für große Aufkonzentrierungsvolumina (>1.0 L (STP)) zeigt das QP-MS ein lineares Verhalten bis zu einem Aufkonzentrierungsvolumen zwischen 4 L und 10 L (STP). Die beobachteten Nichtlinearitäten des QP-MS können durch die nun sehr präzisen Messungen genauer abgebildet werden. Dadurch kann nicht ausgeschlossen werden, dass das analytische System ein nichtlineares Verhalten verursacht, welches beispielsweise durch sehr lange Aufkonzentrierungszeiten entsteht. Das TOF-MS zeigt starke Nichtlinearitäten zu kleinen und zu großen Aufkonzentrierungsvolumina, die zudem noch substanz- und fragmentspezifisch sind. Da das QP-MS ein lineares Verhalten aufzeigt, kann die beobachtete Nichtlinearität des TOF-MS nicht in diesem Ausmaß in Zusammenhang mit den Komponenten des analytischen Systems stehen und ist somit eine Detektor- bzw. AD-Wandler-Problematik. Daher wird die Nichtlinearität des TOF-MS für unbekannte Substanzen auf ± 20 % geschätzt. Sollten Linearitätsmessungen retrospektiv ausgewertet werden können, kann dieser Fehler korrigiert bzw. exakter angegeben werden. Deswegen sollten in regelmäßigen Abständen mit aktuellen Kalibrationsgasen Linearitätsmessungen durchgeführt werden. So wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine retrospektive Linearitätskorrektur durchgeführt werden kann, bzw. der Fehler der Nichtlinearität exakter bestimmt werden kann. Durch die Nichtlinearität des TOF-MS muss das QP-MS immer parallel mit dem TOF-MS detektieren, um für bekannte Substanzen Anstiege oder akute Verschmutzungsereignisse exakt aufzuzeichnen.

- **LOD**

Das TOF-MS ist im Durchschnitt um den Faktor 12 sensitiver als das QP-MS im SCAN-Modus. Wird das QP-MS im optimierten SIM-Modus betrieben, so ist die Sensitivität der beiden Massenspektrometer gleich gut. Jedoch ist ein Betrieb des QP-MS im SIM-Modus für die hier gefragte Anwendung nicht

sinnvoll, da eine Vielzahl an Substanzen innerhalb eines chromatographischen Laufs gemessen werden muss. Weshalb das QP-MS im operationalen SIM-Modus betrieben wird. Aber auch bei diesem Vergleich ist die Sensitivität des TOF-MS um den Faktor 3 besser als das QP-MS.

- **Massenauflösung und Massenbestimmungsgenauigkeit**

Da das QP-MS mit Einheitsauflösung Ionen vermisst, ist die Auflösung des TOF-MS mit $R_{FWHM} = 100$ bei Masse 218.986 u wesentlich besser. Die Massenbestimmungsgenauigkeit liegt zwischen 50-170 ppm. Mit der gegebenen Massenauflösung und Massenbestimmungsgenauigkeit ist eine qualitative Separation von koeluiierenden Substanzen, mit derselben Nominalmasse, aber unterschiedlichen exakten Massen, möglich. Dadurch können koeluiierende Substanzen und Interferenzen aus dem Chromatogramm entfernt werden. Eine quantitative Separation, eine Trennung der Massenpeaks durch eine Basislinie und damit eine Auswertung auf der exakten Masse ist jedoch nicht möglich. Außerdem stehen die Rohdaten für eine Peakbearbeitung nicht zur Verfügung.

- **Vergleichsmessungen**

Beim Vergleich der Messpräzisionen zwischen dem AGAGE-Messnetzwerk und dem TOF-MS zeigt sich, dass die angegebenen Messpräzisionen in derselben Größenordnung liegen. Für einige Substanzen hat das analytische System sogar eine bessere Messpräzision. Das AGAGE-Messnetzwerk hat im Gegensatz zu dem hier beschriebenen analytischen System, einen automatisierten Messablauf mit 2.0 L Aufkonzentrierungsvolumen, wodurch zum einen Fehler bei der Durchführung der Messung verringert werden und zum anderen ein besseres S/N -Verhältnis für niedrig konzentrierte Substanzen erreicht wird. Bei der Vergleichsmessung des Ringversuchs sind die Ergebnisse des analytischen Systems vergleichbar mit denen des Zentrallabors der Round-Robin des AGAGE-Messnetzwerks. Lediglich das TOF-MS zeigt aufgrund des nicht-linearen Detektors Abweichungen bei stark unterschiedlichen Mischungsverhältnissen relativ zum Mischungsverhältnis im Kalibrationsgas. Allgemein ist das TOF-MS geeignet, troposphärische Mischungsverhältnisse aufzuzeichnen. Kommen jedoch starke Schwankungen in den Mischungsverhältnissen vor, so können diese nicht ohne einen größeren Fehler vermessen werden.

5. Identifikation von halogenierten Kohlenwasserstoffen

Im WMO Report von 2011 sind halogenierte Substanzen gelistet, die bis jetzt noch nicht in der Atmosphäre beobachtet wurden (Montzka et al., 2011). Diese Substanzen wurden in regelmäßigen Abständen in Außenluftproben gesucht. Die durch diese Liste gefunden Substanzen werden in diesem Kapitel vorgestellt. Des Weiteren werden weitere Identifikationen gezeigt, die auf zwei verschiedenen Gasgemischen (A-26 und MPC-001_JH), die von der EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt) von Martin Vollmer zur Verfügung gestellt wurden, basieren.

Im Nachfolgenden werden die einzelnen Substanzen, die retrospektiv in Außenluftproben gefunden wurden, vorgestellt und -sofern bekannt- auf ihre Verwendung, z.B. in der Industrie, eingegangen. Des Weiteren werden - sofern veröffentlicht - die atmosphärischen Trends, das GWP, ODP und die troposphärischen, stratosphärischen und atmosphärischen Lebenszeiten der jeweiligen Substanzen genannt (siehe Kapitel 2.2). Die Substanzen, die identifiziert wurden, jedoch nicht in Außenluftproben zu finden waren, befinden sich im Anhang C. Die Massenspektren der identifizierten Substanzen befinden sich auch im Anhang C und die Referenzspektren aus den Datenbanken befinden sich auf der Daten CD.

Alle Substanzen wurden über Massenfragmentintensitäten, die aus den Datenbanken NIST und SciFinder (SciFinder, 2008; Wiley Subscription Services, 2014) ermittelt wurden, bestimmt. Tauchten größere Abweichungen (ab 10 %) zu den Intensitäten der NIST-Datenbank auf, so wurden diese in Klammern hinter die angegebenen Intensitäten geschrieben.

Die angegebenen Retentionszeiten wurden mit den Einstellungen erhalten, die in Kapitel 3, Tabelle 3.2 erläutert wurden.

5.1. Identifikation aus regulären Luftproben

Die nun vorgestellten Identifikationen wurden an Außenluftproben vorgenommen, die in regelmäßigen Abständen am Taunus Observatorium gesammelt werden (siehe Kapitel 6). Angereichert wurden dabei 1 L (STP) der verwendeten Außenluftprobe. Durch die einzeln im WMO Bericht von 2011 aufgeführten Substanzen (Montzka et al., 2011), wurde eine Liste mit noch nicht identifizierten Substanzen erstellt (siehe Daten CD im Anhang). Diese Substanzen wurden in regelmäßigen Abständen in Außenluftproben gesucht. Die Substanzen HFC-245fa, HFC-32 und HFC-133a konnten dadurch identifiziert werden. Die Substanz HFO-1234yf wurde mittels einer Luftprobe aus dem Fahrzeuginnenen eines BMW i3 identifiziert.

HFC-32

Für die Identifikation von HFC-32 (siehe Abb. 5.1) oder Methyldifluorid (CAS Nummer: 75-10-5) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)¹ verwendet. In Tabelle 5.1 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HFC-32 hat einen Siedepunkt von ca. -51 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit von 4.08 Minuten auf. Identifiziert wurde die Substanz durch das QP-MS, da das TOF-MS für Massen unter 44 u wegen des Deflektors (siehe Kapitel 3.1.4) nicht zur Identifikation hinzugezogen werden kann. Die Massenspur bei 51 u (im TOF-MS) und die Massenspuren 33 u und 32 u (QP-MS) wurden zur Identifikation verwendet.

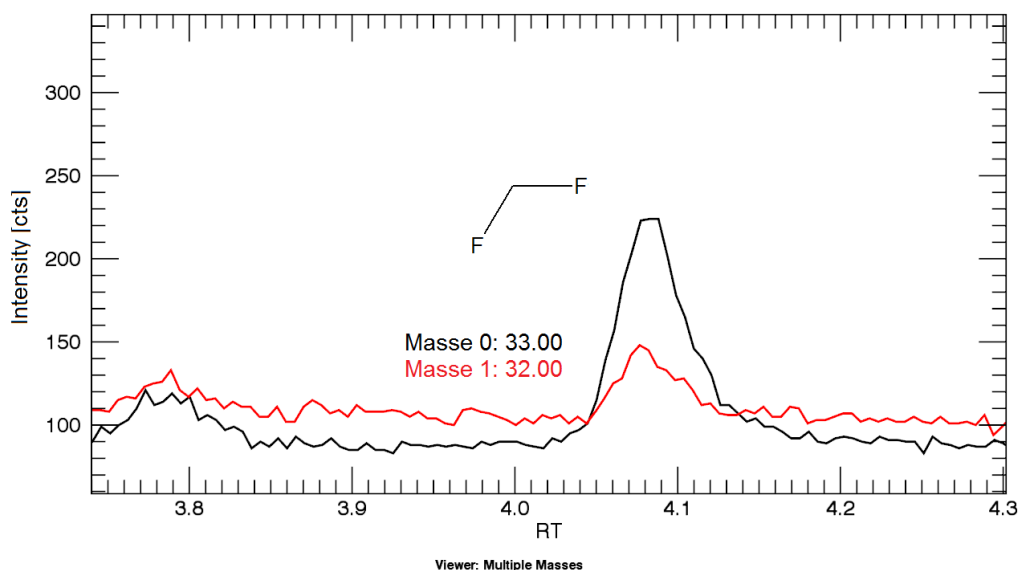


Abb. 5.1.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-32.

Tab. 5.1.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-32 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CH_2F^+	33	100
CHF_2^+	51	97
CHF^+	32	11
CF_2^+	50	2

HFC-32 wird in den Kältemitteln R-410A und R-507C verwendet. Diese Kältemittel sind azeotrope Gemische (R-410A: 50 % HFC-32 + 50 % HFC-125, R-407C: 23 % HFC-32 + 52 % HFC-134a + 25 % HFC-125), welche HCFC-22 ersetzen sollen (O'Doherty et al., 2014). HFC-32 besitzt ein GWP von 677 in einem 100-jährigen Zeithorizont (GWP_{100}) mit einer atmosphärischen Lebenszeit von 5.2 Jahren, einer troposphärischen Lebenszeit von 5.5 Jahren und einer stratosphärischen Lebenszeit von 89 Jahren (Montzka et al., 2011). Messungen des AGAGE-Messnetzwerks betragen 2.7 ppt im Mittel in 2008, mit einer Wachstumsrate von 0.6 ppt pro Jahr

¹<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75105&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr.

(26 % pro Jahr) (Montzka et al., 2011). Die globale Wachstumsrate in 2012 betrug (1.10 ± 0.04) ppt pro Jahr, bei einer globalen Konzentration von (6.2 ± 0.2) ppt (O'Doherty et al., 2014). Die globale Emission wurde von O'Doherty et al. (2014) für 2012 mit (20.5 ± 10.6) Gg pro Jahr angegeben.

HCFC-133a

Für die Identifikation von HCFC-133a (siehe Abb. 5.2) oder 1-Chloro-2,2,2-trifluoroethan (CAS Nummer: 75-88-7) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)² verwendet. In Tabelle 5.2 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. Verifiziert wurde die Substanz nochmals durch eine Messung mittels eines Identifikationsgasgemisches (MCP-001_JH), welches von M. Vollmer zu Verfügung gestellt wurde. HCFC-133a hat einen Siedepunkt von ca. 7 °C (Whalley, 1947) und weist eine Retentionszeit von 9.1 Minuten auf.

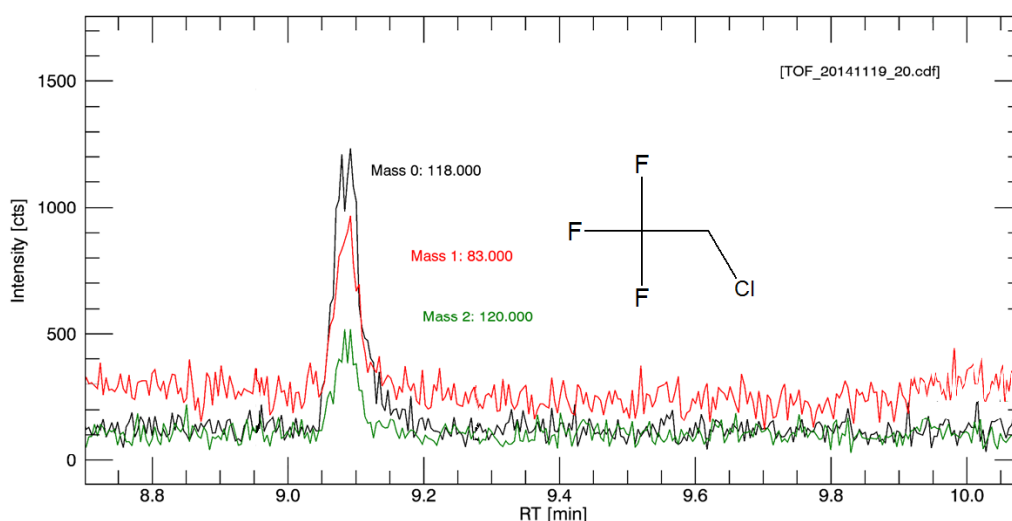


Abb. 5.2.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HCFC-133a.

Tab. 5.2.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HCFC-133a (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$F_3CCH_2^{35}Cl^+$	118	100
$F_3CCH_2^+$	83	54
$F_3CCH_2^{37}Cl^+$	120	32
$CH_2^{35}Cl^+$	49	20

HCFC-133a ist vermutlich ein Zwischenprodukt in der Herstellung von HFC-134a und HFC-125. HCFC-133a hat ein ODP von 0.02 (Laube et al., 2014). Die stratosphärische Lebenszeit beträgt ca. 35 Jahre und die atmosphärische Lebenszeit beträgt 4.3 Jahre (Montzka et al., 2011). Der Hauptabbau findet über das OH-Radikal in der Troposphäre statt.

²<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75887&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr

Identifiziert und quantifiziert wurde es durch Laube et al. (2014). Dort sind Zeitreihen veröffentlicht, die sich aus Daten von Firn (gealterter Schnee) aus Grönland und aus Daten des Luftarchivs Cape Grim in Tasmanien, Australien zusammensetzen. Die Konzentration von HCFC-133a betrug Ende 2012 ca. 0.37 ppt, wobei in den letzten zwei Jahren (ab 2012) ein Anstieg von 45 % zu beobachten war. Laube et al. (2014) schätzen die kumulativen Emission in die Atmosphäre bis Mitte 2012 für HCFC-133a auf ca. 30500 t.

HFO-1234yf

Die Substanz HFO-(Hydrofluoroolefin)-1234yf auch als HFC-1234yf bezeichnet, (siehe Abb. 5.3) oder 2,3,3,3-Tetrafluoropropen (CAS Nummer: 754-12-1) wurde mittels einer Luftprobe aus einem BMW i3, die im Innenraum bei vorher laufender Klimaanlage entnommen wurde, identifiziert. Aufgrund der F-Gas-Regulierung (842/2006) (F-Gas-Verordnung, 2014) sind HFC-Gemische verboten, deren GWP₁₀₀ größer als 150 ist. Das in allen mobilen Kühlgeräten (z.B. Klimaanlage in Kraftfahrzeugen) verwendete Mittel HFC-134a muss demnach ersetzt werden. Als ein mögliches Ersatzprodukt wird das Kühlmittel HFO-1234yf ab 2011 in allen neu produzierten und in die EU eingeführten Automodellen und ab 2017 in allen Automobilen verwendet (Luecken et al., 2010). HFO-1234yf hat eine sehr kurze troposphärische Lebenszeit von ca. 12 Tagen, wobei bei der Reaktion mit OH Trifluoroacetylfluorid entsteht. Dieses hydrolysiert über feuchte Deposition zu Trifluoressigsäure, welche sich dann in der Biosphäre akkumuliert (Vollmer et al., 2015a; Henne et al., 2012).

Die Massenfragmente wurden aus (SciFinder, 2008; Wiley Subscription Services, 2014)³ entnommen. Der Siedepunkt von HFO-1234yf beträgt -28 °C (Henne and Waalkes, 1946), weshalb ein Peak in den ersten acht Minuten des Chromatogramms zu vermuten ist. Gefunden wurde HFO-1234yf bei in einer Retentionszeit von 6.04 Minuten.

Tab. 5.3.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFO-1234yf.

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$C_2H_2F_2^+$	64	100 (70)
CF_3^+	69	90 (100)
$C_2H_2F^+$	45	65
$C_3H_2F_4^+$	114	50

³Referenzspektrum als PDF-Datei auf der Daten CD im Anhang gespeichert

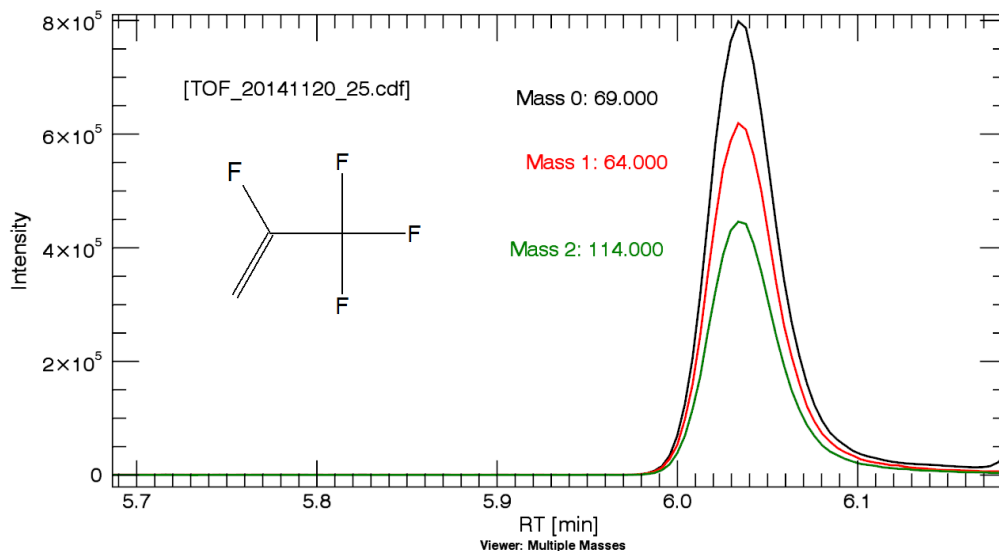


Abb. 5.3.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFO-1234yf in einer Luftprobe eines BMW i3-Innenraums mit vorher laufender Klimaanlage. Verifiziert wurde die Substanz im Identifikationsgasgemisch MPC-001_JH.

HFC-245fa

Für die Identifikation von HFC-245fa (siehe Abb. 5.4) oder 1,1,1,3,3 - Pentafluorpropan (CAS Nummer: 460-73-1) wurden die Fragmente aus Quan et al. (2007) verwendet. Jedoch finden sich dort keine Fragmentintensitätsverhältnisse, weshalb die Intensitäten aus dem eigenen Chromatogramm angegeben werden. In Tabelle 5.4 sind die Massen mit den jeweiligen Fragmenten zusammengefasst. Verifiziert wurde die Substanz durch eine Messung mittels eines Identifikationsgasgemisches (A26), welches von M. Vollmer zu Verfügung gestellt wurde. HFC-245fa hat einen Siedepunkt von ca. 15.3 °C (Ernstgard et al., 2009) und weist eine Retentionszeit von 9.96 Minuten auf.

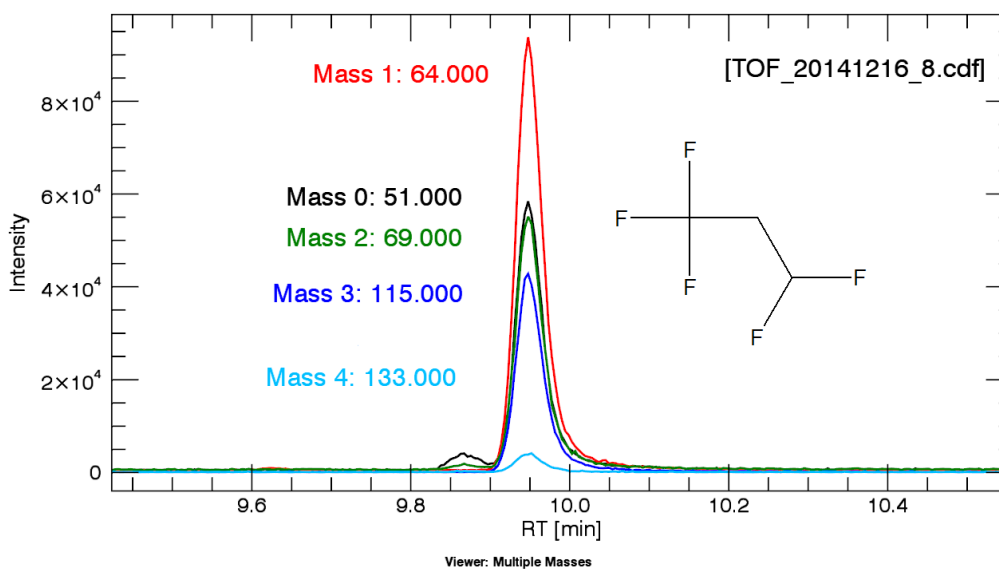


Abb. 5.4.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-245fa.

Tab. 5.4.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-245fa (Quan et al., 2007), (siehe Anhang C).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$C_2H_3F_2^+$	64	100
CF_3^+	69	60
CHF_2^+	51	55
$C_3H_3F_4^+$	115	50
$C_3H_2F_5^+$	133	5

HFC-245fa wird als Ersatzstoff für HCFC-141 und als Aufschäummittel verwendet und gelangt seit 2004 auf den europäischen Markt (Vollmer et al., 2006). Entfernt wird HFC-245fa nur durch das OH-Radikal und hat dadurch eine troposphärische Lebenszeit von 8.6 Jahren. Die stratosphärische Lebenszeit beträgt 116 Jahre und die atmosphärische Lebenszeit ca. 7.7 Jahre (Vollmer et al., 2011). Es besitzt ein GWP_{100} von 1030 (Forster et al., 2007). Erste atmosphärische Beobachtungen wurden durch Vollmer et al. (2006) durchgeführt und dauern bis heute an. Die Konzentration von HFC-245fa ist seit der ersten atmosphärischen Hintergrundbeobachtungen 2004 von 0.28 ppt auf 1.4 ppt Ende 2010 gestiegen, was einem prozentualen Wachstum von ca. 13 % pro Jahr entspricht (Vollmer et al., 2011). Die Konzentration im September 2013 betrug am Jungfraujoch $(1.85 \pm 0.06)^4$ ppt (AGAGE, 2014).

⁴Skalenwechsel Ende Dezember 2014, weshalb die MRs von (Vollmer et al., 2011) nicht 1:1 mit den jetzigen Mischungsverhältnissen verglichen werden können.

5.2. Identifikation aus A-26

In Abbildung 5.5 ist ein Gesamtionenchromatogramm (TIC = Total Ion Current) der Probenmessung A-26 zu sehen. A-26 wurde von der EMPA durch Martin Vollmer zur Verfügung gestellt und ist ein synthetisches Luftgemisch, welches mit den Substanzen PFC-318 (10 ppb), HFC-245fa (40 ppb), HFC-227ea (6 ppb), HFC-236fa (18 ppb) und HFC-365mfc (6 ppb) versehen wurde (schriftliche Mitteilung M. Vollmer vom 26.11.2014). Um die Substanzen zu identifizieren, wurden 4 mL (STP) Probenmischung A-26, die mit 1000 mL (STP) Stickstoff auf die Probenschleife gespült wurden, aufkonzentriert. Alle in dieser Probe befindlichen Substanzen wurden identifiziert. Substanzen, welche in Außenluftproben gefunden wurden, werden nun vorgestellt. Die restlichen Substanzen befinden sich im Anhang C.

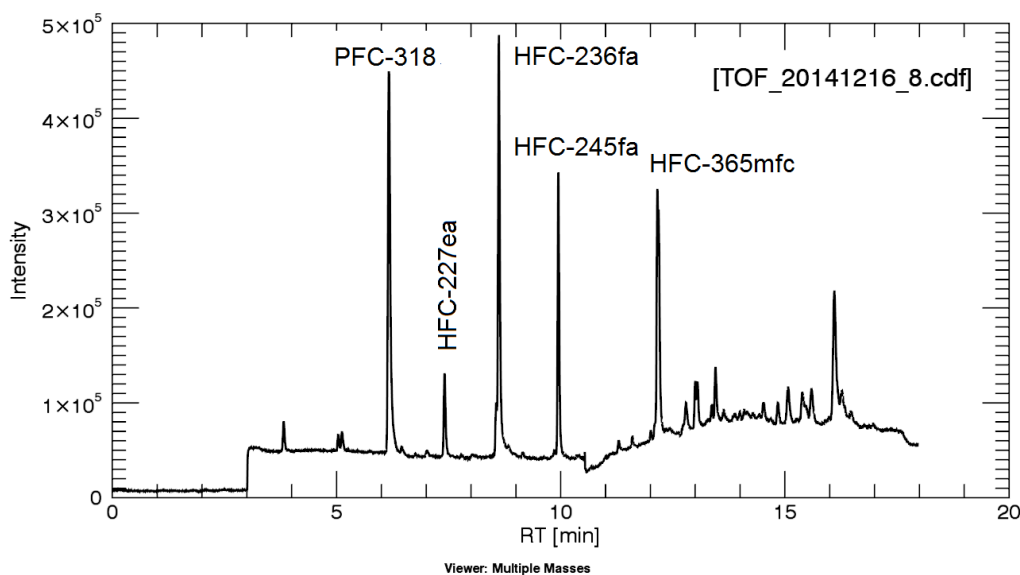


Abb. 5.5.: Gesamtionenchromatogramm (TIC, schwarz) der Luftprobe A-26. Zu sehen sind die Substanzen PFC-318, HFC-245fa, HFC-227ea, HFC-236fa und HFC-366mfc.

PFC-318 wurde bereits früher identifiziert (Brinckmann, 2011; Laube, 2008) und wird deshalb nicht weiter aufgeführt.

HFC-227ea

Für die Identifikation der Substanz HFC-227ea (siehe Abb. 5.6) oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropan (CAS Nummer: 431-89-0) wurden die Massenfragmente aus der Veröffentlichung von Laube et al. (2010b) und Vollmer et al. (2011) verwendet. In Tabelle 5.5 sind die angegebenen Massen mit den jeweiligen Fragmenten zusammengefasst. HFC-227ea hat einen Siedepunkt von -18 °C (Haszeldine, 1953) und weist eine Retentionszeit von 7.45 Minuten auf.

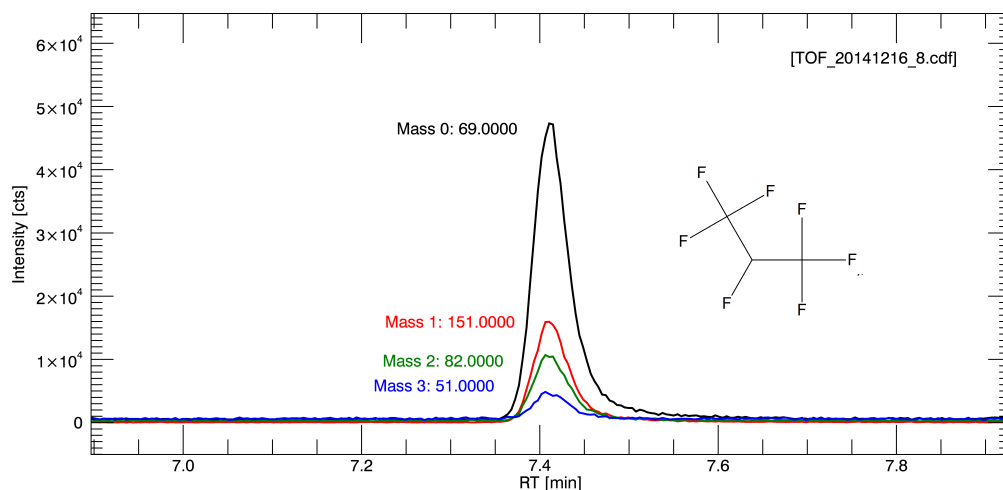


Abb. 5.6.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-227ea.

Tab. 5.5.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-227ea (Laube et al., 2010b).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CF_3^+	69	100
CHF_2^+	51	27
CF_3CH^+	82	13
CF_2^+	50	3
$\text{CF}_3\text{CHF}_3^+$	151	2

HFC-227ea wird als Ersatzstoff für Halon-1301 in Feuerlöschmitteln verwendet und als Treibmittel in Inhalatoren (Vollmer et al., 2011). HFC-227ea hat eine troposphärische Lebenszeit von 44.5 Jahren, eine stratosphärische Lebenszeit von 310 Jahren und eine atmosphärische Lebenszeit von ca. 38.9 Jahren (Montzka et al., 2011; Vollmer et al., 2011). Es besitzt ein GWP_{100} von 3220 (Forster et al., 2007). Erste atmosphärische Beobachtungen wurden durch Laube et al. (2010b) durchgeführt und Vollmer et al. (2011) zeigen eine Zeitreihenbeobachtung, die bis heute andauert. Die Konzentration von HFC-227ea hatte einen fast linearen Wachstumstrend seit 2004 und hatte 2011 einen globalen Mittelwert von 0.58 ppt (Vollmer et al., 2011). Die modellierte Wachstumsrate betrug 0.07 ppt pro Jahr, was einem Wachstum von 12 % pro Jahr entspricht (Vollmer et al., 2011). Die Konzentration im September 2013 betrug am Jungfraujoch (0.095 ± 0.029) ppt (AGAGE, 2014).

HFC-236fa

Für die Identifikation der Substanz HFC-236fa (siehe Abb. 5.7) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (CAS Nummer: 690-39-1) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)⁵ verwendet. In Tabelle 5.6 sind die angegebenen Massenspuren mit den jeweiligen Fragmenten zusammengefasst. HFC-236fa hat einen Siedepunkt von -0.7 °C (Henne and Waalkes, 1946) und weist eine Retentionszeit von 8.66 Minuten (AGAGE, 2014) auf.

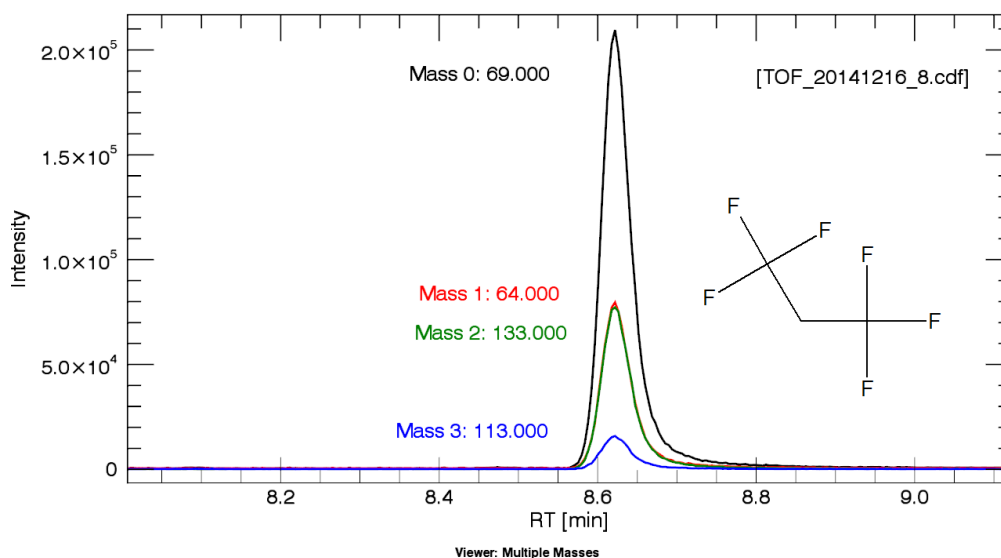


Abb. 5.7.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-236fa.

Tab. 5.6.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-236fa (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CF_3^+	69	100
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$	64	35
$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5^+$	133	35
C_3HF_4^+	113	10

HFC-236fa wird als Feuerlöschmittel und in einigen speziellen Anlagen als Kältemittel verwendet (Vollmer et al., 2011). Die atmosphärische Lebenszeit beträgt 242 Jahre (Vollmer et al., 2011; Barry et al., 1997) und damit ist diese Substanz das HFC mit der aktuell bekannten, zweitlängsten atmosphärischen Lebenszeit nach HFC-23. Es besitzt ein GWP_{100} von 9810. Seit 2006 werden Immissionen von HFC-236fa am Jungfraujoch (Schweiz) aufgezeichnet und betragen zu Anfang ca. 0.05 ppt (Vollmer et al., 2011). Die modellierte Konzentration 2010 beträgt 0.074 ppt mit einer maximalen Wachstumsrate in 2008 von 0.008 ppt pro Jahr was ca. 10 % entspricht. Die Konzentration im September 2013 betrug am Jungfraujoch (0.107 ± 0.006) ppt (AGAGE, 2014).

⁵<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C690391&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr

HFC-245fa

HFC-245fa wurde bereits vorgestellt und wird aus diesem Grund hier nicht noch einmal beschrieben.

5.3. Identifikation aus MPC-001_JH

Die Probe MPC-001_JH wurde von der EMPA durch Martin Vollmer zur Verfügung gestellt. In dieser Probe befindet sich eine Mischung aus 19 Substanzen in synthetischer Luft (schriftliche Mitteilung M. Vollmer). Um die Substanzen zu identifizieren wurden 4 mL (STP) Probenmischung MPC-001_JH, die mit 995 mL (STP) Stickstoff auf die Probenschleife gespült wurden, aufkonzentriert. 15 in dieser Probe befindlichen Substanzen wurden identifiziert. Diejenigen Substanzen hiervon, welche bereits in Außenluftproben gefunden wurden, werden nun vorgestellt. Die restlichen Substanzen befindet sich im Anhang C.

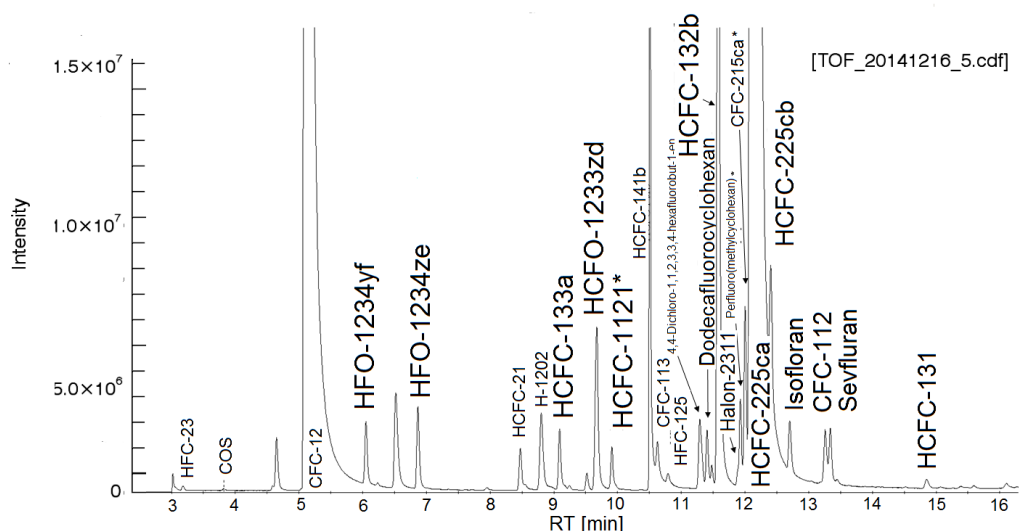


Abb. 5.8.: Gesamtionenchromatogramm des TOF-MS der Probe MPC-001_JH, alle neu identifizierten Substanzen sind fett gedruckt; Substanzen, die mit einem * gekennzeichnet sind, sind unsicher identifiziert; alle anderen angegebenen Substanzen sind bereits bekannt.

HCFC-31

Für die Identifikation der Substanz HCFC-31 (siehe Abb. 5.9) oder Chlorofluoromethan (CAS Nummer: 593-70-4) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)⁶ verwendet. In Tabelle 5.7 sind die angegebenen Massenspektren mit den jeweiligen Fragmenten zusammengefasst. HCFC-31 hat einen Siedepunkt von -9.1 °C (Glockler and Bachmann, 1939) und weist eine Retentionszeit von 6.86 Minuten auf.

HCFC-31 wurde als Kühlmittel verwendet und hat eine atmosphärische Lebenszeit von 1.3 Jahren, eine troposphärische Lebenszeit von 1.3 Jahren und eine strato-

⁶<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C593704&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr

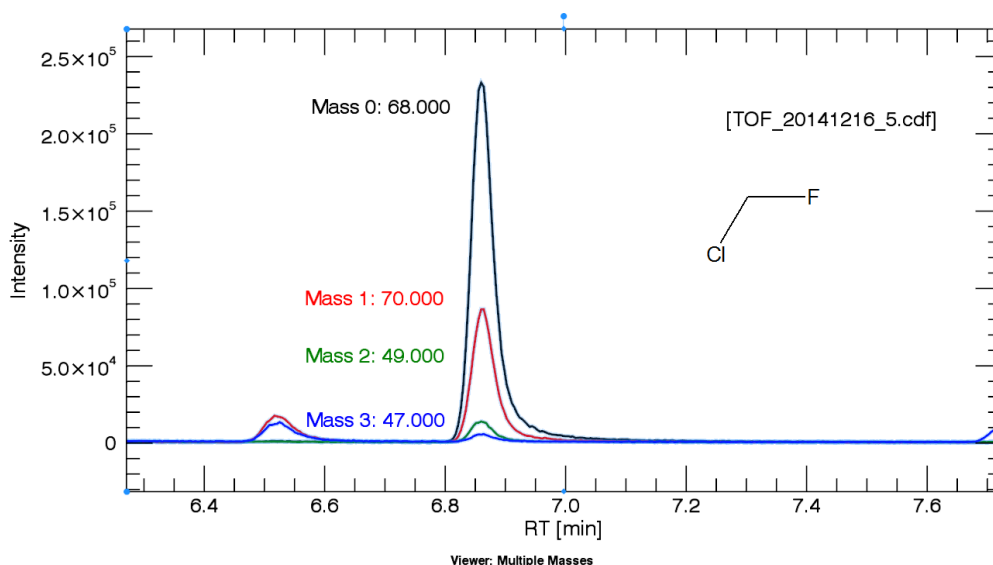


Abb. 5.9.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HCFC-31.

Tab. 5.7.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HCFC-31 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{CH}_2\text{F}^{37}\text{Cl}^+$	68	100
$\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$	70	30
CH_2F^+	33	25
C^{37}Cl^+	49	18
C^{35}Cl^+	47	17

sphärische Lebenszeit von 38 Jahren (Montzka et al., 2011). Bis jetzt wurden keine atmosphärischen Trends veröffentlicht.

HFO-1234yf

HFO-1234yf wurde bereits vorgestellt und wird aus diesem Grund hier nicht noch einmal beschrieben.

HFO-1234ze

Die Substanz HFO-1234ze oder trans-1,3,3,3-Tetrafluorprop-1-ene (CAS Nummer: 29118-24-9) ist das Isomer zu HFC-1234yf. Der Siedepunkt von HFO-1234ze beträgt $-16\text{ }^\circ\text{C}$ (Quan et al., 2007), weshalb ein Peak in den ersten acht Minuten des Chromatogramms zu vermuten ist. In Abbildung 5.10 ist HFO-1234ze bei einer Retentionszeit von 6.88 Minuten zu sehen. Die Massenintensitäten entsprechen denen von HFO-1234yf, unterscheiden sich aber in den Fragmentintensitäten (siehe Tabelle 5.8).

HFO-1234ze wird als Aufschäumittel verwendet und hat eine troposphärische Lebenszeit von 16.4 Tagen (Montzka et al., 2011). Es besitzt ein GWP_{100} von 7, beim troposphärischen Abbau entsteht zu 10 % TFA (Trifluoressigsäure) (Montzka et al., 2011). HFO-1234ze wurde ab 2011 am Jungfrauojoch, Schweiz vermessen und hat eine stark steigende Wachstumsrate (von 27 % pro Jahr in 2011 bis 52 % pro Jahr

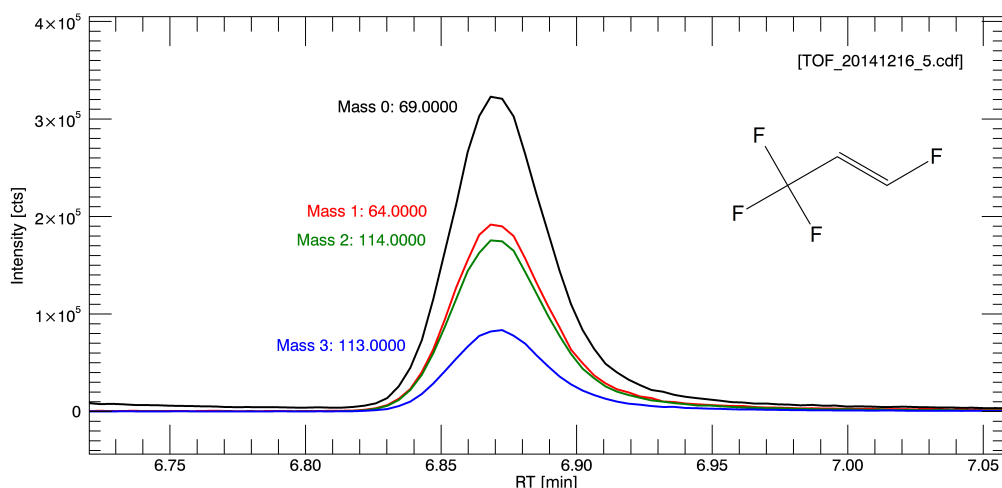


Abb. 5.10.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-1234ze.

Tab. 5.8.: Massenfragmente wurden von HFO-1234yf übernommen.

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CF_3^+	69	100
$\text{CF}_3\text{CHCHF}^+$	114	50
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$	64	50
CF_3CHCF^+	113	30

in 2014) (Vollmer et al., 2015a). 2014 lag die HFO-1234yf Konzentration auf dem Jungfrauoch bei 0.035 ppt (Vollmer et al., 2015a).

HCFO-1233zd

Zur Identifikation der Substanz HCFO-1233zd (siehe Abb. 5.11) oder 1-Chloro-3,3,3-trifluorprop-1-en (CAS Nummer: 2730-43-0) wurden Massenspektren aus der Sci-Finder - Datenbank verwendet. HFO-1233zd hat einen Siedepunkt von 21 °C (Hazzeldine, 1952) und weist eine Retentionszeit von 9.68 Minuten auf. Eine Auswahl der vorhandenen Massenfragmente und Intensitäten ist in Tabelle 5.9 zusammengefasst, die Referenzspektren befinden sich auf der Daten CD im Anhang.

Tab. 5.9.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HCFO-1233zd (Wiley Subscription Services, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{}^{35}\text{Cl}^+$	130	100 (30)
$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$	95	95 (70)
CF_3^+	69	(100)
$\text{CH}_2\text{}^{37}\text{Cl}^+$	51	(40)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{}^{35}\text{Cl}^+$	61	70 (8)

HCFO-1233zd wird als Alternative zu HFC-245fa untersucht (Molés et al., 2014). HFO-1233zd hat ein ODP von 0.00034 und es besitzt ein GWP_{100} von 7. Die Lebenszeit wird mit 40.4 Tagen angegeben (Wuebbles et al., 2011), wobei Vollmer et al.

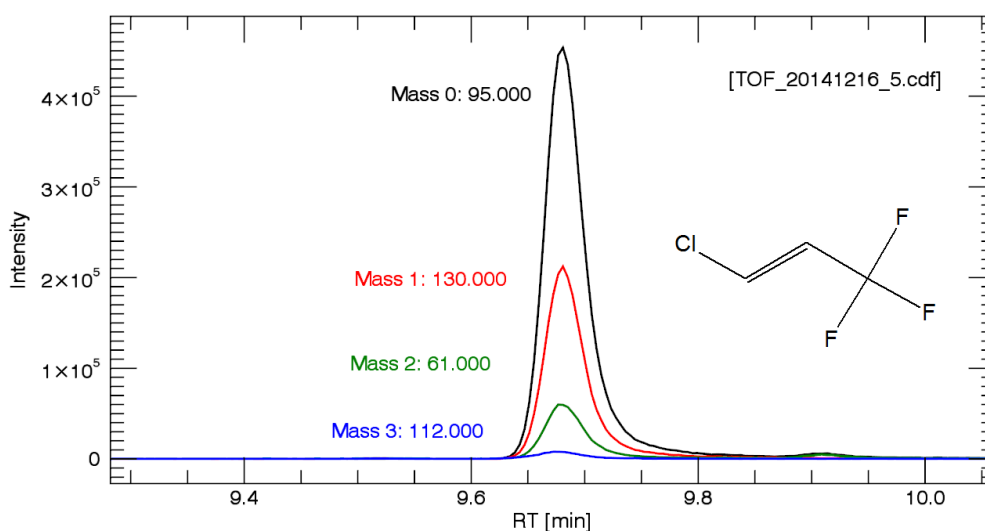


Abb. 5.11.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HCFO-1233zd.

(2015a) eine Lebenszeit von 46 Tagen angeben. In 2013 lagen die Emissionen bei 0.18 Gg pro Jahr und 2014 bei 0.43 Gg pro Jahr (Vollmer et al., 2015b).

HCFC-133a

Die Substanz HCFC-133a wurde bereits vorgestellt und wird deshalb hier nicht nochmal beschrieben.

Isofluran

Für die Identifikation der Substanz Isofluran (siehe Abb. 5.12) oder 1-Chloro-2,2,2-trifluoroethylidifluoromethylether oder HCFE-235da2 (CAS Nummer: 26675-46-7) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)⁷ verwendet. In Tabelle 5.10 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. Isofluran hat einen Siedepunkt von 48.5 °C (Croix and Terrell, 1969) und weist eine Retentionszeit von 12.71 Minuten auf.

Tab. 5.10.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von Isofluran (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CHF_2^+	51	100
$\text{CF}_3\text{CH}^{35}\text{Cl}^+$	117	25 (70)
$\text{CF}_2\text{HOCH}^{35}\text{Cl}^+$	115	15 (44)
CF_2HOC^+	79	12 (20)
$\text{CF}_3\text{CH}^{37}\text{Cl}^+$	119	5 (20)

Isofluran wird als Anästhetikum verwendet (Langbein et al., 1999; Brown et al., 1989). Es hat eine atmosphärische Lebenszeit von 3.5 Jahren, eine troposphärische Lebenszeit von 3.7 Jahren und eine stratosphärische Lebenszeit von 65 Jahren

⁷<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C26675467&Units=SI&Mask=200#>
Mass-Spec zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr

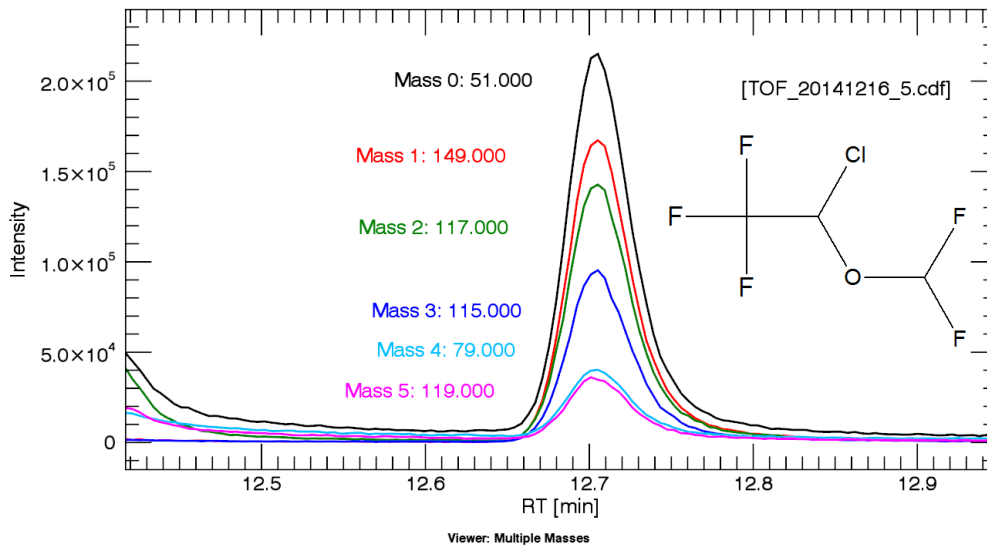


Abb. 5.12.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz Isofluran.

(Carpenter and Reimann, 2014). Das ODP beträgt 0.01 und das GWP_{100} beträgt 0.03 (Carpenter and Reimann, 2014). Die gemessene Konzentration betrug 2014 am Jungfraujoch 0.12 ppt und die Emissionen stiegen von 2000 bis 2014 von 440 t auf 880 t pro Jahr an (Vollmer et al., 2015b).

CFC-112

Für die Identifikation der Substanz CFC-112 (siehe Abb. 5.13) oder 1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-difluoroethan (CAS Nummer: 76-12-0) wurden die Massenfragmente aus der NIST-Datenbank (NIST, 2014)⁸ verwendet. In Tabelle 5.11 sind die angegebenen Massen mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. CFC-112 hat einen Siedepunkt von 91 °C (Miller et al., 1957) und weist eine Retentionszeit von 13.26 Minuten auf.

Tab. 5.11.: Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von CFC-112 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$CF^{35}Cl^{35}Cl^+$	101	100
$CF^{35}Cl^{37}Cl^+$	103	63
$CF^{35}Cl_2C^{35}ClF^+$	167	63 (53)
$CF^{35}Cl_2C^{37}ClF^+$	169	60 (50)
$CF^{35}Cl_2C^{37}Cl_2F^+$	171	20

CFC-112 wurde wahrscheinlich als Edukt bei der Herstellung von Fluorovinylethern und als Lösungsmittel zur Reinigung von elektrischen Komponenten verwendet (Laube et al., 2014). CFC-112 hat ein ODP von 0.88. Die stratosphärische Lebenszeit beträgt ca. 51 Jahre (Laube et al., 2014). Identifiziert und quantifiziert wurde es durch Laube et al. (2014), dort sind Zeitreihen veröffentlicht, die sich aus Daten von

⁸<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C76120&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr

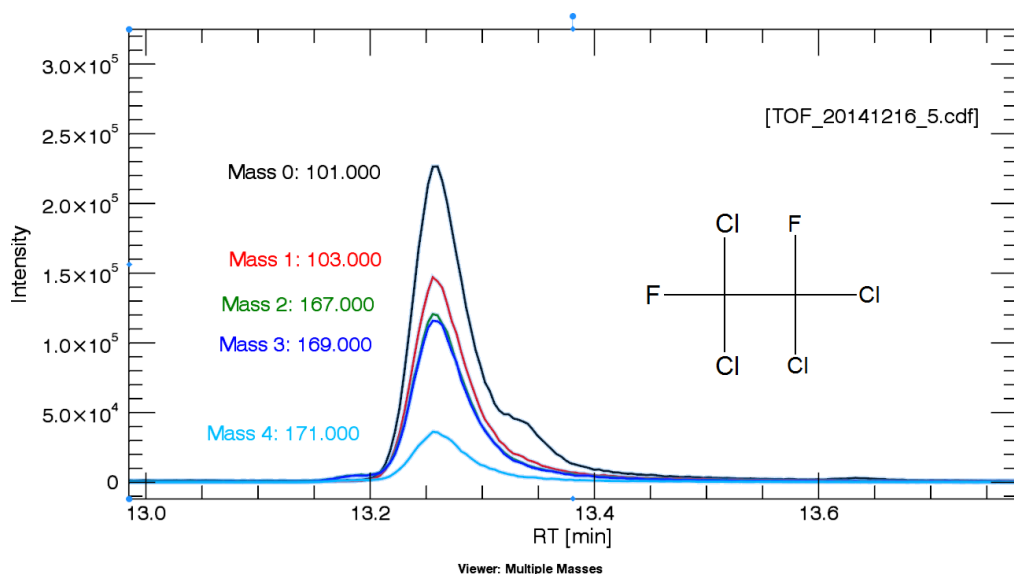


Abb. 5.13.: Chromatogramm zur Identifikation der Substanz CFC-112.

Firn Schnee aus Grönland und aus Daten des Luftarchivs Cape Grim zusammensetzen. Das Mischungsverhältnis von CFC-112 betrug Ende 2012 ca. 0.44 ppt, wobei seit 1990 ein Rückgang der Emissionen festgestellt wurde. Laube et al. (2014) schätzen die kumulativen Gesamtemissionen in die Atmosphäre für CFC-112 ab 1960 bis Mitte 2012 auf ca. 19600 t.

5.4. Zusammenfassung

Die nachfolgende Tabelle 5.12 gibt einen Überblick über die bis jetzt (Stand 01/2015) identifizierten Substanzen mit ihren Siedepunkten und Retentionszeitbereichen (Temperaturprogramm des GCs siehe Kapitel 3, Tabelle 3.2).

Weiterhin sind sechs Substanzen in der Probe MPC-001_JH nicht gefunden bzw. identifiziert worden. Folgende Substanzen müssten noch identifiziert werden: Furan, HFC-329p, Desfluran, HFC-356mf, C₄F₈O und PFC-216.

Es konnten einige andere Substanzen in MPC-001_JH identifiziert werden, die nicht auf der kommunizierten Liste standen, diese drei Substanzen sind: CFC-215aa, Perfluoro(methylcyclohexan) und HCFC-1121 und befinden sich im Anhang C.

Durch die Identifikation von 24 Substanzen konnte die Substanzvielfalt, die an dem hier verwendeten analytischen System gemessen wird, von bisher 40 bekannten Substanzen auf 64 erhöht werden. Jedoch sind nicht für alle Substanzen Kalibrationsgaswerte vorhanden. Substanzen, für die Kalibrationsgaswerte im Primärstandard H-218 vorhanden sind, sind in Tabelle 5.12 fett gedruckt. Für die Substanzen, die im Sekundär-Kalibrationsgas Jungfrau zu finden sind, ist in der Kommentarzeile angemerkt, bei welcher Aufkonzentrierungsmenge sie zu finden sind. Einige dieser Substanzen waren selbst bei 10 L (STP) Aufkonzentrierungsmenge nicht sicher in der Jungfrau zu identifizieren.

Tab. 5.12.: Zusammenfassung der identifizierten Substanzen. Die mit (*) markierten Substanzen sind unsicher identifiziert. Für die fett gedruckten Substanzen existieren Kalibrationsgaswerte im Primärstandard H-218.

Substanz	Siedepunkt [°C]	Retentionszeitbereich [min]	Kommentar
HFC-41	-78	4.1 - 4.4	MPC-001_JH; nicht in Jungfrau zu finden
HFC-32	-52	4.0 - 4.2	Außenluftprobe; Jungfrau 1 L Anreicherung
HFC-1234yf	-28	5.8 - 6.1	BMW i3; nicht in Jungfrau zu finden
HFC-1234ze	-16	6.8 - 7.1	MPC-001_JH; nicht in Jungfrau zu finden
HCFC-31	-9	6.7 - 7.1	MPC-001_JH; Jungfrau 10 L Anreicherung
HFC-227ea	-18	7.3 - 7.6	A26; Jungfrau 1 L Anreicherung
HFC-161(*)	-37	7.5 - 8.0	MPC-001_JH Jungfrau 1 L Anreicherung
HFC-236fa	1.5	8.5 - 8.8	A26; Jungfrau 1 L Anreicherung
HCFC-133a	6.1	9.0 - 9.3	Außenluftprobe; Jungfrau 1 L Anreicherung
HFC-1233zd	24	9.5 - 9.9	MPC-001_JH; nicht in Jungfrau zu finden
HCFC-1121(*)	35	9.8 - 10.1	MPC-001_JH; nicht überprüft, da Identifikation unsicher
HFC-245fa	15	9.8 - 10.3	Außenluftprobe; Jungfrau 1 L Anreicherung
Perfluorocyclohexan	58.8	11.3 - 11.5	MPC-001_JH; nicht in Jungfrau zu finden
HCFC-132b	46	11.4 - 11.8	MPC-001_JH; Peak in 10 L Jungfrau zu klein, unsicher
Halon-2311	50	11.9 - 12.1	MPC-001_JH; Peak in 10 L Jungfrau
Perfluor(methylcyclohexan)(*)	76.3	11.9 - 12.1	MPC-001_JH; nicht überprüft, da Identifikation unsicher
HFC-365mfc	40	12.1 - 12.4	A26; Jungfrau 1 L Anreicherung aber Doppelpeak
CFC-215aa(*)	72	12.0 - 12.1	MPC-001_JH; nicht überprüft, da Identifikation unsicher
HCFC-225ca	51	12.0 - 12.3	MPC-001_JH; Jungfrau 10 L Anreicherung
HCFC-225cb	56	12.3 - 12.5	MPC-001_JH; Peak in 10 L Jungfrau unsicher, zu viele Nebenpeaks
Isofluran	44	12.5 - 13.0	MPC-001_JH; Jungfrau 1 L Anreicherung
CFC-112	93	13.0 - 13.5	MPC-001_JH; Jungfrau 1 L Anreicherung
Sevofluran	58.5	13.3 - 13.5	MPC-001_JH; Peak in 10 L Jungfrau zu klein, unsicher
HCFC-131	102	14.6 - 15.2	MPC-001_JH; nicht eindeutig in Jungfrau zu finden

6. Zeitreihenmessung am Taunus Observatorium

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Aufbau und dem Start eines digitalen Datenarchivs durch Probenmessungen von am Taunus Observatorium, Kleiner Feldberg, gesammelten Luftproben. Durch die positiven Eigenschaften des Flugzeitmassenspektrometers (z. B. vollständige Masseninformation pro chromatographischem Lauf und sehr gute Sensitivität, siehe Kapitel 4) ist es möglich, die gemessenen Chromatogramme digital aufzubewahren und bei Bedarf retrospektiv nach Substanzen zu durchsuchen bzw. auszuwerten. Die Initialisierung dieses digitalen Archivs ist Gegenstand des hier vorliegenden Kapitels. Begonnen wurde am 23.10.2013 mit der bis zum heutigen Zeitpunkt (Stand 03/2015) kontinuierlich durchgeführten wöchentlichen Probennahme; in dem vorliegenden Kapitel wird jedoch lediglich der Zeitraum bis zum 14.10.2014 beschrieben. Der Aufbau des Kapitel ist wie folgt: Nach einer Beschreibung des Standortes wird der Aufbau und die Charakterisierung der Probennahme beschrieben. Darauf aufbauend werden Zeitreihen von einigen Substanzen und ein Vergleich mit der Reinluftstation Mace Head des AGAGE-Messnetzwerks gezeigt, zum Schluss erfolgt die Darstellung einiger retrospektiv ausgewerteten Substanzen. Die Messungen für die Taunus Observatoriums-Zeitreihe wurden im Rahmen der Masterarbeit von Denner (2014) durchgeführt und wurden für alle Substanzen und für beide Massenspektrometer ausgewertet.

Für eine übersichtlichere Darstellung wurde auf die Daten des QP-MS verzichtet, jedoch sind im Anhang D die Zeitreihen der mit beiden MS gemessenen Substanzen dargestellt.

6.1. Der Standort

Der Taunus ist der südöstliche Teil des rheinischen Schiefergebirges und zählt zu den Mittelgebirgen in Deutschland. Die Hochfläche erstreckt sich von Südosten etwa 75 km lang Richtung Nordwesten mit einer Breite von etwa 35 km. Die höchste Erhebung ist der Große Feldberg (879 m über NN). Dieser befindet sich ca. 2.5 km nordöstlich vom Kleinen Feldberg (825 m über NN). Der Taunus ist dicht mit Nadelbäumen bewaldet und wird für forst- und landwirtschaftliche Zwecke genutzt. Unterteilt werden kann das Einzugsgebiet des Taunus in zwei Kategorien:

1. Der Hintertaunus; dieser ist spärlich besiedelt und erstreckt sich westlich bis zum Rhein, östlich bis in die Wetterau und nördlich bis zur Lahn.
2. Der Vordertaunus; dieser bezeichnet die Südseite des Taunuskamms und geht in das Rhein-Main-Gebiet als großes Ballungsgebiet für Verkehr, Industrie, Wohn- und Arbeitsbereiche über. Dadurch sind anthropogene Belastungen der Atmosphäre hoch.

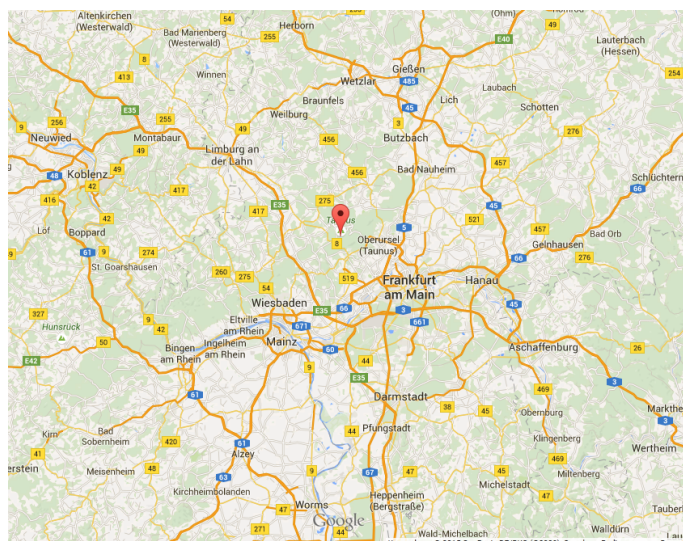


Abb. 6.1.: Geographische Lage des Taunus Observatoriums (Quelle: Google Maps).

6.1.1. Das Taunus Observatorium

Das Taunus Observatorium (TO) gehört zur Goethe-Universität Frankfurt und ist den Instituten “Atmosphäre und Umwelt” und “Geophysik” zugeordnet. Durch seine Lage wurde der Standort schon oft für wissenschaftliche Zwecke und Studien verwendet (z.B. Messkampagne PARADE; Doktorarbeit von H. Klein uvm). Das TO befindet sich auf dem Kleinen Feldberg und auf dessen Gipfel ein zweistöckiger Messcontainer steht (siehe Abbildung 6.2), in dem Geräte zur Messung von beispielsweise Partikelkonzentration und Eiskeimen betrieben werden.



Abb. 6.2.: Foto¹ der Lage des Taunus Observatoriums auf dem kleinen Feldberg (links) und des Messcontainers (rechts) (Denner, 2014).

Parallel zu diesen Messgeräten betreibt das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG; Stationsnummer 675; Stationscode DEHE052) und der Deutsche

Wetterdienst (DWD) ein Messfeld zur Immissionsmessung. Durch die unterschiedlichen Messgeräte der Institute werden folgende Parameter und Immissionen aufgezeichnet:

- Stickstoffmonoxid
- Stickstoffdioxid
- Schwefeldioxid
- Ozon
- Windgeschwindigkeit
- relative Luftfeuchte
- Globalstrahlung
- Windrichtung
- Lufttemperatur
- Feinstaub

Auf dem Dach des Messcontainers ist eine Klimaanlage verbaut (Mitsubishi Daiya; Modell: FDCA-224 HKXE4; Seriennummer: V22600037JF), die als Kältegemisch laut Herstellerangaben HFC-125 und HFC-32 verwendet (Stulz, 2015).

6.1.2. Herkunft der Luftmassen und Grenzschicht

Für die Ermittlung der Herkunft der beprobten Luftmassen wurden zwei verschiedene Methoden angewendet. Zum einen wurden die halbstündlich gemittelten Daten des HLUG der Windrichtung und Windgeschwindigkeit und zum anderen Trajektorien verwendet. Mittels einer Trajektorie kann die generelle Zugbahn eines Luftpaketes durch die Atmosphäre beschrieben werden. Dadurch können beispielsweise Aussagen über die Herkunft oder die horizontale Richtung von Luftmassen getroffen werden. Jedoch werden subskalige Prozesse, wie Turbulenz und Konvektion, nicht berücksichtigt, weshalb beispielsweise der Vertikaltransport eines Luftpaketes quantitativ nicht richtig beschrieben wird. Die Rückwärtstrajektorie zeigt, woher die Luftmasse gekommen ist und die Vorwärtstrajektorie zeigt, wohin die Luftmasse ziehen wird. In der hier vorliegenden Arbeit werden Rückwärtstrajektorien betrachtet, da die Herkunft der Luftmassen entscheidend für deren Zusammensetzung ist. Bei Luftmassen, die über stark anthropogen beeinflusste Gebiete ziehen, wird von einer größeren Verschmutzung ausgegangen, als bei Luftmassen, die rein maritimen Ursprungs sind. Die Trajektorien wurden über das Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) Modell vom National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), der Wetter- und Ozeanografiebehörde der Vereinigten Staaten, bestimmt (Draxler and Rolph, 2015; Rolph, 2015). Für die Berechnung der HYSPLIT Trajektorien wurde der GDAS Datensatz verwendet und die Rückwärtstrajektorie für 72 Stunden bestimmt. In Tabelle 6.1 sind die für die Berechnung der Trajektorien verwendeten Parameter zusammengefasst, die graphische Darstellung der Trajektorien jedes Probennahmetages befindet sich im Anhang der Masterarbeit von Denner (2014).

Die lokale Betrachtung der Windrichtung wurden über die halbstündlichen HLUG Daten angestellt.

Das TO ist von drei Bergen umgeben, diese sind der Große Feldberg (878 m) bei ca. 50°, der Altkönig (798 m), bei ca. 120° und der Glaskopf (687 m) bei ca. 240°. Ein

¹Foto Kleiner Feldberg von Thomas Lesch: <http://www.panoramio.com/photo/17445062>, zuletzt abgerufen am 06.03.2015.

Tab. 6.1.: Verwendete Parameter und Einstellungen für die Berechnung der 72-Stunden-Rückwärtstrajektorien mittels HYSPLIT

Ankunftsort, Länge	8.4473°O
Ankunftsort, Breite	50.2225°N
Ankunftsort, Höhe	825 m über NN
Zeitliche Auflösung	1 Stunde
Rückrechnungsdauer	72 Stunden
Datensatz	GDAS

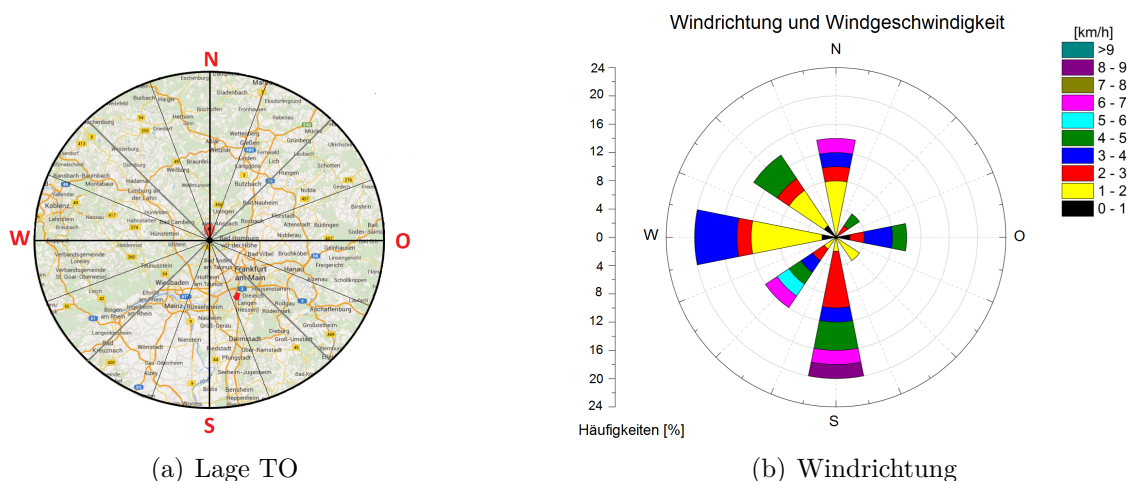


Abb. 6.3.: (a) Schematische Darstellung der Lage des TO und Einteilung der lokalen Windrichtungen und (b) Darstellung der Windrichtung zum Zeitpunkt der Probenahme, verändert nach Denner (2014). Abbildung (b) zeigt eine Windrose, bei der die relativen Häufigkeiten der Windrichtung am Probennahmetag aufgetragen wurden. Die aufgezeichneten Windgeschwindigkeiten werden über die verschiedenen Farben angegeben. Je größer ein Segment ist, desto häufiger wurde die Windgeschwindigkeit pro Windrichtung erfasst.

Großteil der lokalen Windanströmung ist aus westlicher bis nordwestlicher (270° - 315°) Richtung aufgezeichnet worden (siehe Abbildung 6.3). Dieses Gebiet ist recht dünn besiedelt. Kommen die Luftmassen jedoch aus südlicher Richtung, so wird das Rhein-Main-Gebiet passiert.

planetare Grenzschicht

Für die Charakterisierung eines Luftpaketes ist nicht nur dessen geographischer Ursprung von Bedeutung sondern auch der vertikale Verlauf, den dieses Paket zurückgelegt hat. Die in den Trajektorienrechnungen angegebene "Höhe über Grund" kann einen Hinweis darauf geben, ob sich das Luftpaket in der freien Atmosphäre aufgehalten hat oder in der planetaren Grenzschicht. Bei einem Verweilen in der planetaren Grenzschicht, kann es anthropogenen Verunreinigungen ausgesetzt worden sein und dadurch wesentlich höhere Mischungsverhältnisse aufweisen als in der freien Atmosphäre. Aus diesem Grund ist es wichtig zu wissen, ob das TO sich während der Probenahme in der freien Atmosphäre befindet oder in der planetaren Grenzschicht. Da die planetare Grenzschicht einen Tagesgang aufweist (siehe Kapitel 2),

müssten mittels sogenannter Radiosonden-Aufstiege die Änderungen der Temperatur und der relativen Feuchte mit der Höhe aufgezeichnet werden, um eine Aussage treffen zu können, wie mächtig die Grenzschicht ist. Radiosonden Aufstiege werden vom Deutschen Wetterdienst nicht in Frankfurt durchgeführt, deshalb kann die vertikale Mächtigkeit der Grenzschicht nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Proben innerhalb der planetaren Grenzschicht gezogen wurden oder nicht. Der Übergang von der planetaren Grenzschicht zur freien Atmosphäre geht meist mit einer Temperaturinversion einher und dies kann auf einen vertikalen Austausch zwischen der freien Atmosphäre und der planetaren Grenzschicht hindeuten.

Um in erster Näherung zu überprüfen, ob eine Temperaturinversion während der Probennahme beobachtet wurde, wurden die, von der HLUG gemessenen Werte der Lufttemperatur am Kleinen Feldberg und der Station Frankfurt Ost (25 km entfernt vom TO, Höhendifferenz ca. 725 m) während der Probennahme verglichen. Jedoch kann so keine konkrete Aussage darüber getroffen werden, ob sich das TO in der Grenzschicht befindet oder nicht. Eine solche Temperaturinversion wurde jedoch nicht beobachtet. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass bei einer Hochdruckwetterlage die planetare Grenzschicht niedrig und bei einem Tiefdruckgebiet die planetare Grenzschicht hoch ist. Um exaktere Aussagen treffen zu können, können auch Daten aus dem COSMO-EU Modell des DWD verwendet werden, wie es in der Doktorarbeit von F. Berkes gemacht wurde. Dieser fand heraus, dass während der PARADE-Kampagne im Sommer 2011 die Grenzschicht im Mittel bis 2 km Höhe reichte (mündliche Mitteilung, F. Berkes, Max Planck Institut für Atmosphärenchemie, Telefonat am 01.12.2014). Für exakte Aussagen, wie es während der Probennahme am TO aussah, müssten sich diese Modelldaten angeschaut werden, wobei dies nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass derzeit keine Aussage zur planetaren Grenzschicht während der Probennahme getätigt werden kann und somit unsicher ist, ob die Probennahme innerhalb oder außerhalb der planetaren Grenzschicht stattfand.

6.2. Probennahme und Stabilität

Probennahme

Die Probennahme am Taunus Observatorium erfolgt im wöchentlichen Rhythmus durch Mitarbeiter des IAU. Mit Hilfe eines Sammelprotokolls werden die Proben einheitlich gesammelt und wichtige Informationen notiert. Die Probenbehälter, in denen die Luft gesammelt wird, wurden vorher gereinigt und deren Zustand überprüft. Insgesamt werden 12 elektropolierte Edelstahlbehälter (hergestellt am Forschungszentrum Jülich, 2 L Volumen) verwendet. An deren Vorder- und Hinterseite ist jeweils ein Ventil zum Befüllen und Spülen angebracht. Befüllt werden die Behälter mittels einer sogenannten Metal-Bellows-Pumpe. Diese Pumpe besteht im Inneren aus reinen Edelstahloberflächen, wodurch Kontaminationen vermieden werden. So werden beispielsweise Metallfaltenbälge als Membranen der Pumpe verwendet. Die zu beprobende Außenluft wird über eine Edelstahlleitung angesaugt, deren Einlass sich etwa 3 m oberhalb des Containerdaches befindet (siehe Abbildung 6.2). An diese Leitung ist die Metal-Bellows-Pumpe im Messcontainer angebracht. Für die

Probennahme wurde eine Vorrichtung aufgebaut, die ein Überstromventil enthält (siehe Abbildung 6.4), da die Metallfaltenbälge und Edelstahlbehälter nicht mehr als 5 bar Maximalruck aushalten können. Für einen materialschonenden Umgang wurde das Überstromventil auf 3 bar eingestellt.

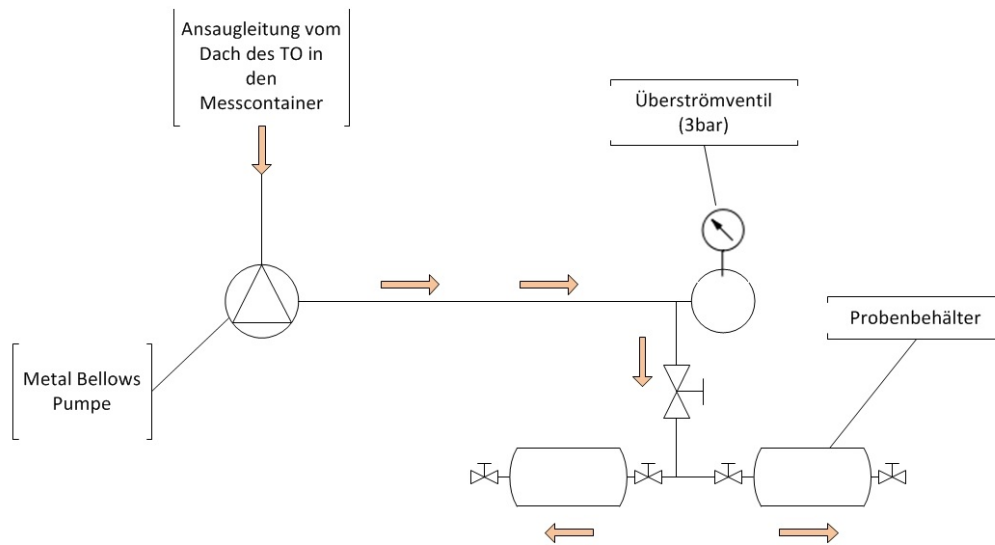


Abb. 6.4.: Schemazeichnung (nicht maßstabsgetreu) der Probennahme am Taunus Observatorium: Die Leitung kommt vom Dach des Messcontainers. Eine Metal Bellows Pumpe saugt die Luft (beige Pfeile) aus der Ansaugleitung an und drückt sie in die Probennahmebehälter. Bei einem Behälterdruck von 3 bar löst das Überstromventil aus.

Während der Probensammlung werden zwei Behälter parallel befüllt, um zum einen eine höhere Statistik zu erhalten und zum anderen behälterspezifische Artefakte auszuschließen. Nachdem die Behälter an die Probennahmeeinheit angeschlossen wurden (siehe Abbildung 6.4), wird das komplette System inklusive Behälter für 15 Minuten mit Außenluft mit einem Fluss von etwa 1.9 L/min gespült. Anschließend werden die beiden äußeren Ventile der Behälter manuell verschlossen. Innerhalb von drei Minuten werden die beiden Behälter befüllt. Sind drei bar erreicht, löst das Überstromventil aus und die beiden inneren Ventile können ebenfalls verschlossen werden. Nachdem sechs Behälter gesammelt wurden (drei Wochen), werden die Behälter eine Woche später im Labor analysiert.

Stabilitätstest

Da die Behälter aus messtechnischen Gründen nicht jede Woche analysiert werden können bzw. die Proben aus Mace Head in etwa alle zwei Monate zur Analyse in Frankfurt eintreffen, wurden Stabilitätstests durchgeführt. Durch diese Stabilitätsuntersuchung wurde getestet, welche Substanz stabil bzw. instabil in den Behälter ist, bzw. wie lange die Behälter aufbewahrt werden können, ohne dass signifikante Änderungen in den Mischungsverhältnissen der beobachteten Substanzen auftreten. Dafür wurden sechs verschiedene Behälter parallel mit Probenluft gefüllt und regelmäßig vermessen. Der dafür betrachtete Zeitraum umfasste 56 Tage. Um die Stabilität der Substanzen zu beurteilen, wurde durch alle gemessenen Mischungsverhältnisse einer Substanz eine lineare Regression berechnet. Anschließend wurde der

Standardfehler der Steigung mit der berechneten Steigung verglichen. Ist der Standardfehler der Steigung kleiner als die Steigung, kann ein linearer Trend vorliegen und die Substanz kann somit instabil im Behälter sein. Dies wurde für alle sechs Behälter durchgeführt (siehe auch (Denner, 2014)). Sobald eine Substanz in drei von sechs Behältern als instabil evaluiert wurde, kann sie für die Betrachtung der Zeitreihe nicht verwendet werden. Durch die beschriebene Methode wurden die in Tabelle 6.2 aufgelisteten Substanzen untersucht. Folgende Substanzen wurden aufgrund zu kleiner chromatographischer Signale oder Koelutionen nicht untersucht: CTFE, CFC-1113, H-1202, HCFC-21, Bromchlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass CFCs, Halone, HCF-Cs, HFCs und PFCs stabil in den Behältern vorliegen und für die Zeitreihe verwendet werden können.

Tab. 6.2.: Zusammenfassung der Stabilitätsuntersuchungen exemplarisch für Behälter 1. Die Änderung in % gibt die Änderung über die betrachteten 56 Tage wieder.

Substanz	Änderung [%]	Stabil	Substanz	Änderung [%]	Stabil
CHBr ₃	26.17	Nein	CCl ₄	1.53	Ja
CCl ₃ CH ₃	5.70	Nein	CFC-114	1.92	Ja
C ₂ Cl ₄	5.70	Nein	HFC-152a	3.48	Ja
CH ₂ Br ₂	5.43	Nein	H-1211	1.56	Ja
C ₂ HCl ₃	141.86	Nein	H-2401	10.00	Ja
CH ₃ Br	35.84	Nein	HFC-134a	0.22	Ja
CHCl ₃	54.82	Nein	HCFC-22	0.05	Ja
CH ₃ Cl	13.10	Nein	HFC-143a	5.91	Ja
COS	19.27	Nein	CFC-12	0.56	Ja
HFC-141b	0.80	Ja	CFC-115	1.90	Ja
CH ₂ Cl ₂	0.93	Ja	HFC-125	16.06	Ja
CH ₃ I	0.00	Ja	PFC-218	8.06	Ja
CFC-11	0.96	Ja	H-1301	3.46	Ja
HFC-142b	1.37	Ja	CFC-113	0.88	Ja

6.3. Zeitreihe

Die nachfolgenden, gezeigten Zeitreihen sind eine Auswahl der zur Verfügung stehenden Substanzen. Es wurde sich aus Gründen des Umfangs auf CFC-11, HCFC-22 und HFC-134a beschränkt, da sie sowohl bereits reglementierte Substanzen als auch unreglementierte Substanzen repräsentieren. Auf die Darstellungen der gemessenen Daten des QP-MS wurde verzichtet (diese sind im Anhang D dargestellt).

Für die Evaluierung der Herkunft der Luftmassen wurde neben den Trajektorien und der lokalen Betrachtung der Luftmassen ein Vergleich mit einer sogenannten Reinluftstation durchgeführt. Die für den Vergleich betrachtete Reinluftstation Mace Head liegt an der Westküste Irlands. Die Daten aus Mace Head werden für Langzeitbeobachtungen von Spurengasen und Partikeln verwendet. Das Messnetzwerk AGAGE betreibt auf dieser Station ein In-situ GC-MS System zur kontinuierlichen Messungen von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Durch die Lage der Station (53° N; 10°W) werden maritime Luftanströmungen, genauso wie anthropogen verunreinigte Luftmassen aufgezeichnet. Das NOAA-Messnetzwerk nutzt diese Station für sogenannte Reinluftbeprobungen, um Hintergrundmischungsverhältnisse für

halogenierte Kohlenwasserstoffe aufzuzeichnen. Diese Reinluftbeprobungen werden nur durchgeführt wenn die Parameter verschiedener meteorologischer Stationen und Vorhersagemodelle eine Anströmung einer nicht verunreinigten Luftmasse berechnen. "Dafür werden täglich Vorwärtstrajektorien von Alistar Manning (UK, Meteorologisches Office) von 9:00 Morgens bis 3:00 Mittags berechnet. Wenn sich diese Luftmassen für mehrere Tage über den Ozean aufhalten, sollten sie Hintergrundkonzentrationen aufweisen. Der maritime saubere Luftsektor für Mace Head liegt zwischen 180° und 300° mit einer Windgeschwindigkeit von >4 m/s.

Des Weiteren werden Spurengas- und Aerosol-Messungen verwendet, um die Reinluftbedingungen zu bestätigen. Bei den Spurengasen werden die Mischungsverhältnisse von CO, CO₂ und CH₄ betrachtet. Wenn diese stabil und in dem saisonal, erwarteten Konzentrationsbereich liegen, kann von Reinluftbedingungen ausgegangen werden. Hohe Aerosol-Konzentrationen sind Indikatoren für lokale Verschmutzungsereignisse. Wann genau Proben genommen werden, hängt des Weiteren von den Sammelvorgaben des jeweiligen Netzwerks ab. NOAA beispielsweise möchte zwei Hintergrundmessungen pro Monat. In 50 % der Fälle existieren auf Mace Head Hintergrundbedingungen. Zu diesem Zeitpunkt müsste jemand vor Ort sein, um die Proben zu nehmen. Aus diesem Grund kann es sein, dass die Proben manchmal innerhalb von einer Woche genommen werden. Dies wird von Fall zu Fall entschieden und meistens werden sehr lange Wind-Vorhersagen verwendet, um eine erste Abschätzung der Windverhältnisse zu bekommen." (Übersetzung der E-Mail vom 10.12.2014 von Gerard Spain, Universität Bristol, schriftliche Mitteilung).

Der Probennahmezeitpunkt für die Proben der Goethe-Universität entsprach immer dem des NOAA-Messnetzwerks. Für die Probennahme wurden dieselben Behälter verwendet wie für die TO-Zeitreihe, welche auch vorher gesäubert und auf Verunreinigungen überprüft wurden.

Der betrachtete Zeitraum der in Mace Head gesammelten und in Frankfurt analysierten Proben erstreckt sich vom 19.03.2014 bis zum 15.09.2014.

Für eine anfängliche Betrachtung der Hintergrunddaten ist es sinnvoll, die am Institut für Atmosphäre und Umwelt gemessenen Mischungsverhältnisse mit denen der beiden Messnetzwerke zu vergleichen. Dazu wurden die NOAA- und AGAGE-Daten graphisch in die Zeitreihe eingefügt. Die NOAA-Daten wurden von S. Montzka zu Verfügung gestellt (schriftliche Mitteilung, 05.03.2015). Die gezeigten Mischungsverhältnisse sind Daten des NOAA/ESRL Global-Monitoring-Division-Programms und unter <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/data.html> abzurufen.

Um einen Vergleich mit den Daten des AGAGE-Messnetzwerks und den gemessenen Daten der Taunus Observatoriums-Zeitreihe durchführen zu können, wurden die AGAGE-Daten von S. O'Doherty (schriftliche Mitteilung, 25.02.2015) zur Verfügung gestellt. Diese Daten sind vorläufige Daten, die noch nicht auf deren Richtigkeit geprüft wurden, weshalb diese Daten bis zum jetzigen Zeitpunkt (Stand 03/2015) noch nicht veröffentlicht werden dürfen. In dem zur Verfügung gestellten Datensatz liegen anthropogen verschmutzte Mischungsverhältnisse und Mischungsverhältnisse unter den oben definierten Reinluftbedingungen gemischt vor, weshalb die AGAGE-Daten gefiltert werden müssen. In einem Zeitintervall vom ± 2 Stunden um den Zeitpunkt der Reinluftprobensammlung von NOAA wurden die Daten gefiltert. Aufgrund des Messrhythmus und einiger Ausfälle des GC-MS Systems von AGAGE liegen nicht immer Daten vor. Der angegebene Fehler in den Graphiken für die von AGAGE gemessenen Mischungsverhältnisse ist die auf der Homepage des Messnetz-

Tab. 6.3.: Korrekturfaktoren für die in diesem Kapitel und im Anhang D dargestellten Substanzen.

Substanz	Korrekturfaktor	Substanz	Korrekturfaktor
CFC-12	1.0054	Halon-1301	1.0263
CFC-11	0.9956	Halon-2402	1.0148
CFC-113	0.9995	CH ₃ Cl	0.9912
HCFC-22	1.0067	CCl ₄	0.9848
HCFC-141b	1.0080	CH ₃ CCl ₃	0.9649
HCFC-142b	1.0295	CH ₃ Br	1.0154
Halon-1211	1.0223		

werks angegebene Messpräzision von 2013, da aktuellere Daten derzeit nicht zur Verfügung stehen. Für Substanzen, bei denen kein Fehler angegeben wurde, wurde die Standardabweichung der im gefilterten Zeitraum gemessenen Mischungsverhältnisse gebildet.

Die Messnetzwerke NOAA und AGAGE verfügen beide über eigene Kalibrationsskalen für halogenierte Kohlenwasserstoffe. Die in Frankfurt evaluierten Mischungsverhältnisse wurden mittels der Kalibrationsskalen des AGAGE-Messnetzwerks bestimmt. Um die NOAA-Daten verwenden zu können, muss sichergestellt werden, dass die angegebenen Mischungsverhältnisse keine Skalenunterschiede haben bzw. dass diese in erster Näherung angepasst werden können. Um eine solche Anpassung vorzunehmen, wurden die von den beiden Messnetzwerken angegebenen Mischungsverhältnisse aus dem WMO-Report 2014 (Carpenter and Reimann, 2014) zueinander ins Verhältnis gesetzt und anschließend dieses Verhältnis als Korrekturfaktor für das Mischungsverhältnis verwendet. In Tabelle 6.3 sind für die in diesem Kapitel und im Anhang D dargestellten Substanzen die jeweiligen verwendeten Korrekturfaktoren dargestellt.

6.3.1. CFC-11

CFC-11 wurde als Kältemittel und Aufschäummittel verwendet und hat rein anthropogene Quellen. Durch seine stark ozonzerstörende Wirkung wurde es durch das Montreal Protokoll reglementiert. Das Mischungsverhältnis nimmt aufgrund der langen Lebenszeit (52 Jahre) nur sehr langsam ab und Altlasten verzögern die atmosphärische Abnahme noch weiter (Carpenter and Reimann, 2014). In Abbildung 6.5 ist die Zeitreihenmessung von CFC-11 am Taunus Observatorium (TO) und von der Reinluftstation Mace Head (MHD) gemessene Werte dargestellt. Parallel wurden die zum Sammelzeitpunkt von AGAGE vermessen Mischungsverhältnisse und die Mischungsverhältnisse des NOAA-Messnetzwerks eingefügt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der an der Goethe-Universität gemessenen Behälter mit den Werten des AGAGE-Messnetzwerks, wurde das Verhältnis der gemessenen Mischungsverhältnisse und dessen Fehler über eine Gauss'sche Fehlerfortpflanzung gebildet. Sind die gemessenen Mischungsverhältnisse innerhalb des Fehlers gleich, sollte im Idealfall das Verhältnis Eins betragen. Das über alle parallel durchgeführten Messungen gebildete Verhältnis lag für CFC-11 bei 0.99 ± 0.01 . Somit stimmen die in MHD gesammelten und am Institut gemessenen Mischungsverhältnisse innerhalb ihres Fehlers mit den von AGAGE gemessenen Mischungsverhältnissen überein.

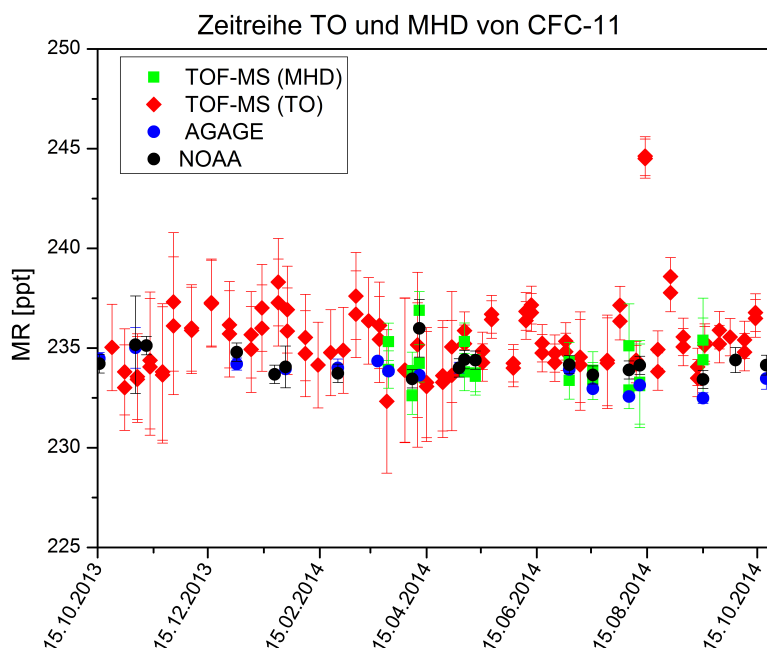
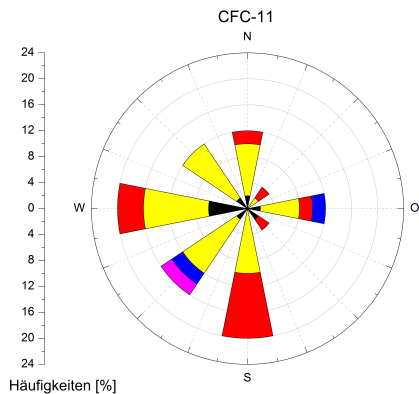
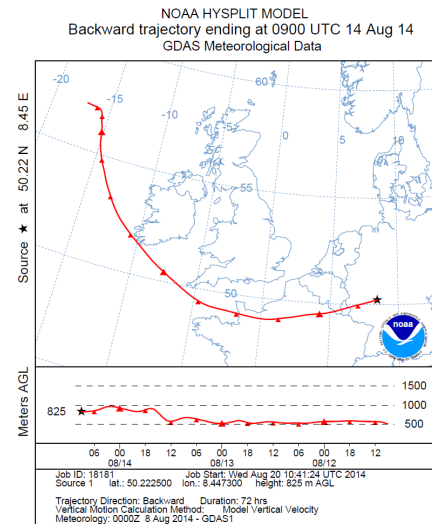


Abb. 6.5.: Zeitreihe von CFC-11 am Taunus Observatorium (TO, rote Rauten) und der Reinluftstation Mace Head (MHD), gemessen mit dem TOF-MS. Die grünen Vierecke stellen die Behälter da, die bei Reinluftbedingungen befüllt wurden und am Institut vermessen wurden. Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Mischungsverhältnisse des NOAA-Netzwerks dar und die blauen Punkte stellen die, zum gleichen Zeitpunkt In-Situ vermessenen Mischungsverhältnisse des AGAGE-Messnetzwerks dar. Der angegebene Fehler für die am Institut vermessenen Mischungsverhältnisse und AGAGE bzw. NOAA beträgt zwei Sigma.

Die aufgenommene Zeitreihe des Taunus Observatoriums ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Dort liegen die für CFC-11 gemessenen Mischungsverhältnisse meist über denen von Mace Head; jedoch innerhalb des Fehlers. Da das TO im Vergleich zu MHD in einem urban/anthropogen stark beeinflussten Umfeld gelegen ist, ist ein höherer Wert, als der bei Reinluftbedingungen entnommenen Proben zu erwarten. Das über die Zeitreihe gemittelte Mischungsverhältnis von CFC-11 lag bei (235 ± 2) ppt. Laut Carpenter and Reimann (2014) liegt das global gemessene CFC-11 Mischungsverhältnis für 2012 bei 235.5 ppt und das gemittelte Mischungsverhältnis für 2013 lag in Mace Head bei (235 ± 1) ppt (AGAGE, 2014). Das minimal gemessene Mischungsverhältnis am TO lag für CFC-11 bei (232.5 ± 0.9) ppt. Dieser Wert passt gut zu den von NOAA und AGAGE gemessenen Mischungsverhältnissen. Das maximal gemessene Mischungsverhältnis am TO lag bei (244.4 ± 0.4) ppt. Dieses hohe Mischungsverhältnis wurde in beiden Behältern gemessen und durch das QP-MS bestätigt, weshalb Messartefakte ausgeschlossen werden können. Um zu evaluieren, woher die Luftmassen für dieses hohe Mischungsverhältnis kamen, wurde zum einen die lokale Windanströmung betrachtet und zum anderen die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie (siehe Abbildung 6.6). Die Windanströmung kam aus südwestlicher Richtung und damit von sehr ländlichem Gebiet, nämlich aus der Umgebung Taunusstein, weshalb eine starke, anthropogene Kontamination aus dieser regionalen Richtung nicht sehr wahrscheinlich ist. Die an diesem Tag ankommende Luftmasse, die über die Trajektorie berechnet wurde, kam vom Meer über Frankreich und Luxemburg zum TO



(a) Windrichtung



(b) Trajektorie

Abb. 6.6.: (a) Die Darstellung als Häufigkeitsverteilung der Mischungsverhältnisse abhängig von der Windrichtung der Substanz CFC-11 und (b) die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom 14.08.2014, entnommen aus Denner (2014).

und hatte meist eine Höhe von maximal 1000 m, wodurch sie wahrscheinlich meistens in der Grenzschicht lag und durch anthropogene Verschmutzungen vor dem TO beeinflusst werden konnte. Die Betrachtung von ähnlichen Trajektorien oder lokalen Windanströmungen zeigte kein Mischungsverhältnis-Anstieg.

Um den Trend der Substanz in der Atmosphäre zu beobachten, wurde der Trend aus Carpenter and Reimann (2014) mit dem am TO gemessenen Trend verglichen. Carpenter and Reimann (2014) gaben eine Abnahme von 0.9 % pro Jahr für 2011/2012 an. Der in der Zeitreihe gefundene Trend gab ein, innerhalb des angegebenen Fehlers liegendes, gleichbleibendes Mischungsverhältnis an.

6.3.2. HCFC-22

HCFC-22 wird genau wie CFC-11 aus anthropogenen Quellen emittiert und wurde als Kältemittel und als Aufschäummittel verwendet. Es hat eine Lebenszeit von 12 Jahren. Aufgrund seines ODP von 0.065 wurde es über das Montreal-Protokoll und dessen Folgeprotokolle reglementiert (Carpenter and Reimann, 2014). Laut F-Gas-Verordnung (2014) werden ab 2015 die Produktion und der Import auf 10 % des Wertes von 1990 beschränkt. Dadurch steigt dessen Mischungsverhältnis in der Atmosphäre jedoch noch weiter an. Das global gemittelte Mischungsverhältnis von HCFC-22 wurde in Carpenter and Reimann (2014) für 2012 mit 221.5 ppt angegeben und mit einer Wachstumsrate von 5.6 ppt pro Jahr, wodurch sich für 2014/2015 ein zu erwartendes Mischungsverhältnis von ca. 231 ppt ergibt.

Bei der Überprüfung der gemessenen Mischungsverhältnisse von MHD mit denen des AGAGE-Messnetzwerks erhält man ein Verhältnis von 0.9903 ± 0.006 . Die gemessenen Werte des AGAGE-Messnetzwerks liegen systematisch immer unter den gemessenen Werten der Goethe-Universität, was auch in Abbildung 6.7 zu erkennen ist. Eine Erklärung hierfür kann beispielsweise eine noch nicht exakte Einkalibrierung des verwendeten Arbeitskalibrationsgases der Goethe-Universität sein. Auch

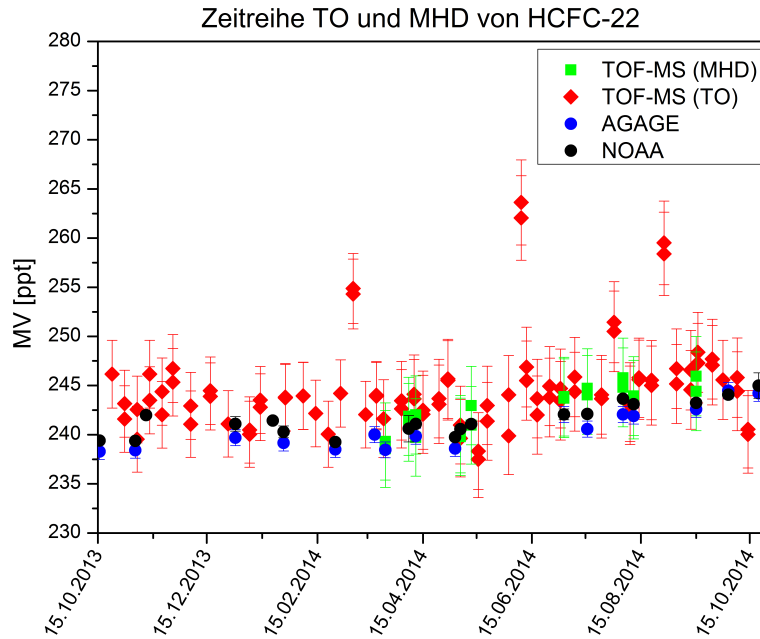
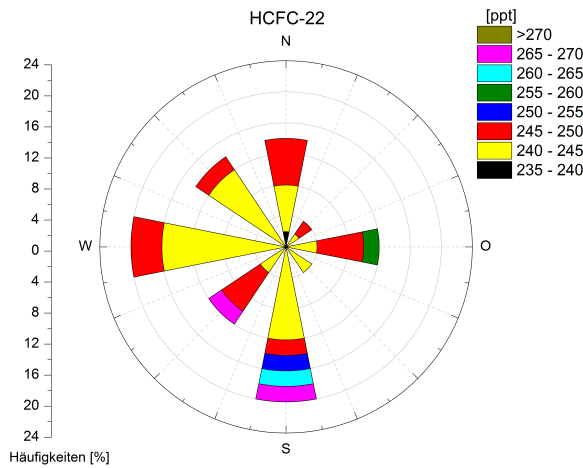


Abb. 6.7.: Gleiche Abbildung wie 6.5 für HCFC-22.

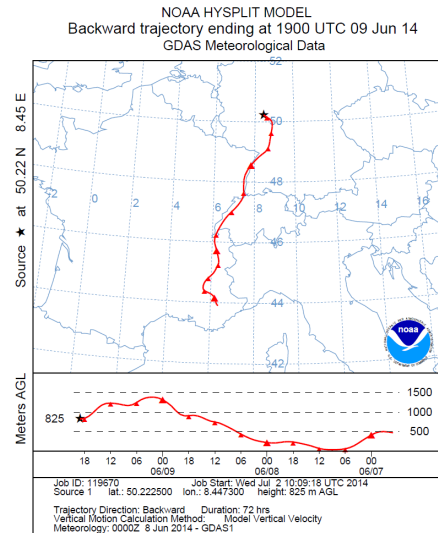
kann es sein, dass diese Diskrepanz durch die noch unkorrigierten Werte des Messnetzwerks zustande kommt.

Das gemittelte Mischungsverhältnis von HCFC-22 betrug am TO (245 ± 5) ppt, was deutlich über dem Wert aus Carpenter and Reimann (2014) liegt. An der Station Mace Head wurde für 2013 von AGAGE ein jährlich gemitteltes Mischungsverhältnis von (236 ± 2) ppt gemessen, was auch deutlich über dem am TO berechneten Mittelwert liegt. Die Werte der Zeitreihe am TO liegen meist über denen des AGAGE-Messnetzwerks. Aufgrund der oben diskutierten Möglichkeiten, könnte sich dies aber nach einer Neuberechnung ändern. Durch die urbane Lage des TO ist es anthropogenen Ereignissen ausgesetzt, wodurch eine höhere Konzentration als bei Hintergrundbedingungen auftreten kann. Am TO wurden vier extreme Abweichungen von den im Mittel am TO gemessenen Mischungsverhältnissen beobachtet. In Tabelle 6.4 sind die vier höchsten Mischungsverhältnisse aufgelistet und in Abbildung 6.8 ist das gemessene Mischungsverhältnis in Abhängigkeit der lokalen Wind-Anströmung dargestellt. Das höchste Mischungsverhältnis wurde am 09.06.2014 mit (264 ± 1) ppt gemessen. Die lokale Anströmung wurde aus südlicher und südwestlicher Richtung gemessen. Die Trajektorie dieses Mischungsverhältnisses startete in Monaco und ging über die Schweiz, dann über Karlsruhe und Mannheim zum TO. Das Luftpaket war am Anfang bei Monaco sehr niedrig, wodurch es wahrscheinlich stark anthropogen beeinflusst wurde.

Das niedrigste, gemessene Mischungsverhältnis betrug (237 ± 2) ppt, was dem Wert des AGAGE-Messnetzwerks in Mace Head entspricht. Da am TO das Mischungsverhältnis ähnlich wie in Mace Head gemessen wurde, war die Luftmasse anscheinend auf ihrem Weg keinen Verschmutzungen ausgesetzt. Der Jahrestrend für HCFC-22 sollte laut Carpenter and Reimann (2014) aufsteigend für 2011/2012 mit 5.6 ppt pro Jahr sein. Bei einer Betrachtung der gemessenen Mischungsverhältnisse konnte im Rahmen des Fehlers kein Trend für HCFC-22 am Taunus Observatorium aufgezeichnet werden.



(a) Windrichtung



(b) Trajektorie

Abb. 6.8.: (a) Die Darstellung als Häufigkeitsverteilung der Mischungsverhältnisse abhängig von der Windrichtung der Substanz HCFC-22 und (b) die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom 06.06.2014, entnommen aus Denner (2014).

Tab. 6.4.: Auflistung der Maximalwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse in der TO Zeitreihe für die Substanz HCFC-22.

Wert [ppt]	lokale Anströmung	Trajektorie über
255±2	Rosbach	(07.03) Rumänien/Polen/Österreich/TO
264±1	Darmstadt	(09.06) Monaco/Schweiz/Karlsruhe/TO
252±1	Mainz	(31.07) Meer/England/Belgien/TO
260±1	Mainz	(28.08) Meer/Frankreich/TO

6.3.3. HFC-134a

HFC-134 wird für Kühlschränke oder mobile Klimaanlage eingesetzt und ist in fast jeder Autoklimaanlage zu finden. HFC-134a trägt nicht zur Zerstörung des stratosphärischen Ozons bei, hat aber ein starkes Treibhauspotential, weshalb es im Kyoto-Protokoll genannt ist. HFC-134a hat eine Lebenszeit von 14 Jahren und ein GWP_{100} von 1360 (Carpenter and Reimann, 2014). Das in Carpenter and Reimann (2014) angegebene global gemittelte Mischungsverhältnis betrug 2012 67.8 ppt mit einer jährlichen Zunahme von 5.1 ppt pro Jahr für 2011/2012. Da HFC-134a weiterhin Verwendung findet, sind die zu beobachtenden Emissionen hoch. Dies konnte auch am Taunus Observatorium beobachtet werden (siehe Abbildung 6.9).

Das AGAGE-Messnetzwerk liegt bei den Hintergrundmessungen meist unter den an der Goethe-Universität gemessenen Mischungsverhältnissen. Bei der Überprüfung der gemessenen Mischungsverhältnisse von MHD mit denen des AGAGE-Messnetzwerks erhält man ein Verhältnis von 0.962 ± 0.007 über alle parallel gesammelten Messungen. Da das TOF-MS für HFC-134a sehr starke Nichtlinearitäten aufweist, wurde zur Kontrolle das Verhältnis mit dem QP-MS gebildet. Hier lag das über alle parallel durchgeführten Messungen bei 0.993 ± 0.007 . Das QP-MS zeigt keine Abweichung zum idealen Verhältnis von Eins innerhalb des Fehlers. Die

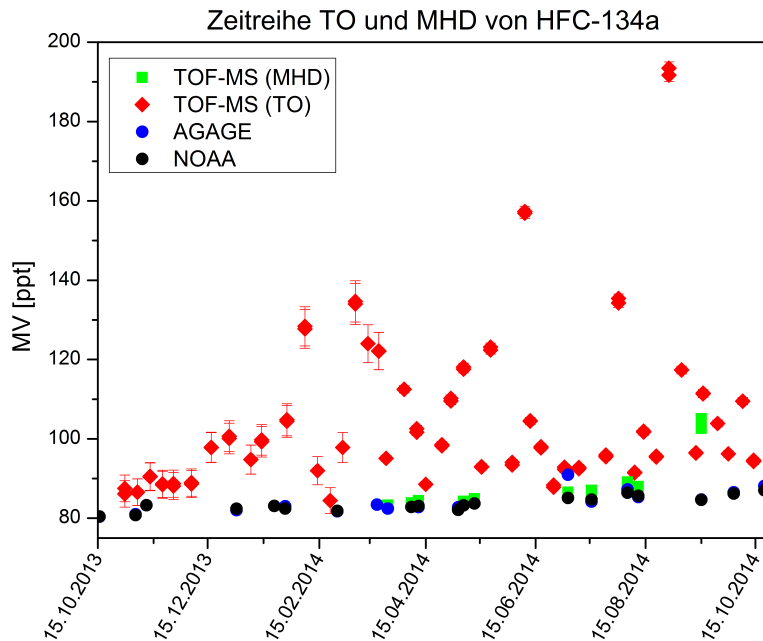


Abb. 6.9.: Gleiche Abbildung wie 6.5 für HFC-134a.

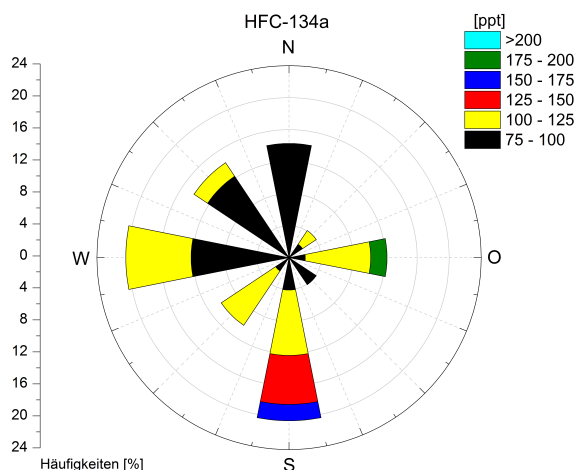
Tab. 6.5.: Auflistung der Maximalwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse in der TO-Zeitreihe des TOF-MS für die Substanz HFC-134a.

Wert [ppt]	lokale Anströmung	Trajektorie über
128.2 ± 0.7	Mainz	(07.02) Meer/Frankreich/Karlsruhe/TO
134 ± 1	Mainz	(07.03) Rumänien/Polen/Österreich/München/TO
157 ± 1	Darmstadt	(09.06) Monaco/Schweiz/Karlsruhe/Mannheim/TO
193.4 ± 0.6	Mainz	(28.08) Meer/Frankreich/TO

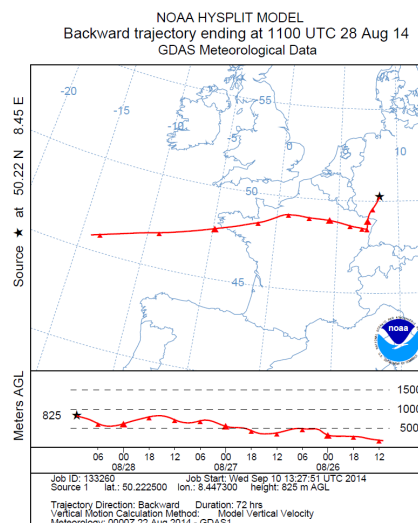
gefundenen Abweichungen der Mischungsverhältnisse der Goethe-Universität und dem AGAGE-Messnetzwerk liegen in diesem Fall an dem nichtlinearen Detektor des TOF-MS. Daher sollte HFC-134a für quantitative Studien mit den Werten des QP-MS ausgewertet werden.

Die am TO gemessenen Mischungsverhältnisse von HFC-134a weisen sehr starke Streuungen auf, die auch im QP-MS beobachtet wurden. Der höchste Wert, der am TO gemessen wurde lag bei (193.4 ± 0.6) ppt; TOF-MS bzw. (181 ± 2) ppt; QP-MS und der niedrigste Wert bei (84.5 ± 0.1) ppt; TOF-MS bzw. (83 ± 2) ppt QP-MS. Beide Werte liegen weit über den in Carpenter and Reimann (2014) angegebenen global gemittelten Mischungsverhältnis von 67.8 ppt. Das gemittelte Mischungsverhältnis der Station Mace Head des AGAGE-Messnetzwerks lag für 2013 bei (80 ± 5) ppt. Somit liegt selbst der niedrigste, vermessene Wert am TO über dem Mischungsverhältnis der Station von AGAGE. Durch den Verkehr und die damit verbundene Emission aus den Autoklimaanlagen ist ein erhöhter Wert nicht überraschend. Die Spitzenwerte, die am TO vermessen wurden, sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. In Abbildung 6.10 ist das Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung dargestellt und die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie der Luftmassen des Probennahmetages mit dem am höchsten gemessenen Mischungsverhältnis.

Die lokale Windrichtung kam aus östlicher Richtung, genauer aus Richtung Rosbach,



(a) Windrichtung



(b) Trajektorie

Abb. 6.10.: (a) Die Darstellung als Häufigkeitsverteilung der Mischungsverhältnisse abhängig von der Windrichtung der Substanz HFC-134a und (b) die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom 28.08.2014; entnommen aus Denner (2014).

wodurch eine lokale Verschmutzung in dieser ländlichen Region ausgeschlossen werden kann. Die Luftmasse kam laut Trajektorie aus südlicher Richtung und hatte bis zur Ankunft am TO eine sehr geringe Höhe, wodurch sie anscheinend sehr starken anthropogenen Verschmutzungen ausgesetzt war.

Carpenter and Reimann (2014) gaben für 2011/2012 einen absteigenden Trend von 5 ppt pro Jahr an, jedoch konnte durch die vielen Schwankungen in den gemessenen Mischungsverhältnissen kein Trend am TO aufgezeichnet werden.

6.4. Retrospektive Auswertung

Durch die von M. Vollmer zur Verfügung gestellten Identifikationsgemische konnte die Anzahl der am analytischen System vermessenden Substanzen erweitert werden. Die TO-Zeitreihe wurde retrospektiv für die identifizierten Substanzen untersucht. Die retrospektive Auswertung ergab, dass von den 24 Substanzen aus den Identifikationsgemischen elf Substanzen in der TO-Zeitreihe gefunden und ausgewertet wurden; die restlichen Substanzen wurden nicht detektiert:

- **HFC-32**
- **HFC-227ea**
- **HFC-236fa**
- **HFC-245fa**
- HFO-1234ze
- HFO-1234yf
- HCFO-1233zd
- HCFC-133a
- CFC-112
- HCFC-31
- Isofluran

Für die fett gedruckten Substanzen sind Mischungsverhältnisse im Primärstandard H-218 vorhanden. Die Substanzen HFO-1234zd, HCFC-133a, HCFC-31, CFC-112 und Isofluran sind auch im verwendeten Kalibrationsgas zu finden, wodurch von diesen die relative Response bestimmt werden konnte. Um ein Mischungsverhältnis für

eine erste aber sehr fehlerbehaftete Abschätzung zu erhalten, wurde im Kalibrationsgas nach Substanzen gesucht, die auf der gleichen Massenspur ausgewertet werden. Anschließend wurde das Fläche-zu-Volumen-(A/V)-Verhältnis der jeweiligen Massenspur notiert und über Dreisatz das Mischungsverhältnis der gleichen Massenspur für die neu identifizierte Substanz berechnet. Eine Berücksichtigung der Fragmentintensitäten brauchte nicht betrachtet werden, da diese bei 100 % lagen. In Tabelle 6.6 sind die berechneten Mischungsverhältnisse zusammengefasst.

Tab. 6.6.: Auflistung der Substanzen mit ihren Massenspuren und dem Fläche-zu-Volumen-(A/V)-Verhältnis und denjenigen Substanzen im Kalibrationsgas, die die gleiche Massenspur besitzen mit dem Fläche-zu-Volumen Verhältnis und dem angegebenen Mischungsverhältnis (MV).

Substanz	Masse [m/z]	A/V	Substanz Kalibrationsgas	A/V	MV [ppt]	berechnetes MV [ppt]
CFC-112	101	0.5	CFC-11	111	248	1
HCFC-133a	118	0.4	CTFE	NaN	NaN	NaN
Isofluran	149	0.07	NaN	NaN	NaN	Nan
HFO-1234ze	69	0.08	H-1301	2	3.25	0.1

Somit ergibt sich für die Substanz CFC-112 ein Mischungsverhältnis (MV) von (1 ± 2) ppt und für HFO-1234ze ein MV von (0.1 ± 0.2) ppt. Aufgrund der vielen Annahmen ist diese Methode sehr fehlerbehaftet und lediglich für eine sehr grobe Abschätzung zu verwenden. Sobald Mischungsverhältnisse dieser Substanzen bekannt sind, kann die relative Response mit dem richtigen Mischungsverhältnis multipliziert werden, wodurch sich der Fehler verkleinert. Für die übrigen Substanzen wurde keine passende Massenspur im Kalibrationsgas gefunden, deshalb können für HCFC-133a und Isofluran nur die relativen Responses dargestellt werden.

Das TOF-MS hat, wie bereits beschrieben (siehe Kapitel 4), Probleme mit der Nichtlinearität, weshalb der Fehler, den diese Substanzen haben, erhöht werden muss. All diese Substanzen waren im verwendeten Kalibrationsgas zu finden, weshalb auch die Linearitätsmessungen retrospektiv ausgewertet wurden. Für HFC-227ea und HCFC-133a wurde ein lineares Verhalten für das verwendete Massenfragment (81 u bei HFC-227ea und 133 u bei HCFC-133a) gefunden. Bei HFC-236fa wurde eine Nichtlinearität je nach Aufkonzentrierungsvolumen von 2 % (niedrigstes Aufkonzentrierungsvolumen) bis 14 % (höchstes Aufkonzentrierungsvolumen) gefunden, weshalb der Fehler der Nichtlinearität mit ca. 10 % angesetzt wird. Da die Messpräzision am Anfang der TO-Zeitreihe aufgrund des gering aufkonzentrierten Volumens zwischen 13 % und 20 % lag, ist der Fehler der Linearität zu vernachlässigen. Bei den retrospektiv ausgewerteten Linearitätsuntersuchungen für höhere Aufkonzentrierungsvolumina zeigte sich eine Nichtlinearität zwischen 2 % und 6 %. Bei der Fehlerbetrachtung für 1.0 L Aufkonzentrierungsvolumen wurde als kleinster relativer Fehlerwert 4 % und als höchster Wert 12 % gefunden, weswegen auch für diese Mischungsverhältnisse keine weitere Korrektur durchgeführt wurde, da die Nichtlinearität bereits durch die ungenaue Messpräzision kompensiert wurde.

6.4.1. HFO-1234yf und HCFO-1233zd

Die Substanzen HFO-1234yf und HCFO-1233zd waren nicht im Kalibrationsgas oder im Primärstandard enthalten und lagen bei den vermessenen Proben unter dem Detektionslimit, wodurch sie nur mit einem sehr großen Fehler angegeben werden. Für die Zeitreihe ist es interessant, wie diese Substanzen sich in der Atmosphäre entwickeln, weshalb der Messtag, an dem diese gemessen werden konnten, kurz beschrieben wird.

HFO-1234yf und HCFO-1233zd wurden nur an einem Probennahmetag aufgezeichnet, daher wird auf eine graphische Darstellung verzichtet. HCFO-1233zd war lediglich am 12.06.2014 zu messen. Die lokale Windrichtung betrug 23° und die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie verlief von Spanien, über Frankreich, Belgien und Düsseldorf zum Taunus Observatorium (siehe Abbildung 6.11 (a)). Laut Vollmer et al. (2015a) wird HCFO-1233zd in Kühlanlagen und als Aufschäummittel verwendet. Vollmer et al. (2015a) geben an, dass die Emissionen in Europa sehr gering und diffus sind, jedoch ein Wachstum dieser Substanz zu verzeichnen ist.

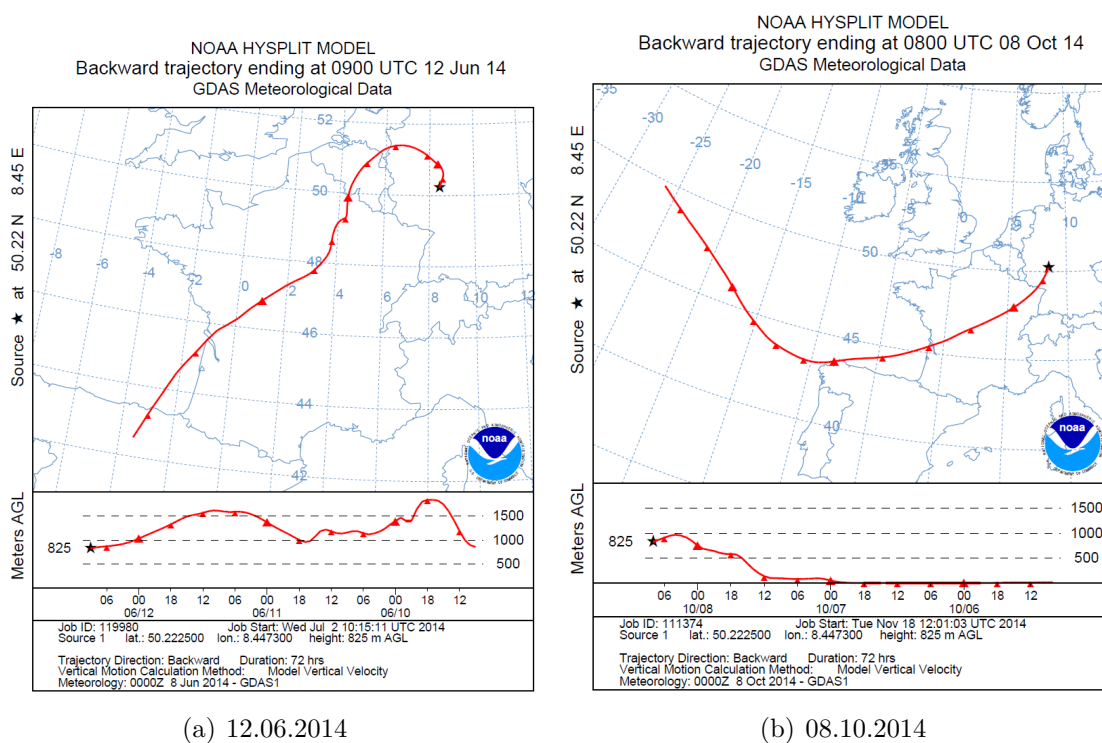


Abb. 6.11.: 72-Stunden-Rückwärtstrajektorien der Probennahmetage 12.06.2014 (a) und 08.10.2014 (b), entnommen aus Denner (2014).

HFO-1234yf wurde nur am 08.10.2014 gemessen. Die lokale Windrichtung betrug 160° und die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie ging an der spanischen Grenze entlang über Frankreich und Mannheim zum Taunus Observatorium (siehe Abbildung 6.11 (b)). Das Luftpaket blieb sehr niedrig, somit kann es sehr großen anthropogenen Verschmutzungen ausgesetzt worden sein. HFO-1234yf kann als Ersatzstoff für HFC-134a verwendet werden und hydrolysiert in der Atmosphäre zu Trifluoressigsäure mit einer Ausbeute von 100 %.

Nachfolgend werden die Zeitreihen von drei retrospektiv ausgewerteten Substanzen vorgestellt. Die restlichen Substanzen befinden sich genau wie die übrigen Substanzen der TO-Zeitreihe im Anhang D. Im Zeitraum vom 23.01.2014 bis zum 07.03.2014 waren die Mischungsverhältnisse für einige Substanzen so gering, dass sie durch das geringe Aufkonzentrierungsvolumen unter dem Detektionslimit lagen, weshalb in diesem Zeitraum Lücken in der Zeitreihe auftauchen.

6.4.2. HFC-236fa

HFC-236fa wird meist in Feuerlöschmitteln verwendet und hat eine atmosphärische Lebenszeit von 242 Jahren und ein GWP_{100} von 9810 (Vollmer et al., 2011; Barry et al., 1997). In Abbildung 6.12 ist die retrospektive Zeitreihe von HFC-236fa abgebildet.

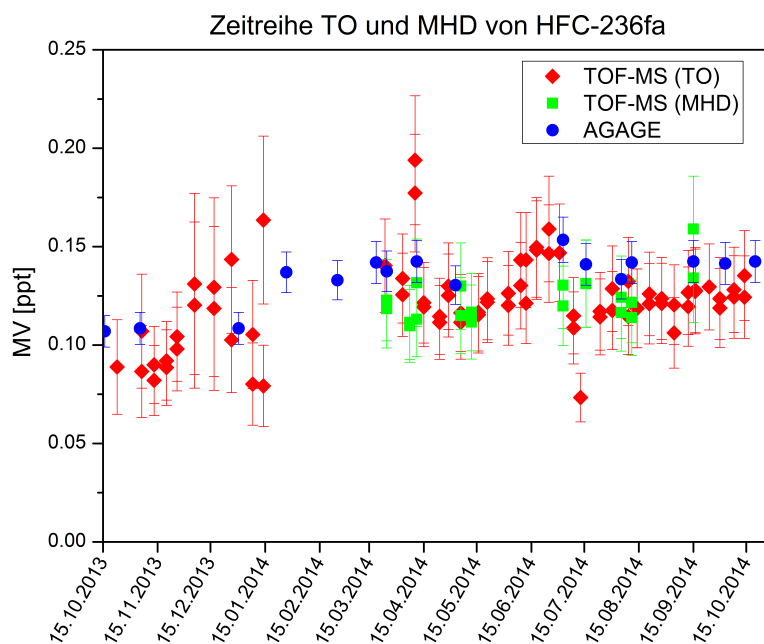


Abb. 6.12.: Gleiche Abbildung wie 6.5 für die retrospektiv ausgewertete Substanz HFC-236fa.

Der Mittelwert der Zeitreihe lag bei $(0,11 \pm 0,03)$ ppt. Dies entspricht dem über 2013 gemittelten Wert in Mace Head $(0,11 \pm 0,01)$, wobei der niedrigste gemessene Wert am TO bei $(0,06 \pm 0,01)$ ppt lag. Bei einem Vergleich der gemessenen Mischungsverhältnisse in Mace Head des AGAGE-Messnetzwerks mit dem hier am Institut vermessenen Proben ist zu erkennen, dass die gemessenen Mischungsverhältnisse immer unter denen des AGAGE-Messnetzwerks liegen. Das Verhältnis dieses Vergleichs liegt bei $1,12 \pm 0,09$. Somit sind die gemessenen Mischungsverhältnisse immer systematisch gering niedriger als die gemessenen Mischungsverhältnisse des AGAGE-Messnetzwerks. Die Ursache kann hierfür der einkalibrierte Arbeitsstandard sein. Durch die Erhöhung des Aufkonzentrierungsvolumens (siehe Kapitel 3) kann HFC-236fa nun im Arbeitskalibrationsgas identifiziert werden. Da aber mit diesem Aufkonzentrierungsvolumen nur eine Interkalibrationsmessung durchgeführt wurde (Stand 03/2015) ist das Mischungsverhältnis sehr fehlerbehaftet. Durch mehrfache Interkalibration kann das Ergebnis verbessert werden und die TO Zeitreihe für

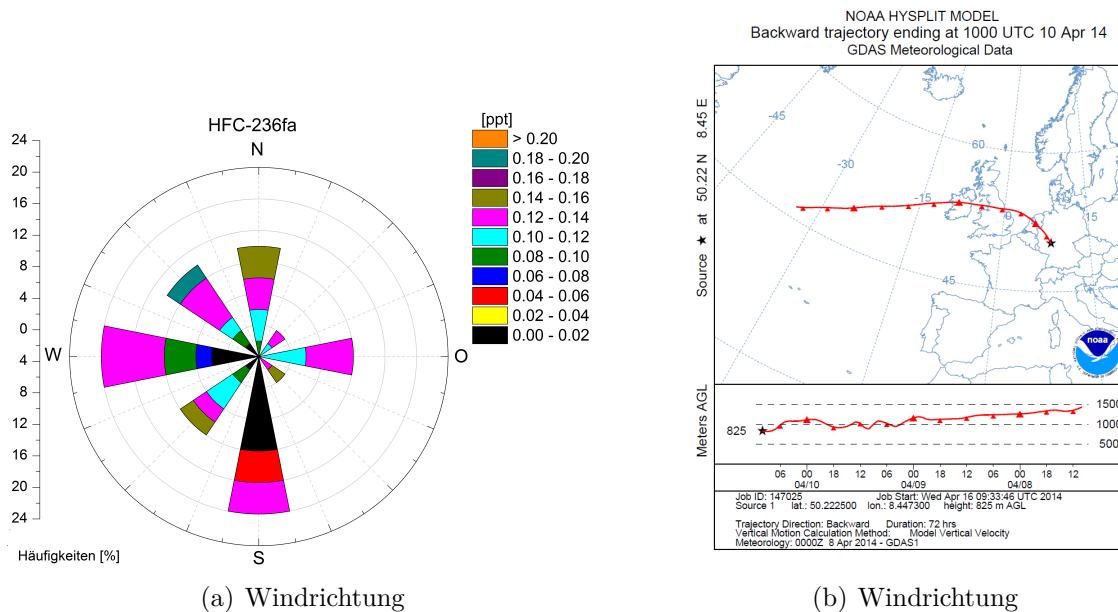


Abb. 6.13.: (a) Die Darstellung als Häufigkeitsverteilung der Mischungsverhältnisse abhängig von der Windrichtung der Substanz HFC-236fa und (b) die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom 10.04.2014; entnommen aus Denner (2014).

HFC-236fa korrigiert werden. Der höchste Wert, der am TO vermessen wurde, lag bei (0.13 ± 0.01) ppt. Die lokalen Luftanströmungen sind als Häufigkeitsverteilung in Abbildung 6.13 mit der zu dem Wert gehörigen 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie dargestellt. Die lokale Windanströmung zu diesem Zeitpunkt war sehr ländlich geprägt und kam aus westlicher Richtung (Raum Weilburg). Die Luftmasse kam laut 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom Meer über Irland, England und den Niederlanden zum TO bei einer Höhe zwischen 1400 m und 825 m. Hier konnte die Luftmasse aufgrund der Höhe innerhalb der planetaren Grenzschicht liegen, wodurch sie anthropogenen Verunreinigungen ausgesetzt war. Das Mischungsverhältnis von HFC-236fa zeigt einen ansteigenden Trend von ca. 0.05 ppt pro Jahr. In Carpenter and Reimann (2014) ist für diese Substanz kein Trend angegeben.

6.4.3. HFC-227ea

Die Substanz HFC-227ea wird als Ersatzstoff für Halon-1301 in Feuerlöschmitteln verwendet und hat eine atmosphärische Lebenszeit von 38.9 Jahren (Vollmer et al., 2011). Da es kein Brom oder Chlor enthält, trägt HFC-227ea nicht zur stratosphärischen Ozonzerstörung bei jedoch zum Treibhauseffekt. Das GWP_{100} beträgt 3220 (Forster et al., 2007). Der niedrigste Wert, der am TO gemessen wurde, lag bei (0.65 ± 0.04) ppt und liegt weit unter dem Jahresmittelwert 2013 des AGAGE-Messnetzwerks, dessen Wert dort bei (0.9 ± 0.1) ppt lag. Bei der Betrachtung des gemittelten Verhältnisses von AGAGE zu Goethe-Universität (1.06 ± 0.03) liegen die gemessenen Werte der Goethe-Universität systematisch und außerhalb des Fehlers unter den Werten des AGAGE-Messnetzwerks. Die Ursache kann die einfache Interkalibration des Arbeitskalibrationsgases sein, wie es schon bei HFC-236fa diskutiert wurde. Der im Mittel gemessene Wert beträgt (1.2 ± 0.6) ppt und liegt im Wert aus Carpenter and Reimann (2014), der 0.74 ppt beträgt. Während der Zeitreihe wurden

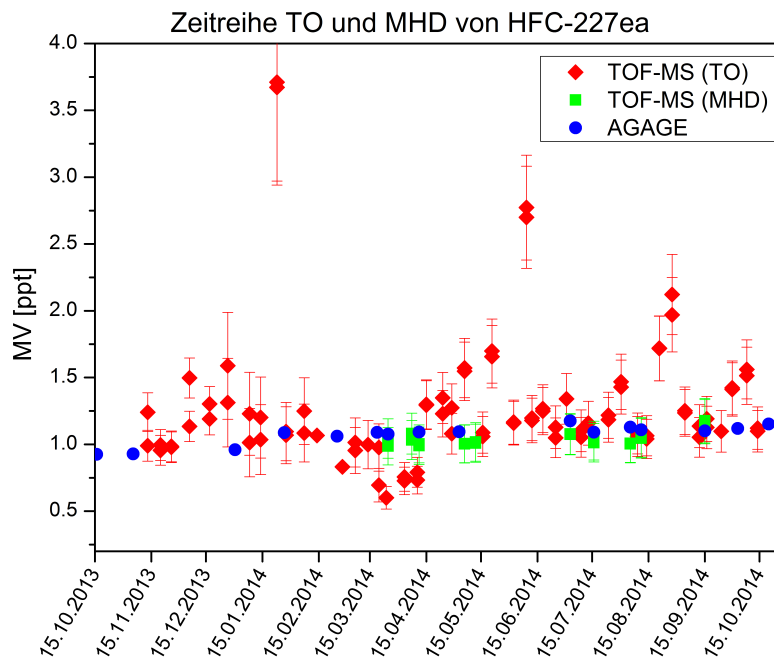


Abb. 6.14.: Gleiche Abbildung wie 6.5 für die retrospektiv ausgewertete Substanz HFC-227ea.

Tab. 6.7.: Auflistung der Maximalwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse in der TO-Zeitreihe für die Substanz HFC-227ea.

Wert [ppt]	lokale Anströmung	Trajektorie über
1.5 ± 0.2	Darmstadt	(08.10) Meer/Frankreich/Karlsruhe/TO
2 ± 1	Rosbach	(28.08) Rumänien/Polen/Österreich/München/TO
2.8 ± 0.2	Darmstadt	(09.06) Monaco/Schweiz/Karlsruhe/Mannheim/TO
3.7 ± 0.2	Mainz	(23.01) Meer/Frankreich/TO

am TO vier erhöhte Mischungsverhältnisse gemessen, die in Tabelle 6.7 aufgelistet sind.

In Abbildung 6.15 ist die Häufigkeitsverteilung der Mischungsverhältnisse mit der lokalen Windrichtung dargestellt. Das höchste Mischungsverhältnis der Zeitreihe wurde bei einer lokalen Anströmung aus der Gegend von Mainz gemessen, nämlich (3.7 ± 0.2) ppt. Das Luftpaket legte laut der 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie den Weg vom Meer, über Frankreich und das Saarland zum TO zurück. Bei genauer Betrachtung der Trajektorie fällt auf, dass das Luftpaket am Start sehr hoch lag, wodurch es sich vermutlich in der freien Atmosphäre aufhielt. Je näher das Luftpaket dem TO kam, desto geringer wurde dessen Höhe, wodurch es wahrscheinlich in die planetare Grenzschicht eingedrungen ist und so anthropogenen Verunreinigungen ausgesetzt war.

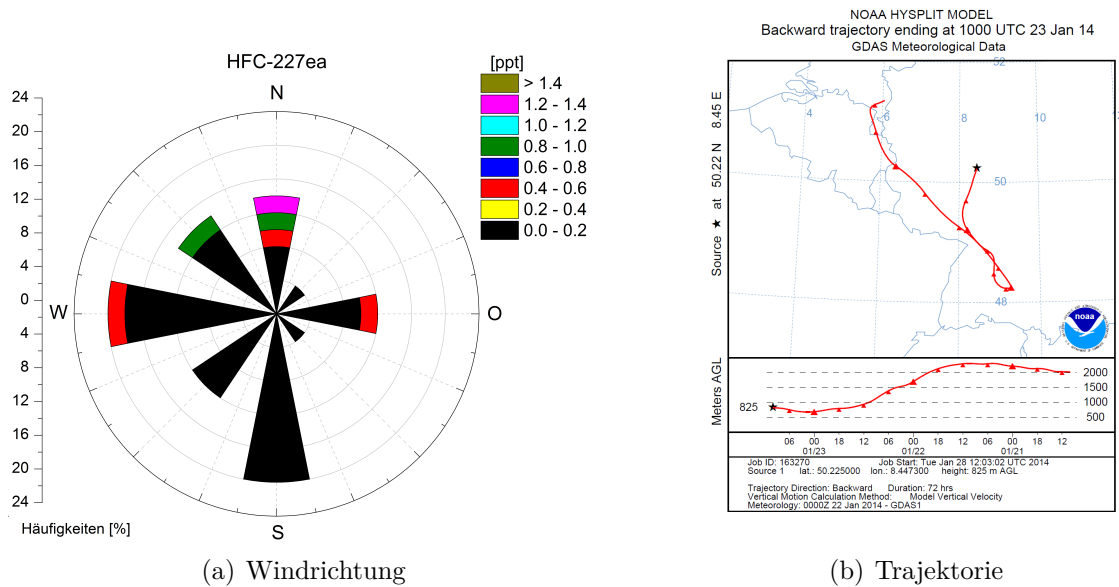


Abb. 6.15.: (a) Die Darstellung als Häufigkeitsverteilung der Mischungsverhältnisse abhängig von der Windrichtung der Substanz HFC-227ea und (b) die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom 23.01.2014; entnommen aus Denner (2014).

6.4.4. HCFC-133a

HCFC-133a fällt als Zwischenprodukt bei der Herstellung von HFC-134a und HFC-125 an. Es hat ein ODP von 0.02 und eine atmosphärische Lebenszeit von 4.3 Jahren (Montzka et al., 2011). Das Mischungsverhältnis von HCFC-133a betrug Ende 2012 ca. 0.37 ppt, wobei über die letzten zwei Jahre (ab 2012) ein prozentuales Wachstum von 45 % zu beobachten war (Laube et al., 2014). Für HCFC-133a war kein Mischungsverhältnis im Primärstandard H-218 angegeben, somit wurde für die Zeitreihe die relative Response dargestellt (siehe Abbildung 6.16). Im Jahresmittel wurde eine relative Response von 2 ± 4 berechnet. Der niedrigste Wert hatte eine relative Response von 1.15 ± 0.04 . HCFC-133a wurde noch nicht durch das AGAGE-Messnetzwerk aufgezeichnet, weshalb nur auf die am Institut vermessenen Mischungsverhältnisse der Mace Head-Proben zurückgegriffen werden kann. Es wurde eine relative Response von 1.28 ± 0.09 für die Hintergrundbedingungen gemessen, womit der niedrigste Wert, der am TO aufgezeichnet wurde deutlich geringer ausfällt. Dies ist im Moment nicht zu erklären.

Der höchste Wert, der am TO gemessen wurde, lag bei einer relativen Response von 28.4 ± 0.6 . Dieser extrem hohe Wert wurde bei einer lokalen Anströmung aus Rosbach festgestellt (siehe Abbildung 6.17). Rosbach ist sehr ländlich geprägt, weshalb die Luftmasse wahrscheinlich schon vorher Verunreinigungen ausgesetzt worden war. Die Luftmasse startete laut Trajektorie über dem Meer und ging an Paris vorbei, über das Saarland zum TO. Dabei blieb sie sehr niedrig, wodurch sie stark anthropogen beeinflusst werden konnte. Parallel zu diesem hohen Wert an HCFC-133a wurde auch ein hohes HFC-134a-Mischungsverhältnis am TO aufgezeichnet. HCFC-133a fällt bei der Herstellung von HFC-134a und HFC-125 an, dadurch kann ein Zusammenhang nicht ausgeschlossen werden. HFC-134a weist aufgrund des Verkehrs, der in der Nähe vom TO herrscht, sehr starke Emissionen auf. Daher können beide Substan-

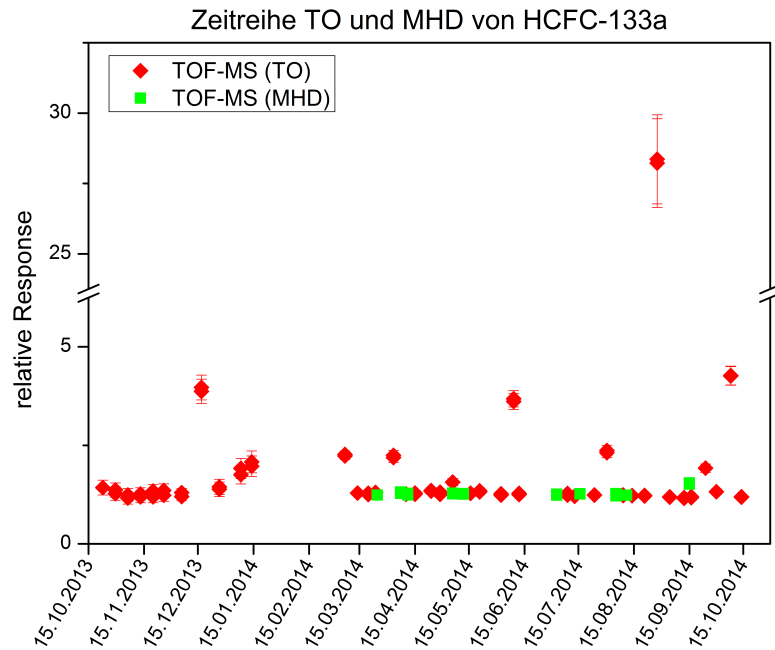


Abb. 6.16.: Gleiche Abbildung wie 6.5 für die retrospektiv ausgewertete Substanz HCFC-133a, jedoch sind nicht die Mischungsverhältnisse aufgetragen, sondern die relative Response.

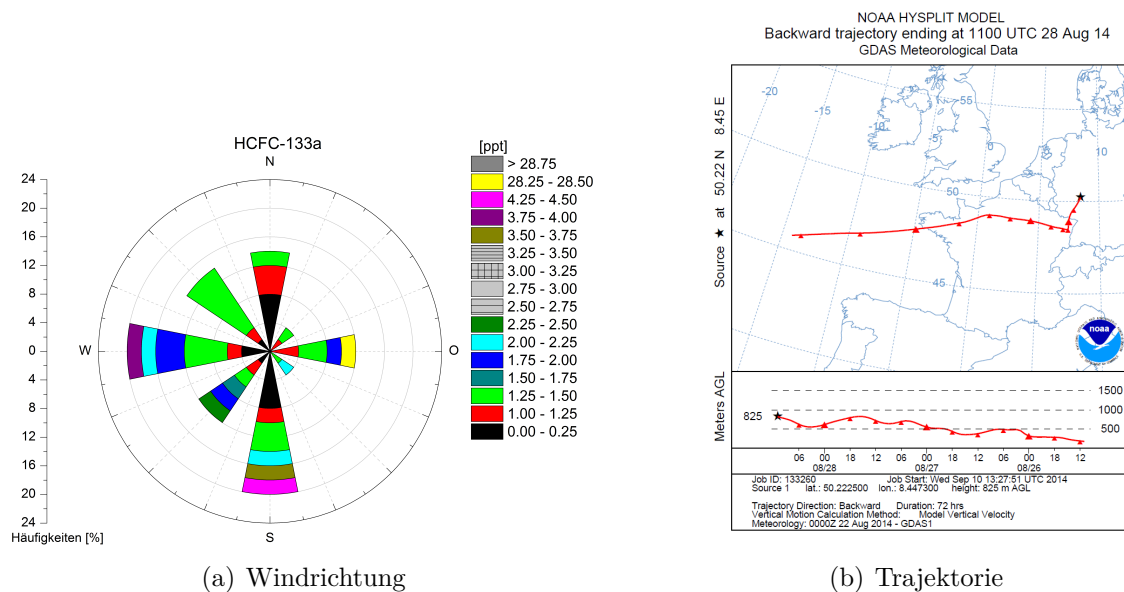


Abb. 6.17.: (a) Die Darstellung als Häufigkeitsverteilung der relativen Response abhängig von der Windrichtung der Substanz HFC-133a und (b) die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie vom 28.08.2014; entnommen aus Denner (2014).

zen nicht miteinander in Korrelation gesetzt werden. Ebenso kann HFC-125 nicht mit HCFC-133a korreliert werden, da auf dem Dach des TO eine Klimaanlage verbaut ist, die HFC-125 als Kältemittel verwendet. Beide Substanzen wiesen lediglich am 09.06.2014 zusammen erhöhte Werte auf. Die 72-Stunden-Rückwärtstrajektorie ging diesmal jedoch von Monaco über die Schweiz, Karlsruhe und Mannheim zum TO. Die Untersuchung der Korrelation zwischen den Substanzen, die abhängig von

der Windrichtung und der Trajektorie ist, sollte in der Zeitreihe weiter verfolgt werden.

Die Trajektorie vom 28.08.2014 weist bei einigen der aufgeführten Substanzen stark erhöhte oder erhöhte Mischungsverhältnisse auf (HCFC-22, HFC-134a, HFC-227ea und HCFC-133a) und wurde aus diesem Grund näher angeschaut. Die Substanzen aus Tabelle 6.8 wiesen erhöhte Mischungsverhältnisse auf.

Tab. 6.8.: Auflistung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Mischungsverhältnisse der Substanzen, die am 28.08.2014 eine Abweichung zum berechneten Mittelwert zeigten.

Substanz	MW \pm SD [ppt]	MR 28.08.2014 [ppt]
HFC-125	(17 \pm 3)	26.1
HFC-143a	(22 \pm 6)	29.9
HFC-32	(43 \pm 18)	72.2

Die Luftmasse startete am Meer und ging an Paris vorbei Richtung Nancy, über das Saarland an das TO. Dabei hatte die Luftmasse immer eine sehr geringe Höhe, wodurch sie sehr stark anthropogenen Verunreinigungen ausgesetzt war. Wo genau die Luftmasse verunreinigt wurde, kann jedoch nicht beschrieben werden. Es wurden Trajektorien angeschaut, die ähnlich wie die Trajektorie vom 28.08.2014 an Paris vorbei zum TO verliefen, was an 14 Tagen der Fall war, jedoch tauchten solch hohe Werte nicht weiter auf.

6.5. Zusammenfassung und Diskussion

Die Zeitreihe zur Initialisierung eines digitalen Datenarchivs startete am 23.10.2013 und dauert bis heute an (Stand 03/2015). Das Taunus Observatorium hat aufgrund seines Standortes eine vielfältige Luftanströmung, die ländlichen, industriellen und manchmal auch maritimen Ursprungs ist. Die Höhe der planetaren Grenzschicht am Taunus Observatorium wurde nicht untersucht und sollte für eine bessere Aussage über die Luftmassen charakterisiert werden.

Auf dem Taunus Observatorium wird eine Metal Bellows Pumpe zur Probennahme verwendet. Einmal wöchentlich werden dort parallel zwei Probenkanister befüllt und alle vier Wochen im Labor analysiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Zeitraum vom 23.10.2013 bis zum 14.10.2014 betrachtet. Um zu evaluieren, wie lange die Behälter gelagert werden können, ohne dass die Substanzen durch die Lagerung beeinflusst werden, wurden Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt. Nach 56 Tagen lagen CFCs, HCFCs, PFCs und HFCs stabil in den Behältern vor. Die Proben wurden mit dem TOF-MS und mit dem parallel laufenden QP-MS analysiert. Ab dem 19.03.2014 wurden an der Reinluftstation Mace Head, Irland Luftproben bei Reinluftbedingungen genommen und diese am Institut für Atmosphäre und Umwelt analysiert. So kann abgeschätzt werden, wann am Taunus Observatorium Hintergrundbedingungen vorliegen. Ein weiterer Vorteil für das digitale Datenarchiv ist, Hintergrundmischungsverhältnisse für unbekannte Substanzen zu erhalten, da die beiden Messnetzwerke keine retrospektive Auswertung von bereits analysierten

Proben durchführen können. Parallel zu den am Institut gemessenen Mischungsverhältnissen wurden die von NOAA und AGAGE gemessenen Mischungsverhältnisse dargestellt. Aufgrund der starken Nichtlinearität des Detektors des TOF-MS können die Mischungsverhältnisse von beispielsweise HFC-134a nur fehlerhaft verwendet werden, weshalb die quantitative Auswertung mittels der Daten des QP-MS durchgeführt werden sollte. Die retrospektiv ausgewerteten Substanzen weisen sehr starke Unterschiede zu den Mischungsverhältnissen des AGAGE-Messnetzwerks auf. Die Ursache könnte die ungenügende Interkalibration des Arbeitskalibrationsgases sein. Dies sollte für weitere Messungen und genauere Daten verbessert werden.

Durch die gemessenen Hintergrundmischungsverhältnisse aus Mace Head können die unterschiedlichen Schwankungen in den aufgezeichneten Mischungsverhältnissen des TO sehr gut zugeordnet werden. Ein Vergleich der gemessenen Mischungsverhältnisse mit solchen, die aus Proben von Mace Head stammen, ergab neben Mischungsverhältnissen, die im globalen Mittel liegen, auch Mischungsverhältnisse, die darunter liegen und damit Hintergrundmischungsverhältnisse abbilden. Durch die unterschiedlichsten Windanströmungen, die zum TO gelangen, ist es ein sehr interessanter Standort, da nicht nur anthropogen beeinflusste Luftmassen das TO erreichen, sondern auch kaum anthropogen beeinflusste Luftmassen. Dadurch ist das TO ein sehr wichtiger Standort, um Immissionen von halogenierten Kohlenwasserstoffen zu messen und aufzuzeichnen. Die weiteren Aufzeichnungsorte für halogenierte Kohlenwasserstoffe sind derzeit Mace Head, als Reinluftstation, das Jungfraujoch in der Schweiz, welches ebenfalls als Reinluftstation betrieben wird, und der Monte Cimone in Italien. Das TO würde somit eine optimale Ergänzung für die Stationen sein, da Mischungsverhältnisse vor den Alpen aufgezeichnet werden können und innerhalb eines industriellen Ballungsraums sowohl anthropogen beeinflusste wie auch unbeeinflusste Luftmassen aufgezeichnet werden können. Je mehr Stationen halogenierte Kohlenwasserstoffe aufzeichnen, desto genauer können die bereits laufenden Regularien überprüft werden. Durch mehr und flächendeckende Stationen können Quellen, Senken und Verteilungen von Spurengasen in der Atmosphäre besser verstanden werden.

Durch die Verfügbarkeit von zwei Identifikationsgemischen (siehe Kapitel 5) konnten in den Daten des TOF-MS retrospektiv nach diesen Substanzen gesucht werden. Einige der retrospektiv gefundenen Substanzen waren nicht im Primärstandard und im Arbeitskalibrationsgas vorhanden und konnten somit nicht bzw. nur fehlerhaft ausgewertet werden. Daher sollte der Primärstandard bzw. das Arbeitskalibrationsgas nicht sehr alt sein, um Substanzen, die neu in die Atmosphäre emittiert werden auch in diesem zu finden. Die retrospektive Auswertung bereitete am TOF-MS keine Probleme. Durch die vorhandenen Linearitäts- und Reproduzierbarkeitsmessungen konnten auch für die retrospektiv ausgewerteten Substanzen die Nichtlinearität angegeben und der Messfehler bestimmt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Ratifizierung des Montreal-Protokolls und dessen Folgeprotokolle ist die weltweite Produktion und Emission von ozonzerstörenden Kohlenwasserstoffen streng reglementiert worden. Dass die Produktion und Emission dieser Substanzen seitdem rückläufig ist, wird anhand von atmosphärischen Zeitreihenmessungen belegt. Chlorierte und bromierte Kohlenwasserstoffe wurden im Alltag bei vielen Verwendungen eingesetzt, was die Einführung von Ersatzstoffen notwendig machte. Die verwendeten Ersatzstoffe greifen zwar das stratosphärische Ozon nicht an, können aber durch ihren Anstieg in der Atmosphäre in Zukunft einen signifikanten Beitrag zum Treibhauseffekt leisten. Durch troposphärische Abbaumechanismen können sich Abbauprodukte dieser Ersatzstoffe in der Umwelt akkumulieren und so auf eine andere Weise schädlichen Einfluss auf die Umwelt nehmen.

Um die Ersatzstoffe und deren Abbauprodukte zu beobachten und um die angeordneten Regularien für halogenierte Kohlenwasserstoffe zu überprüfen, muss die Zusammensetzung der Atmosphäre hinsichtlich dieser Spurengase überwacht werden. Die Messnetzwerke NOAA und AGAGE betreiben hierzu weltweit verteilte Messstationen, sowie in Cape Grim (Australien) ein Archiv von Luftproben, um diese retrospektiv untersuchen zu können. Ein Nachteil der Messnetzwerke ist jedoch, dass nur bekannte Substanzen aufgezeichnet werden, da die Messungen mit Quadrupol-Analysatoren im SIM-Modus durchgeführt werden. Bei Entdeckung einer neuen Substanz sind Anfangszeitpunkt und Menge der Emissionen unbekannt. Durch das Luftarchiv auf Cape Grim können zwar einige Lücken geschlossen werden, jedoch bleiben einige Nachteile (z.B. begrenzte Verfügbarkeit der zu analysierenden Luft) bestehen. Diese Nachteile könnten durch ein ergänzendes digitales Datenarchiv auf der Nordhemisphäre beseitigt werden. Die Verwendung eines Flugzeitmassenspektrometers ermöglicht die Aufzeichnung der vollen Masseninformati on mit hoher Sensitivität, weshalb retrospektiv und unbegrenzt unbekannte Substanzen identifiziert werden können. Durch eine häufigere Probennahme auf der industriell geprägten Nordhemisphäre wird zudem die Wahrscheinlichkeit erhöht, kurzlebige unbekannte Substanzen zu identifizieren und zu messen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Flugzeitmassenspektrometer (Bench-TOF-dx) wurde für die Messung von halogenierten Spurengasen charakterisiert und das analytische System für die Initialisierung eines digitalen Datenarchivs optimiert. Durch die Wahl des Taunus Observatoriums auf dem kleinen Feldberg als Probennahmestation werden in unmittelbarer Nähe des industriellen Ballungsraums Rhein-Main auf der Nordhemisphäre Luftproben genommen. Bevor das TOF-MS jedoch für die Initialisierung des Datenarchivs verwendet werden konnte, wurde es mit einem für die Analyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen etablierten Quadrupol-Massenspektrometer verglichen. Um beide Detektoren vergleichen zu können, erfolgt die Probenaufgabe, Probenaufkonzentrierung und die Separation der Probe im Gaschromatographen innerhalb eines gemeinsamen Systems. Nach der Separation im GC teilt sich der Trägergasfluss mittels eines Splits im Verhältnis 34:66, wodurch der größere Teil des Analyten in das TOF-MS gelangt. Die Charakterisierung des

TOF-MS und der Vergleich mit dem QP-MS umfasst die Auswertung der Daten, die Messpräzision, die Linearität, die Sensitivität der Detektoren, die Massenauflösung und die Massenbestimmungsgenauigkeit.

Bei einem Vergleich der Messpräzision von einer Standardaufkonzentrierungsmenge von 0.28 L mit 1.00 L zeigt sich eine Verbesserung der Messpräzision im Mittel von einem Faktor von 3.4. Beide Detektoren haben bei einem Standardaufkonzentrierungsvolumen von 1.00 L, eine vergleichbare Messpräzision und sind in der Lage, atmosphärische Trends reproduzierbar und präzise aufzuzeichnen.

Die Untersuchung der Massenauflösung und Massenbestimmungsgenauigkeit zeigte, dass das TOF-MS dem QP-MS weit überlegen ist, da das QP-MS Massen nur mit Einheitsauflösung ausgibt. Die Auflösung des TOF-MS beträgt 1000 bei Masse 218.985 u mit einer Massenbestimmungsgenauigkeit von ca. 150 ppm innerhalb des Massenbereichs von 69 u bis 151 u. Die Massenauflösung und Massenbestimmungsgenauigkeit des TOF-MS ist gut genug, um Interferenzen von koelutierenden, störenden Massen und Substanzen in dem Chromatogramm zu identifizieren. Um jedoch die halogenierten Kohlenwasserstoffe auf der exakten Masse auszuwerten, ist die Massenauflösung und Massenbestimmungsgenauigkeit des hier verwendeten TOF-MS nicht ausreichend.

Für die Charakterisierung der Sensitivitäten der beiden Massenspektrometer wurde das Limit of Detection (LOD) bestimmt. Dafür wurde das QP-MS in drei verschiedenen Modi betrieben: Zum einen dem SCAN-Modus, dem operationalen SIM-Modus, welcher im regulärem Messbetrieb verwendet wird, und dem optimierten SIM-Modus, welcher nur ein Ion der jeweiligen Substanz misst. Das TOF-MS hat die gleiche Sensitivität wie das QP-MS im optimierten SIM-Modus. Bei einem Vergleich des TOF-MS mit dem QP-MS im operationalen SIM-Modus hat das TOF-MS eine, um den Faktor 3 höhere Sensitivität bei den betrachteten Substanzen. Für die Erstellung eines digitalen Datenarchivs ist es von Vorteil, ein Gerät wie das TOF-MS mit hoher Sensitivität bei gleichzeitig hoher Massenauflösung zu haben. Der Vergleich der Linearitäten der beiden Detektoren zeigt die in der Literatur beschriebenen Linearitäten bzw. Nichtlinearitäten auf. Das QP-MS weist einen sehr hohen linearen Bereich auf, der für das analytische System je nach Substanz von 0.09 L bis 10 L Aufkonzentrierungsvolumen reicht. Die gefundenen Abweichungen zur Linearität für 10 L können durch die Dauer der Aufkonzentrierung entstehen, da für eine 10 L-Probe bis zu einer Stunde Probe aufkonzentriert werden muss.

Der Detektor des TOF-MS zeigt allerdings für zweidrittel der analysierten Substanzen ein nichtlineares Verhalten, was zudem noch substanz- und auch fragmentspezifisch ist. Zudem kommen bei sehr großen Aufgabevolumina für hochkonzentrierte Substanzen (z.B. CFC-12) ab einem Aufkonzentrierungsvolumen von 1.0 L Effekte der Detektorsättigung hinzu, sodass diese Substanz nicht auf deren Hauptmasse ausgewertet werden kann. Diese Effekte können mit dem AD-Wandler in Zusammenhang gebracht werden. Dem Hersteller des Gerätes sind die Nichtlinearität des AD-Wandlers und die schnell zu erreichende Sättigung des Detektors bekannt. Momentan (Stand 03/2015) wird nach einem linearen AD-Wandler und einer Möglichkeit, die Nichtlinearität zu korrigieren, gesucht. Sollte dies nicht möglich sein, müssten über regelmäßig durchgeführte Linearitätsmessungen mit Außenluftproben oder aktuellen Kalibrationsgasen Linearitätsmessungen durchgeführt werden, um auch dort retrospektiv den Linearitätsverlauf der Substanzen korrigieren zu können. Die gefundene Nichtlinearität des Detektors des TOF-MS ist ein sehr großer Nachteil für

die Erstellung des Datenarchivs. Durch die gefundene und schwer charakterisierbare Nichtlinearität können unbekannte Substanzen retrospektiv nur mit einem großen Fehler für die Konzentrationen ausgewertet werden, wodurch die hohe Messpräzision des Detektors in den Hintergrund gerät. Dadurch ist es sinnvoll, eine Kombination aus dem QP-MS für bereits bekannte Substanzen zur Kontrolle der Nichtlinearität parallel analysieren zu lassen. Die fehlerbehaftete retrospektive Auswertung macht eine Quantifizierung von einigen Substanzen schwierig, jedoch kann auch eine qualitative Aussage über deren Vorkommen in der Atmosphäre schon einen wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser Substanzen liefern. Sollte das nichtlineare Verhalten des Detektors korrigiert werden können, wird das TOF-MS für den Nachweis von halogenierten Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre zum Gerät der Wahl.

Die Messreihe für das digitale Datenarchiv startete Ende Oktober 2013 am Taunus Observatorium, Kleiner Feldberg mit einer wöchentlichen Probennahme. Parallel zur Probennahme werden meteorologische Parameter notiert und Rückwärtstrajektorien über das Modell HYSPLIT berechnet. Auch werden in Mace Head, Irland Luftproben bei Reinluftbedingungen gezogen und in Frankfurt analysiert, um Hintergrundbedingungen für das Datenarchiv aufzuzeichnen. Der für diese Arbeit betrachtete Zeitraum erstreckt sich von Oktober 2014 bis Oktober 2015, wobei die Zeitreihe aber weitergeführt wird.

Durch zwei Gasmischungen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen konnte die Substanzvielfalt, die an dem analytischen System vermessen wird, auf insgesamt 64 Substanzen erweitert werden. Von den neu identifizierten Substanzen wurden CFC-112, HFC-32, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245fa, HCFC-31, HCFC-133a, Isofluran, HCFO-1233zd, HFO-1234zd und HFO-1234yf in der Taunus Observatoriums-Zeitreihe gefunden und retrospektiv aufgearbeitet.

Anhand der Zeitreihe zeigen sich deutlich die Vorteile des Standortes. Es wurden sowohl Hintergrundmischungsverhältnisse als auch starke Abweichungen von diesen festgestellt. Durch die Lage können Luftmassen aus ganz Europa zum TO gelangen. Dadurch war es möglich eine Vielzahl an Substanzen in den Proben zu finden, die retrospektiv ausgewertet werden konnten.

Ein wichtiger Punkt wäre die weitere Charakterisierung des Standortes. Durch eine Charakterisierung der Lage der planetaren Grenzschicht können bessere Rückschlüsse auf die gemessenen Mischungsverhältnisse gezogen werden. Hierzu könnten die Modelldaten des COSMO-EU Modell des DWD herangezogen werden oder beispielsweise Radiosonden-Aufstiege zum Zeitpunkt der Probennahme durchgeführt werden. Die wöchentlichen Probennahmen am Taunus Observatorium begrenzen die Zeitauflösung der Zeitreihe. Durch eine höhere Anzahl an Proben könnten saisonale Effekte oder starke Schwankungen in den Mischungsverhältnissen besser aufgezeichnet werden. Aufgrund der manuellen Bedienung des analytischen Systems kann die Anzahl an Probennahmen nicht erhöht werden, da die genommenen Proben zeitlich nicht alle vermessen und ausgewertet werden können. Dieses Problem könnte durch ein vollautomatisiertes, analytisches System gelöst werden, welches entweder in-situ am Taunus Observatorium misst (ähnlich dem Medusa-System des AGAGE-Messnetzwerks) oder welches voll-automatisiert im Labor die beispielsweise tagsüber genommenen Proben über Nacht analysiert. Durch die Zeitersparnis bei einer automatisierten Analytik würde die Datenevaluierung im Vordergrund stehen. Basierend auf einer höheren Datenmenge innerhalb der Zeitreihe, könnten bessere Aussagen über Quellen, Senken und Verteilungen von halogenierten Kohlenwasserstoffen ge-

troffen werden. Auch könnten mit einer höheren Datendichte Modelle eingesetzt werden, mit denen Emissionen von halogenierten Kohlenwasserstoffen auf zeitlichen und räumlichen Skalen abgeschätzt werden können. So wäre es möglich, beispielsweise die F-Gas-Regulierung in Deutschland und anderen europäischen Staaten zu überprüfen. Auch könnten Auswirkungen auf die Umwelt durch beispielsweise Akkumulation von Abbauprodukten schneller herausgefunden werden und dadurch schneller Gegenmaßnahmen ergriffen werden.

A. Umbauübersicht GC-MS System

Tab. A.1.: Umbauübersicht des GC-MS-Systems und die während des Umbaus durchgeführte Messungen. Für mehr Information ist auf die beiden Laborbücher zu verweisen.

Datum	Durchgeführter Umbau	Durchgeführte Messungen
14.12.2011	Installation des TOF	Anreicherung mit AuKrAs
23.03.2012	Neue Trocknung; "Systempumpe" TriVac NT5	Repromessung (29.03.2012)
25.04.2012	Isolierung und Veränderung der Heizung, -30 V TOF Detektorspannung	Linearitätsmessung (04.04.2012)
24.05.2012	Umbau zu ASCEND Messung: -30 V TOF Detektorspannung	Linearitätsmessung (07.05.2012)
21.06.2012	Start: Problem mit Trockenfalle am System Ionenquellentemperatur auf 230°C	Linearitätsmessung; (21.05.2012)
27.06.2012	Analysatortausch von Ghost MS Transferline zum TOF gerissen	Linearitätsmessung + Ionenquelle 230°C (06.06.2012)
12.07.2012	Keramikteil am EM-Horn getauscht (QP-MS)	Messungen ohne TOF
17.07.2012	Repeller Washer CI Quelle getauscht	Interkalibration 20.07.2012)
13.08.2012	Leitungen Trocknung zu Valco verlegt	
16.08.2012	Transferline TOF eingebaut	
28.08.2012	Ende Trockenfallenproblem	Repromessung (30.08.2012)
13.09.2012	Neue Transferline TOF eingebaut	Repromessung (10.10.2012)
16.10.2012	Leck & Kaltstelle an Probenschleife	MIRAH (15-17.09.2012)
22.10.2012	Leck Valco zu Referenzbehälter	
05.11.2012	HaySep D Schleife eingebaut	
07.11.2012	Pt 100 auf Proben- bzw Vakuumseite	
08.11.2012	HaySep D Schleife eingebaut	MIRAH (11.11.2012)
19.11.2012	Unibeads Probenschleife eingebaut	
20.11.2012	PEEK Verschrauber nach Probenschleife	
21.11.2012	HaySep D Probenschleife eingebaut	
23.11.2012	PEEK ausgebaut wegen Blank Problemen	
26.11.2012	PID Parameter Probenschleife eingestellt	
10.01.2013	Firmware Update TOF	
15.01.2013	Neue Klemmen für Probenschleife	
16.01. -	Leck am Hahn vom Trägergas zum Valco	Repromessungen (17.01.2013)
20.01.2013	T_{set} Temperatur Kühler eingestellt	Stirling (19.-22.01.2013)
15.02.2013	ASCEND mit GC, QP und TOF verbunden -30 V TOF Detektor	Linearitätsmessung (24.01.2013)
27.03.2013	Stromausfall Messung	Behälter MIRAH (16.02.2013)
		Linearitätsmessung (04.03.2013)
		Ballon (06.03.2013)
		Ballon (03.43.2013)

Datum	Durchgeführter Umbau	Durchgeführte Messungen
11.04.2013	Erhöhung Detektorspannung TOF -30 V konstant eingestellt	Repromessung (09.04.2013) MIRAH (11.-30.04.2013) MIRAH (14.04-16.05.2013) MIRAH (24.05-12.06.2013) Interkalibration (26.-27.06.2013)
16.07. - 03.09.2013	Start: Neue Säule eingebaut	Deflektortest (06.08.2013)
04.09.2013	Dünne Leitungen eingezogen	
23.09. - 25.09.2013	Agilent PLOT Säule eingebaut Glaskapillare eingebaut Valco	MFC Test (26.-27.09.2013)
27.09.2013	Wieder auf Edelstahl umgebaut	
26.11.2013	Umbau wegen Leck Swagelock Hahn an Valco Ofen abgebaut neue Leitungen: Probenaufgabe zu Ofen neue Leitung: Ofen zu Referenzbehälter	
28.11.2013	Probenaufgabesystem neu gemacht zwei Wege: einen Weg ohne Trocknung und einen Weg mit Trocknung Messung (wurde ein anderes Nadelventil verbaut)	TO Proben (10.12.2013) TO Proben (18.12.2013) Repromessung (21.01.2014) TO Proben (23.01.2014) TO Proben (12.02.2014) TO Proben (06.03.2014) TO Proben (26.03.2014)
21.03.2014	Transferline Heizung TOF	
27.03.2014	Watlows eingebaut	
01.04 - 10.04.2014	MFC + Referenzvolumen eingebaut	TO Proben (15.04.2014) TO Proben (07.05.2014)
14.05.2014	Vorpumpe QP-MS Membranpumpe eingebaut "Systempumpe" TriVac NT 5	
15.05.2014	QP Tune Systempumpe → Pfeiffer	MHD Proben (22.05.2014) TO Proben (27.05.2014)
23.05.2014	TriVac durch Pfeiffer ersetzt	TO Proben (04.06.2014)
27.05.201	Neue Trocknung	TO Proben (24.06.2014) Stabilität (25.06.2014) Stabilität (27.06.2014) TO Proben (03.07.2014) Stabilität (08.07.2014)
27.06.2014	Autooptimierung & Massenachsenkalibrierung	
14.07.2014	Membranvorpumpe vom QP war defekt → QP wurde runter gefahren	
17.07.2014	Pfeiffer Turbopumpe als Vorpumpe für QP EI Quelle geputzt und Filament getauscht	
18.07.2014	QP Tune	
25.07.2014	neue Trockenfalle eingebaut	Stabilität (30.07.2014)
31.07.2014	Filament 1 QP durchgebrannt → auf Filament 2 gewechselt	TO Proben (31.07.2014)
01.08.2014	QP Tune	
06.08.2014	TOF Massenachsenkalibration	Stabilität (07.08.2014)
11.08.2014	TOF Elektronikbauteil für IQ 3 Wackler	TO Proben (20.08.2014)

Datum	Durchgeführter Umbau	Durchgeführte Messungen
21.08.2014	IQ 3 Platine ausgebaut	
28.08.2014	IQ 3 Platine eingebaut	
29.08.2014	TOF Massenachsenkalibration	
01.09.2014	Trägergas leer	
07.09.2014	neues Trägergas	MHD (09.09.2014) TO Proben (10.09.2014)
21.09.2014	TOF Massenachsenkalibration	MHD (24.09.2014) MHD (25.09.2014) TO Proben (30.09.2014)
28.09.2014	TOF Massenachsenkalibration	
07.10.2014	Vorsäule & Transferline TOF gebrochen Neuen Verbinder, Transferline TOF geplugt Neue Trägergastrocknung installiert	Splitverhältnis (08.10.2014)
08.10.2014	TOF an Split, Transferline 13 cm kürzer	QP SCAN (09.10 & 10.10)
20.10.2014	Autooptimierung TOF	Repromessung (23.10.2014)
28.10.2014	Neue Methode 20141028A_ASCEND	TO Proben (29.10.2014)
18.11.2014	Massenachsenkalibration TOF	TO Proben (19.11.2014)
20.11.2014	Neue Methode 20141120_ASCEND	Round Robin (20.11.2014) Interkalibration (03.12.2014) Linearität (08.12.2014)
09.12.2014	TOF+QP-Tune & Massenachsenkalibration	TO Proben (11.12.2014) Identifikation (16.12.2014) Repromessung (05.01.2015)

B. Überblick über die Reproduzierbarkeitsmessungen

Tab. B.1.: Mittelwert (MW) und die dazugehörige Standardabweichung (ST) der Messpräzision ζ gemittelt über drei Reproduzierbarkeitsmessungen für ca. 1 L Aufkonzentrierungsvolumen und für 0.28 L Aufkonzentrierungsvolumen gemittelt über fünf Reproduzierbarkeitsmessungen für das TOF-MS und das QP-MS; alles in % Angaben.

Substanzname	Aufkonzentrierungsvolumen 1 L				Aufkonzentrierungsvolumen 0.28 L			
	TOF-MS		QP-MS		TOF-MS		QP-MS	
	MW	ST	MW	ST	MW	ST	MW	ST
HCFC-31	8.87	2.82	nan	nan	nan	nan	nan	nan
CFC-112	1.46	0.72	nan	nan	nan	nan	nan	nan
Isoflurane	7.09	2.39	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HCFC-132b	5.80	3.55	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HFC-365mfc	2.03	1.46	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HCFC-225cb	5.43	4.11	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HCFC-225ca	9.40	5.02	nan	nan	nan	nan	nan	nan
C ₆ F ₁₂	6.19	8.76	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HFC-227ea	7.07	3.51	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HFC-32	8.22	4.69	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HCFC-131	1.81	1.01	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HCFC-133a	2.79	2.10	nan	nan	nan	nan	nan	nan
HFC-236fa	8.44	2.23	nan	nan	nan	nan	nan	nan
CFC-1113	5.31	5.04	nan	nan	19.38	17.03	30.07	21.68
CFC-113	4.37	3.68	0.37	0.07	1.78	2.08	0.62	0.11
CFC-114	0.40	0.12	0.46	0.12	1.70	0.51	1.29	0.18
CFC-115	0.51	0.16	0.67	0.06	5.16	6.06	1.93	0.48
CFC-11	0.20	0.03	0.14	0.03	0.46	0.29	0.34	0.07
CFC-12	0.29	0.12	0.32	0.15	0.61	0.29	0.42	0.14
Halon-1211	0.54	0.15	0.60	0.04	1.37	0.16	1.46	0.30
Halon-1301	1.09	0.61	0.92	0.61	3.85	2.04	1.61	0.47
Halon-2402	1.98	0.71	1.62	0.69	7.90	6.29	4.28	0.33
HCFC-22	0.82	0.66	0.36	0.22	0.70	0.30	0.55	0.26
HCFC-141b	0.82	0.54	0.53	0.20	1.47	1.19	1.25	0.19
HCFC-142b	0.31	0.11	0.45	0.22	1.03	0.52	1.20	0.39
HFC-23	4.72	1.73	1.46	1.29	9.05	6.65	97.26	83.93
HFC-125	1.42	0.63	1.53	0.41	0.92	0.89	0.80	0.54
HFC-134a	0.41	0.19	0.47	0.12	1.93	0.67	1.12	0.40
HFC-143a	0.89	0.30	1.31	0.26	3.36	2.55	2.64	2.05
HFC-152a	0.85	0.26	1.18	0.19	8.18	6.47	3.42	4.38
HFC-245fa	1.64	0.13	9.21	8.67	nan	nan	nan	nan
PFC-218	1.69	0.31	7.61	0.81	9.32	8.41	8.47	0.00
PFC-318	0.74	0.40	1.75	0.24	nan	nan	nan	nan
CCl ₄	0.44	0.36	0.24	0.04	1.76	1.31	0.82	0.31

Substanzname	Aufkonzentrierungsvolumen 1 L				Aufkonzentrierungsvolumen 0.28 L			
	TOF-MS		QP-MS		TOF-MS		QP-MS	
	MW	ST	MW	ST	MW	ST	MW	ST
CH ₃ Cl	0.90	0.35	0.34	0.19	1.82	0.86	1.30	0.86
CH ₃ Br	0.39	0.10	0.64	0.12	1.15	0.37	1.47	0.50
CH ₃ I	0.94	0.23	1.61	0.56	4.15	1.97	4.74	1.37
CH ₂ Cl ₂	1.23	0.12	0.48	0.09	3.31	2.13	2.48	1.76
CH ₂ Br ₂	0.57	0.53	2.02	0.33	3.69	2.37	3.77	0.87
CHCl ₃	0.90	0.25	0.61	0.11	2.77	1.99	2.17	0.79
CHBr ₃	1.08	0.39	0.93	0.28	4.20	1.90	3.60	0.54
CHBr ₂ Cl	6.88	3.91	1.54	0.78	nan	nan	nan	nan
CHBrCl ₂	0.70	0.32	1.51	0.65	1.85	0.97	5.43	4.41
CH ₂ BrCl	3.51	3.63	1.97	0.00	5.99	4.29	3.16	1.88
C ₂ H ₅ Cl	1.19	0.41	1.75	0.20	7.72	7.13	8.29	5.81
C ₂ Cl ₄	0.75	0.28	0.71	0.10	2.30	1.57	2.53	1.04
C ₂ HCl ₃	1.31	0.46	2.69	0.40	4.53	2.26	2.85	1.88
CCl ₃ CH ₃	0.47	0.04	0.74	0.14	2.22	1.14	1.56	0.40
SO ₂ F ₂	1.19	0.33	2.54	0.92	3.94	1.44	3.13	0.92
COS	0.81	0.50	0.45	0.19	3.35	3.52	1.87	2.66

Tab. B.2.: Zusammenfassung der verschiedenen Integrationsmethoden für eine Reproduzierbarkeitsmessung (24.06.2014) mit ca. 1.0 L Aufkonzentrierungsvolumen (STP) für das TOF-MS und das QP-MS; alles in % Angaben.

Substanzname	Basislinie		Gauss Ideal		Gauss asym	
	TOF-MS	QP-MS	TOF-MS	QP-MS	TOF-MS	QP-MS
CCl ₃ CH ₃	0.69	0.83	0.49	0.60	0.81	0.87
CFC-114	0.27	0.62	0.29	0.39	0.83	0.78
CFC-115	0.72	0.80	0.59	0.72	0.83	0.72
C ₂ H ₅ Cl	1.90	2.35	1.59	1.91	1.52	2.10
CH ₃ Cl	0.50	0.26	0.51	0.26	0.74	0.26
CH ₂ Br ₂	0.80	3.65	1.06	1.66	1.34	1.83
Halon-1211	0.41	1.03	0.40	0.56	0.72	0.64
Halon-1301	2.05	1.63	1.63	1.11	2.23	1.11
Halon-2402	2.96	4.78	2.60	1.42	2.60	1.53
HCFC-22	0.27	0.34	0.26	0.26	0.41	0.27
HCFC-141b	0.61	0.59	0.69	0.47	1.02	0.67
HCFC-142b	0.21	0.38	0.19	0.34	0.36	0.38
HFC-125	0.73	1.90	0.71	0.96	0.75	0.96
HFC-134a	0.51	0.64	0.27	0.49	0.62	1.04
HFC-143a	1.05	1.90	0.84	1.57	1.24	1.55
HFC-152a	0.71	1.74	0.57	1.26	1.08	2.37
HFC-245fa	2.15	6.35	1.49	3.21	2.01	3.21
CH ₃ I	0.95	2.72	0.77	1.14	0.79	1.80
PFC-218	1.87	8.31	1.55	5.33	2.01	5.33
PFC-318	0.68	3.27	0.56	2.01	0.91	2.47

Substanzname	Basislinie		Gauss Ideal		Gauss asym	
	TOF-MS	QP-MS	TOF-MS	QP-MS	TOF-MS	QP-MS
SO ₂ F ₂	1.88	3.59	1.16	3.13	1.68	3.13
C ₂ Cl ₄	0.52	0.66	0.52	0.78	0.90	0.91
CCl ₄	0.85	0.27	0.85	0.22	1.24	0.72
CHBr ₃	1.11	3.47	1.03	0.74	1.64	1.39
C ₂ HCl ₃	1.67	4.27	1.64	2.54	1.71	3.13
CHCl ₃	1.14	0.59	1.08	0.61	1.17	1.79
CHBrCl	6.13	0.27	4.11	0.37	4.17	0.58
CFC-12	0.40	0.41	0.31	0.50	0.49	0.78
CHBrCl ₂	12.35	0.11	7.53	0.12	16.44	0.90
COS	1.72	0.44	1.38	0.32	1.64	0.74
CFC-11	0.16	0.57	0.22	0.57	0.64	0.71
CFC-113	8.32	NaN	8.35	NaN	7.79	NaN
HFC-23	7.56	NaN	6.68	NaN	NaN	NaN
CH ₃ Br	0.34	NaN	NaN	NaN	0.77	NaN

Tab. B.3.: Mittelwert (MW) und Standardabweichung (ST) der unterschiedlichen Interpolationsarten über drei Reproduzierbarkeitsmessungen mit ca. 1.0 L Aufkonzentrierungsvolumen (STP); alles in % Angaben.

Substanzname	TOF-MS		QP-MS		TOF-MS		QP-MS		TOF-MS		QP-MS	
	MW	ST	MW	ST	P2P	ST	P2P	ST	Fit	ST	Fit	ST
HCFC-31	12.24	10.86	NaN	NaN	8.87	2.82	NaN	NaN	9.13	4.18	NaN	NaN
CFC-112	3.26	1.97	NaN	NaN	1.46	0.72	NaN	NaN	1.70	1.04	NaN	NaN
Isoflurane	9.35	8.77	NaN	NaN	7.09	2.39	NaN	NaN	6.39	1.24	NaN	NaN
HCFC-132b	10.18	8.31	NaN	NaN	5.80	3.55	NaN	NaN	6.13	3.49	NaN	NaN
HFC-365mfc	2.93	3.06	NaN	NaN	2.03	1.46	NaN	NaN	2.09	1.22	NaN	NaN
HCFC-225cb	2.86	2.52	NaN	NaN	5.43	4.11	NaN	NaN	5.78	4.53	NaN	NaN
HCFC-225ca	11.22	12.95	NaN	NaN	9.40	5.02	NaN	NaN	8.38	4.25	NaN	NaN
C ₆ F ₁₂	NaN	0.00	NaN	NaN	12.39	NaN	NaN	NaN	10.79	NaN	NaN	NaN
HFC-227ea	5.34	4.59	NaN	NaN	7.07	3.51	NaN	NaN	16.26	15.64	NaN	NaN
HFC-32	9.66	11.53	NaN	NaN	8.22	4.69	NaN	NaN	9.54	0.26	NaN	NaN
HCFC-131	3.74	2.52	NaN	NaN	1.81	1.01	NaN	NaN	2.12	1.19	NaN	NaN
HCFC-133a	4.27	4.28	NaN	NaN	2.79	2.10	NaN	NaN	2.73	1.61	NaN	NaN
HFC-236fa	11.88	10.01	1.07	NaN	8.44	2.23	NaN	NaN	8.29	3.33	1.09	NaN
CHBr ₂ Cl	4.10	2.45	1.71	0.22	3.51	3.63	1.97	NaN	3.37	3.11	1.21	0.49
CCl ₃ CH ₃	0.67	0.18	1.10	0.65	0.47	0.04	0.74	0.14	0.56	0.26	0.62	0.02
CFC-114	1.56	0.98	0.77	0.07	0.40	0.12	0.46	0.12	0.47	0.21	0.46	0.09
CFC-115	1.40	0.33	NaN	NaN	0.51	0.16	0.67	0.06	0.56	0.18	NaN	NaN
CFC-1113	NaN	NaN	NaN	NaN	5.31	5.04	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
C ₂ H ₅ Cl	2.28	0.97	1.72	1.01	1.19	0.41	1.75	0.20	1.21	0.65	1.45	1.05
CH ₃ Cl	2.26	1.55	1.03	1.16	0.90	0.35	0.34	0.19	1.03	0.23	1.02	1.17
CH ₂ Br ₂	NaN	NaN	1.45	0.76	0.57	0.53	2.02	0.33	NaN	NaN	1.43	0.77
CH ₂ Cl ₂	1.99	0.62	0.64	0.08	1.23	0.12	0.48	0.09	1.23	0.45	0.41	0.04
Halon-1211	1.60	0.56	0.71	0.10	0.54	0.15	0.60	0.04	0.69	0.27	0.53	0.03
Halon-1301	2.13	1.03	1.57	0.97	1.09	0.61	0.92	0.61	1.49	1.26	1.46	0.92

Substanzname	TOF-MS		QP-MS		TOF-MS		QP-MS		TOF-MS		QP-MS	
	MW	ST	MW	ST	P2P	ST	P2P	ST	Fit	ST	Fit	ST
Halon-2402	3.07	1.24	1.10	0.78	1.98	0.71	1.62	0.69	1.91	0.82	1.03	0.76
HCFC-22	0.84	0.13	0.43	0.10	0.82	0.66	0.36	0.22	0.80	0.17	0.34	0.04
HCFC-141b	0.79	0.06	0.86	0.52	0.82	0.54	0.53	0.20	0.76	0.18	0.49	0.20
HCFC-142b	0.97	0.34	1.13	0.51	0.31	0.11	0.45	0.22	0.37	0.15	0.80	0.51
HFC-125	1.26	0.18	2.51	3.19	1.42	0.63	1.53	0.41	1.22	0.21	1.58	1.69
HFC-134a	1.12	0.43	0.88	0.53	0.41	0.19	0.47	0.12	0.49	0.17	0.78	0.54
HFC-143a	1.28	0.28	1.38	0.46	0.89	0.30	1.31	0.26	0.90	0.31	1.32	0.41
HFC-152a	1.77	0.98	1.54	0.87	0.85	0.26	1.18	0.19	0.84	0.31	1.51	0.89
HFC-245fa	2.08	0.46	3.82	2.71	1.64	0.13	9.21	8.67	1.40	0.26	4.73	2.41
CH ₃ I	2.37	0.50	8.84	12.79	0.94	0.23	1.61	0.56	0.93	0.25	6.54	8.81
PFC-218	2.38	0.31	5.57	3.69	1.69	0.31	7.61	0.81	1.77	0.51	5.58	3.70
PFC-318	1.99	0.54	1.91	0.85	0.74	0.40	1.75	0.24	0.81	0.25	1.59	0.47
SO ₂ F ₂	2.31	0.44	2.27	1.53	1.19	0.33	2.54	0.92	1.47	0.66	2.12	1.49
C ₂ Cl ₄	1.78	0.99	0.68	0.43	0.75	0.28	0.71	0.10	0.76	0.30	0.56	0.35
CCl ₄	0.93	0.24	1.21	0.85	0.44	0.36	0.24	0.04	0.51	0.27	0.58	0.56
CHBr ₃	3.53	1.88	3.67	0.15	1.08	0.39	0.93	0.28	1.14	0.43	2.23	1.08
C ₂ HCl ₃	2.86	1.19	2.57	2.29	1.31	0.46	2.69	0.45	1.69	0.95	1.75	1.06
CHCl ₃	1.35	0.39	1.23	0.78	0.90	0.25	0.61	0.11	0.93	0.36	1.11	0.88
CHBrCl	6.87	4.81	0.73	0.59	6.88	3.91	1.54	0.78	6.67	4.09	0.58	0.53
CFC-12	0.86	0.42	0.69	0.34	0.29	0.12	0.32	0.15	0.32	0.07	0.63	0.41
CHBrCl ₂	2.00	0.22	1.18	0.52	0.70	0.32	1.51	0.65	0.91	0.58	0.94	0.88
COS	1.90	0.54	0.47	0.36	0.81	0.50	0.45	0.19	1.13	1.07	0.37	0.20
CFC-11	0.93	0.46	0.70	0.37	0.20	0.03	0.14	0.03	0.32	0.09	0.26	0.14
CFC-113	5.95	7.18	0.87	0.26	4.37	3.68	0.37	0.07	3.73	3.13	0.41	0.10
HFC-23	4.19	0.17	1.21	0.88	4.72	1.73	1.46	1.29	4.06	0.34	1.21	0.87
CH ₃ Br	1.46	1.09	0.54	0.50	0.39	0.10	0.64	0.12	0.42	0.09	0.37	0.32

C. Identifizierte Substanzen

Nachfolgend sind alle Substanzen aufgelistet, die zwar identifiziert wurden, jedoch nicht in der TO-Zeitreihe zu finden waren.

Identifikation aus A-26

HFC-365mfc

Für die Identifikation der Substanz HFC-365mfc (siehe Abb. C.1) oder 1,1,1,3,3-Pentafluorobutan (CAS Nummer: 406-58-6) wurden die Massenspuren aus der Veröffentlichung von Vollmer et al. (2011) verwendet. In Tabelle C.1 sind die angegebenen Massenspuren, mit den jeweiligen Fragmenten zusammengefasst. Da weder in der NIST- noch in der SciFinder-Datenbank oder in anderen Veröffentlichungen Fragmentintensitäten gefunden wurden, wurden die in Tabelle C.1 durch das während der Identifikation aufgenommene Chromatogramm ergänzt. Da diese Probe nur die oben genannten Substanzen in sehr hoher Konzentration enthält, kann davon ausgegangen werden, dass die angegebene Substanz HFC-365mfc ist. HFC-365mfc hat einen Siedepunkt von 40 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 12.1 und 12.3 Minuten auf.

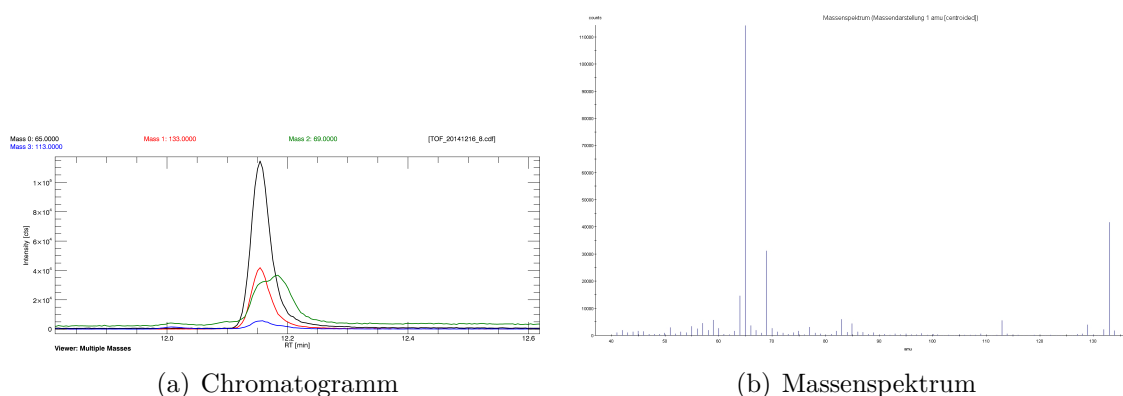


Abb. C.1.: Identifikation der Substanz HFC-365mfc.

Tab. C.1.: Masse zur Identifikation von HFC-365mfc (Vollmer et al., 2011), Intensitäten ergänzt durch eigenes Chromatogramm.

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$C_2H_3F_2^+$	65	100
$CF_3CH_2CF_2^+$	133	30
CF_3^+	69	25

HFC-365mfc wird als Aufschäumittel und als Ersatzstoff für HCFC-141b und CFC-11 verwendet. Die erste Produktion startete 2003 in Europa (Stemmler et al., 2007; Vollmer et al., 2011). HFC-365mfc hat eine atmosphärische Lebenszeit von 8.7 Jahren und wird durch das OH-Radikal aus der Atmosphäre entfernt. Es besitzt ein GWP_{100} von 790-997 (Barry et al., 1997). Die ersten atmosphärischen Beobachtungen wurden 2003 in Mace Head (Irland) und am Jungfraujoch, (Schweiz) durchgeführt. Die Konzentration von HFC-265mfc betrug 2003 unter 0.1 ppt (Stemmler et al., 2007) und hatte Ende 2010 0.53 ppt erreicht. Die Wachstumsrate von 2006 bis Ende 2010 betrug 0.05 ppt pro Jahr (Vollmer et al., 2011). Die Konzentration im September 2013 betrug am Jungfraujoch $(0.80 \pm 0.03)^1$ ppt (AGAGE, 2014).

Identifikation aus MPC-001_JH

HFC-41

Für die Identifikation² der Substanz HFC-41 (siehe Abb. C.2) oder Fluormethan (CAS Nummer: 593-53-3) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)³ verwendet. In Tabelle C.2 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HFC-41 hat einen Siedepunkt von ca. -78 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 4.1 und 4.3 Minuten auf.

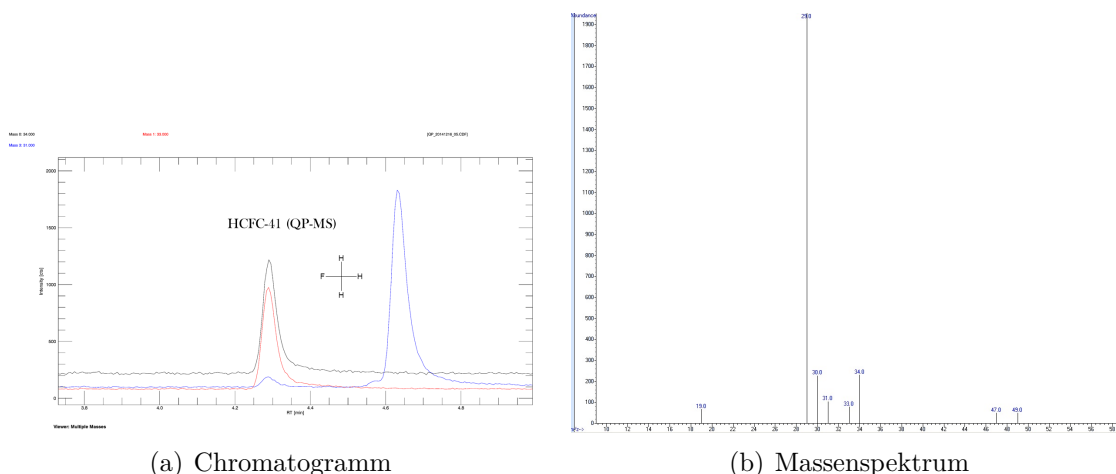


Abb. C.2.: Identifikation der Substanz HFC-41.

Die atmosphärische Lebenszeit von Fluormethan beträgt 2.4 Jahre. Es besitzt ein GWP_{100} von 90⁴. HFC-41 oder Freon-41 wurde als Kältemittel verwendet und wird heute in der Elektroindustrie als Plasma-Ätzwasservergas verwendet⁵. Zurzeit sind keine atmosphärischen Trends beobachtet worden.

¹nach der neuen Skala (SIO-14) beträgt die Konzentration nun 0.92 ppt.

²Aufgrund des in Kapitel 3.1.4 dargestellten Deflektorproblems des TOF-MS wurde die Substanz nur im QP-MS identifiziert, weshalb die Substanz auch nicht in Abbildung 5.8 aufgeführt ist.

³<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C593533&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr.

⁴<http://www.epa.gov/ozone/geninfo/gwps.html>, zuletzt abgerufen am 20.01.2015; 12:00 Uhr.

⁵<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=97#MajorApplications>, zuletzt abgerufen am 20.01.2015; 12:00 Uhr.

Tab. C.2.: Massen zur Identifikation von HFC-41 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CH_3F^+	34	100
CH_2F^+	33	90
CH_3^+	15	18
CF^+	31	10
CH_2^+	14	5

HFC-161

Für die Identifikation⁶ der Substanz HFC-161 (siehe Abb. C.3) oder Fluorethan (CAS Nummer: 353-36-6) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)⁷ verwendet. In Tabelle C.2 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HFC-161 hat einen Siedepunkt von ca. $-37.6\text{ }^\circ\text{C}$ (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 7.6 und 7.9 Minuten auf.

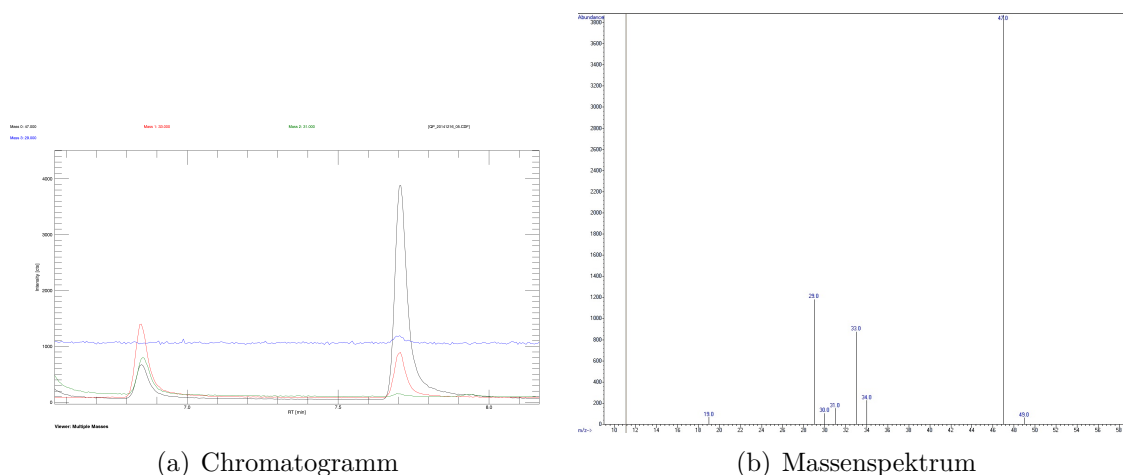


Abb. C.3.: Identifikation der Substanz HFC-161 (rechts).

Tab. C.3.: Massenfragmente zur Identifikation von HFC-161 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^+$	47	100
C_2H_3^+	27	40
CH_2F^+	33	30
C_2H_5^+	29	5
CF^+	31	4

HCFC-161 wird in einer Mischung mit HFC-32 und HFC-125 als umweltschonendere Alternative zu HCFC-22 in Betracht gezogen (Xuan and Chen, 2005). HCFC-161

⁶Aufgrund des in Kapitel 3.1.4 dargestellten Defektorproblems des TOF-MS wurde die Substanz nur im QP-MS identifiziert, weshalb die Substanz auch nicht in Abbildung 5.8 aufgeführt ist.

⁷<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C353366&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr.

hat eine troposphärische Lebenszeit von 66 Tagen (Montzka et al., 2011). Auch von dieser Substanz wurden bis jetzt keine atmosphärischen Beobachtungen veröffentlicht.

Perfluorocyclohexan

Für die Identifikation der Substanz Perfluorocyclohexan (siehe Abb. C.4) oder 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - Dodecafluorocyclohexan (CAS Nummer: 355-68-0) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)⁸ verwendet. In Tabelle C.4 die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. Perfluorocyclohexan hat einen Siedepunkt von 58.2 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 11.3 und 11.5 Minuten auf.

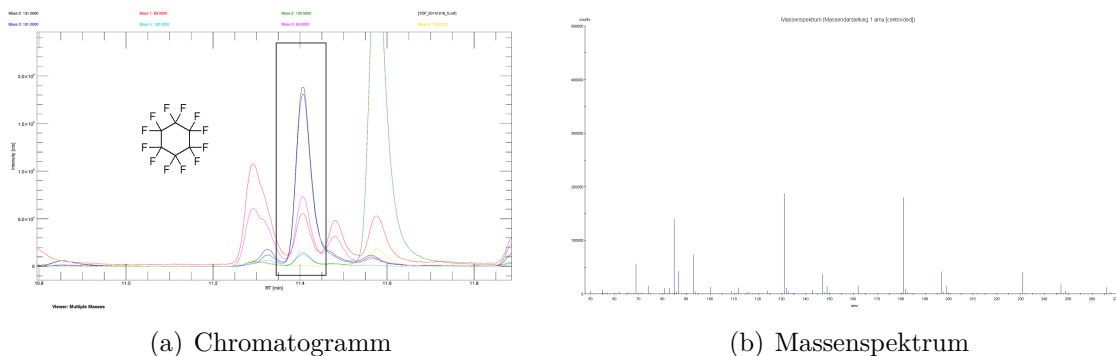


Abb. C.4.: Identifikation der Substanz Perfluorocyclohexan.

Tab. C.4.: Massen zur Identifikation von Perfluorocyclohexan (NIST, 2014), Intensitäten ergänzt durch eigenes Chromatogramm.

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$C_3F_5^+$	131	100
CF_3^+	69	70 (33)
$C_2F_4^+$	100	29
CF^+	31	22
$C_4F_7^+$	181	21 (94)
$C_5F_9^+$	231	21

Da nicht alle Massenfragmente und auch nicht die Verhältnisse der Intensitäten, wie sie in der Datenbank gespeichert sind, zu finden waren, wird die Substanz als “unsicher” identifiziert angegeben und sollte nochmals verifiziert werden.

HCFC-132b

Für die Identifikation der Substanz HCFC-132b (siehe Abb. C.5) oder 1,2-Dichloro-1,1-difluoroethan (CAS Nummer: 1649-08-7) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)⁹ verwendet. In Tabelle C.5 sind die angegebenen

⁸<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C507551&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr.

⁹<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1649087&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr.

Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HCFC-132b hat einen Siedepunkt von 46 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 11.5 und 11.8 Minuten auf.

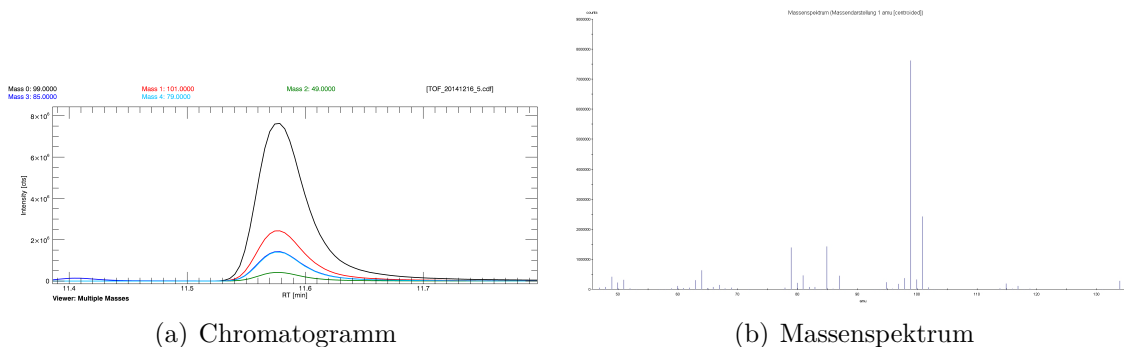


Abb. C.5.: Identifikation der Substanz HCFC-132b.

Tab. C.5.: Massen zur Identifikation von HCFC-132b (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{CF}_2\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$	99	100
$\text{CF}_2\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$	101	30
$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$	85	20
$\text{CFCH}^{35}\text{Cl}^+$	79	18

Halon-2311

Für die Identifikation der Substanz Halon-2311 (siehe Abb. C.6) oder 2-Bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethan (CAS Nummer: 151-67-7) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)¹⁰ verwendet. In Tabelle C.6 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. Halon-2311 hat einen Siedepunkt von 50 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 11.9 und 12.1 Minuten auf.

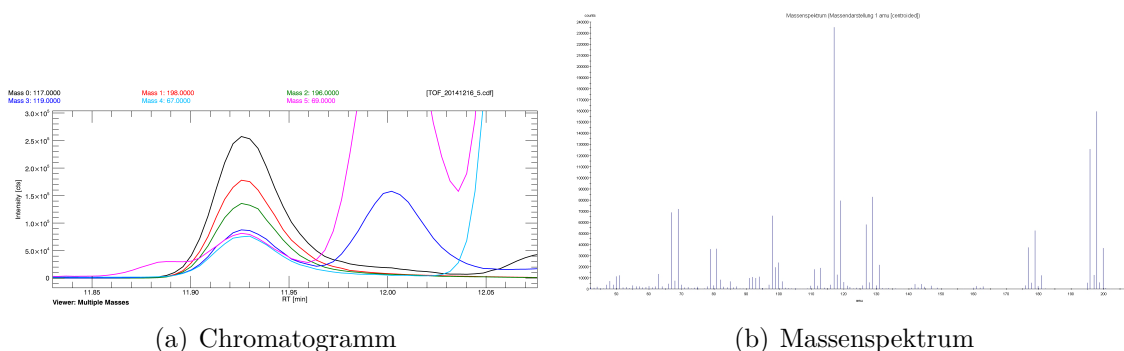


Abb. C.6.: Identifikation der Substanz H-2311.

¹⁰<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C151677&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr.

Tab. C.6.: Massen zur Identifikation von H-2311 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{CF}_3\text{CH}^{35}\text{Cl}^+$	117	100
$\text{CF}_3\text{CH}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}^+$	198	61
$\text{CF}_3\text{CH}^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}^+$	196	50
$\text{CF}_3\text{CH}^{37}\text{Cl}^+$	119	36

Halon-2311 oder Halothan wird als Anästhetikum (Inhalations-Narkotikum) verwendet (Vollmer et al., 2015b; Langbein et al., 1999; Brown et al., 1989). Es hat eine troposphärische Lebenszeit von 1.1 Jahren, eine stratosphärische Lebenszeit von 11 Jahren und eine atmosphärische Lebenszeit von 1.0 Jahren, sein ODP beträgt 0.36 und das GWP_{100} beträgt 0.004 (Carpenter and Reimann, 2014). Halothan befindet sich im ppq Bereich in der Atmosphäre, ein Konzentrationsminimum wurde über der Antarktis vermessen (8.5 ppq) (Vollmer et al., 2015b). Die Emissionen wurden für 2000/2001 von Vollmer et al. (2015b) mit 490 t pro Jahr und für 2014 auf 250 t pro Jahr angegeben.

HCFC-225ca

Für die Identifikation der Substanz HCFC-225ca (siehe Abb. C.7) oder 1,1-Dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropan (CAS Nummer: 422-56-0) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)¹¹ verwendet. In Tabelle C.7 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HCFC-225ca hat einen Siedepunkt von 51.1 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 12.1 und 12.3 Minuten auf.

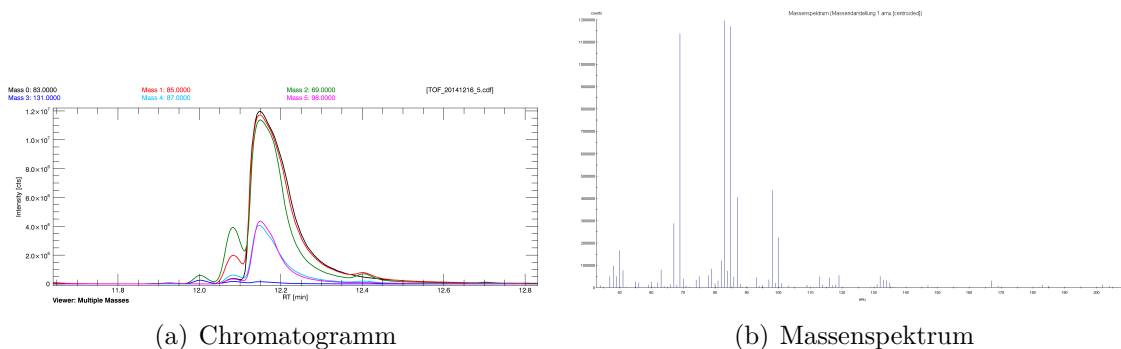


Abb. C.7.: Identifikation der Substanz HCFC-225ca. Der Peak sieht aufgrund der Detektorübersättigung deformiert aus.

HCFC-225ca wurde als Ersatzstoff für CFC-113, als Säuberungsmittel und als Aerosol-Lösungsmittel verwendet (Kloss et al., 2014). Die atmosphärische Lebenszeit beträgt 1.9 Jahre, mit einer troposphärischen Lebenszeit von 2.0 Jahren und einer stratosphärischen Lebenszeit von 43.7 Jahren (Montzka et al., 2011). In der Veröffentlichung von Kloss et al. (2014) ist eine Zeitreihe von HCFC-225ca beschrieben, die auf Messungen von archivierten Luftproben von Cape Grim beruhen. Kloss et al.

¹¹<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C507551&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr.

Tab. C.7.: Massen zur Identifikation von HFC-225ca (NIST, 2014), Intensitäten ergänzt durch eigenes Chromatogramm.

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^+$	83	100
$\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	85	91
CF_3	69	88 (94)
C_2F_5	131	30
$\text{CH}^{37}\text{Cl}_2^+$	87	18 (30)
$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{ClF}_2^+$	98	16 (34)

(2014) fanden heraus, dass vor 1992 keine Emissionen zu messen waren. Mit einer Wachstumsrate von 6 ppq pro Jahr wurden im Jahr 2001 (52 ± 1) ppq die höchsten atmosphärischen Konzentrationen gemessen. Von 2001 bis 2012 war ein Absinken der Konzentration von 2.6 ppq pro Jahr zu beobachten. Die atmosphärische Konzentration betrug im Dezember 2013 (25 ± 1) ppq. HCFC-225ca hat ein GWP_{100} von 127.

HCFC-225cb

Für die Identifikation der Substanz HCFC-225cb (siehe Abb. C.8) oder 1,1,2,2,3-Pentafluoro-1,3-dichloropropan (CAS Nummer: 507-55-1) wurden die Massenfragmente aus der NIST Datenbank (NIST, 2014)¹² verwendet. In Tabelle C.8 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HCFC-225cb hat einen Siedepunkt von 56.1 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 12.3 und 12.5 Minuten auf.

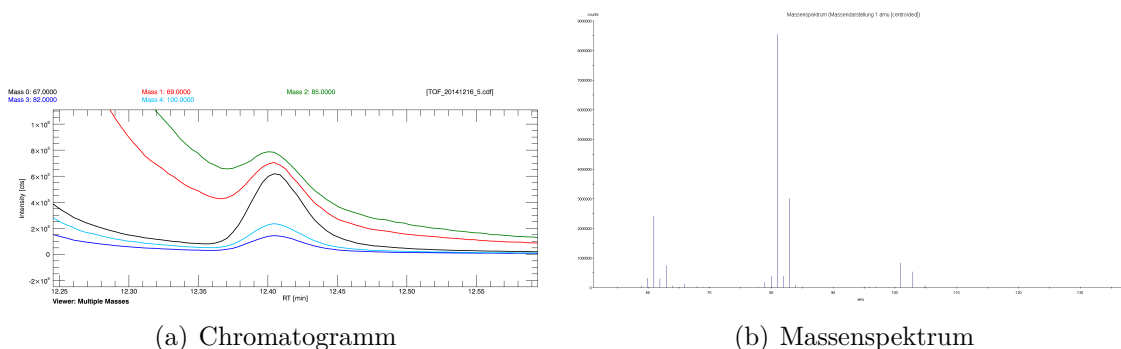


Abb. C.8.: Identifikation der Substanz HCFC-225cb.

Da die Substanz mit HCFC-225ca koeluiert und nur als Nebenpeak zu erkennen ist, sollte sie nochmal verifiziert werden.

Für HCFC-225cb sind nur die Lebenszeiten veröffentlicht (Montzka et al., 2011): Es hat eine atmosphärische Lebenszeit von 5.9 Jahren, eine troposphärische Lebenszeit von 6.3 Jahren und eine stratosphärische Lebenszeit von 101 Jahren.

¹²<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C507551&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr.

Tab. C.8.: Massen zur Identifikation von HCFC-225cb (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CF_3^+	69	100
$\text{CHF}^{35}\text{Cl}^+$	67	76
CF^+	31	56
$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$	85	52
$\text{C}_2\text{HF}_2\text{F}^{37}\text{Cl}^+$	100	28
C_2HF_3^+	82	23

Sevofluran

Für die Identifikation der Substanz Sevofluran (siehe Abb. C.9) oder 1,1,1,3,3,3-Fluoromethylhexafluoro-2-propylether (CAS Nummer: 28523-86-6) wurden die Massenfragmente aus der SciFinder - Datenbank (SciFinder, 2008; Wiley Subscription Services, 2014)¹³ verwendet. In Tabelle C.9 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. Sevofluran hat einen Siedepunkt von 58.5 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 13.4 und 13.7 Minuten auf.

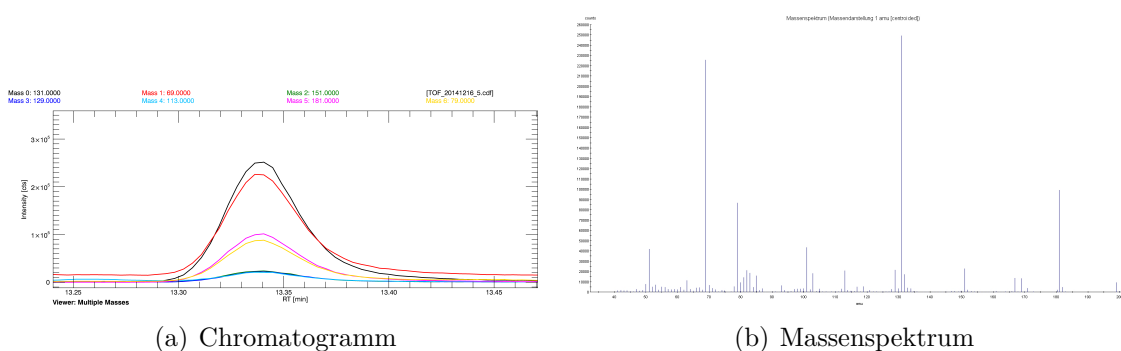


Abb. C.9.: Identifikation der Substanz Sevofluran.

Tab. C.9.: Massen zur Identifikation von Sevofluran (Wiley Subscription Services, 2014), Intensitäten ergänzt durch eigenes Chromatogramm.

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{O}^+$	131	100
$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_5\text{O}^+$	161	44 (91)
CF_3^+	69	43
C_3HF_6^+	151	13
$\text{C}_3\text{HF}_4\text{O}^+$	129	12
C_3HF_4^+	113	6

Sevofluran wird, wie Halothan und Isofluran als Anästhetikum verwendet (Langbein et al., 1999; Brown et al., 1989). Es hat eine atmosphärische Lebenszeit von 2.2 Jahren, eine troposphärische Lebenszeit von 2.3 Jahren und eine stratosphärische Lebenszeit von 56 Jahren. 2014 wurden am Jungfrauoch in der Schweiz ca. 0.23 ppt

¹³siehe Referenzmassenspektrum auf der Daten CD im Anhang.

vermessen (Vollmer et al., 2015b). Die Emissionen von Sevofluran stiegen von 2004 mit 1100 t pro Jahr auf 1200 t pro Jahr in 2014 (Vollmer et al., 2015a).

Identifikation HCFC-131

Für die Identifikation der Substanz HCFC-131 (siehe Abb. C.10) oder 1-Fluoro-1,2,2-trichloroethan (CAS Nummer: 359-28-4) wurden die Massenfragmente aus der NIST - Datenbank (NIST, 2014)¹⁴ verwendet. In Tabelle C.10 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HCFC-31 hat einen Siedepunkt von 102 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 14.7 und 15.0 Minuten auf.

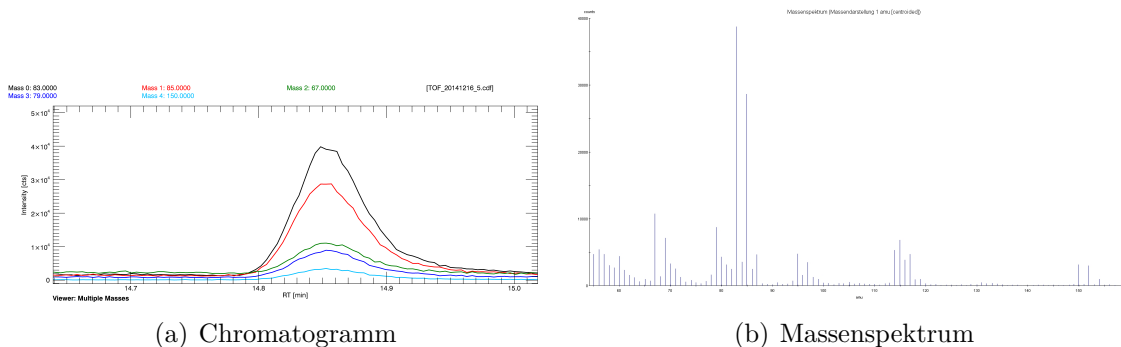


Abb. C.10.: Identifikation der Substanz HCFC-131.

Tab. C.10.: Massen zur Identifikation von HCFC-131 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^+$	83	100
$\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	85	63 (74)
$\text{CHF}^{35}\text{Cl}^+$	67	23 (26)
$\text{CFHC}^{35}\text{Cl}^+$	79	18

Identifiziert in MPC-001_JH aber nicht deklariert

Die nun vorgestellten Substanzen wurden im Identifikationsgasgemisch MPC-001_JH identifiziert. Diese waren nicht auf der, von M. Vollmer kommunizierten Übersicht mit den im Gemisch enthaltenen Substanzen aufgeführt. Die korrekte Identifikation der Substanzen ist als unsicher einzustufen und sollte nochmals verifiziert werden.

HCFC-1121

HCFC-1121 oder 1,2-Dichloro-1-fluoroethylen (siehe Abb. C.11) (CAS Nummer: 430-58-0) wurde mittels integrierter NIST-Datenbanksuche (NIST, 2014) der Software Proto-TOF gefunden und nochmals mittels der Massenfragmente¹⁵ identifiziert.

¹⁴<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C359284&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 25.12.2014, 14:00 Uhr.

¹⁵<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C430580&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr.

In Tabelle C.11 sind die angegebenen Massenfragmente mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. HCFC-1121 hat einen Siedepunkt von 35 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 9.8 und 10.1 Minuten auf.

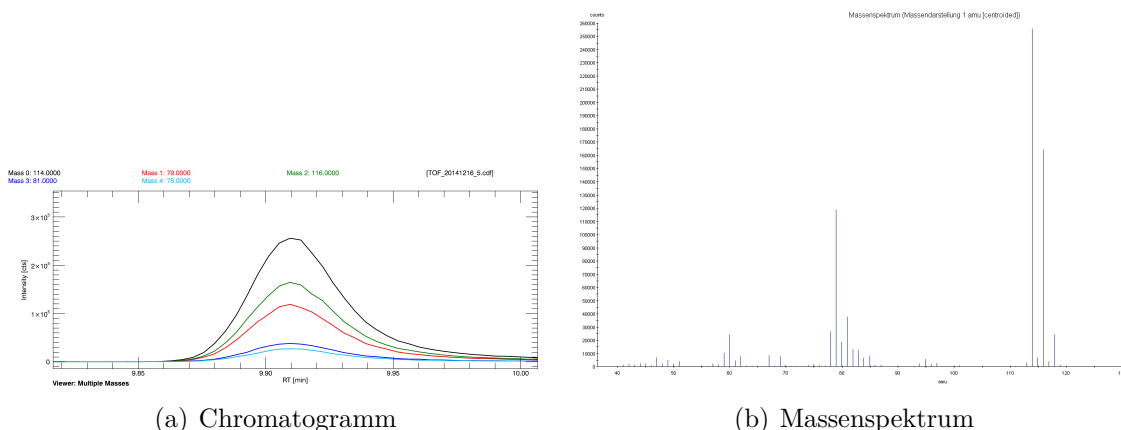


Abb. C.11.: Identifikation der Substanz HCFC-1121.

Tab. C.11.: Massen zur Identifikation von HCFC-1121 (NIST, 2014).

Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$C_2HF^{35}Cl_2^+$	114	100
$C_2HF^{35}Cl^+$	79	74
$C_2HF^{35}Cl^{37}Cl^+$	116	65
C_2HF^+	44	48
$C_2HF^{37}Cl^+$	81	24
CF^+	31	19.6
$C_2F^{35}Cl^+$	78	15

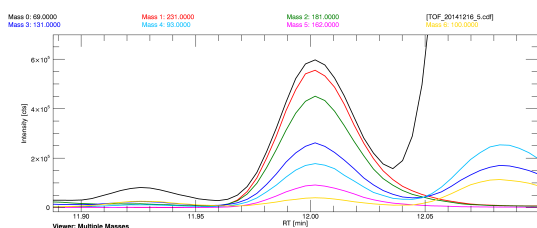
Da nicht alle Massenfragmentintensitäten, wie sie in der Datenbank gespeichert sind, zu finden waren, wird die Substanz als “unsicher” identifiziert angegeben und sollte nochmals verifiziert werden.

Perfluoro(methylcyclohexan)

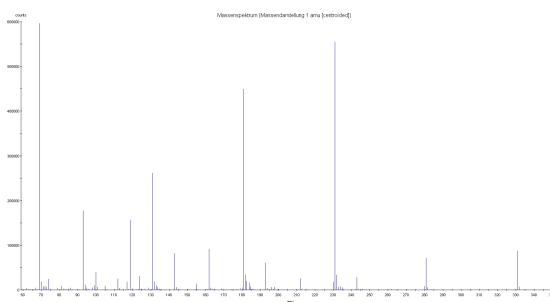
Perfluoro(methylcyclohexan) (siehe Abb. C.12) (CAS Nummer: 355-02-2) wurde mittels integrierter NIST-Datenbanksuche (NIST, 2014) der Software Proto-TOF gefunden und nochmals mittels der Massenfragmente¹⁶ identifiziert. In Tabelle C.12 sind die angegebenen Massenfragmente, mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. Perfluoro(methylcyclohexane) hat einen Siedepunkt von 76.3 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 11.9 und 12.1 Minuten auf.

Da nicht alle Massenfragmentintensitäten, wie sie in der Datenbank gespeichert sind, zu finden waren, wird die Substanz als “unsicher” identifiziert angegeben und sollte nochmals verifiziert werden.

¹⁶<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C355022&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>, zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr.



(a) Chromatogramm



(b) Massenspektrum

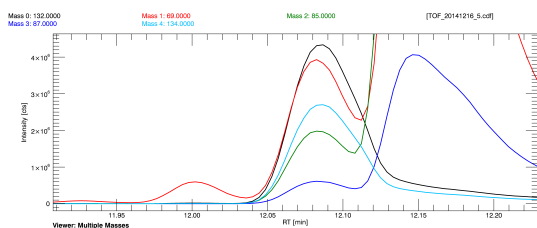
Abb. C.12.: Identifikation der Substanz Perfluoro(methylcyclohexan).

Tab. C.12.: Massen zur Identifikation von Perfluoro(methylcyclohexan) (NIST, 2014).

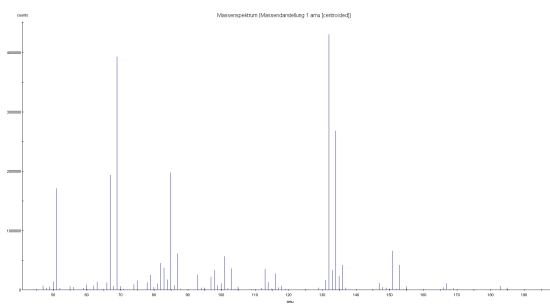
Fragment - Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
CF_3^+	69	100
C_3F_5^+	131	99
C_4F_7^+	181	18
C_2F_4^+	100	20
C_4F_6^+	162	11
C_3F_3^+	93	11

CFC-215aa

CFC-215aa oder 1,2,2-Trichloro-1,1,3,3,3-penta-fluoropropan (siehe Abb. C.13) (CAS Nummer: 1599-41-3) wurde mittels integrierter NIST-Datenbanksuche (NIST, 2014) der Software Proto-TOF gefunden und nochmals mittels der Massenfragmente¹⁷ identifiziert. In Tabelle C.13 sind die angegebenen Massenfragmente, mit den jeweiligen Intensitäten zusammengefasst. CFC-215aa hat einen Siedepunkt von 72 °C (SciFinder, 2008) und weist eine Retentionszeit zwischen 12.0 und 12.2 Minuten auf.



(a) Chromatogramm



(b) Massenspektrum

Abb. C.13.: Identifikation der Substanz CFC-215aa.

Da nicht alle Massenfragmente und auch nicht die Verhältnisse der Massenspektren, wie sie in der Datenbank gespeichert sind, zu finden waren, wird die Substanz als "unsicher" identifiziert angegeben und sollte nochmals verifiziert werden.

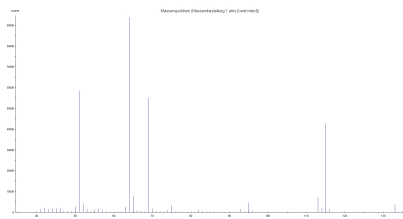
¹⁷<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1599413&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec> (NIST, 2014), zuletzt abgerufen am 30.12.2014, 14:00 Uhr.

Tab. C.13.: Massen zur Identifikation von CFC-215aa (NIST, 2014).

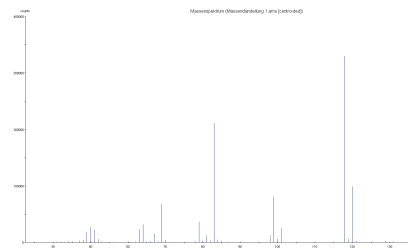
Fragment Formel	Masse [u]	Fragment - Intensität [%]
$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$	85	100
$\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^+$	87	32
CF_3^+	69	26
$\text{C}_2\text{F}_2^{35}\text{Cl}_2^+$	132	7
$\text{C}_2\text{F}_3^{35}\text{Cl}_2^+$	132	7

Massenspektren der identifizierten Substanzen

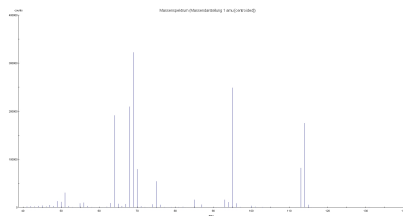
Nun folgen die Massenspektren, die zu den identifizierten Substanzen aus Kapitel 5 stammen. Die Massenspektren sind aus dem gezeigten Chromatogramm extrahiert. Die Referenzspektren befinden sich auf der Daten CD im Anhang.



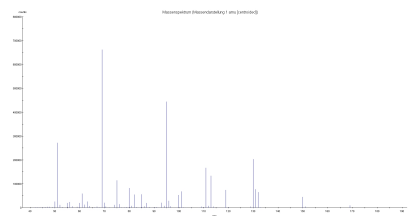
(a) HFC-245fa



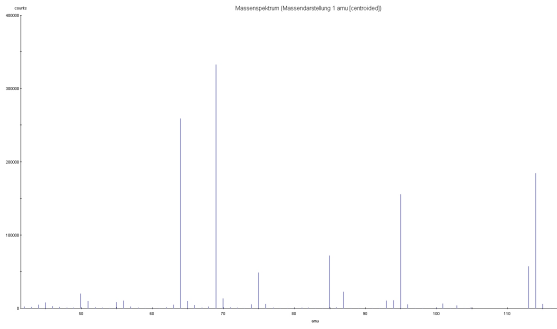
(b) HCFC-133a



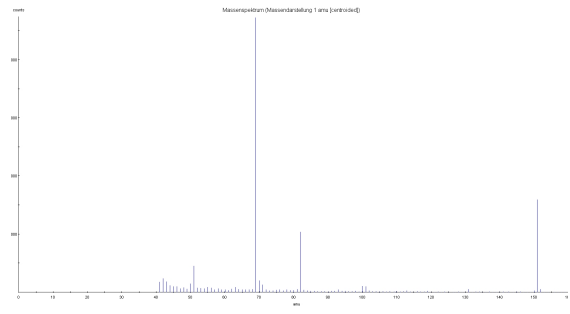
(c) HFO-1234ze



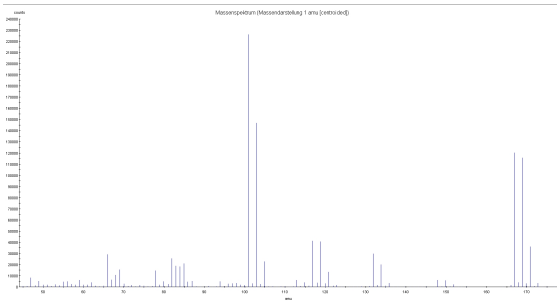
(d) HCFO-1233zd



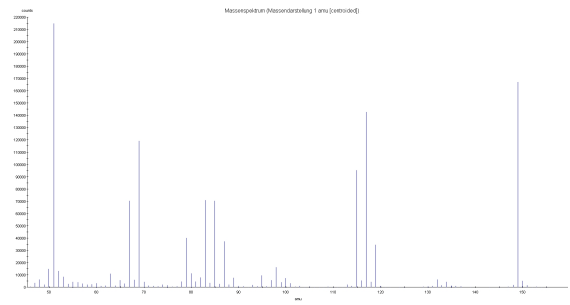
(e) HFO-1234yf



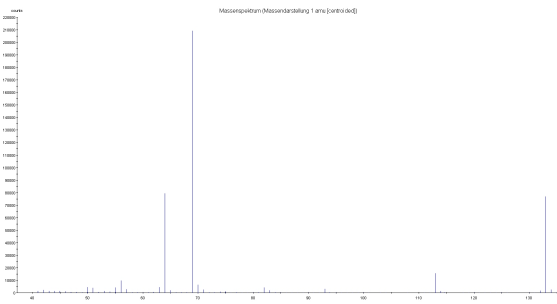
(f) HFC-227ea



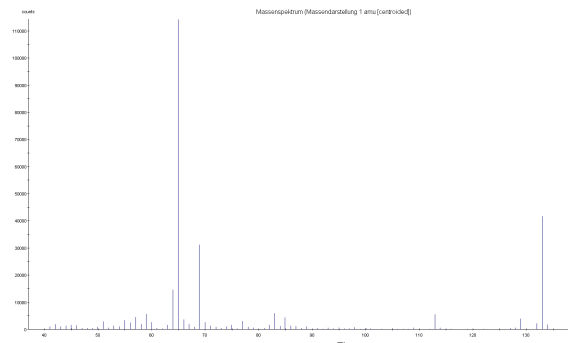
(g) CFC-112



(h) Isofluran



(i) HFC-236fa



(j) HFC-365mfc

D. Zeitreihe

Nachfolgend wird die TO-Zeitreihe der restlichen Substanzen aufgelistet. Die Daten von AGAGE dürfen noch nicht veröffentlicht werden, da sie noch nicht freigegeben wurden. Die Werte des NOAA Messnetzwerks wurden von Steve Montzka (NOAA; schriftliche Mitteilung vom 05.03.2015) freigegeben und sind unter <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/data.html> abzurufen.

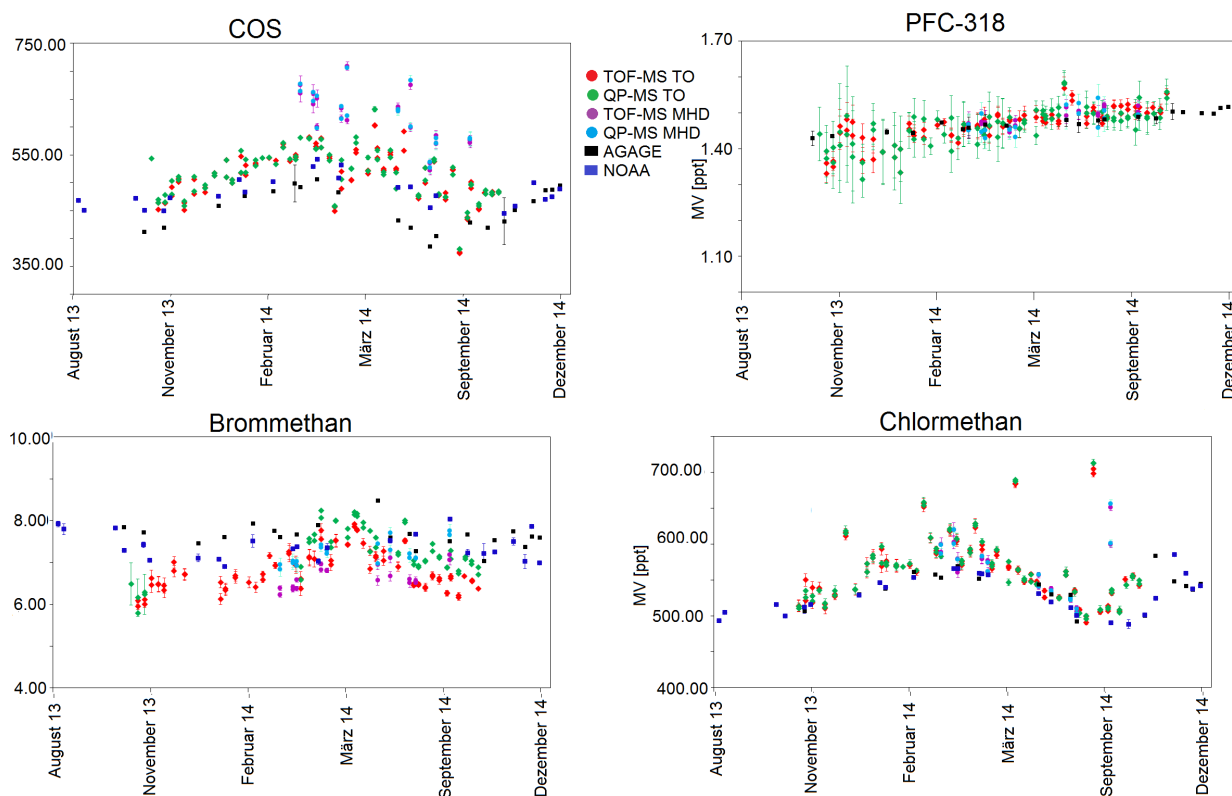


Abb. D.1.: Zeitreihe am Taunus-Observatorium (Rauten) und in Mace Head (Punkte) gemessen mit dem TOF-MS (TO: rot; MHD: lila) und dem QP-MS (TO: grün; MHD: cyan). Die Mischungsverhältnisse von NOAA sind in blau und AGAGE in schwarz dargestellt. Für: COS, PFC-318, Brommethan und Clormethan mit 2 Sigma Fehlerbalken.

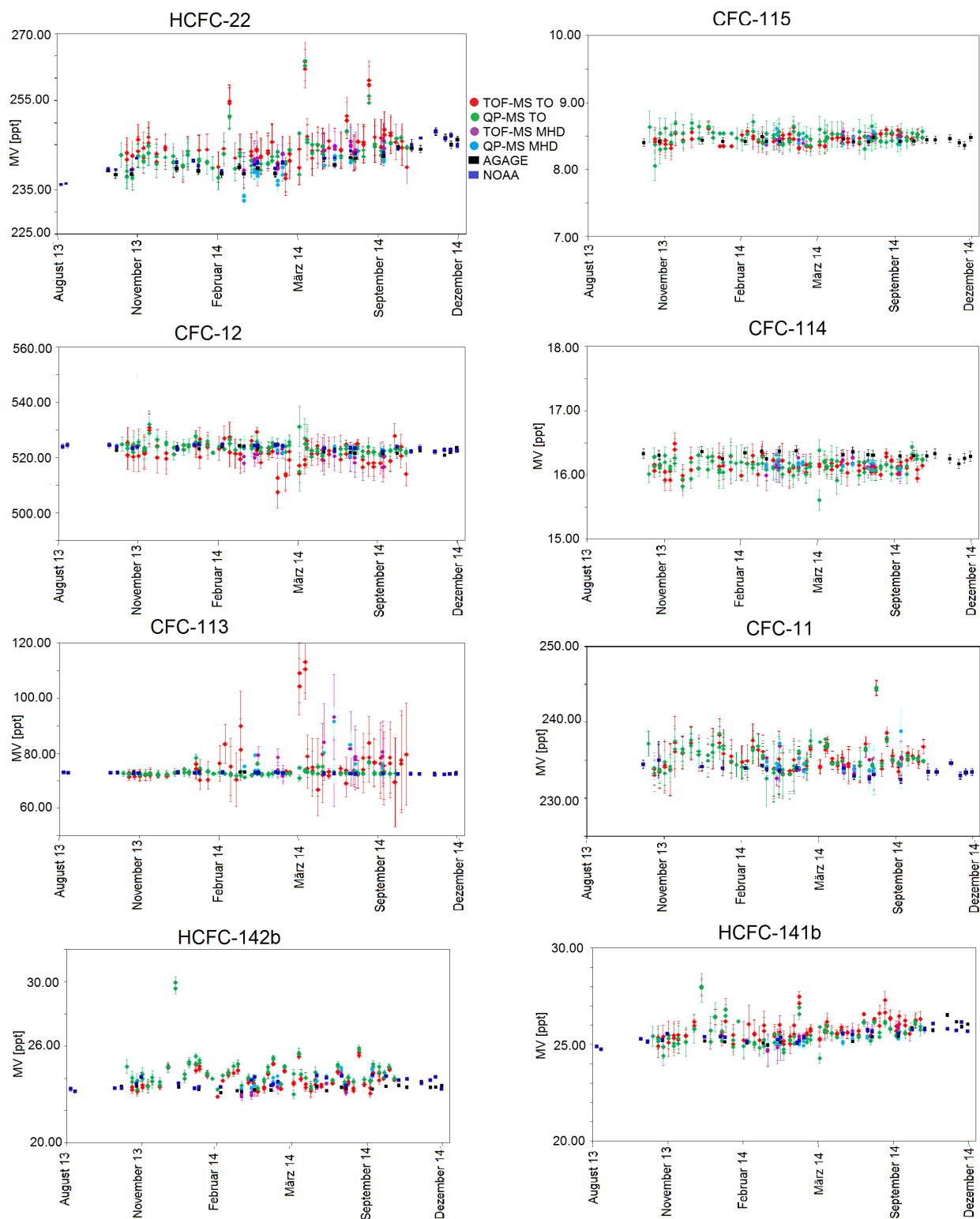


Abb. D.2.: Gleiche Abbildung wie D.1 für folgende Substanzen: HCFC-22, CFC-115, CFC-12, CFC-114, CFC-113, CFC-11, HCFC-142b und HCFC-141b.

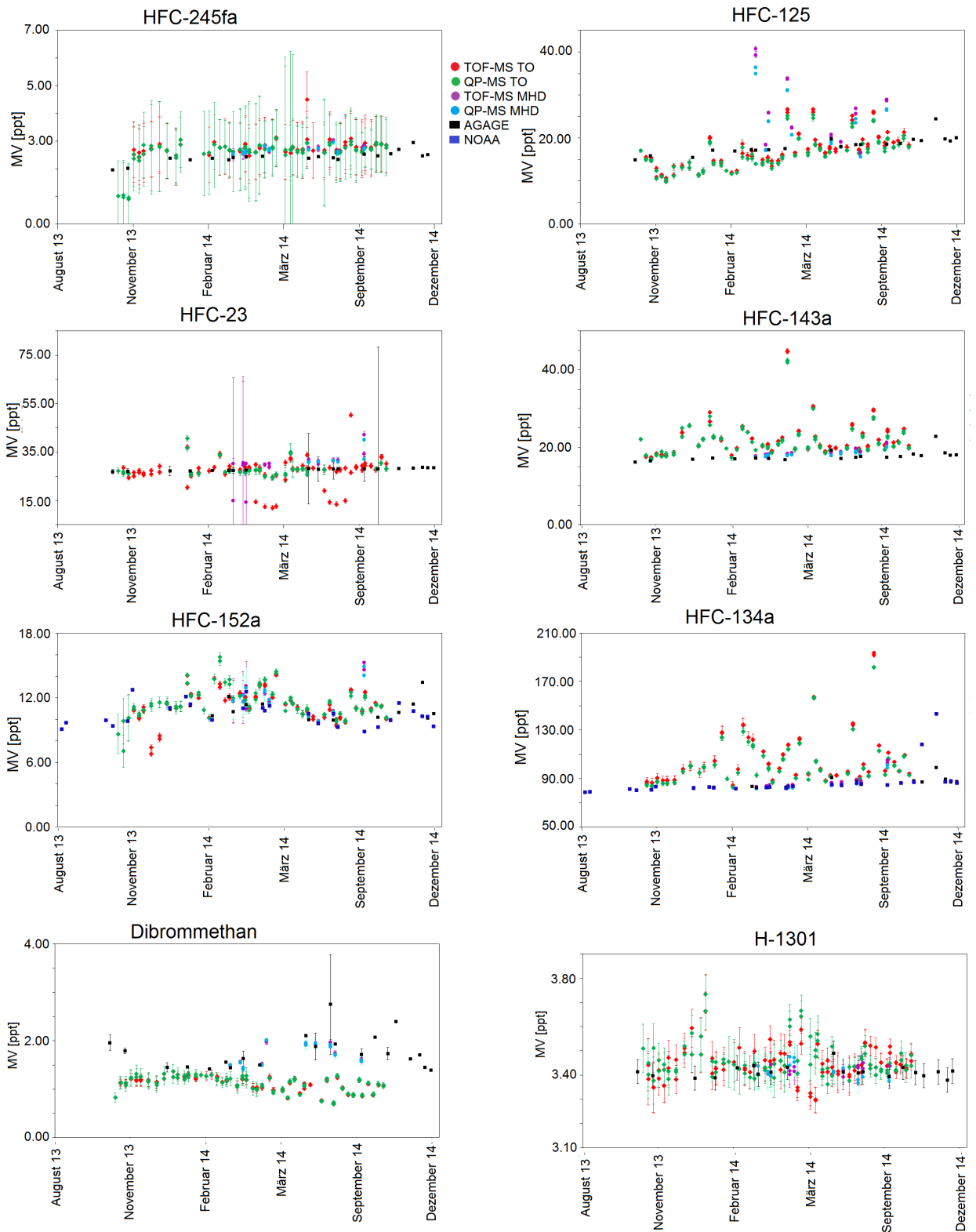


Abb. D.3.: Gleiche Abbildung wie D.1 für folgende Substanzen: HFC-245fa, HFC-125, HFC-23, HFC-143a, HFC-152a, HFC-134a, Dibrommethan und H-1301

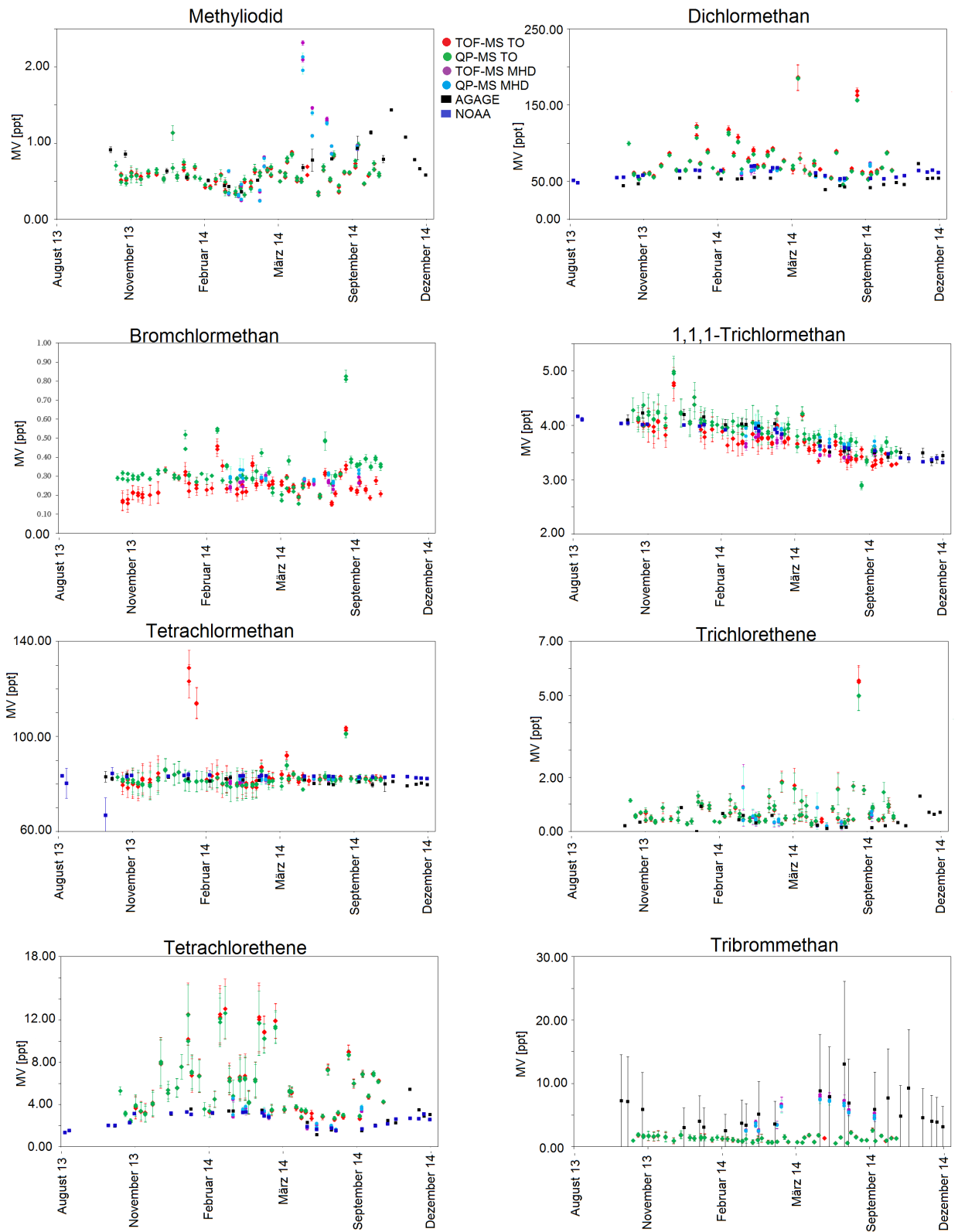


Abb. D.4.: Gleiche Abbildung wie D.1 für folgende Substanzen: Methyliodid, Dichlormethan, Bromchlormethan, 1,1,1-Trichlormethan, Tetrachlormethan und Trichlorethen, Tetrachlorethene und Tribrommethan.

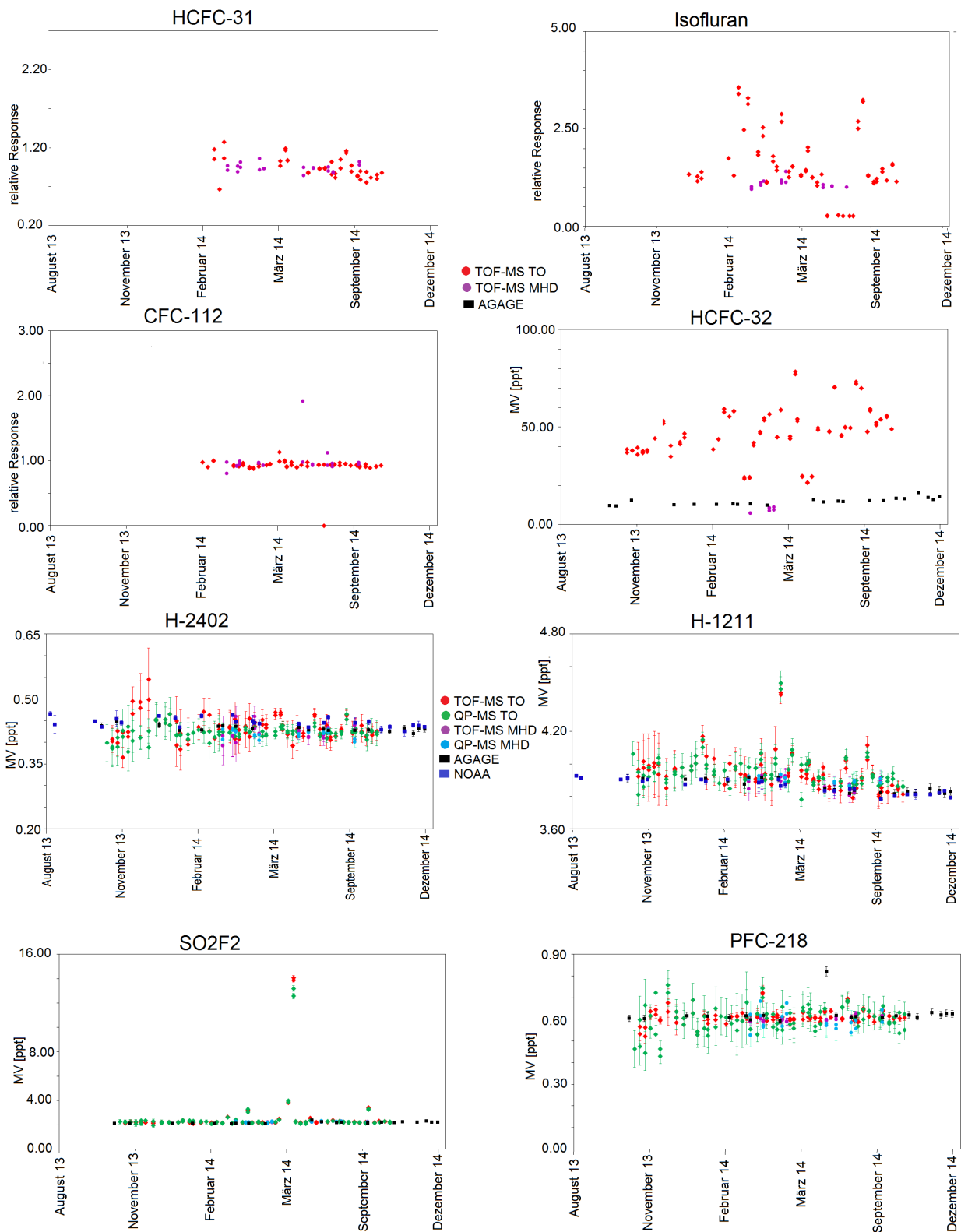


Abb. D.5.: Gleiche Abbildung wie D.1 für folgende Substanzen: HCFC-31, Isofluran, CFC-112, HCFC-32, H-2402, H-1211, SO₂F₂ und PFC-218.

Abkürzungsverzeichnis

AGAGE	Advanced Global Atmospheric Gas Experiment
ASCEND	Automated Stirling Cooler Enrichment Device
CFC	Chlorofluorocarbon
ECD	Electron Capture Detektor
FWHM	Full Width at Half Maximum
GC	Gaschromatograph
GWP	Global Warming Potential
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon
HFC	Hydrofluorocarbon
HFO	Hydrofluoroolefin
LOD	Limit of Detection
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektrometer
MV	Mischungsverhältnis
MW	Mittelwert
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
ODP	Ozon Depleting Potential
P2P	Punkt-zu-Punkt
PFC	Perfluorocarbon
ppb	parts per billion
QP-MS	Quadrupol-Massenspektrometer
R	Resolution
rR	relative Response
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
SIM-Modus	Single Ion Monitoring Modus
STP	Standard Pressure and Temperature
TIC	Total Ion Chromatogramm
TOF-MS	Time of Flight-MS
TO	Taunus-Observatorium
UNEP	United Nations Environmental Programme
WMO	World Meteorological Organization

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der (nicht maßstabsgetreuen) atmosphärischen Zusammensetzung der Luft.	5
2.2	Vertikaler Aufbau der Atmosphäre nach mittlerer Temperaturverteilung und Ozonverteilung; verändert nach (Brasseur and Solomon, 2005).	6
2.3	Tagesgang der planetaren Grenzschicht, mit Ausbildung einer Mischungsschicht tagsüber und einer stabilen Grenzschicht und Speicherschicht in der Nacht (Stull, 2013).	7
2.4	Übersicht über die drei Zirkulationszellen in der nördlichen Troposphäre; inhaltlich übernommen aus Haeckel (2012); Kasang (2009).	8
2.5	Horizontale Transportzeiten innerhalb der Troposphäre nach Jacob (1990). Die hemisphärische Durchmischung erfolgt innerhalb weniger Monate, die interhemisphärische Mischung innerhalb eines Jahres.	9
2.6	Eintragswege der halogenierten Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre über anthropogene und natürliche Emissionen, Erklärung siehe Text; inhaltlich übernommen aus Seinfeld and Pandis (2006).	10
2.7	Beobachtung und Projektion der CFC-, HCFC- und HFC-Emissionen in CO ₂ -Äquivalenten bis zum Jahr 2050. In der Projektion ist die Lebenszeit der HFCs auf 15 Jahre mit einem Global Warming Potential (GWP) von 1600 verwendet worden. Low GWP HFCs sind HFCs mit einer Lebenszeit von zwei Monaten und einem GWP von weniger als 20 (UNEP, 2011).	12
2.8	Abbildung des atmosphärischen Strahlungsspektrums an der Tropopause (schwarze durchgängige Linie) überlagert mit der idealen Planck Kurve eines idealen Schwarzen Strahlers für Emissionen bei 290 K (gestrichelte Linie)	13
2.9	Überblick über die Verteilung der globalen Messnetzwerke AGAGE (rot) und NOAA (grün). Das Cape Grim Air Archive in wurde mit einem weißen Kreis markiert; zusammengestellt in Google-Maps.	16
2.10	Zeitreihenmessung der Substanz CFC-12 und Halon-1211 des AGAGE-Messnetzwerks für verschiedene Stationen (AGAGE, 2014). Beide Substanzen sind durch das Montreal-Protokoll reglementiert, weshalb ihre Konzentration in der Atmosphäre abnimmt.	16
2.11	Zeitreihenmessung der Substanz HCFC-22 (links) und HFC-134a (rechts) des AGAGE-Messnetzwerk für verschiedene Stationen (AGAGE, 2014), HCFCs und HFCs sind Ersatzstoffe für die reglementierten CFCs, weswegen ihre Konzentration stark zunimmt.	17

2.12	Reaktionsmechanismus von HFC-134a (1) in der Troposphäre (nach Finlayson-Pitts and Pitts (2000)). Da in der Atmosphäre hauptsächlich radikalische Reaktionen ablaufen, wurde auf die Darstellung der Radikale nach IUPAC verzichtet. M stellt einen beliebigen Stoßpartner in der Atmosphäre dar.	18
2.13	Simulation der jährlichen feuchten und trockenen Deposition von TFA über der Schweiz mittels Modellierung.	20
2.14	Quadrupol-Massenspektrometer; die oszillierende Linie stellt Ionen unter dem Einfluss des variablen Feldes dar. Nur Ionen, deren Trajektorie bei der angegebenen Spannung konstant bleibt, gelangen zum Detektor (Downard, 2004).	22
2.15	Prinzip des Time of Flight MS.	23
2.16	Prinzip des TOF-MS mit Reflektron.	24
2.17	Graphische Darstellung der Massenauflösungsdefinition über die FWHM (Full Width at Half Maximum)-Methodik.	26
3.1	Gasflussschema des verwendeten Systems.	28
3.2	“Load Position”	29
3.3	Schematische Abbildung des Kühlkopfes.	30
3.4	“Inject Position”	31
3.5	“Backflush Position”	32
3.6	Chromatogramme der Massenspur 19 u in schwarz für die CP-Säule und in rot und grün (nur a) für die Gas-Pro-Säule (gleiche Aufkonzentrierungsmenmge).	33
3.7	Drei Chromatogramme der ersten 5 Minuten des chromatographischen Laufs für das TOF-MS mit zwei unterschiedlichen Säulen für die Substanzen Kohlenstoffdioxid (schwarz), COS (rot) und CFC-12 (grün).	34
3.8	Abbildung der verschiedenen Deflektoreinstellungen am Beispiel Dichlormethan mit den Massen 49 u und 84 u.	37
3.9	Abbildung der verschiedenen Deflektoreinstellungen; rot = 15500 und schwarz = 15610: Oben für Massenspur 45 u und unten für die Massenspur 51 u.	38
3.10	Chromatogramm der Substanz CFC-113 bei unterschiedlichen Mengen an Wasser auf der Trennsäule.	39
3.11	Gleiche Abbildung wie 3.10 (a) für die Substanz HCFC-141b.	39
3.12	Messrhythmus für das hier vorgestellte analytische System, welches bereits von Laube (2008); Brinckmann (2011) verwendet wurde.	42
3.13	Darstellung der IAU_Chrom-Gauss-Integration mit den maximal für diesen Peak anwendbaren möglichen Halbwertsbreiten in rot. Die verwendete Basislinie ist in blau dargestellt.	44
3.14	Darstellung der IAU_Chrom Gauss-Integration mit nur einer Halbwertsbreite (rechts) und der maximal für diesen Peak anwendbaren möglichen Halbwertsbreite (links) in rot. Die Basislinie ist in blau dargestellt.	45
3.15	Darstellung der IAU_Chrom-Basislinien-Integration.	45

3.16	Vergleich der verschiedenen Integrationsmethoden (Daten aus einem Reproduzierbarkeitsexperiment mit 1 L (STP) Aufkonzentrierungsvolumen).	46
3.17	Darstellung der Evaluationsschritte einer Reproduzierbarkeitsmessung.	50
3.18	Vergleich der verschiedenen Interpolationsarten.	52
4.1	Abbildung zwei aufeinanderfolgender Chromatogramme der Massenspur 173 u.	55
4.2	Darstellung der Wassermenge einer Außenluftprobe, die über eine gealterte Trocknung aufgegeben wurde und welche erneuert werden muss.	56
4.3	Messungen der Masse 19 u bei verschiedenen Temperaturen der Trocknung (siehe Tabelle 4.1).	57
4.4	Chromatogramm des Bromoformstandards in schwarz (ohne Trocknung) und in rot (über die Trocknung).	58
4.5	Auswertung einer Reproduzierbarkeitsmessung.	62
4.6	Vereinfachte, schematische Zusammenfassung der Reproduzierbarkeitsexperimente.	63
4.7	Vergleich der Messpräzision des QP-MS mit dem TOF-MS.	64
4.8	Vergleich der Mittelwerte der Messpräzision ζ von 0.28 L mit 1.0 L für das TOF-MS.	65
4.9	Vergleich der Messpräzision des QP-MS mit dem TOF-MS als Säulendiagramm.	66
4.10	Linearitätsplots der Substanz CFC-12 für ein Kalibrationsgasaufkonzentrierungsvolumen von 280 mL und 1.0 L.	68
4.11	Gleiche Abbildung wie 4.10 für die Substanz HFC-134a.	69
4.12	Linearitätsmessungen der Massenspur 69 u.	70
4.13	Darstellung der Linearitätsveränderung vor dem Firmware-Update des Diskriminators, nach dem Firmware Update und mit zusätzlich erhöhter Detektorspannung.	72
4.14	Abbildung des Flugzeitspektrums der Substanz CFC-12 für 2.5 L.	73
4.15	Linearitätsmessungen der Substanz CFC-12.	73
4.16	Schematische, theoretische Darstellung der Auflösung.	77
4.17	Massenpeak bei 0.01 amu Auflösung Substanz Trichlormethan der Masse 85 u.	79
4.18	Ein Chromatogramm der Nominalmassenspur 85 u.	80
4.19	Vergleich der Messpräzision des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks mit dem des TOF-MS.	83
4.20	Vergleich der Round-Robin Ergebnisse für E-097A und E-110 des Zentrallabors mit der Goethe-Universität.	85
4.21	Gleiche Beschreibung wie 4.20 für E-111 und E-112.	86
5.1	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-32.	90
5.2	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HCFC-133a.	91
5.3	Identifikation der Substanz HFO-1234yf in einer Luftprobe eines BMW i3.	93
5.4	Identifikation der Substanz HFC-245fa.	93
5.5	Gesamtionenchromatogramm (schwarz) der Luftprobe A-26.	95
5.6	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-227ea.	96
5.7	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-236fa.	97

5.8	Gesamtionenchromatogramm des TOF-MS der Probe MPC-001_JH.	98
5.9	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HCFC-31.	99
5.10	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HFC-1234ze.	100
5.11	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz HCFO-1233zd.	101
5.12	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz Isofluran.	102
5.13	Chromatogramm zur Identifikation der Substanz CFC-112.	103
6.1	Geographische Lage des Taunus Observatoriums (Quelle: Google Maps).	106
6.2	Foto ¹ der Lage des Taunus Observatoriums auf dem kleinen Feldberg (links) und des Messcontainers (rechts) (Denner, 2014).	106
6.3	(a) Schematische Darstellung der Lage des TO und (b) Darstellung der Windrichtung zum Zeitpunkt der Probennahme.	108
6.4	Schemazeichnung (nicht maßstabsgetreu) der Probennahme am Taunus Observatorium.	110
6.5	Zeitreihe von CFC-11 am Taunus Observatorium und der Reinluftstation Mace Head.	114
6.6	(a) Häufigkeitsverteilung der Windrichtung mit den gemessenen Mischungsverhältnissen und (b) Trajektorie am Probennahmetag der Substanz CFC-11.	115
6.7	Gleiche Abbildung wie 6.5 für HCFC-22.	116
6.8	(a) Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und (b) Trajektorie am Probennahmetag der Substanz HCFC-22.	117
6.9	Gleiche Abbildung wie 6.5 für HFC-134a.	118
6.10	(a) Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und (b) Trajektorie am Probennahmetag der Substanz HFC-134a.	119
6.11	72-Stunden-Rückwärtstrajektorien der Probennahmetage 12.06.2014 (a) und 08.10.2014 (b), entnommen aus Denner (2014).	121
6.12	Gleiche Abbildung wie 6.5 für die retrospektiv ausgewertete Substanz HFC-236fa.	122
6.13	(a) Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und (b) Trajektorie am Probennahmetag der Substanz HFC-236fa.	123
6.14	Gleiche Abbildung wie 6.5 für die retrospektiv ausgewertete Substanz HFC-227ea.	124
6.15	(a) Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und (b) Trajektorie am Probennahmetag der Substanz HFC-227ea.	125
6.16	Gleiche Abbildung wie 6.5 für die retrospektiv ausgewertete Substanz HCFC-133a, jedoch sind nicht die Mischungsverhältnisse aufgetragen, sondern die relative Response.	126
6.17	(a) Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und (b) Trajektorie am Probennahmetag der Substanz HFC-133a.	126

Tabellenverzeichnis

2.1	Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten im Abbau von HFC-134a in Abbildung 2.12; aus (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).	19
3.1	Temperaturprogramm des Gaschromatographen zur Trennung halogenierter atmosphärischer Kohlenwasserstoffe, mit einer CP-8564-PLOT-Säule (Methode Ascend_20130815_0).	33
3.2	Temperaturprogramm des Gaschromatographen zur Trennung halogenierter atmosphärischer Kohlenwasserstoffe; nach Brinckmann (2011).	34
3.3	Massenfragmentintensitäten in [%] von Dichlormethan bei verschiedenen Deflektoreinstellungen (in [ns]) relativ zur Masse 49 u.	37
3.4	Abhängigkeit zwischen Helium-Fluss in das TOF-MS und dem angezeigten Druck (schriftliche Mitteilung P. Schanen, 27.08.2013).	39
3.5	Mischungsverhältnisse und Skalen des H-218 Primärstandards und dessen Unsicherheit.	40
3.6	Beispiel für die Reproduzierbarkeit mit den verschiedenen Integrationsarten.	47
3.7	Übersicht der verwendeten Integrationsmethoden in IAU_Chrom.	48
3.8	Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Interpolationsmethode.	51
4.1	Wasserintensität gemessen am QP-MS mit der Masse 19 u und die Temperatur der Trocknung (T).	57
4.2	Zusammenfassung des Memoryeffekts mit dem Bromoformstandard bei gleichem Aufgabevolumen (0.28 mL (STP)) mit und ohne Trocknung.	57
4.3	Aufkonzentrierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Vordrucks (Volz, 2014).	60
4.4	Messpräzision ζ des QP-MS und des TOF-MS für 0.28 L	65
4.5	Messpräzision ζ des QP-MS und des TOF-MS für 1.0 L.	67
4.6	Zusammenfassung der Linearitätsmessung für hohe Aufkonzentrierungsvolumina (bis 10 L).	69
4.7	Dwell-Time-Einstellungen für vier Substanzen und deren Fragmente im QP-MS mit einer Datenfrequenz von ≈ 3 Hz.	75
4.8	Nachweisgrenzen in ppq	76
4.9	Nachweisgrenzen in pg.	76
4.10	Exemplarische, halogenierte Kohlenwasserstoff- und Alkanfragmente mit gleicher Nominalmasse aber unterschiedlicher exakter Masse.	78
4.11	Zusammenfassung des Vergleichs zwischen QP-MS und TOF-MS für die Taunus Observatoriums-Zeitreihe.	82
4.12	Vergleich der Messpräzision des analytischen Systems des AGAGE-Messnetzwerks, der Station "Jungfrauoch" mit der Messpräzision des TOF-MS.	83

5.1	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-32. . .	90
5.2	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-133a. .	91
5.3	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFO-1234yf.	92
5.4	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-245fa. .	94
5.5	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-227ea.	96
5.6	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFC-236fa. .	97
5.7	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HCFC-31. . .	99
5.8	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HFO-1234yf.	100
5.9	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von HCFO-1233zd.	100
5.10	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von Isofluran. . .	101
5.11	Massen und Fragmentintensitäten zur Identifikation von CFC-112. . .	102
5.12	Zusammenfassung der identifizierten Substanzen.	104
6.1	Verwendete Parameter und Einstellungen für die Berechnung der 72- Stunden-Rückwärtstrajektorien mittels HYSPLIT	108
6.2	Zusammenfassung der Stabilitätsuntersuchungen.	111
6.3	Korrekturfaktoren für die in diesem Kapitel und im Anhang D dar- gestellten Substanzen.	113
6.4	Auflistung der Maximalwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse in der TO Zeitreihe für die Substanz HCFC-22.	117
6.5	Auflistung der Maximalwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse in der TO-Zeitreihe des TOF-MS für die Substanz HFC-134a.	118
6.6	Berechnung des MV aus dem Kalibrationsgas für die retrospektiv ausgewerteten Substanzen.	120
6.7	Auflistung der Maximalwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse in der TO-Zeitreihe für die Substanz HFC-227ea.	124
6.8	Auflistung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Mi- schungsverhältnisses der Substanzen, die am 28.08.2014 eine Abwei- chung zum berechneten Mittelwert zeigten.	127

Literaturverzeichnis

- AGAGE: Daten der verschiedenen Stationen des AGAGE-Messnetzwerks <http://agage.eas.gatech.edu/data.htm>, zuletzt überprüft am 26.12.2014, Messnetzwerk, 2014.
- AustralianGovernment: Cape Grim Baseline Reports: <http://www.bom.gov.au/inside/cgbaps/baseline.shtml>, Australian Government Publishing Service, 1981.
- Aydin, M., Bruyn, W. J. D., and Saltzman, E. S.: Preindustrial atmospheric carbonyl sulfide (OCS) from an Antarctic ice core, *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/2002gl014796, 2002.
- Barry, J., Locke, G., Scollard, D., Sidebottom, H., Treacy, J., Clerbaux, C., Colin, R., and Franklin, J.: 1,1,1,3,3,-pentafluorobutane (HFC-365mfc): atmospheric degradation and contribution to radiative forcing, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 607–617, doi:10.1002/(sici)1097-4601(1997)29:8<607::aid-kin6>3.0.co;2-y, 1997.
- Blaked, K., Howell, R., and Criddle, C.: Fluorinated Organics in the Biosphere - A Critical Review, *Environmental Science & Technology*, 31, 2445–2454, 1997.
- Brasseur, G. and Solomon, S.: *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Springer, 2005.
- Brinckmann, S.: Short-Lived Brominated Gases: Observations from Source Regions to the Stratosphere, Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2011.
- Brown, A. C., Canosa-Mas, C. E., Parr, A. D., Pierce, J. M. T., and Wayne, R. P.: Tropospheric lifetimes of halogenated anaesthetics, *Nature*, 341, 635–637, doi:10.1038/341635a0, 1989.
- Carpenter, L. J. and Reimann, S.: (Lead Authors) and Burkholder, B. J. and Clerbaux, C. and Hall, B. D. and Hossaini, R. and Laube, J. C. and Yvon-Lewis, S. A.; Ozone-Depleting Substances (ODS) and other gases of interest to the Montreal Protocol, Chapter 1, vol. 55, WMO, Geneva Switzerland, 2014.
- Cooper, D., Allan, N., and McCulloch, A.: Reactions of hydrofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 2417–2419, doi:10.1016/0960-1686(90)90334-j, 1990.
- Croix, L. S. and Terrell, R. C.: 1-Chlor-2,2,2-trifluoraethyl-difluormethyläther und Verfahren zu dessen Herstellung; Patent DE1814962 A1, Patent Deutschland, 1969.
- Crutzen, P. J.: Geology of mankind, *Nature*, 415, 23–23, doi:10.1038/415023a, URL <http://dx.doi.org/10.1038/415023a>, 2002.

- Daniel, J. S. and Velders, G. J. M.: Global Ozone Research and Monitoring Project, Chapter 8, (Lead Authors), Douglass, J. S. and Forster, P. M. D. and Hauglustaine, D. A. and Isaksen, I. S. A. and Kuijpers, L. J. M. and McCulloch, A. and Wallington, T. J. WMO, Geneva Switzerland, 2007.
- Daniel, J. S., Solomon, S., and Albritton, D. L.: On the Evaluation of Halocarbon radiative Forcing and Global Warming potential, *Journal of Geophysical Research*, 100, 1271–1285, 1995.
- Denner, M.: Zeitreihenmessung von halogenierten Kohlenwasserstoffen am Taunus Observatorium mittels GC-MS, Masterarbeit, Goethe Universität, 2014.
- Downard, K.: Mass Spectrometry A Foundation Course, Royal Society of Chemistry, doi:10.1039/9781847551306, 2004.
- Draxler, R. and Rolph, G.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), Air Resources Laboratory, College Park, MD, 2015.
- Ernstgard, L., Andersen, M., Dekant, W., Sjogren, B., and Johanson, G.: Experimental Exposure to 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (HFC-245fa): Uptake and Disposition in Humans, *Toxicological Sciences*, 113, 326–336, doi:10.1093/toxsci/kfp273, 2009.
- F-Gas-Verordnung: F-Gas Verordnung nr. 517/2014, EU, 2014.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., and Shanklin, J. D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207–210, doi: 10.1038/315207a0, 1985.
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, 2000.
- Fivetechnologies: Fivetechnology Bench TOF dx Skizze (persönlich erhalten von G. Horner), Fivetechnologies GmbH, 2014.
- Forster, P., Ramaswamy, P., Artoxo, P., Berntsen, T., Betts, R., and Fahey, J. e. a.: Fourth Assessment report on Climate Change (AR4) - WG1, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- Gammon, R. and Wofsy, S. C.: Global Ozone Research and Monitoring Report, Volume 1, Chapter 3, Geneva, Switzerland, WMO, 1985.
- Glockler, G. and Bachmann, J. H.: Raman Effect of Fluorochloromethane, *Phys. Rev.*, 55, 1273–1273, doi:10.1103/physrev.55.1273, 1939.
- Gottwald, W.: *GC für Anwender*, Wiley VCH, 1995.
- Gross, J.: *Mass Spectrometry A Textbook*, Springer, 2004.
- Haeckel, H.: *Meteorologie*, Ulmer Stuttgart, 2012.

- Hall, B. D., A., E., Mühle, J., Elkins, J. W., Artuso, F., Atlas, L. E., Aydin, M., Donald, R. B., E.-G., B., Chiavarini, S., Fraser, P. J., Happell, J. D., Krummel, P., Levin, I., Loewenstein, M., Maione, M., A., M. S., O'Doherty, S., Reimann, S., Rhoderick, G. J., Saltzman, E. S., Scheel, W.-E., Steele, L. P., Vollmer, M., Weiss, R., Worthy, D. E., and Yokouchi, Y.: Results from the International Halocarbons in Air Comparison Experiment (IHALACE), Atmospheric measurement techniques discussions : AMTD, 6, 8021 – 8069, doi:10.5194/amtd-6-8021-2013, 2013.
- Haszeldine, R. N.: 669. Reactions of fluorocarbon radicals. Part VII. Addition to trifluoromethyl-substituted acetylenes, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3490, doi:10.1039/jr9520003490, 1952.
- Haszeldine, R. N.: 715. The addition of free radicals to unsaturated systems. Part IV. The direction of radical addition to hexafluoropropene., *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3559, doi:10.1039/jr9530003559, 1953.
- Henne, A. L. and Waalkes, T. P.: Fluorinated Derivatives of Propane and Propylene, *Journal of the American Chemical Society*, 68, 496–497, doi:10.1021/ja01207a041, 1946.
- Henne, S., Shallcross, D. E., Reimann, S., Xiao, P., Brunner, D., O Doherty, S., and Buchmann, B.: Future Emissions and Atmospheric Fate of HFC-1234yf from Mobile Air Conditioners in Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1650–1658, doi:10.1021/es2034608, 2012.
- Hodnebrog, A., Etminan, M., Fuglestvedt, J. S., Marston, G., Myhre, G., Nielsen, C. J., Shine, K. P., and Wallington, T. J.: Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review, *Reviews of Geophysics*, 51, 300–378, doi:10.1002/rog.20013, 2013.
- Hoffmann, E. and Stroobant, V.: *Mass Spectrometry - Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- Houghton, J. T., Jenkins, G. J., and Ephraums, J. J.: *Scientific Assesment of climate Chance IPCC*, Intergovernmental Panel on Climate Change, 1990.
- Ioanoviciu, D.: Ion-optical properties of time-of-flight mass spectrometers, *International Journal of Mass Spectrometry*, 206, 211–229, doi:10.1016/s1387-3806(00)00314-6, 2001.
- Jacob, D. L.: *Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, 1990.
- Jain, A. K., Briegleb, B. P., Minschwaner, K., and Wuebbles, D. J.: Radiative forcings and global warming potentials of 39 greenhouse gases, *Journal of Geophysical Research*, 105, 20 773, doi:10.1029/2000jd900241, 2000.
- Kane, R.: Is ozone depletion really recovering?, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 70, 1455–1459, doi:10.1016/j.jastp.2008.04.012, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jastp.2008.04.012>, 2008.

- Kasang, D.: Die wichtigsten Zirkulationszellen der Atmosphäre, Wikipedia, zuletzt abgerufen am 01.01.2015, 15:25 Uhr, http://wiki.bildungserver.de/klimawandel/index.php/Datei:Atmosphaerische_zirkulationszellen.jpg, 2009.
- Kloss, C., Newland, M., Oram, D., Fraser, P., Brenninkmeijer, C., Röckmann, T., and Laube, J.: Atmospheric Abundances, Trends and Emissions of CFC-216ba, CFC-216ca and HCFC-225ca, *Atmosphere*, 5, 420–434, doi:10.3390/atmos5020420, 2014.
- Ko, M. K., Sze, N. D., Molnar, G., and Prather, M. J.: Global warming from chlorofluorocarbons and their alternatives: Time scales of chemistry and climate, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27, 581–587, doi:10.1016/0960-1686(93)90215-k, 1993.
- Kotamarthi, V. R., Rodriguez, J. M., Ko, M. K. W., Tromp, T. K., Sze, N. D., and Prather, M. J.: Trifluoroacetic acid from degradation of HCFCs and HFCs: A three-dimensional modeling study, *Journal of Geophysical Research*, 103, 5747, doi:10.1029/97jd02988, 1998.
- Kraus, H.: Die Atmosphäre, Springer, 2004.
- Kraus, H.: Grundlagen der Grenzschicht Meteorologie, Springer, 2008.
- Langbein, T., Sonntag, H., Trapp, D., Hoffmann, A., Malms, W., Röth, W. E., Mors, V., and Zellner, R.: Volatile anaesthetics and the atmosphere: Atmospheric lifetimes and atmospheric effects of halothane, enflurane, isoflurane, desflurane and sevoflurane, *British J. Anaesthesia*, 82, 66–73, 1999.
- Laube, J.: Determination of the distribution of halocarbons in the tropical upper troposphere and stratosphere, Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2008.
- Laube, J. C., Engel, A., Bönisch, H., Möbius, T., Sturges, W. T., Braß, M., and Röckmann, T.: Fractional release factors of long-lived halogenated organic compounds in the tropical stratosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1093–1103, doi:10.5194/acp-10-1093-2010, 2010a.
- Laube, J. C., Martinerie, P., Witrant, E., Blunier, T., Schwander, J., Brenninkmeijer, C. A. M., Schuck, T. J., and T. Röckmann, M. B., van der Veen, C., Bönisch, H., Engel, A., Mills, G. P., Newland, M. J., Oram, D. E., Reeves, C. E., and Sturges, W. T.: Accelerating growth of HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane) in the atmosphere, *Atmos Chem Phys.*, 10, 5903–5910, 2010b.
- Laube, J. C., Newland, M. J., Hogan, C., Brenninkmeijer, C. A. M., Fraser, P. J., Martinerie, P., Oram, D. E., Reeves, C. E., Röckmann, T., Schwander, J., and Sturges, W. T.: Newly detected ozone-depleting substances in the atmosphere, *Nature Geoscience*, 7, 266–269, doi:10.1038/ngeo2109, 2014.
- Lee, J. M., Sturges, W. T., Penkett, S. A., Oram, D. E., Schmidt, U., Engel, A., and Bauer, R.: Observed stratospheric profiles and stratospheric lifetimes of HCFC-141b and HCFC-142b, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1369–1372, doi:10.1029/95gl01313, 1995.

- Liljequist, G. . K. C.: Allgemeine Meteorologie, Vieweg, Braunschweig, 1994.
- Luecken, D. J., L.Waterland, R., Papasavva, S., Taddonio, K. N., Hutzell, W. T., Rugh, J. P., and Andersen, S. O.: Ozone and TFA Impacts in North America from Degradation of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf), A Potential Greenhouse Gas Replacement, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 343–348, doi:10.1021/es902481f, 2010.
- Mamyrin, B. A., Karataev, V. I., Shmikk, D. V., and A., Z. V.: The Mass-Reflectron, an New Nonmagnetic Time of Flight Mass Spectrometer with high Resolution, *Sov. Phys. JETP*, 37 (1), 45–48, 1973.
- McCulloch, A.: CFC and Halon replacements in the environment, *Journal of Fluorine Chemistry*, 100, 163–173, doi:10.1016/s0022-1139(99)00198-0, 1999.
- Midgley, T. and Henne, A. L.: Organic Fluorides as Refrigerants 1, *Industrial & Engineering Chemistry*, 22, 542–545, doi:10.1021/ie50245a031, 1930.
- Miller, B. R., Weiss, R. F., Salameh, P. K., Tanhua, T., Grealley, B. R., Muhle, J., and Simmonds, P. G.: Medusa: A Sample Preconcentration and GC/MS Detector System for in Situ Measurements of Atmospheric Trace Halocarbons, Hydrocarbons, and Sulfur Compounds, *Analytical Chemistry*, 80, 1536–1545, doi:10.1021/ac702084k, pMID: 18232668, 2008.
- Miller, W. T., Bergman, E., and Fainberg, A. H.: Perfluoroalkylzinc Compounds. I. The Preparation and Properties of Perfluoroalkylzinc Halides 1,2, *Journal of the American Chemical Society*, 79, 4159–4164, doi:10.1021/ja01572a048, 1957.
- Molés, F., Navarro-Esbrí, J., Peris, B., Mota-Babiloni, A., Barragán-Cervera, A., and Kontomaris, K. K.: Low GWP alternatives to HFC-245fa in Organic Rankine Cycles for low temperature heat recovery: HCFO-1233zd-E and HFO-1336mzz-Z, *Applied Thermal Engineering*, 71, 204–212, doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.06.055, 2014.
- Molina, M. J. and Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810–812, doi:10.1038/249810a0, 1974.
- Montzka, S. A., Reimann, S. C. L. A., Engel, A., Krüger, K., O Doherty, S., Sturges, W. T., Blake, G. A., Dorf, M., Fraser, P., Froidevaux, L., Jucks, K., Kreher, K., Kurylo, M. J., Miller, J., Nielson, O.-J., Orkin, V. L., Prinn, R. G., Rhew, R., Santee, M. L., Stohl, A., and Verdonik, D.: Global Ozone Research and Monitoring Report - Chapter 1, Geneva, Switzerland, WMO, 2011.
- Morrisette, P. M.: The Evolution of Policy Responses to Stratospheric Ozone Depletion, *Natural Resources Journal*, 29, 793–820, 1989.
- NIST: National Institute of Standards and Technology: Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, Gaithersburg, MD, USA, 2014.
- Obersteiner, F.: Development of a cryogenic Sample Enrichment System for the Quantification of airborne Halocarbons, Masterarbeit, Goethe Universität, 2012.

- O'Doherty, S., Rigby, M., Mühle, J., Ivy, D. J., Miller, B. R., Young, D., Simmonds, P. G., Reimann, S., Vollmer, M. K., Krummel, P. B., Fraser, P., Steele, L. P., Dunse, D., Salameh, P., Harth, C. M., Arnold, T., Weiss, R. F., Kim, J., Park, S., Li, S., Lunder, C., Hermansen, O., Schmidbauer, N., Zhou, L. X., Yao, B., Wang, R., Manning, A. J., and Prinn, R. G.: Global emissions of HFC-143a (CH_3CF_3) and HFC-32 (CH_2F_2) from in situ and air archive atmospheric observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9249–9258, doi:10.5194/acp-14-9249-2014, 2014.
- Prinn, R. G., Rasmussen, R. A., Simmonds, P. G., Alyea, F. N., Cunnold, D. M., Lane, B. C., Cardelino, C. A., and Crawford, A. J.: The Atmospheric Lifetime Experiment: 5. Results for CH₃CCl₃ based on three years of data, *Journal of Geophysical Research*, 88, 8415, doi:10.1029/jc088ic13p08415, 1983.
- Quan, H.-D., Yang, H.-E., Tamura, M., and Sekiya, A.: Preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) by using a SbF_5 -attached catalyst, *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 190–195, doi:10.1066/j.jfuchem.2006.12.004, 2007.
- Ramanathan, V.: Greenhouse Effect Due to Chlorofluorocarbons: Climatic Implications, *Science*, 190, doi:10.1126/science.190.4209.50, 1975.
- Ravishankara, A. R., Turnipseed, A. A., Jensen, N. R., Barone, S., Mills, M., Howard, C. J., and Solomon, S.: Do Hydrofluorocarbons Destroy Stratospheric Ozone?, *Science*, 263, 71–75, doi:10.1126/science.263.5143.71, 1994.
- Rind, D. and Lerner, J.: Use of on-line tracers as a diagnostic tool in general circulation model development: 1. Horizontal and vertical transport in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 101, 12 667, doi:10.1029/96jd00551, 1996.
- Roedel, W. and Wagner, T.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer, 2011.
- Rolph, G.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.ready.noaa.gov>), NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD., 2015.
- Sala, S.: Entwicklung und Einsatz eines flugzeuggetragenen GC/MS Systems zum Nachweis halogener Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre, Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2013.
- Sala, S., Boenisch, H., Keber, T., Oram, D. E., Mills, G., and Engel, A.: Deriving an atmospheric budget of total organic bromine using airborne in situ measurements from the western Pacific area during SHIVA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 6903–6923, doi:10.5194/acp-14-6903-2014, 2014.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Ravishankara, A., Golden, D. M., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Finlayson-Pitts, B., Wine, P., Huie, R. E., and Orkin, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, NASA Panel for Data Evaluation, 15, 2006.

- SciFinder: SciFinder online Datebank, zuletzt überprüft 31.12.2014; 14:00 Uhr, Online Datenbank des Chemical Abstract Services, p. <http://www.cas.org/products/scifinder>, 2008.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- Sihra, K., Hurley, M. D., Shine, K. P., and Wallington, T. J.: Updated radiative forcing estimates of 65 halocarbons and nonmethane hydrocarbons, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20 493, doi:10.1029/2000jd900716, 2001.
- Solomon, S.: Stratospheric Ozone Depletion: A Review of Concepts and History, *Reviews of Geophysics*, 37, 275–316, doi:10.102911999RG900008, 1999.
- Solomon, S., Mills, M., Heidt, L. E., Pollock, W. H., and Tuck, A. F.: On the Evaluation of Ozone Depleting Potentials, *Journal of Geophysical Research*, 97, 825–842, doi:10.1029/91JD02613, 1992.
- SPARC: SPARC Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species, SPARC Report No. 6, Stratosphere-Troposphere processes and their Role in Climate, WCRP-15, 2013.
- Steinhilber, D. and Wurglics, M.: Instrumentelle Analytik, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2013.
- Stemmler, K., Folini, D., Ubl, S., Vollmer, M. K., Reimann, S., O'Doherty, S., Grevilly, B. R., Simmonds, P. G., and Manning, A. J.: European emissions of HFC-365mfc, a chlorine-free substitute for the foam blowing agents HCFC-141b and CFC-11., *Environ Sci Technol*, 41, 1145–1151, doi:10.1021/es061298h, 2007.
- Stephens: Time of Flight, *Physical Review*, 69 (11), 11–12, 1946.
- Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G., Tignor, M., and et al.: Fifth Assessment report on Climate Change (AR4) - WG1, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.
- Stull, R. B.: An Introduction to Boundary Layer Meteorology, Springer, 2013.
- Stulz: Technisches Handbuch der Klimaanlage FDCA140 680HKX, FDCA800 1360HKX / Innengeräte, Mitsubishi, 1, 2015.
- UNEP: Montreal Protokoll, United Nations Environment Programme, URL http://ozone.unep.org/new_site/en/Treaties/treaties_decisions-hb.php?sec_id=5, 2007.
- UNEP: Handbook for the Montreal Protocoll on Substances that Deplete the Ozone Layer, United Nations Environment Programme, 2009.
- UNEP: HFCs: A Critical Link in Protecting Climate and the Ozone Layer - A UNEP Synthesis Report, United Nations Environment Programme, 2011.
- UNEP: Handbook of the Montreal protocoll Ninth edition 2012, United Nations Environment Programme Montreal Protocoll, 2012.

- UNEP: United Nations Environment Programme, United Nations Environment Programme, URL http://ozone.unep.org/new_site/en/halon_management_strategies.php, 2014.
- UNFCCC: Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations Framework Convention on Climate Change, 1998.
- UNFCCC: http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php; zuletzt überprüft am 26.01.2015, United Nations Framework Convention on Climate Change, 1, 2015a.
- UNFCCC: Kyoto Protocol-Doha Amendment http://unfccc.int/kyoto_protocol/doha_amendment/items/7362.php; zuletzt überprüft am 26.01.2015, United Nations Framework Convention on Climate Change, 2015b.
- Uphoff, A.: Planung und Aufbau von Flugzeit Massenspektrometern und Verwendung der Massenspektrometrie zur Konformationsanalyse, Ph.D. thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2002.
- Vestal, M. and Juhasz, P.: Resolution and mass accuracy in matrix-assisted laser desorption ionization-time-of-flight, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9, 892–911, doi:10.1016/s1044-0305(98)00069-5, 1998.
- Vollmer, M. K., Reimann, S., Folini, D., Porter, L. W., and Steele, L. P.: First appearance and rapid growth of anthropogenic HFC-245fa ($CHF_2CH_2CF_3$) in the atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 33, L20 806, doi:10.1029/2006GL026763, 2006.
- Vollmer, M. K., Miller, B. R., Rigby, M., Reimann, S., Mühle, J., Krummel, P. B., O'Doherty, S., Kim, J., Rhee, T. S., Weiss, R. F., Fraser, P., Simmonds, P., Salamah, P., Harth, C. M., Wang, R., Steele, L. P., Young, D., Lunder, C., Hermansen, O., Ivy, D. J., Arnold, T., Schmidbauer, N., Kim, K., Grealley, B., Hill, M., Leist, M., Wengener, A., and Prinn, R. G.: Atmospheric histories and global emissions of the anthropogenic hydrofluorocarbons HFC-365mfc, HFC-245fa, HFC-227ea, and HFC-236fa, *Journal of Geophysical Research*, 116, doi:10.1029/2010jd015309, 2011.
- Vollmer, M. K., Reimann, S., Hill, M., and Brunner, D.: First observation of the fourth generation synthetic halocarbons HFC-1234yf, HFC-1234ze(E), and HCFC-1233zd(E) in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, p. 150127114030009, doi:10.1021/es505123x, 2015a.
- Vollmer, M. K., Rhee, T. S., Rigby, M., Hofstetter, D., Hill, M., Schoenenberger, F., and Reimann, S.: Modern inhalation anesthetics, *Geophysical research letters*, 1, 1, doi:10.1002/2014GL062785, 2015b.
- Volz, J.: Charakterisierung eines kryogenen Anreicherungs-systems zur hochpräzisen Analyse grosser Probenmengen in der Atmosphäre mittels GCMS, Bachelorarbeit, Goethe Universität, 2014.

- Wallington, T., Sulbaek Andersen, M., and Nielsen, O.: Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs), *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.06.092, 2014.
- Whalley, W. B.: Fluorination of organic compounds with anhydrous hydrogen fluoride. Part I. The preparation of fluoroform and certain derivatives, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 66, 427–430, doi:10.1002/jctb.5000661204, 1947.
- Wiley Subscription Services, I. U.: Massenspektren verschiedener Substanzen, zu finden als pdf Dokument auf der Daten CD im Anhang unter: Daten: Identifikation, gesucht und entnommen über die Datenbank SciFinder, zuletzt überprüft am 31.12.2014, 14:00 Uhr, 2014.
- Wine, P. and Ravishankara, A.: Reactive and non-reactive quenching of O(1D₂) by COF₂, *Chemical Physics Letters*, 96, doi:10.1016/0009-2614(83)80131-6, 1983.
- Wofsy, S. C., McElroy, M. B., and Yung, Y. L.: The chemistry of atmospheric bromine, *Geophys. Res. Lett.*, 2, 215–218, doi:10.1029/gl002i006p00215, 1975.
- Wollnik, H.: Time-of-flight mass analyzers, *Mass Spectrometry Reviews*, 12, 89–114, doi:10.1002/mas.1280120202, 1993.
- Wuebbles, D. J.: Chlorocarbon Emission Scenarios Potential Impact on Stratospheric Ozone, *Journal of Geophysical Research*, 88, 1433–1443, doi:10.1029/JC088iC02p01433, 1983.
- Wuebbles, D. J., Jain, A. K., Patten, K. O., and Grant, K. E.: Sensitivity of Direct Global Warming potentials to Key Uncertainties, *Climate Change*, 29, 265–297, doi:10.1007/BF01091865, 1995.
- Wuebbles, D. J., Patten, K. O., Wang, D., Martinez-Avilés, M., and Francisco, J. S.: Three-Dimensional Model for Evaluation of the Ozone Depletion Potentials for n-Propyl-bromide, Trichlorethylene and Perchloroethylene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2371–2380, 2011.
- Xuan, Y. and Chen, G.: Experimental study on HFC-161 mixture as an alternative refrigerant to R502, *International Journal of Refrigeration*, 28, 436–441, doi:10.1016/j.ijrefrig.2004.04.003, 2005.
- Zhang, H., Wu, J., and Lu, P.: A study of the radiative forcing and global warming potentials of hydrofluorocarbons, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112, 220–229, doi:10.1016/j.jqsrt.2010.05.012, 2011.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorgelegte Dissertation:

Charakterisierung eines GC-TOF-MS Systems zur Messung halogenerter
Kohlenwasserstoffe

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass alle Entlehnungen aus anderen Schriften mit Angabe der betreffenden Schrift gekennzeichnet sind.

Ich versichere, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis beachtet, und nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

Ort, Datum

(Jessica Hoker)

