

Wissenschaftliche Berichte
des
Instituts für Meteorologie und Klimaforschung
der Universität Karlsruhe

Nr. 34

MESSUNG TURBULENTER SPURENGASFLÜSSE VOM FLUGZEUG AUS

von

Andreas Wieser

Kaiserstr. 12, 76128 Karlsruhe

Januar 2005

ISSN 0179 – 5619

Dissertation genehmigt von der
Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

Herausgegeben im Selbstverlag
des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung
der Universität Karlsruhe (gemeinsam betrieben mit dem
Forschungszentrum Karlsruhe)
Kaiserstr. 12, 76128 Karlsruhe
Herausgeber: Prof. Dr. Ch. Kottmeier

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Luftchemie-Messsystem entwickelt, das die hochfrequente, gleichzeitige und verlässliche Messung von Ozon, Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ermöglicht und damit die Grundlage zur Bestimmung turbulenter Spurengasflüsse liefert. Das System wurde für den Einsatz im Forschungsflugzeug Dornier 128 (D-IBUF) optimiert, kann jedoch auch am Boden und mit geringen Modifikationen in anderen Flugzeugen betrieben werden. Soweit vorhanden, wurden kommerziell erhältliche Systeme verwendet und diese an die speziellen Bedingungen beim Einsatz in einem Messflugzeug angepasst. Im Falle des Stickoxidanalysators wurden nur Komponenten beschafft und ein eigenes System aufgebaut. Ein spezielles Gasleitungssystem verhindert die Kontamination des Systems am Boden durch Flugzeugabgase, sorgt für minimierte Verluste auf dem Weg zu den Analysatoren und beliefert diese unter allen Flugbedingungen mit Messgas in ausreichender Menge und geeignetem Druck. Speziell angepasste Kalibrierstrategien und die Entwicklung eines rechnergesteuerten Stickoxidkalibrators waren notwendig zur Erzielung höchstmöglicher Messgenauigkeit, die für O_3 , NO_2 , NO und CO im Rahmen unabhängiger Qualitätssicherungsprogramme nachgewiesen werden konnte. Die Messung von NO_y bereitet derzeit noch Probleme.

Anhand spezieller Messflüge wurden Systemeigenschaften wie Verweil- und Trägheitszeiten sowie der Einfluss des Flugzustands auf das Messergebnis bestimmt und Korrekturverfahren entwickelt.

Unter Verwendung der hochfrequenten Messwerte der vertikalen Windgeschwindigkeit, vom Flugzeugmesssystem an der Spitze des Nasenmasts gemessen, erfolgt schließlich die Berechnung des turbulenten Spurengasflusses nach der Kovarianzmethode.

Kovarianzspektren von Spurengasen und vertikaler Windgeschwindigkeit zusammen mit Kovarianzspektren von O_3 , NO_2 , und NO ermöglichen es Transportprozesse und chemische Umwandlungen zu identifizieren, durch Integration zu quantifizieren und deren charakteristische Skalen zu bestimmen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen für atmosphärische Stoffhaushalte	6
2.1	Haushaltsgleichung für Substanzen in der Atmosphäre	6
2.2	Troposphärisches Ozon - Sommersmogproblematik	8
2.3	Messstrategien	11
3	Messungen chemischer Komponenten vom Flugzeug aus	15
3.1	Gasanalytoren	20
3.1.1	Ozon - Chemilumineszenzsonde & Environnement S.A. O3 41M	20
3.1.2	Stickoxide - NOxTOy	30
3.1.3	Kohlenmonoxid - Aero-Laser AL5001	47
3.1.4	Kohlendioxid LI-COR LI-6252	50
3.2	Gasleitsystem	53
3.3	Messwerterfassungssystem	56
3.4	Kalibratoren	60
3.4.1	Ozonkalibrierung - Thermo Environmental Instruments 49 PS .	61
3.4.2	Stickoxidkalibrierung - Sycos KV-Pro	62
4	Messbetrieb	70
4.1	Verhinderung der Kontamination des Systems	71
4.2	Einfluss des Gasleitsystems	75
4.3	Besondere Betriebsbedingungen im Flugzeug	81

4.4	Kalibrierstrategien	83
4.4.1	Ozon	86
4.4.2	Stickstoffoxide	91
4.4.3	Kohlenmonoxid	98
4.4.4	Kohlendioxid	99
4.4.5	Anwendung der Kalibrierergebnisse	100
4.5	Messgenauigkeit	105
4.5.1	TE 49 PS, O3 41M und Chemilumineszenzozonsonde	106
4.5.2	Sycos KV-Pro	112
4.5.3	NOxTOy	120
4.5.4	Aero-Laser AL-5001	130
4.5.5	LI-COR LI-6252	133
4.6	Trägheits- und Verweilzeiten	135
4.6.1	Verweilzeit	135
4.6.2	Trägheitszeiten, Kontamination des Gasleitsystems	141
4.7	Einfluss des Flugzustands	149
5	Bestimmung turbulenter Flüsse	159
5.1	Spektrales Verhalten	162
5.2	Trägheitskorrektur und Rauschfilter	168
5.3	Turbulente Flüsse	172
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	177

Literaturverzeichnis	181
A Forschungsflugzeug Dornier 128-6, D-IBUF	205
A.1 Technische Daten	205
A.2 Messausrüstung Dornier 128-6, D-IBUF	206
B Chemiemodul	212
B.1 Gasanalytoren	212
B.1.1 Environnement S.A. O3 41M	212
B.1.2 Chemilumineszenz-Ozonsonde	213
B.1.3 NOxTOy	216
B.1.4 Aero-Laser AL5001	217
B.1.5 LI-COR LI-6252	218
B.1.6 Messwerterfassungssystem	219
C Reaktionsgleichungen	220
C.1 PAN-Erzeugung	220
D Tabellen	221
D.1 Chemische Substanzen	221

1 Einleitung

Die Qualität der Luft unserer Atmosphäre beeinflusst in erheblichem Maße das menschliche Wohlbefinden und die Gesundheit. Sie ist somit ein entscheidender Faktor für unsere Lebensqualität. Nahezu jede menschliche Aktivität wirkt sich jedoch auf die Zusammensetzung der uns umgebenden Luft aus. Besonders große Änderungen erfahren dabei die nur in geringen Mengen vorhandenen Spurengase, zu denen auch die durch ihre schädigende Wirkung als Luftschadstoffe bezeichneten Gase zählen. Der Einfluss erfolgt sowohl indirekt durch Umwandlung der ursprünglichen Vegetation in landwirtschaftliche Nutzflächen und durch Versiegelung von Flächen, als auch direkt durch die Zufuhr von Substanzen in gasförmigem, flüssigem oder festen Aggregatzustand (Fiedler, 1998). Die dadurch in Gang gesetzten Vorgänge sind äußerst vielfältig und komplex. Ihre Auswirkungen reichen von lokalen Geruchsbelästigungen über den in Regionen großer Städte mit ausgeprägter Industrie- und Kraftfahrzeugdichte auftretenden Sommersmog (Becker und Schurath, 1975; Fabian, 1987) bis hin zum Abbau der stratosphärischen Ozonschicht und den in der Öffentlichkeit häufig unter dem Schlagwort "Klimakatastrophe" diskutierten Effekten der globalen Erwärmung.

Veränderungen mit dem Ziel der Reduzierung von Emissionen wie beispielsweise Fahrverbote in Verbindung mit der Drosselung oder gar Abschaltung industrieller Produktionsanlagen während Sommersmogepisoden (Umweltministerium Baden-Württemberg, 1993) verursachen erhebliche finanzielle Verluste und Einschnitte in gewohnte Verhaltensweisen. Die Umstellung von Produktionsprozessen, wie sie durch die Verpflichtungen im Rahmen des Kyoto-Protokolls der Vereinten Nationen zur Reduzierung klimarelevanter Gase notwendig werden, die Änderung von Kraftstoffzusammensetzungen oder die Einführung von Filter- und Abgasreinigungsanlagen ist mit erheblichem finanziellen Aufwand verbunden, sodass es zwingend notwendig ist, wissenschaftlich gesicherte Kenntnis über die zu erwartenden Verbesserungen zu haben, um deren Durchsetzung flächendeckend und länderübergreifend vorantreiben zu können.

Feldexperimente liefern die Grundlage zum Verständnis des Verhaltens von Spuren-

gasen in der Atmosphäre und die Möglichkeit der Überprüfung darauf aufbauender Theorien. Die anzuwendende Messstrategie und die zu messenden Größen müssen dem jeweiligen Kenntnisstand und individuellen Vorhaben angepasst sein. Ausgangspunkt ist dabei stets die Haushaltsgleichung für Stoffe in der Atmosphäre (Gleichung 2), die alle Beiträge zur lokalzeitlichen Änderung einer Konzentration beschreibt.

Die daraus abgeleiteten Messstrategien reichen von der Ermittlung der Phänomenologie einzelner Substanzen über Langzeitmessungen zur Bestimmung von Trends und Nachweisen der Brauchbarkeit von Messmethoden bis hin zu Messungen zur Untersuchung einzelner Prozesse, der Erarbeitung von Parametrisierungen, der Bestimmung von Massenhaushalten und der Ermittlung von Datensätzen zur Verifizierung von Modellen (Fiedler, 2000). Solche gekoppelte numerische Chemie-Transport Modelle (CTMs) ermöglichen es schließlich Auswirkungen verschiedenster Emissionsszenarien zu untersuchen (Vogel, 1991) und politischen Entscheidungsträgern Vorschläge für geeignete Minderungsstrategien zu unterbreiten.

Die Vielzahl der an atmosphärischen und luftchemischen Prozessen beteiligten Vorgänge und deren räumliche Erstreckung erfordert zu deren Erfassung den Einsatz unterschiedlichster Messplattformen und Messsysteme. Neben Messungen am Boden sowie an Masten und Türmen werden Fahrzeuge, Radio- und Fallsonden, Fessel- und Freiballone, Luftschiffe, Flugzeuge aller Leistungsklassen sowie Satelliten als Messplattformen benötigt. Nur das Zusammenspiel möglichst vieler verschiedenartiger Messsysteme im Rahmen gut organisierter Messkampagnen erlaubt eine weitgehende Erfassung des atmosphärischen Zustands und der zu untersuchenden Spurengase und schafft die notwendige Datenbasis zur Gewinnung eines besseren Verständnisses der ablaufenden Prozesse. Qualitätssicherungsprogramme sorgen dabei für verlässliche und vergleichbare Messergebnisse (Kanter et al., 1996, 2002).

Abgesehen von Flugzeugemissionen erfolgt die primäre Freisetzung von Spurengasen stets innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht, wo sie zunächst transportiert und durch Turbulenz intensiv vermischt werden, bevor chemische Reaktionen einsetzen können (Fiedler et al., 2000). So findet die photochemische Bildung von Ozon während

Photosmogepisoden nicht etwa in Bodennähe sondern in größeren Höhen innerhalb der Grenzschicht statt (Vogel et al., 2000). Die turbulente Vermischung in der konvektiven Grenzschicht sorgt für den anschließenden Transport des entstandenen Ozons zum Boden. Orographisch induzierte Transportprozesse haben entscheidenden Einfluss auf die Verteilung von Spurengasen innerhalb der Grenzschicht (Kottmeier und Kalthoff, 2001; Kuntze, 2000; Koßmann, 1998; Lehning, 1996) und deren Übergang in die freie Troposphäre (Koßmann et al., 1999), wo sie über weite Strecken hinweg transportiert werden können. Besonders effektiver Austausch erfolgt durch hochreichende Konvektionszellen (Fiedler et al., 2002) und die Vorgänge beim Durchgang von Kaltfronten, durch die stratosphärisches Ozon bis zum Boden vordringen kann (Löffler-Mang et al., 1996).

Die experimentelle Bestimmung von Spurengasverteilungen und turbulenten Spurengasflüssen in der Troposphäre im Rahmen von Feldmesskampagnen gelingt nur durch den gleichzeitigen Einsatz verschiedener, speziell ausgerüsteter Messflugzeuge. Ultraleichtflugzeuge liefern dabei Vertikalprofile bis in 4500 *m* Höhe (Junkermann, 2001). Die verfügbare Nutzlast und Menge an elektrischer Energie schränkt jedoch die Anzahl der messbaren Spurengase erheblich ein. Motorsegler bieten deutlich mehr Möglichkeiten. In Behältern unter dem Tragwerk lässt sich eine vollständige Instrumentierung zur Erfassung praktisch aller an Sommersmogprozessen beteiligter Spurengase unterbringen. Die niedrige Fluggeschwindigkeit und die Möglichkeit des Gleitflugs ohne Motorunterstützung ermöglicht zudem den Einsatz langsamerer Messgeräte und eröffnet in Verbindung mit engen Flugmustern die unbeeinflusste Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen mit hoher räumlicher Auflösung (Neininger et al., 2001). Mehrmotorige Flugzeuge mit Instrumentenflugzulassung wie die Dornier 128 des Instituts für Flugführung der Universität Braunschweig ermöglichen Messungen in Wolken und erweitern den Untersuchungsbereich auf maximal 7000 *m* Höhe und Gebiete in der Größe von Bundesländern. Die Kombination aus Trägheitsnavigationssystem und GPS zusammen mit einer Fünflochsonde an der Spitze eines Nasenmasts ist notwendige Voraussetzung für die hochfrequente Messungen der Windkomponenten mit hoher Genauigkeit

als Grundlage der Bestimmung turbulenter Flüsse nach der Kovarianzmethode (Cormier et al., 2001). Nutzlast, Kabinengröße und die verfügbare Menge an elektrischer Energie erlauben den Betrieb einer kompletten Instrumentierung für meteorologische und luftchemische Messungen (Hankers, 1989; Kottmeier et al., 2003) sowie den gezielten Abwurf von Fallsonden (Kottmeier et al., 2001). Strahlgetriebene Flugzeuge mit Druckkabine wie die Falcon des DLR und das geplante große deutsche Forschungsflugzeug interkontinentaler Reichweite HALO¹ erweitern das Spektrum mit Messungen über hochreichenden Konvektionszellen sowie zum interkontinentalen Transport von Luftschadstoffen bis in den Bereich der Tropopause. Das EUFAR²-Netzwerk bietet Wissenschaftlern den Zugriff auf praktisch alle in Europa vorhandenen Umweltforschungsflugzeuge.

Die Kovarianzmethode zur direkten Bestimmung der Flüsse von Impuls, Wärme, Feuchte und Spurengasen stellt sehr hohe Ansprüche an Geschwindigkeit und Genauigkeit der Messsysteme, die alle zum Transport beitragenden Wirbelgrößen auflösen müssen (Lenschow et al., 1994; Grunwald, 1996). Gasanalysatoren für Spurengase, die in der Lage sind einzelne Moleküle in einer Menge von 10^9 bis 10^{12} anderen Molekülen zu detektieren, stoßen dabei schnell an ihre Leistungsgrenzen. Nur wenige Systeme sind überhaupt in der Lage ausreichend schnell zu messen, um für den Einsatz im Flugzeug in Betracht zu kommen (Delany, 1993). Zu den ersten verfügbaren Systemen gehörten Ozonsonden (Lenschow et al., 1980). Die Messung von Ozonflüssen vom Flugzeug aus stellt allerdings auch heute noch eine Herausforderung dar (Affre et al., 1999). Ritter et al. (1994) erweitern durch ihr Messsystem zum Einsatz auf der NASA Electra das Spektrum der mit der Kovarianzmethode messbaren Spurengasflüsse um Kohlenmonoxid und Methan, Sun et al. (1998) gelingt die Bestimmung der Flüsse von Ozon und Kohlendioxid an Bord der Twin Otter des Kanadischen National Research Councils.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein möglichst universelles Luftchemiemesssystem zur hochfrequenten, gleichzeitigen und verlässlichen Messung von Ozon, Stickoxiden, Kohlenmon-

¹High Altitude Long Range Aircraft

²European Fleet for Airborne Research

oxid und Kohlendioxid zu entwickeln und damit die Fähigkeiten des vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung regelmäßig genutzten Forschungsflugzeugs Dornier 128 (D-IBUF) zur Bestimmung von turbulenten Flüssen nach der Kovarianzmethode um diese Spurengaskomponenten zu erweitern. Trotz der Optimierung für den Einsatz in der Dornier 128 soll sich das System mit möglichst geringen Modifikationen auch in anderen Messflugzeugen und am Boden betreiben lassen.

Der erste Einsatz des Chemie-Moduls erfolgte bei den Messkampagnen BERLIOZ (Corsmeier et al., 2002) und EVA2 (Kalthoff et al., 2002) im Rahmen des Troposphärenforschungsschwerpunkts des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie. Dabei konnten auf Anhieb die strengen Datenqualitätsziele für Ozon, Stickstoffdioxid und Kohlenmonoxid erreicht werden (Kanter et al., 2002). Die bei diesen Experimenten gewonnenen Erfahrungen führten in einer zweiten Phase zur Entwicklung eines speziell angepassten 4-kanaligen Stickoxidanalysators, einer automatisierten Kalibrieranlage und neuer Kalibrierstrategien, sowie zahlreichen Verbesserungen am Gasleitsystem und am Messwerterfassungssystem. Im Rahmen der Konvex2000 Messkampagne (Corsmeier und Kottmeier, 2000) wurde das System vollständig eingemessen und seine charakteristischen Eigenschaften bestimmt. Seither wurde das Chemiemodul erfolgreich im Rahmen der Messkampagnen ESCOMPTE (Cros et al., 2003, Kottmeier et al., 2002; Hasel, 2002; Thürauf, 2002) und Vertikator (Fiedler et al., 2002) im Verbund mit anderen Forschungsflugzeugen eingesetzt.

2 Grundlagen für atmosphärische Stoffhaushalte

Im Gegensatz zu den idealisierten Bedingungen bei Laborexperimenten sind Spurengase in der Atmosphäre nicht homogen verteilt. An Punkt-, Linien- oder Flächenquellen, die sich zum überwiegenden Teil am Erdboden befinden, werden sie in die Atmosphäre abgegeben. Dort werden sie teils über weite Strecken transportiert, vermischt und unter Umständen durch chemische Reaktionen umgewandelt, bevor sie bzw. ihre Reaktionsprodukte durch trockene oder nasse Deposition wieder aus der Atmosphäre entfernt werden. Die turbulente Durchmischung innerhalb der konvektiven Grenzschicht kann im Tagesverlauf allerdings zu einer zumindest vertikal homogenen Verteilung der Spurengase führen. Am Boden gemessene Zeitreihen der Ozonkonzentration (z.B. Abb. 28), zeigen die mit den genannten Vorgängen verbundenen Effekte deutlich. Im Tagesverlauf gebildetes Ozon wird mit der Stabilisierung der atmosphärischen Schichtung nach Sonnenuntergang im bodennahen Bereich durch Deposition und chemische Reaktionen abgebaut. Mit Einsetzen der Konvektion am nächsten Tag wird das in größerer Höhe verbliebene Ozon heruntergemischt, und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der gemessenen Ozonkonzentration (Vogel et al., 2000). Die Beschreibung der genannten Vorgänge erfolgt mit der Haushalts- oder Diffusionsgleichung, die für alle gasförmigen und festen Substanzen in der Atmosphäre Gültigkeit hat.

2.1 Haushaltsgleichung für Substanzen in der Atmosphäre

Betrachtet man ein Luftvolumen, welches mit dem mittleren Wind transportiert wird (Lagrangesche Betrachtungsweise), so ändert sich die Konzentration c einer darin enthaltenen Substanz nur, wenn Substanz durch Transport in das Volumen hinein- oder herausgebracht wird, oder durch chemische Reaktion im Inneren erzeugt bzw. abgebaut wird:

$$\frac{dc}{dt} = Q. \quad (1)$$

Wendet man die Eulersche Zerlegung auf Gleichung 1 an und unterzieht die daraus resultierende Gleichung einer zeitlichen Mittelung, erhält man die in der Einleitung aufgeführte Haushaltsgleichung für die zeitliche Änderung der Konzentration der Substanz am festen Ort:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\bar{u}_i \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i} - \frac{\partial(\overline{u'_i c'})}{\partial x_i} + \bar{Q}, \quad (2)$$

mit: $\frac{\partial \bar{c}}{\partial t}$ = lokalzeitliche Änderung der Konzentration

$\bar{u}_i \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i}$ = Änderung durch Advektion

$\frac{\partial(\overline{u'_j c'})}{\partial x_i}$ = Divergenz des turbulenten Flusses

\bar{Q} = Quellen $\bar{Q} > 0$ oder Senken $\bar{Q} < 0$,

wobei u_i die Komponenten des Windvektors (u, v, w) im Kartesischen Koordinatensystem x_i (x, y, z) repräsentiert und t die Zeit. Weiterhin wurde vereinfachend angenommen, dass keine Relativgeschwindigkeit zwischen der Substanz und der Umgebungsluft existiert und die molekulare Diffusion gegenüber der turbulenten Diffusion vernachlässigt werden kann (Tangermann-Dlugi und Fiedler, 1983).

Diese Haushaltsgleichung beschreibt alle relevanten Vorgänge, die die Konzentration eines Stoffes in der Atmosphäre beeinflussen von der Ausbreitung von Spurengasen im Nahbereich einer Quelle z.B eines Schornsteins bis hin zu dessen globalem Transport (Fiedler, 2000).

Geht man weiterhin von horizontaler Homogenität des turbulenten Spurenstoffflusses aus und dreht das Koordinatensystem so, dass die u-Komponente in Richtung des mittleren Winds gerichtet ist, reduziert sich die Haushaltsgleichung auf:

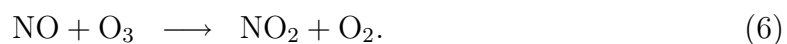
$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} - \frac{\partial(\overline{w' c'})}{\partial z} + \bar{Q}. \quad (3)$$

2.2 Troposphärisches Ozon - Sommersmogproblematik

Der chemische Abbau von anthropogen wie biogen emittierten Spurengasen wird in der Regel durch eine Kette von chemischen Reaktionen bewirkt, bei denen unter geeigneten Bedingungen Photooxidantien entstehen können. Auslöser und Antrieb dieser photochemischen Reaktionen, die u. a. bei Hammer (2001), Jacob (2000), Atkinson (2000), Poppe und Zimmermann (2000) und Finlayson-Pitts und Pitts (1986) ausführlich beschrieben werden, ist die Strahlung der Sonne, insbesondere deren UV-Anteil. Das von Schönbein (1840) entdeckte Ozon³ ist die Leitsubstanz dieses Prozesses. Ozon wird in der Troposphäre praktisch ausschließlich über die Reaktion von freien Sauerstoffatomen im Grundzustand O(³P) mit molekularem Sauerstoff gebildet. In der Grenzschicht ist NO₂ Träger des Sauerstoffatoms, das durch Photolyse bei Wellenlängen von $\lambda \leq 410 \text{ nm}$ abgespalten wird:



Das entstandene NO ist gleichzeitig wieder für den Ozonabbau verantwortlich:



Zwischen den Konzentrationen von O₃, NO und NO₂ stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, das als photostationäres Gleichgewicht (Abb. 1) bezeichnet wird. Bei hellem Sonnenlicht wird ein NO₂-Molekül in etwa alle zwei Minuten photodissoziiert und durchläuft an einem wolkenlosen Sommertag etwa 200 mal den sich aus Reaktion 4 - 6 ergebenden Zyklus (Bahe et al. 1980). Die sich einstellende Ozonkonzentration kann nach der von Leighton (1961) aufgestellten Beziehung berechnet werden:

$$[\text{O}_3] = \frac{j_1[\text{NO}_2]}{k_1[\text{NO}]}. \quad (7)$$

j_1 bezeichnet dabei die Photolysefrequenz von Reaktion 4 und k_1 den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion 6.

³Benannt nach dem griechischen Wort οζελω (riechen oder duften)

Die Summe der Konzentrationen von reaktivem Sauerstoff:

$$[\text{O}_x] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] + [\text{O}(^3\text{P})] \quad (8)$$

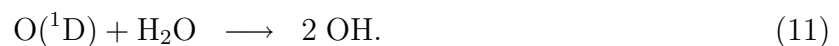
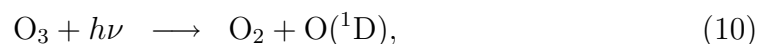
ist dabei konstant und Maß für eine ursprünglich vorhandene Ozonkonzentration, wenn in Gebieten mit starken NO-Quellen das vorhandene Ozon nach Reaktion 6 abgebaut wird, dieses aber in einiger Entfernung durch die Reaktionen 4 und 5 wieder rückgebildet wird. Da $[\text{O}(^3\text{P})] \ll [\text{O}_3], [\text{NO}_2]$ ist, kann mit guter Näherung

$$[\text{O}_x] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] \quad (9)$$

angenommen werden.

Damit neues Ozon gebildet wird, muss diesem Zyklus aus dem rechten Kreislauf in Abbildung 1 reaktiver Sauerstoff zugeführt werden. Dies geschieht über Peroxiradikale RO_2 . R steht dabei entweder für ein Wasserstoffatom oder eine organische Verbindung, der ein Wasserstoffatom entzogen wurde. Peroxiradikale entstehen beim Abbau von organischen Spurengasen aus anthropogenen oder biogenen Quellen. Sie reagieren mit NO unter Bildung von NO_2 , ohne dass dabei Ozon verbraucht wird. Das so dem linken Kreislauf zugeführte NO_2 wird photolysiert (Reaktion 4), und es kommt zum Aufbau von Ozon. Bei einer Stadt mit hohen Emissionen ergibt sich dadurch folgender Effekt: Das in der herantransportierten Luft enthaltene Ozon wird durch in der Stadt emittiertes NO nach Reaktion 6 abgebaut, sodass in der Stadt selbst niedrigere Ozonkonzentrationen als im Umland anzutreffen sind. Die Konzentration von O_x erhöht sich durch den Abbau der im Stadtgebiet zugeführten organischen Verbindungen, und es kommt zum Aufbau von Ozon in der Abluftfahne. Die höchsten Konzentrationen werden ca. 50 – 100 km im Lee der Stadt angetroffen (Corsmeier et al., 2002).

Der Abbau der organischen Spurengase erfolgt durch Reaktion mit einem Hydroxylradikal OH. Dieses entsteht als Reaktionsprodukt des bei der Photodissoziation von Ozon bei Wellenlängen $\lambda \leq 310 \text{ nm}$ abgespaltenen angeregten Sauerstoffatoms $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasserdampf:



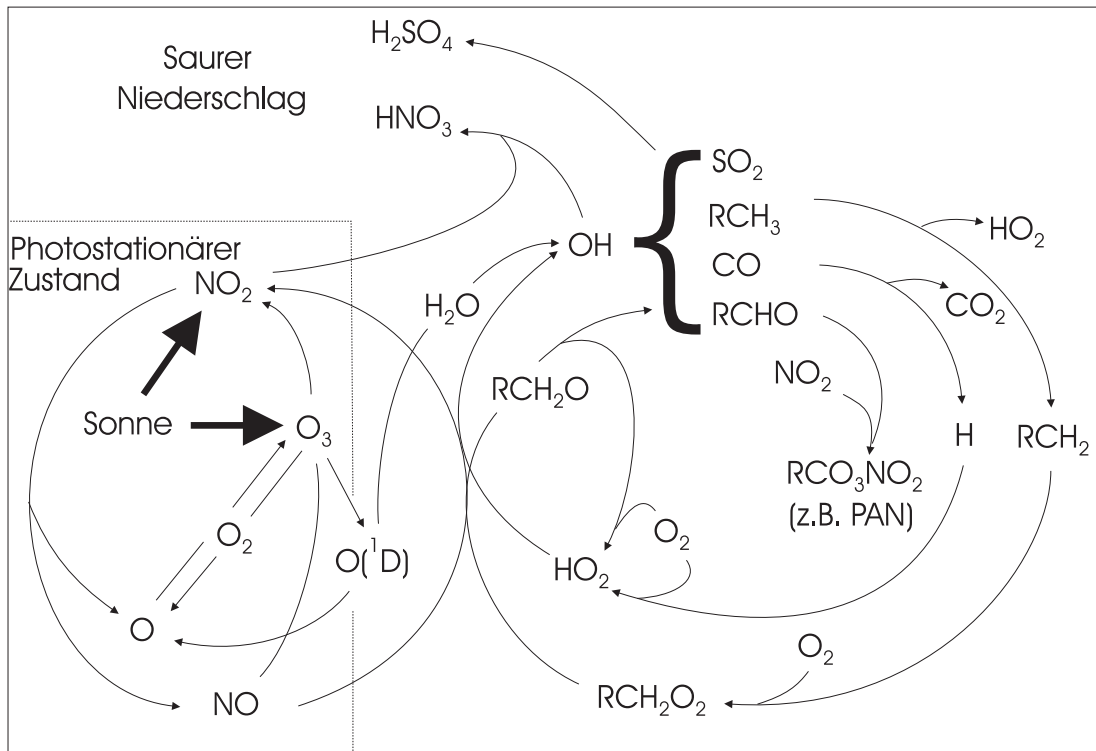
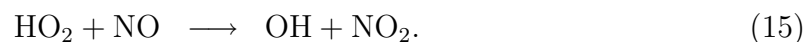
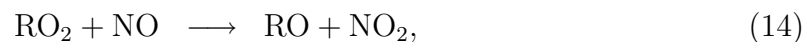
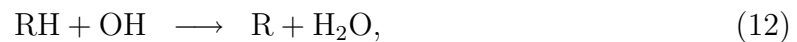


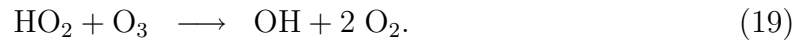
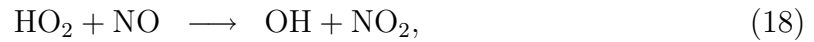
Abbildung 1: Chemische Reaktionspfade für die Ozonbildung in der bodennahen Atmosphäre nach Staehelin und Dommen (1994), aus Thürauf (2002). Der linke Kreislauf wird durch die Intensität der Sonnenstrahlung gesteuert, durch die die Photodissoziation von NO_2 erfolgt. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen NO_2 , NO und O_3 ein - der photostationäre Zustand.

Im Fall von Kohlenwasserstoffen RH geschieht dies nach den Reaktionen 12 - 15:



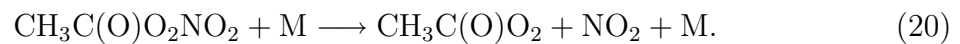
Der Abbau von Kohlenmonoxid trägt in Abhängigkeit der NO -Konzentration ebenfalls zur Ozonbildung bei:



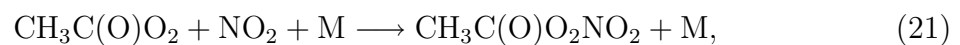


Ist die NO_x -Konzentration niedriger als 50 *ppt*, kommt es durch Reaktion 19 zu einer Nettoozonzerstörung. In den stärker belasteten bodennahen Luftmassen über Europa überwiegt allerdings Reaktion 18, und es kommt zur Ozonproduktion.

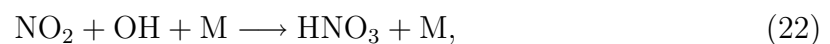
Eine weitere Quelle für NO_2 ist der thermische Zerfall von Peroxiacetylnitrat $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (PAN):



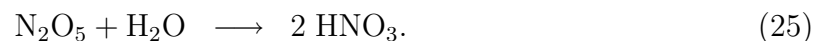
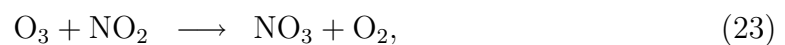
Der Abbau von Ozon erfolgt durch trockene Deposition am Boden und den Entzug von NO_2 aus dem linken Kreislauf auf Abbildung 1. PAN spielt dabei die Rolle einer Reservoirsubstanz,



da es in Abhängigkeit der Temperatur das gebundene NO_2 wieder frei gibt. Eine endgültige Senke ist dagegen die Bildung der gut wasserlöslichen Salpetersäure HNO_3 . Tagsüber erfolgt dies durch Reaktion mit einem Hydroxylradikal:



während der Nacht über die Bildung von Nitratradikalen und Distickstoffpentoxid:



2.3 Messstrategien

Betrachtet man die in der Haushaltsgleichung (Gleichung 2) beschriebenen Prozesse, die es zu messen gilt, um die Änderung der Konzentration eines Spurengases zu verstehen und berücksichtigt die Zahl der an der Bildung von Ozon beteiligten Gase, wird

der enorme Aufwand deutlich, der bei Feldexperimenten zur Untersuchung von Photo-smogepisoden betrieben werden muss. Turbulenz und Konvektion sorgen für vertikale Durchmischung der beteiligten Spurengase innerhalb der planetarischen Grenzschicht. Durch den Transport mit der mittleren Strömung werden die Substanzen innerhalb eines Tages um bis zu mehrere 100 *km* verfrachtet. Es handelt sich daher um ein regionales Phänomen, das durch die Messung an nur einem Ort nicht verstanden werden kann (Fiedler, 2000).

Bodengebundene Messungen an mehreren für das Untersuchungsgebiet repräsentativen Standorten ermöglichen die kontinuierliche Erfassung meteorologischer Größen sowie einer großen Anzahl von Spurengasen über einen langen Zeitraum. Da keine wesentlichen Einschränkungen bezüglich Größe, Gewicht und Energieverbrauch bestehen und Vibrationen, Beschleunigungen, Druck- und Temperaturänderungen nicht auftreten oder durch technische Maßnahmen vermieden bzw. vermindert werden können, steht eine große Auswahl von unterschiedlichsten Verfahren zur Messung von Spurengasen zur Verfügung. Die BERLIOZ-Messkampagne (Fiedler et al., 2000; Becker und Möller, 1998) ist dafür ein gutes Beispiel. Mobile Systeme auf Messfahrzeugen oder Schiffen erlauben situationsbedingte Standortwechsel, schränken allerdings die Geräteauswahl bereits merklich ein. Abgesehen von Fernerkundungssystemen wie Sodar, Windprofiler und Lidar können bei bodengebundenen Messungen nur Informationen über bodennahe Vorgänge erfasst werden, zudem besteht die Gefahr der Beeinflussung durch lokale Effekte. An Messmasten und Türmen lassen sich Vertikalprofile und turbulente Flüsse in der bodennahen Grenzschicht kontinuierlich und über einen längeren Zeitraum bestimmen. Die dazu notwendige Anzahl gleichartiger Messgeräte erfordert allerdings hohen finanziellen Aufwand. Zur Messung von Spurengasen lassen sich Multiplexeinrichtungen mit Ansaugleitungen in mehreren Höhen verwenden (Corsmeier et al., 2003), wodurch die Kontinuität allerdings verloren geht. Fesselsonden erweitern die Vertikalprofile bis in ca. 1000 *m* Höhe. Sie schränken jedoch Größe und maximales Gewicht der verwendbaren Messgeräte stark ein. Neben Temperatur, Feuchte und Wind lassen sich nur noch wenige luftchemische Komponenten wie Ozon und Stickstoffdioxid erfassen (Baumbach

et al., 1993). Die Messungen selbst sind diskontinuierlich, wetterabhängig und häufig erheblich durch Auflagen der Flugsicherungsbehörden eingeschränkt.

Radiosonden können bis in die Stratosphäre vordringen. Die daran einsetzbaren Messgeräte müssen allerdings trägheitsarm, klein, leicht, sparsam im Energieverbrauch und durch den unvermeidbaren Verlust zudem preiswert sein. Mit der Brewer-Mast Sonde existiert für Radiosonden nur ein verfügbares System zur Messung von Ozon. Andere Spurengase lassen sich derzeit nicht messen. Wie bei Fesselballonen sind nur wenige Systeme für Messkampagnen verfügbar. Der hohe Aufwand für Personal und Gerät beschränkt zudem die Anzahl der möglichen Aufstiege. Beobachtungen in einem Lagrangeschen System ermöglichen Freiballone, die mit der Strömung treiben und so die Erfassung von Zustandsänderungen eines Luftpakets im zeitlichen Verlauf erlauben. Luftschiffe bieten aufgrund Ihrer geringen Fahrtgeschwindigkeit die Möglichkeit auch mit relativ trägen Sensoren Vertikal- und Horizontalverteilungen über kleineren Gebieten zu bestimmen. Wie bei Frei- und Fesselballonen ist der Einsatz allerdings wetterabhängig, die zur Verfügung stehende Nutzlast und das Platzangebot in der Gondel sind dagegen geeignet auch größere Messsysteme und Bedienpersonal mitzuführen.

Nur Messflugzeuge sind in der Lage die für Photosmogepisoden relevanten großen Gebiete mit Messungen zu bedienen. Sie sind daher unverzichtbarer Bestandteil aller mit diesem Themenkomplex in Zusammenhang stehenden Feldmesskampagnen in Europa wie in den USA (Solomon, 2000; Fiedler, 2000; Menut, 2000; Berkowitz und Shaw, 1997; Trainer, 1995; Stahelin und Dommen, 1994; Fiedler, 1992). Flugzeugmessungen stellen extrem hohe Anforderungen an die Messsysteme. So muss die Position und Eigenbewegung des Fluggeräts exakt erfasst werden, um den Windvektor berechnen zu können (Lenschow, 1986). Zudem müssen die verwendeten Sensoren den durch die hohe Beweglichkeit des Fluggeräts und Turbulenz entstehenden schnelle Änderungen von Temperatur, Druck, Feuchte und Spurengaskonzentrationen folgen können. Beschränkungen bezüglich Größe, Gewicht und Energieverbrauch, Unempfindlichkeit gegenüber Einflüssen durch die Flugzeugbewegung und notwendige Genehmigungen machen die Entwicklung spezieller Messsysteme notwendig, die zusammen mit den Betriebskosten für

das Flugzeug selbst hohen finanziellen Einsatz erfordern. Unter Berücksichtigung der fliegerischen Machbarkeit müssen für den erfolgreichen Einsatz die Flugmuster den wissenschaftlichen Zielsetzungen angepasst werden. Bei einer Budgetstudie gilt es die Flüsse der zu budgetierenden Variablen am Rand des Gebietes und deren Verteilung im Inneren zu bestimmen. Verwendet werden dazu vertikal gestaffelte horizontale Flugabschnitte senkrecht zur Strömungsrichtung im Luv und Lee des Untersuchungsgebiets sowie versetzte horizontale Flugstrecken, unter Umständen in mehreren Höhen im Gebiet selbst. Wichtig dabei ist, dass während des Fluges stationäre Bedingungen herrschen. Der Einsatz mehrerer Flugzeuge vertikal gestaffelt verringert die Messzeit zur Erfassung der Verteilungen erheblich. Die direkte Messung von turbulenten Flüssen erfolgt im Allgemeinen auf ausreichend langen geraden Flugabschnitten (Lenschow et al., 1994). Durch das Befliegen mehrerer Höhenniveaus wird deren Divergenz bestimmt (Grunwald, et al., 1998). Vertikalsondierungen liefern Aufschluss über Schichtung und Zustand der Atmosphäre. Werden Sie zeitlich versetzt am selben Ort durchgeführt, lässt sich die lokalzeitliche Änderung in verschiedenen Höhen bestimmen. Damit sind bis auf auf die Quellen und Senken alle Terme der Haushaltsgleichung durch Flugzeugmessungen abgedeckt. Letztere ergeben sich daher als Restglied.

Bei einer Prozessstudie wird der Einsatz von Messflugzeugen auf den einzelnen Prozess (z.B. eine Konvektionszelle) ausgerichtet. Es gilt seine räumliche Struktur und sein zeitliches Verhalten hinreichend gut zu vermessen (Fiedler, 2000). Im Falle einer Gewitterzelle bietet sich der Einsatz zweier Flugzeuge unterschiedlicher Flugleistung an. Das erste misst unterhalb sowie im unteren Bereich der Wolke, während das leistungsstärkere den oberen Bereich der Wolke und die Luft darüber vermisst.

Letztendlich liefert aber nur das Zusammenspiel aller dieser Messsysteme und Messplattformen ein wirklich vollständiges Bild des atmosphärischen Zustands und schafft eine Datenbasis, die geeignet ist, die gesetzten Ziele zu erreichen.

3 Messungen chemischer Komponenten vom Flugzeug aus

Das Forschungsflugzeug Dornier 128-6, D-IBUF (Abbildung 2) wird seit 1987 vom Institut für Flugführung der Universität Braunschweig betrieben. Die zweimotorige turboprop Maschine in klassischer Dornier-Bauweise mit oben liegendem Tragwerk und rechteckigem Rumpfquerschnitt eignet sich neben ihrem Haupteinsatzgebiet für Forschungsaufgaben im Bereich der Flugführung und Flugmesstechnik aufgrund ihrer Flugleistungen und der leistungsfähigen Messeinrichtung besonders gut als Plattform für meteorologische und luftchemische Messungen in der unteren Troposphäre (Hankers, 1989).



Abbildung 2: Das Forschungsflugzeug Dornier 128-6, D-IBUF des Instituts für Flugführung der Universität Braunschweig.

Erwähnenswert ist die komplette Instrumentierung für Sicht- und Instrumentenflugbedingungen mit Wetter-Radar und elektronischem Fluginformationssystem (EFIS) sowie die umfangreiche Standardmessausrüstung zur Erfassung des Flugzustands und zahlreicher meteorologischer Parameter, die in Tabelle 18 zusammengefasst sind.

Das Honeywell Lasernav Trägheitsnavigationssystem und das Novatel Millennium GPS liefern die Datenbasis zur Onlineberechnung integrierter, driftfreier Navigationsdaten mit gutem dynamischem Verhalten (Lipp et al., 1995), die die Basis der in Echtzeit ausgeführten Berechnung der hochfrequenten Windgeschwindigkeits- und Windrichtungsdaten bilden (Vörsmann, 1985).

Der im Jahr 2000 erneuerte Nasenmast, in dessen Messkopf (Abbildung 55) nun die 5-Loch-Sonde samt Druckgebern, Temperatur- und Feuchtesensoren untergebracht sind, ermöglicht störungsfreie Messungen bis zu seiner Eigenfrequenz von 25 Hz .

Die im selben Jahr modernisierte Messanlage erlaubt Abtastfrequenzen von bis zu 1 kHz und stellt gegenüber dem vorherigen System eine um den Faktor 4 erhöhte Datenrate von nunmehr 100 Hz zur Verfügung. Neben der Erfassung der Messdaten der zur Standardausrüstung gehörenden Sensoren stehen unter anderem 24 Analogeingänge mit einer Auflösung von 16 Bit, 14 Eingänge mit 13 Bit, 6 serielle RS232 Schnittstellen, 3 ARINC429 Ein- und 2 Ausgänge sowie 8 digitale Ein- und 2 Ausgänge für TTL Pegel zur Erfassung von zusätzlichen Sensoren zur Verfügung. Die Möglichkeiten der Echtzeitdarstellung von für den Flug wichtigen Messgrößen wurden mit der neuen Anlage ebenfalls erheblich erweitert und verbessert. Entscheidungen über den weiteren Flugverlauf wie z. B. die Anpassung der Flughöhe an die Grenzschichtentwicklung oder eventuelle Wiederholungen von Flugabschnitten werden dem an Bord anwesenden Wissenschaftler dadurch erheblich erleichtert.

Gute Manövrierfähigkeit bei einer Fluggeschwindigkeit von lediglich 65 $m s^{-1}$ im Messeinsatz erlaubt minimale Kurvenradien von 400 m und ermöglicht den Einsatz über stark strukturiertem Gelände in sehr niedriger Höhe (Corsmeier et al., 2001). Die nicht bedruckte Kabine begrenzt zwar die maximale Flughöhe auf 7000 m , erleichtert dafür jedoch den Einbau von zusätzlichen Sensoren, Mess- und Lufteinlasssystemen. Selbst

der Einbau eines Abwurfschachtes für meteorologische Fallsonden (Kottmeier et al., 2001), die erstmals im Jahr 2000 zum Einsatz kamen, ließ sich mit relativ geringem konstruktions- und zulassungstechnischem Aufwand bewältigen.

Vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung wurde die D-IBUF für Messflüge bei den Messkampagnen EFEDA I + II (Corsmeier et al., 1995; Grunwald, 1996; Grunwald et al., 1996; Grunwald et al., 1998), REKLIP (Corsmeier und Walk, 1993), TRACT (Wachs et al., 1992; Zimmermann, 1995; Kanter et al., 1996; Koßmann, 1998; Koßmann et al. 1998), NORDEX (Baumhagl, 1998; Beltz, 1998), BERLIOZ (Becker und Möller, 1998; Steidl 1999; Corsmeier et al., 2002; Kanter et al., 2002), EVA 2 (Slemr und Friedrich, 1998; Slemr et al., 2002; Kanter et al., 2002), Konvex2000 (Corsmeier und Kottmeier, 2000; Kottmeier et al., 2001), ESCOMPTE (Hasel, 2002; Thürauf, 2002) und Vertikator (Fiedler et al., 2002) häufig im Verbund mit Forschungsflugzeugen anderer Experimenteinsatznehmer eingesetzt. Bei der Teilnahme an Qualitätssicherungsprogrammen konnte die hohe Datenqualität sowohl der meteorologischen Parameter und der daraus berechneten turbulenten Flüsse (Corsmeier et al., 1995; Kanter et al., 1996) als auch der Spurengasmessungen (Kanter et al., 2002) nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit des Einbaus zusätzlicher Messgeräte und deren Anbindung an die Bordmessanlage wurde bei all diesen Experimenten genutzt. Bei den beiden EFEDA Experimenten wurde zusätzlich ein Lyman- α Feuchtesensor und ein Heimann KT4 Strahlungsthermometer integriert. Die TRACT Messkampagne erforderte den Einbau einer GFAS Ozonsonde (Güsten et al., 1998) und einer Einrichtung zur Befüllung von Luftprobenbehältern zur späteren Analyse im Labor. Für die NORDEX Messkampagne, bei der das Hauptinteresse dem Vertikaltransport von Spurengasen und der Turbulenz in Mischungsschicht und Entrainmentzone galt, wurden erstmals mehrere Gasanalytoren installiert. Dabei zeigte sich, dass der verwendete Stickoxidmonitor (Monitor Labs ML 9841A) aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber schnellen Druckänderungen und der viel zu hohen Trägheitszeit für den Flugzeugeinsatz nicht geeignet ist. Die Kombination aus der schnellen, aber nur relativ messenden Chemilumineszenz-Ozonsonde (Güsten et al., 1992; Güsten et al., 1994) und dem langsamen, absolut messenden Ozonmoni-

tor (Environnement O3 41M) zur Bestimmung der Absolutkonzentration erwies sich als gute Basis für die Messung des turbulenten Flusses von Ozon. Der relativ einfache Aufbau des Mess- und Einlasssystems brachte allerdings einige Unzulänglichkeiten mit sich (Baumhagl, 1998).

Das sich zunehmend auf die Untersuchung von konvektiven Systemen und der damit einhergehenden turbulenten Vertikaltransporte von Impuls, Wärme, Feuchte und Spurengasen, insbesondere von Ozon und seinen Vorläufersubstanzen konzentrierende Interesse machte die Entwicklung eines Chemie-Moduls zur Ergänzung der Messausrüstung der D-IBUF notwendig. Ziel der Entwicklung ist ein möglichst universelles Luftchemiemesssystem zur Bestimmung der turbulenter Flüsse von Ozon, Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, mittels Kovarianzmethode. Optimiert für den Einsatz in der D-IBUF, soll sich das Messsystem dennoch auch am Boden und mit möglichst geringen Modifikationen in anderen Messflugzeugen betreiben lassen, woraus sich die folgenden Hauptanforderungen an das Messsystem ergeben:

- Modularer Aufbau zum einfachen Transport und schnellen Einbau in den Messsträger (innerhalb weniger Stunden).
- Betrieb mit eigener Datenerfassung und online Visualisierung wichtiger Messgrößen und Systemzustandsparameter sowie Übergabe der Messdaten in Echtzeit an die bordeigene Datenerfassung der D-IBUF.
- Definierte Hardware-Schnittstellen für alle Stromversorgungs- und Datenleitungen mittels Steckverbinder.
- Entwicklung und Bau von Lufteinlasssystemen, angepasst an die verwendeten Analysegeräte bezüglich Luftmenge, Druckverhältnisse, Leitungsmaterial, Feuchteabscheidung, Filter und eventueller Konverter.

Durch den Einsatz in Forschungsflugzeugen ergeben sich weitere Anforderungen und Limitierungen für das Messsystem:

- Minimierung des Gewichts.
- Limitierung der elektrischen Leistungsaufnahme.
- Flugzeugspezifische Spannungsversorgung notwendig.
- Vorgegebene Modulgröße durch das vorhandene Messregal.
- Eingeschränkte Verwendung von kritischen Zubehörelementen, insbesondere von brennbaren, explosionsgefährlichen oder brandbeschleunigenden Betriebsgasen oder Flüssigkeiten sowie ausreichende Festigkeit aller verwendeten Elemente und Halterungen zur Erreichung der notwendigen luftfahrttechnischen Zulassung.
- Unabhängigkeit von den im Flugbetrieb schnell variierenden Umgebungsbedingungen wie Druck, Temperatur, Feuchte und den nicht zu vermeidenden Vibrationen.
- Handhabbarkeit im Messbetrieb: insbesondere kurze Aufwärmphasen und Vorlaufzeiten sowie einfache und fehlersichere Kalibriermöglichkeiten bei nicht idealen Umgebungsbedingungen im Freien oder in Hangars.
- Vermeidung der Kontamination des Systems durch Flugzeugabgase auf Flugplätzen.

Zur Reduzierung von Systemrisiko und Kosten wurden bei der Entwicklung, sofern vorhanden und geeignet, erprobte und kommerziell erhältliche Komponenten verwendet und an die Messbedingungen im Flugzeug angepasst. Die anfängliche Planung beinhaltete zudem noch die online Messung von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC). Sie wirken zusammen mit den Stickoxiden als limitierende Größe bei der bodennahen Ozonproduktion und sind daher von besonderem Interesse für Untersuchungen im Zusammenhang mit der Sommersmogproblematik. Da es derzeit auf dem Markt keinen für den Betrieb in einem Flugzeug mit der Flugleistung einer Dornier 128 geeigneten VOC-Analysator gibt, der die gewünschte zeitliche Auflösung mit der notwendigen Empfindlichkeit und Genauigkeit erreicht, wurde dieses Vorhaben bisher

nicht weiter verfolgt. So benötigt der im Motorsegler der schweizerischen MetAir eingesetzte, stark modifizierte Chromatosud airmoVOC 1010 trotz allem für eine Messung bzw. ein Chromatogramm eine vorhergehende Anreicherungsphase von 5 Minuten. Dies entspräche bei der Dornier 128 einer Flugstrecke von 20 *km*!

Eine bei der Enviscope GmbH in Auftrag gegebene Konzeptstudie (Enviscope, 1998) lieferte die Grundkonstruktion und Aufteilung des Messsystems sowie die Konzeption des Lufteinlass- und Datenerfassungssystems und eine Übersicht der am Markt erhältlichen und für den geplanten Einsatz geeigneten Gasanalysatoren. Insbesondere die geschickte Aufteilung in 4 Einzelmodule die sich durch zwei Personen ohne größere Probleme transportieren und schnell in das in der D-IBUF vorhandene Regal einrüsten lassen, erwies sich beim späteren Einsatz als sehr vorteilhaft.

3.1 Gasanalysatoren

Das Einsatzgebiet, die Bestimmung turbulenter Spurengasflüsse mittels Kovarianzmethode vom Flugzeug aus, stellt an die Gasanalysatoren extrem hohe Ansprüche bezüglich Messgeschwindigkeit und Genauigkeit (Tabelle 1).

Hinzu kommen die erwähnten, nicht unerheblichen Beschränkungen bezüglich Platzbedarf, Leistungsaufnahme und Gewicht, die Umgebungsbedingungen im Flugzeug selbst und die teilweise wesentlich stärker und schneller als am Boden variierenden Messgrößen, sodass sich die Anzahl geeigneter und am Markt erhältlicher Gasanalysatoren erheblich reduziert und Modifikationen an den prinzipiell geeigneten Geräten unvermeidbar sind (Schufmann und Giehl, 1989, Daum und Springston, 1993). Im einzelnen wurden für das Chemiemodul die folgenden Geräte ausgewählt:

3.1.1 Ozon - Chemilumineszenzsonde & Environnement S.A. O3 41M

Nach den positiven Erfahrungen mit der schnellen Chemilumineszenz-Ozonsonde und dem Environnement O3 41M während der NORDEX Messkampagne wurde diese Gerätekombination für den Einsatz im Chemiemodul ausgewählt. Sie wird ebenfalls, allerdings

Tabelle 1: Gerätetechnische Anforderungen an das Chemiemesssystem

	Messbereich	Auflösung	Genauigkeit	Präzision	Trägheit T_{90}
NO	0.05 – 500 <i>ppb</i>	0.1 <i>ppb</i>	10 %	5 %	1 <i>s</i>
NO_x	0.05 – 500 <i>ppb</i>	0.1 <i>ppb</i>	10 %	5 %	1 <i>s</i>
NO_y	0.05 – 500 <i>ppb</i>	0.1 <i>ppb</i>	10 %	5 %	1 <i>s</i>
O₃, schnell	0.01 – 500 <i>ppb</i>	0.01 <i>ppb</i>	50 %	50 %	0.05 <i>s</i>
O₃, langsam	0.5 – 500 <i>ppb</i>	0.1 <i>ppb</i>	10 %	5 %	5 <i>s</i>
CO	1 – 2000 <i>ppb</i>	1 <i>ppb</i>	10 %	5 %	1 <i>s</i>
CO₂	300 – 1000 <i>ppm</i>	0.5 <i>ppb</i>	25 %	25 %	0.05 <i>s</i>
Druck und Temperaturbereich für alle Geräte: 0 – 40 °C, 1050 – 500hPa					

in stark modifizierter Form, beim CARIBIC Projekt auf Linienflügen mit einer Boeing 767 (Brenninkmeijer et al., 1999; Nolle, 1996) erfolgreich eingesetzt.

Die Konstruktion der schnellen Chemilumineszenz-Ozonsonde basiert auf dem von Schmidt, 1989 vorgestellten Gerät. Aufgrund der besseren Eignung für den Einbau und Betrieb in der D-IBUF wurde allerdings die "Rohrversion" der Sonde (Mönnich, 1992) bevorzugt und mit Genehmigung des Patentinhabers nachgebaut. Die Sonde zeichnet sich durch ihren einfachen Aufbau, die kompakte Bauweise, unkomplizierte Handhabung, sehr kurze Ansprechzeit und durch die niedrige Nachweisgrenze aus. Es handelt sich allerdings nicht um ein Absolutmessgerät und es besteht eine erhebliche Abhängigkeit des Messsignals vom jeweils verwendeten Chemilumineszenzplättchen und dem Betriebszustand der Sonde.

Da die Chemilumineszenzsonde im Vergleich mit den anderen im Modul verwendeten Gasanalysatoren einen besonders hohen Messgasstrom benötigt und lediglich ein Axiallüfter für den Gasumsatz im Gerät selbst vorgesehen ist, wurde für den Einsatz im Chemiemodul ein eigener, in Flugrichtung ausgerichteter Lufteinlass vorgesehen (Abb. 3). Für dessen Auslegung wurde folgende einfache Abschätzung herangezogen:

Die Chemilumineszenzsonde benötigt in der gewählten Bauform einen Messgasstrom von mindestens 80 l min^{-1} . Geht man von der idealisierten Annahme einer reibungsfreien Strömung aus, lässt sich der Messgasfluss folgendermaßen abschätzen: Bei einer Fluggeschwindigkeit von $v = 65 \text{ m s}^{-1}$ und einem Einlassquerschnitt von $d = 0.01 \text{ m}$ ergibt sich ein Durchfluss von $V = \frac{\pi}{4} d^2 v = 5.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 306 \text{ l min}^{-1}$ durch den Einlassquerschnitt. Geht man weiterhin davon aus, dass der verwendete Axiallüfter die Reibung im Zuleitungssystem kompensiert, sollte in jedem Fall eine ausreichende Messgasmenge für den Betrieb der Chemilumineszenzsonde vorhanden sein.

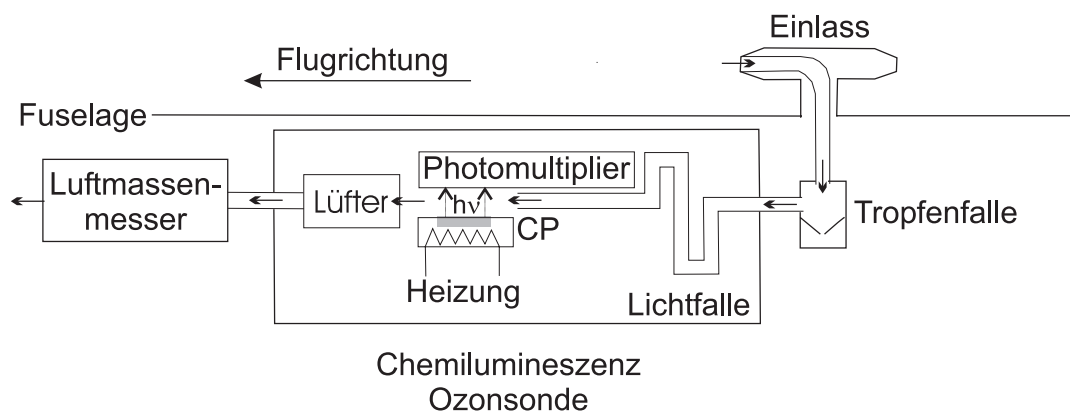
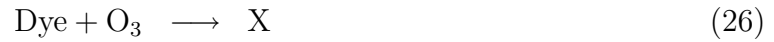


Abbildung 3: Chemilumineszenz-Ozonsonde mit eigenem Lufteinlass, Tropfenfalle zur Abscheidung von Wolken- oder Regentropfen und Luftmassenmesser.

Eine direkt unter dem Einlasssystem in der Flugzeugkabine montierte Tropfenfalle sorgt für eine sichere Abscheidung von mit dem Luftstrom aufgenommenen Wolken- oder Regentropfen bevor die Messluft die Sonde erreicht. Mit dem Eintreten in die Chemilumineszenzsonde passiert der Luftstrom eine Lichtfalle und wird anschließend am Chemilumineszenzplättchen CP vorbeigeführt (Abb. 3). Dabei handelt es sich um ein mit Silicagel beaufschlagtes Aluminiumplättchen, das mit einem organischen Farbstoff (Coumarin 47) getränkt wurde. Ein Teil der in der Messluft vorhandenen Ozonmoleküle diffundiert während der Passage in die Beschichtung des Plättchens und löst dort eine

chemische Reaktionskette aus (Schurath et al., 1991; Schmid, 1993):



mit: Dye = Ausgangsfarbstoff

X = unbekanntes Zwischenprodukt

Y* = angeregtes Zwischenmolekül mit Grundzustand Y

Z = unbekanntes Zerfallsprodukt von X, ohne Quantenabstrahlung,
kann wieder der Ausgangsfarbstoff sein

Die Reaktionskinetik lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$V_{\text{Bildung}} = k_1 \cdot [\text{Dye}] \cdot [\text{O}_3] \quad (30)$$

$$V_{\text{Abbau}} = k_2 \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{X}] + k_3 \cdot [\text{X}] \quad (31)$$

Für den Gleichgewichtszustand gilt dann:

$$V_{\text{Bildung}} = V_{\text{Abbau}} \quad (32)$$

$$[\text{X}]_{\text{g}} = \frac{k_1 \cdot [\text{Dye}]}{k_2 + \frac{k_3}{[\text{O}_3]}} \quad (33)$$

mit: V_{Bildung} = Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung des Zwischenprodukts X

V_{Abbau} = Reaktionsgeschwindigkeit für Abbau von X

k_1, k_2, k_3 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

[] = Konzentration der jeweiligen Substanz

$[\text{X}]_{\text{g}}$ = Gleichgewichtskonzentration von X

Bei der Reaktion des Farbstoffs mit Ozon entsteht ein unbekanntes, angeregtes Zwischenprodukt Y*, welches seine Anregungsenergie in Form von Licht im Wellenlängenintervall von 440 – 550 nm wieder abgibt. Der dabei entstehende Photonenstrom ist

in erster Linie proportional zum Ozonpartialdruck in der Messluft. Er wird von einem, dem Chemilumineszenzplättchen gegenüber liegenden Photomultiplier (Hamamatsu 931B) empfangen, verstärkt und in ein analoges, elektrisches Signal umgewandelt. Die Messluft passiert anschließend den Lüfter und verlässt die Sonde. Der nachfolgende externe Luftmassenmesser erfasst den Messgasstrom, welcher aufgrund fehlender Regelmöglichkeiten mit dem Flugzustand variiert und ermöglicht eine entsprechende nachträgliche Korrektur des Ausgangssignals der Sonde. Für den Betrieb am Boden ist es möglich am Ausgang des Luftmassenmessers einen modifizierten, regelbaren Industriesauger (Festool CT 22E) anzuschließen, um einen ausreichend hohen Luftdurchsatz in der Sonde auch ohne Staudruck zu gewährleisten. Die Verwendung des Saugers ist insbesondere bei hohen Umgebungstemperaturen auch während der Wartephasen vor und zwischen Messflügen zur Abfuhr der in der Sonde entstehenden Abwärme angeraten. Wird dieser nicht verwendet, so wird die Messluft in die Flugzeugkabine entlassen.

Es ist offensichtlich, dass dem Chemilumineszenzplättchen entscheidende Bedeutung bei diesem Messverfahren zukommt. So zeigt das Ausgangssignal der Chemilumineszenzsonde neben der primären Abhängigkeit vom Ozonpartialdruck unerwünschte zusätzliche, teils erhebliche Abhängigkeiten vom Herstellungsprozess der Plättchen aufgrund von Dosier- und Verteilungsungenauigkeiten (Nolle, 1996), deren Vorgeschichte (Alter, Lagerungsbedingungen) und eine durch den Verbrauch von Coumarin 47 hervorgerufene Signalabschwächung in Form einer Drift. In der Literatur findet man einige Varianten des Herstellungsprozesses solcher Chemilumineszenzplättchen (Tabelle 20). Allen Varianten gemeinsam ist die Verwendung des Farbstoffs Coumarin 47, der wegen seiner spezifischen Reaktion mit Ozon und seiner hohen Lichtausbeute im Spektralbereich $< 500 \text{ nm}$, dem maximalen Empfindlichkeitsbereich preiswerter Photomultiplier, ursprünglich gewählt wurde (Sahand, 1986). Einen automatisierbaren Herstellungsprozess zur Verminderung von Fertigungstoleranzen beschreibt Speuser, 1989. Für alle dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen, wurden ausschließlich Plättchen aus der Fertigung der mittlerweile nicht mehr existenten Firma GFAS, Immenstaad verwendet, die sich durch geringe Fertigungstoleranzen besonders auszeichnen.

Weiterhin beeinflussen die für chemische Reaktionen typische Temperaturabhängigkeit, der Einfluss des Flugzustands in Form von Luftmengenschwankungen und Druck in der Sonde sowie eine bekannte positive Querempfindlichkeit zu Wasserdampf das Ausgangssignal der Chemilumineszenzsonde in unerwünschter Weise.

Besondere Maßnahmen bei der Konstruktion der Sonde, deren Integration in das Chemiemodul sowie die entwickelten Kalibrier- und Auswertemethoden ermöglichen es, diese Einflussfaktoren auszuschalten bzw. ihre Effekte entsprechend zu korrigieren. So sorgt eine Thermostatisierung des Chemilumineszenzplättchens in der Sonde für konstante Temperaturverhältnisse in dessen Umgebung und somit für die Unabhängigkeit des Messsignals von der Temperatur des Messgases. Ein in der Ozonsonde integrierter Pt 100 Sensor ermöglicht die Kontrolle und Erfassung der Gerätetemperatur während des Betriebs. Die Verwendung eines Massenflussmessers für hohe Durchflussraten mit besonders geringem Druckverlust (Bronkhorst Low Δp Flow F-103D) liefert die Eingangsdaten für die Korrektur der Signalvariation bedingt durch Schwankungen des Messgasstroms. Die Korrektur der Druckabhängigkeit lässt sich auf einfache Weise mit Hilfe der Messdaten für den statischen Druck und Fluggeschwindigkeit relativ zur umgebenden Luft (true air speed) der bordeigenen Instrumentierung der D-IBUF berechnen. Ein im Chemiemodul vorhandenen Piezo-Drucksensor (Greisinger GMDP) mit geringerer Genauigkeit steht alternativ zur Verfügung. Auch die Korrektur der Feuchtequerempfindlichkeit lässt sich mit den Daten der bei allen Flügen mit mehreren Sensoren gemessenen Feuchte umsetzen. Die spezielle Konstruktion der Tropfenfalle (Abb. 4) sorgt dafür, dass abscheidendes Wasser durch eine kleine Öffnung im Boden des luftdurchströmten oberen Behälterteils in ein darunter gelegenes Reservoir fließt und somit eine unerwünschte Befeuchtung der Messgases während anschließender Flugphasen in trockeneren Luftmassen vermieden wird.

Der größte und wichtigste Einflussfaktor auf das Messsignal, die Empfindlichkeit des Chemilumineszenzplättchens selbst wird durch die Verwendung der Kombination der Sonde mit dem Environnement O3 41M UV-Absorptionsanalysator kompensiert. Durch die Übertragung der Kalibrierung vom O3 41M auf das Ausgangssignal der Chemilu-

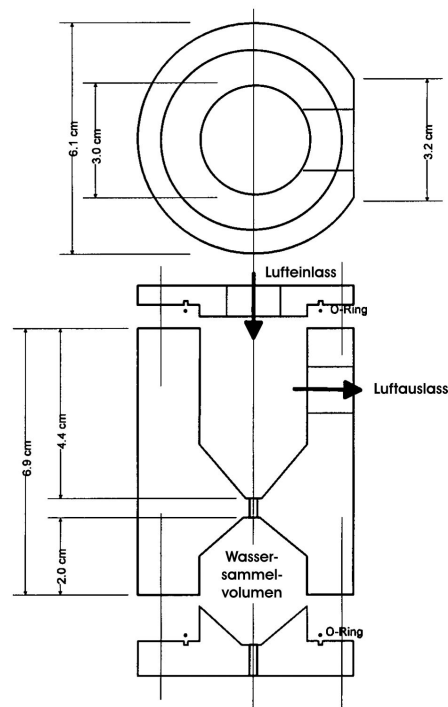


Abbildung 4: Tropfenfalle zu Abscheidung von mit dem Luftstrom aufgenommenen Wassertröpfchen (Enviscope, 2001).

mineszenzsonde lässt sich für jeden einzelnen Flug bzw. Flugabschnitt ein für den aktuellen Zustand der Ozonsonde gültiger Kalibrierparametersatz bestimmen (siehe Abschnitt 4.4.1).

Beim Environnement 03 41M handelt es sich um ein eigentlich für den Bodeneinsatz entwickeltes Modell, das sich jedoch mit geringen Modifikationen gut für Messungen mit einem Flugzeug einsetzen lässt. Das Gerät arbeitet auf Basis der Lichtabsorption von Ozon im ultravioletten Bereich des Spektrums. Ausgenutzt wird die Absorption des Lichts einer Niederdruck Quecksilberdampf UV-Lampe (Abb. 5) auf einer Strecke von 73,05 cm (Abb. 6). Nach dem Lambert-Beer Gesetz gilt für die

Abschwächung von monochromatischer Strahlung beim Durchgang durch Materie innerhalb einer kleinen Schichtdicke dx für jede Intensität:

$$dI_{\lambda} = \alpha I_{\lambda} dx \quad (34)$$

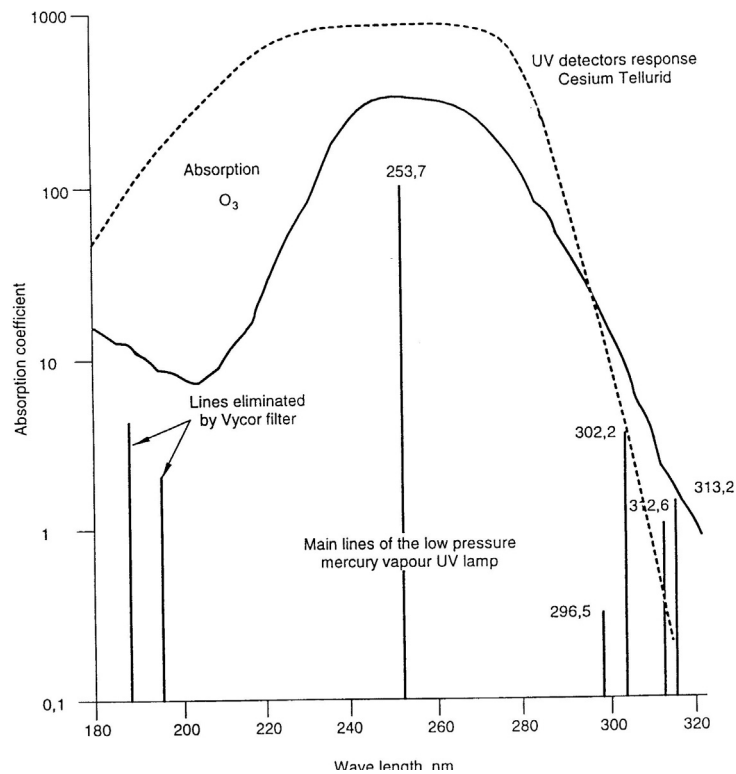


Abbildung 5: UV-Absorptionsspektrum von Ozon und spektrale Empfindlichkeit des im Environnement O3 41M verwendeten UV Detektors (Environnement, 1995).

wobei der Absorptionskoeffizient α die Eigenschaften des Mediums ausdrückt. Durch Integration erhält man die Intensität, die nach dem Durchgang einer endlichen Länge von der Ausgangsintensität übrig ist:

$$I_{\lambda}(x) = I_{\lambda,0} e^{-\alpha x} \quad (35)$$

mit: x = Länge des Lichtwegs

α = Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von Wellenlänge und Dichte

$I_{\lambda,0}$ = Anfangsintensität

I_{λ} = Intensität nach dem Durchgang

Für das O3 41M, welches die Hauptlinien der Quecksilberdampfampe bei 253.7 nm für die Messung der Ozonkonzentration ausnutzt, erhält man:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda,0} e^{-\alpha_m \rho_{O_3} x} \quad (36)$$

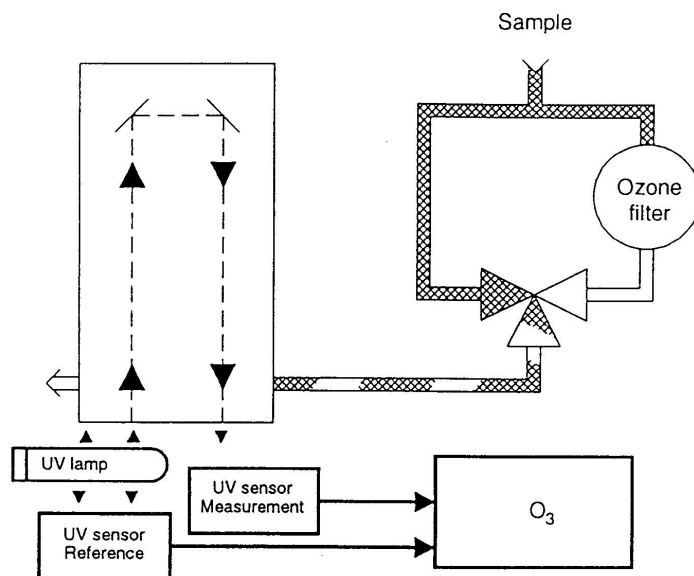


Abbildung 6: Funktionsprinzip des Environnement O3 41M Ozonanalytors.

bzw.

$$I_{\lambda} = I_{\lambda,0} e^{-\alpha_c \rho_{O_3} x} \quad (37)$$

mit: x = Küvettenlänge (Länge des Absorptionspfades) α_m = Dichtebezogener Absorptionskoeffizient ($6.59 \cdot 10^{-6} m^2 \mu g^{-1}$) ρ_{O_3} = Ozondichte in $\mu g m^{-3}$ α_c = Absorptionskoeffizient bezogen auf das Mischungsverhältnis, dichteabhängig, bei STP gilt $\alpha_c = 2.14$, $\alpha_m = 3.08 \cdot 10^{-6} m^{-1}$ c = Volumenmischungsverhältnis in ppb.

Für das Volumenmischungsverhältnis und damit nach dem Daltonschen Gesetz auch für das Verhältnis von Ozonpartialdruck zu Gesamtdruck ergibt sich:

$$c = \frac{p_{O_3}}{p} = \frac{1}{\alpha_c x} \ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda}} \quad (38)$$

Der Absorptionskoeffizient α_c von Ozon für die verwendete Wellenlänge wurde vom Hersteller experimentell bestimmt und beträgt $3.08 \cdot 10^{-6} m^{-1}$ bei STP ($T = 273 K$

und $p = 1013 \text{ hPa}$). Entsprechend erhält man im Messbetrieb die aktuelle Ozonkonzentration anhand folgender Gleichung:

$$c = \frac{p_0 T}{p T_0} \frac{1}{\alpha_c x} \ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_\lambda} = \frac{p_0 T}{p T_0} \frac{1}{k} \ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_\lambda} \quad (39)$$

mit $k = 22500$.

Temperatur und Druck werden durch Sensoren in der Küvette ständig gemessen. Die Messung selbst läuft nach einem festen Zyklus ab. Zuerst wird der Messgasstrom durch einen Ozonscrubber⁴ vollständig von Ozon befreit. Nach einer Spülzeit von 4 s erfolgt die Bestimmung des Nullsignals während einer Dauer⁵ von 1 s. Danach wird durch das Umschalten des 3-Wege Ventils die Messluft direkt in die Messkammer geleitet und das vom vorhandenen Ozon abgeschwächte Signal nach einer Spülzeit von 4 s wiederum über 1 s gemessen. Das Ergebnis einer Messung liegt jeweils nach dem Ablauf eines Messzyklus von 10 s auf dem Display und am Analogausgang des Analysators vor.

Da es bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 65 m s^{-1} also nur alle 650 m einen Messwert gibt, der wiederum nur aus der Messung über eine Teilstrecke von 65 m s^{-1} entstammt wurde das Gerät so modifiziert, dass die aktuelle Stellung des 3-Wege Ventils ein im Gerät vorhandenes Relais steuert, dessen Stellung von der Datenerfassung des Chemiemoduls mit aufgezeichnet wird. Dadurch lässt sich der Flugabschnitt, der letztendlich zum Messergebnis führt genau bestimmen.

Da der Analysator nur für einen Druckbereich von $1050 - 500 \text{ hPa}$ ausgelegt ist und zudem die eingebaute Membranpumpe bei niedrigen Drücken nicht die geforderte Luftmenge von 1.5 l min^{-1} zu liefern vermag, wird der Analysator am druckstabilisierten Arm des Gasversorgungssystems (Abb. 18) betrieben. Weiterhin wurde die Verschlauchung im Gerät so geändert, dass zwischen Küvette und Membranpumpe ein externer Massenflussregler (Bronkhorst F-103D) betrieben werden kann. Dazu wurden lediglich 2 Anschlussstücke (Fitting) für $6/4 \text{ mm}$ -Schlauch in die Rückwand des Analysators eingesetzt, der Ausgang der Küvette mit dem einen und der Eingang der Membranpumpe

⁴selektiver Ozonfilter

⁵einstellbar

mit dem anderen Fitting intern verbunden. Der eingeschleifte Massenflussregler sorgt unter allen Flugbedingungen für einen konstanten Messgasstrom von 1.5 l min^{-1} und ermöglicht dessen Aufzeichnung mit der Datenerfassungsanlage des Chemiemoduls. Diese Modifikation ist bei einem eventuellen Gerätedefekt schnell und ohne großen Aufwand bei einem baugleichen Ersatzgerät durchführbar. Auf das Relaisignal zum aktuellen Messstatus muss dann allerdings verzichtet werden.

3.1.2 Stickoxide - NO_xTO_y

Der Stickoxidanalysator bildet das Herzstück des Chemiemoduls. Während der Konzeptionsphase des Chemiemoduls fiel die Entscheidung zugunsten des NO₂-selektiven nasschemischen Messverfahrens auf Basis der Chemilumineszenzreaktion mit Luminol⁶. Geräte, die auf diesem Messverfahren beruhen, benötigen zwar im Vergleich mit den Analysatoren auf Basis der chemilumineszenten Gasphasenreaktion von NO mit O₃ einen nicht unerheblich größeren Wartungsaufwand, sind jedoch einfacher im Aufbau, erheblich kleiner und leichter und weisen zudem einen wesentlich geringeren Energiebedarf auf. Da das Konzept des Chemiemoduls die Messung von mindestens 3 Stickoxidkomponenten (NO, NO₂, NO_y) vorsieht, sind mindestens drei getrennte Messeinheiten notwendig, da die angestrebte hochfrequente Messung einen Multiplexbetrieb schon allein wegen der sonst notwendigen Spülzeiten ausschließt. Die einzigen geeigneten und kommerziell erhältlichen Analysatoren auf Basis der Gasphasenchemilumineszenzreaktion von NO mit O₃ der Firma Eco Physics sprengen alleine schon aufgrund ihres Gewichts von mehr als 50 kg pro Messeinheit (Analysator + Vakuumpumpe) und der Größe der notwendigen Konverter die Möglichkeiten, die ein Forschungsflugzeug vom Typ Dornier 128-6 bieten kann.

Die ersten NO₂ Analysatoren, welche die Chemilumineszenzreaktion mit Luminol ausnutzen wurden von Maeda et al., 1980 und Wendel et al., 1983 vorgestellt. Ähnlich wie bei der schnellen Chemilumineszenzozonsonde beruht das Messprinzip darauf, die

⁶5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine dione

Messluft mit der Reaktionssubstanz in Kontakt zu bringen und die Intensität mit Hilfe eines Photomultipliers zu erfassen. Dabei besteht erheblicher Spielraum bezüglich des Aufbaus und der Geometrie der Messzelle selbst. Maeda et al., 1980 verwenden 2 Konfigurationen eines Geräts in vertikaler Anordnung, bei dem sich der Photomultiplier, durch ein Quarzfilter getrennt, oberhalb der Reaktionszelle befindet. In der einen Konfiguration werden Luminollösung und Messluft über zwei getrennte Leitungen in die Messkammer befördert und kurz unterhalb des Photomultipliers mit einander in Kontakt gebracht. Die dabei unvermeidliche Tropfenbildung sorgt für ein stark schwankendes Ausgangssignal. Die 2. Konfiguration verfügt über einen Luminolsumpf, über dessen Oberfläche die Messluft geblasen wird. Diese Konfiguration liefert wesentlich homogenere Signale, eignet sich allerdings nur für Labormessungen, da durch Neigung der Zelle oder Wellen auf der Luminoloberfläche, ausgelöst durch Stöße bzw. Schwingungen wie sie beim Einsatz im Flugzeug unweigerlich vorkommen, Signalschwankungen entstehen. Das relativ große Luminolvolumen begrenzt zudem die zeitliche Auflösung, da die Luminolreaktion nicht nur auf der Oberfläche stattfindet. Wendel et al., 1983 ändern das Design der Messzelle und verwenden ein vertikal angeordnetes Filterpapier über welches die Luminollösung in einem Kreislauf in ein darunter gelegenes Reservoir läuft und von dort wieder nach oben gepumpt wird. Das Reservoir ist für den Photomultiplier, der gegenüber dem Filterpapier angebracht ist, nicht sichtbar. Das Messsignal entsteht auf der Oberfläche des Filterpapiers, über das die Messluft strömt. Erstmals findet dabei auch ein CrO_3 -Konverter Verwendung, der NO zu NO_2 aufoxidiert, so dass die Messung von NO_x möglich wird. Eine weitere Designänderung der Messzelle wird von Schiff et al., 1986 vorgestellt und findet in den kommerziell vertriebenen LUMINOX Geräten LMA-3 (Drummond et al., 1989) und später auch LMA-4 Verwendung. Eine Schlauchpumpe sorgt nun für den Transport der Luminollösung aus einem Voratsbehälter in die Messzelle, wo sie statt über ein Filterpapier über einen Baumwolldocht geführt wird und anschließend von dort in ein Behältnis für verbrauchtes Luminol gefördert wird. Der Baumwolldocht hat im Vergleich mit dem Filterpapier eine wesentlich höhere Standzeit, die ausschließliche Verwendung von neuem Luminol verhindert die Empfindlichkeitsdrift, die durch den Verbrauch des Luminols bei

der Chemilumineszenzreaktion entsteht. Kelly et al., 1990 verwenden ein modifiziertes LMA-3 erstmals in einem Flugzeug. Pisano und Drummond, 1996 stellen eine Ballonsonde zur Messung von NO_2 -Vertikalprofilen mit leicht modifizierter Messzelle und Luminolflussmessung vor. Die Messung von PAN mit einem thermischen Konverter in Verbindung mit dem Scintrex LMA-3 NO_2 Analysator in einer Multiplexanordnung wurde sowohl am Boden als auch an Bord eines Cessna 182 Forschungsflugzeug von Nikitas et al., 1997 durchgeführt.

Für den Einsatz im Chemiemodul fiel die Wahl auf das Gerät der Schweizer Firma MetAir. Der als NOxTOy bezeichnete Analysator verwendet neu entwickelte Messzellen und ist in der 4 kanaligen Variante in der Lage durch Verwendung von Chromtrioxidkonvertern, einem Molybdänkonverter und einem thermischen Konverter gleichzeitig NO_2 , NO_x , $\text{NO}_x + \text{PAN}$ und NO_y zu messen. Die prinzipiell guten Erfahrungen mit einem Leihgerät während der Messkampagnen von BERLIOZ und EVA 2, bei denen die Datenqualitätsziele für NO_2 und mit Einschränkung auch für NO_x bzw. NO_y (Mohnen, 1998; Kanter et al., 2002) trotz anfänglich häufiger Gerätedefekte und nur bedingt geeigneter Kalibriermöglichkeiten erreicht werden konnten, sorgten für die Entscheidung eine speziell für den Einsatz im Chemiemodul angepasste Version des NOxTOy Analysators zu entwickeln und zu bauen. Dabei galt es insbesondere die Zuverlässigkeit erheblich zu verbessern, den Wartungsaufwand zu verringern und die einfache Zugänglichkeit zu den mit Luminol in Verbindung kommenden Bauteilen, insbesondere den Messzellen und der Schlauchpumpe zu gewährleisten. Die Hauptkomponenten der Chemiemodulversion des NOxTOy (Messzellen, Signalelektronik und Konverter) wurden von MetAir bezogen, der mechanische Aufbau von der Enviscope GmbH durchgeführt.

Entsprechend Abbildung 7 bezieht das NOxTOy für den NO_2 , NO_x , und den $\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Kanal die Luft über den Universaleinlass aus dem Plenum (Abb. 18). Für den NO_y -Kanal wurde ein eigenes Einlasssystem (Abb. 11) mit integriertem Molybdänkonverter entwickelt. Ziel war es dabei, den auf 350°C beheizten Glaskörper, der die Molybdänspäne enthält so nah wie möglich am Lufteinlass zu platzieren, um die Adsorption und Reaktion von HNO_3 mit dem Einlassmaterial (Ryerson et al., 1999) zu

minimieren und den Glaskörper vor mechanischer Zerstörung durch Vibrationen zu schützen. Ein kurzes Stück 1/8 Zoll PFA⁷-Schlauch ragt entgegen der Flugrichtung aus dem Metallmantel des Einlasssystems und führt die Luft bis in das Glasrohr des Konverters. Nach der Konvertierung aller Stickoxidkomponenten zu NO stellt der Transport des Messgases zum nachfolgenden CrO₃-Konverter und weiter zur Messzelle in einem PFA-Schlauch kein Problem mehr dar.

Am einfachsten lässt sich das Funktionsprinzip des NO_xTOy am Beispiel des NO₂-Pfades in Abbildung 7 erläutern. Die Messluft wird über einen 1/8 Zoll PFA-Schlauch dem Plenum entnommen und in die Messzelle (Abb. 8) geführt. Dort passiert das Messgas die Oberfläche einer mit Luminol benetzten Glasfritte, auf der die Chemilumineszenzreaktion stattfindet. Das dabei entstehende Lichtsignal wird von einem gegenüberliegenden Photonenzähler (Hamamatsu H6240) empfangen, verstärkt und in ein elektrisches TTL-Signal umgewandelt. Es steht als Ausgangssignal für die Chemiemoduldatenerfassung zur Verfügung und wird zusätzlich geräteintern durch einen Frequenz-Spannungs-Wandler in ein analoges Spannungssignal gewandelt, welches an die Datenerfassungsanlage der D-IBUF übergeben wird und zur Steuerung der Kontrollanzeige auf der Frontplatte des NO_xTOy (Abb. 12) dient. Die Luminolverorgung erfolgt aus einem modifizierten Katheterbeutel, der den Kontakt der Luminollösung mit Umgebungsluft wirksam verhindert und mittels einer selbstdichtenden Schnellkupplung an den Vierfachverteiler vor der Schlauchpumpe angeschlossen wird. Eine von der Chemiemodulsoftware fernsteuerbare Schlauchpumpe (Ismatec Reglo Digital MS-4/12) fördert die Luminollösung kontinuierlich in die Messzelle, wo sie durch die Glasfritte gepresst wird. Der mit der Glasfritte in den Körper der Messzelle eingepresste Baumwollfaden ragt bis ins Reservoir für verbrauchtes Luminol und verhindert die Tropfenbildung am unteren Rand der Fritte und die sonst damit einhergehende Signalvariation. Der Luftstrom passiert das Reservoir der Messzelle und wird durch einen weiteren, auf der Frontplatte des NO_xTOy sichtbaren Wasserabscheider geführt. In zwei Stufen erfolgt nun die Trocknung des Luftstroms mittels zeolithischem⁸ Moleku-

⁷Perfluoralkoxy-Copolymer

⁸Zeolith, 1756 von A. F. von Cronstedt geprägt, Mineralien, die beim Erhitzen viel Wasser abgaben

larsieb (4 \AA), das erheblich mehr Wasser pro Volumeneinheit in seinem Gitter aufnehmen kann, als das nachfolgende Silicagel mit Farbindikator, das letztendlich nur wegen des Farbindikators als Warnung vor der Sättigung der Trockeneinrichtung verwendet wird. Auf Abbildung 12 sind die 4 großzügig dimensionierten Adsorberbehälter mit Molekularsieb in der oberen Öffnung liegend gut zu erkennen. Das Silicagel befindet sich in den 4 vertikal angeordneten Plexiglasröhrchen in der Mitte der NOxTOy-Frontplatte. Ein nachfolgender Feinfilter entfernt vorhandene Partikel im Gasstrom, bevor dieser einen Massenflussregler (Bronkhorst EL-Flow F-201C) passiert und durch die Membranpumpe das Gerät verlässt.

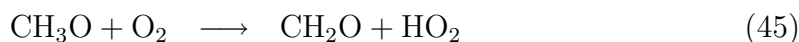
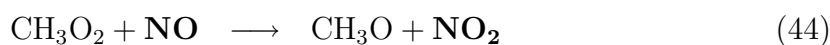
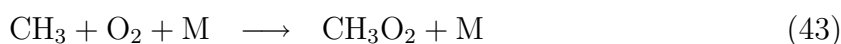
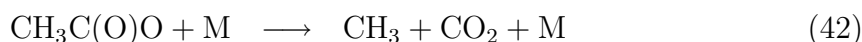
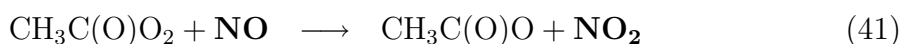
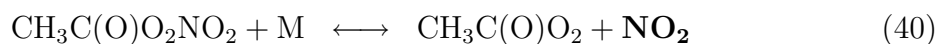
Großer Wert wurde bei der Entwicklung auf die Trennung des thermostatisierten “nassen” Bereichs des Geräts vom Bereich mit Konvertern und Geräteelektronik gelegt. So erkennt man auf Abbildung 12 deutlich die Zweiteilung des Geräts. Die Geräteteile sind im Einschub 4a integriert, lassen sich jedoch zu Wartungszwecken einzeln entnehmen. Alle Schlauch- und Elektroverbindungen sind gesteckt. Im unteren Teil des NOxTOy befindet sich der “nasse” Teil des Instruments. Man erkennt gut die Lüftungsschlitze der mittels Peltierelementen realisierten Thermostatisierung, den Plexiglaseinsatz mit Schlauchverbindern und Wasserabscheider und den Zugang zum thermostatisierten Bereich, dessen Abdeckung (mit Schauglas zur Kontrolle der Schlauchpumpe) dank der Schnellverschlüsse mühelos abzunehmen ist. Dahinter, im auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ stabilisierten Bereich, befindet sich der Katheterbeutel mit Luminol, der zur Außerbetriebnahme der Messzellen gegen einen gleichartigen Beutel mit destilliertem Wasser zum Ausspülen der sonst während der Lagerung auskristallisierenden Luminollösung ersetzt wird. Die Schlauchpumpe ist auf einem Schlitten montiert, so dass sie zur In- und Außerbetriebnahme herausgezogen werden kann. Dies erleichtert die dazu notwendigen Arbeiten erheblich. Etwas zurückgesetzt befinden sich 5 Messzellen, von denen eine als Reserve eingebaut wurde. Die Reservezelle ermöglicht es es beim Ausfall einer beliebigen Messzelle diese ohne Demontage des NOxTOy selbst in kurzer Zeit zu ersetzen. Die Entleerung des Reservoirs für verbrauchtes Luminol erfolgt für jede Messzelle einzeln über einen an jeder Zelle vorhandenen transparenten Absaugschlauch, der leicht bei

geöffneter Frontklappe zugänglich ist. Auf das Schlauchende wird dazu nach Messende eine Einwegspritze mit abgeschliffener Kanüle aufgesetzt und das verbrauchte Luminol abgesaugt. Hat man vor Messbeginn das im Reservoir vorhandene destillierte Wasser vollständig entfernt, ermöglicht diese Entleerungsmethode eine nachträgliche Kontrolle des Luminolflusses. Im normalen Messbetrieb sammeln sich etwa 2 ml Luminollösung pro Betriebsstunde im Reservoir einer jeden Messzelle, dessen Größe für ca. 5 Stunden Betrieb ausgelegt ist. Läuft das Reservoir über, wird mit der Messluft die überschüssige Flüssigkeit in den von der Frontplatte aus sichtbaren Wasserabscheider transportiert. Wird dies entdeckt, muss schnellstmöglich zumindest das Reservoir der Messzellen entleert werden. Dies kann relativ unproblematisch auch während eines Messflugs erfolgen.

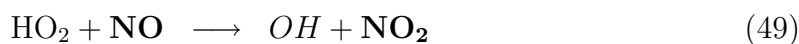
Da das Messsignal bei der Chemilumineszenzreaktion von NO_2 mit Luminol entsteht, ist es notwendig alle anderen zu messenden Stickoxidkomponenten durch chemische Konverter in NO_2 zu überführen (Abb. 9). So erfolgt die Messung von NO_x auf dem 2. Kanal des NO_xTOy mit Hilfe eines vor der Messzelle eingeschleiften CrO_3 -Oxidationskonverters (Davidson et al., 1991; Hutchinson and Brams, 1992; Cole et al., 1996; Hutchinson et al., 1999), der unter Anwesenheit von Luftsauerstoff NO in NO_2 überführt. Der im NO_xTOy verwendete Konverter besteht aus einem Glasrohr mit 6 mm Durchmesser und ca. 10 cm Länge, in dem sich, fixiert durch Glaswolle am Ein- und Ausgang, Siedesteinchen, die mit einer CrO_3 -Lösung behandelt wurden, befinden und von der Messluft vor Erreichen der Messzelle umströmt werden. Zur optischen Kontrolle des Konverterzustands ist dieser hinter einem Schauglas direkt an der Frontplatte des oberen, "trockenen" Teils des NO_xTOy rechts neben dem Silicagelbehälter angebracht. Mit der Feuchte der Messluft variiert die Farbe des Chromtrioxids von gelb-braun bei mittlerer Feuchte bis schwarz bei Austrocknung und damit leider auch die Konvertierungseffizienz (Levaggi et al., 1974, Williams and Davidson, 1993). Nach Hutchinson et al. (1999) erreicht ein CrO_3 -Konverter seine maximale Effizienz von nahezu 98 % bei einer relativen Feuchte des Messgases im Bereich von 15 – 45 %. Bei trockener Luft ist die Konvertierungsrate nahezu Null. Steigt die relative Feuchte über 45 %, nimmt die Effizienz des Konverters nahezu linear mit der Feuchte wieder

ab (Abb. 10). Dies erklärt den höheren Fehler der NO_x -Messung bei den Kampagnen BERLIOZ und EVA 2 (Kanter et al., 2002), bei denen zur Kalibrierung mit dem Ansyco Sycos K-GPT ein Gerät, das nur mit trockener Luft arbeitet zur Verfügung stand. Eine Temperaturabhängigkeit der Konvertereffizienz konnten Hutchinson et al. (1999) im Bereich von $15 - 35^\circ\text{C}$ nicht feststellen.

Kanal 3 des NO_xTOy verwendet denselben CrO_3 -Konverter wie Kanal 2 um Fehler durch unterschiedliche Konvertereffizienzen bei der Messung von $\text{NO}_x + \text{PAN}$ und der aus der Differenz der beiden Kanäle berechneten PAN-Konzentration zu vermeiden. Damit PAN mit der Luminol-Chemilumineszenzmethode gemessen werden kann, muss es in NO_2 umgewandelt werden. Dies geschieht mit einem thermischen Konverter der letztendlich aus einem Stück beheiztem $1/8$ Zoll PFA-Schlauch besteht. Beim Durchströmen des Konverters wird gewährleistet, dass das Messgas mindestens eine Temperatur von 100°C erreicht, bei der die PAN-Lebensdauer nur noch 0.2 s beträgt (Nikitas et al., 1997), wobei sowohl NO_2 als auch O_3 unbeeinflusst bleiben. PAN zerfällt entsprechend der folgenden Reaktionen:



weiterhin kann das in Reaktion 46 entstandene Hydroxylradikal mit CO weiterreagieren:



Arbeitet der vorgeschaltete CrO_3 -Konverters optimal, ist im Zulauf des PAN-Konverters kein NO mehr vorhanden. Es findet nur Reaktion 40 statt, und es entsteht ein NO_2 -Molekül pro zerfallenem PAN-Molekül. Sind die Feuchteverhältnisse ungünstiger, sodass eine nicht vollständige Oxidierung des im Messgas enthaltenen NO erfolgt, entsteht pro PAN-Molekül mehr als ein NO_2 -Molekül, wobei nach Nikitas et al. (1997) die maximale Anzahl von 4 NO_2 -Molekülen pro PAN-Molekül niemals erreicht wird. So spielen die Reaktion 47 - 49 des Peroxyradikals mit CO praktisch keine Rolle, bei NO-Restkonzentrationen von weniger als 2 *ppb* ist mit maximal 1.2 NO_2 -Molekülen pro PAN-Molekül aus der Reaktionskette 42 - 46 zu rechnen, bei im üblichen Messbetrieb unwahrscheinlichen NO-Restkonzentrationen von 5 *ppb* ist ein Faktor von 1.4 zu erwarten.

Für den NO_y -Kanal des NOxTOy wird eine Kombination aus einem Molybdänkonverter und einem Chromtrioxidkonverter verwendet. Prinzipiell käme für die NO_y -Messung selbstverständlich auch ein Goldkonverter in Frage. Die Entwicklung und die ersten Anwendungen beider Konvertertechniken gehen auf Anfang/Mitte der 80er Jahre zurück (Fehsenfeld et al., 1987). Beide Konvertertypen reduzieren alle NO_y -Komponenten (Summe aller Stickoxide bei den der Oxidationszustand des Stickstoffatoms +2 oder höher ist (Crosley, 1993), siehe Tabelle D.1) zu NO. Dadurch wird für die NO_y -Messung mit dem NOxTOy der nachfolgende CrO_3 -Konverter notwendig, der das entstandene NO unter Verwendung des Luftsauerstoffs zu NO_2 konvertiert. Die für die NO_y -Messung notwendige Konvertierung stellt eine große Fehlerquelle dar, da eine ganze Reihe von Stoffen mit gleichmäßig hoher Effizienz konvertiert werden muss, ohne dass nicht zu NO_y zählende Verbindungen mit konvertiert werden. Abweichungen zwischen einzelnen Messgeräten, selbst mit gleichartigen Konvertern unterschiedlicher Bauart erreichen insbesondere bei relativ niedrigen NO_y -Konzentrationen in gealterten Luftmassen schnell Werte von mehr als 30 % (Crosley, 1996). Bei zahlreichen Vergleichsmessungen wurden unterschiedlichste Baumuster und Betriebsweisen von Gold- und Molybdänkonvertern miteinander sowohl unter Laborbedingungen als auch während Feldmessungen am Boden und im Messflugzeugen verglichen (Fehsenfeld,

et al., 1987; Crosley, 1996, Kliner et al., 1997; Williams et al., 1998). Goldkonverter, die im allgemeinen aus einem massiven, auf $300 - 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ beheiztem Goldrohr bestehen und als Reduktionsgas Wasserstoff oder Kohlenmonoxid benötigen, sind bei niedrigen NO_y -Konzentrationen von wenigen $10 - 100\text{ ppt}$ gegenüber Molybdänkonvertern leicht im Vorteil. Da der zu erwartende Konzentrationsbereich bei den typischen Einsatzszenarien des Chemiemoduls in der D-IBUF wesentlich höher ist, kann problemlos auch ein Molybdänkonverter verwendet werden (Williams et al., 1998), wodurch auch die nicht unerheblichen zulassungstechnischen Schwierigkeiten, die durch das Mitführen der Reduktionsgase für einen Goldkonverter im Flugzeug entstehen umgangen werden können. Der für das NO_xTO_y speziell entwickelte Molybdänkonverter ist in keinem Fall vergleichbar mit den relativ preiswerten, kommerziell erhältliche Molybdänkonvertern, wie sie in NO_x -Analyatoren wie z. B. dem bei NORDEX verwendeten Monitor Labs ML 9841A Verwendung finden. Die mit solchen Geräten gewonnenen Messwerte sind je nach Zusammensetzung des NO_y häufig höher als die Summe von NO und NO_2 , wobei durch die ungünstige Anbringung, Bauform und Materialauswahl des Konverters nicht der Wert der NO_y -Konzentration erreicht wird. Die Platzierung des Konverters in einem eigenen Einlasssystem außerhalb der Flugzeugkabine möglichst dicht am Lufteinlass selbst, die konsequente Vermeidung von oxidierbaren Materialien (Kliner et al., 1997) und die Verwendung eines sehr kurzen, über eine Teilstrecke beheizten PFA Schlauchs für die Luftzufuhr ermöglichen die weitestgehend verlustfreie Zufuhr aller NO_y -Bestandteile bis zu den im vollständig aus Glas gefertigten Konverterkörper liegenden Molybdänspänen, auf deren Oberfläche die Reduktion zu NO stattfindet.

Wie bei der Chemilumineszenz-Ozonsonde hängt das Messsignal beim NO_xTO_y stark von den Eigenschaften und dem Zustand der die Chemilumineszenzreaktion hervorruhenden Substanz ab, in diesem Fall also der Luminollösung. Interessanterweise ist wie bei der Chemilumineszenzreaktion von Coumarin 47 mit Ozon der Reaktionsmechanismus nicht vollständig bekannt. Es ist zwar seit langem bekannt, dass Luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine dione) bei der Reaktion mit oxidierenden Spezies chemiluminesziert (Albrecht, 1928; Erdey et al., 1970; Kok et al., 1978). Genauere

Untersuchungen insbesondere des Chemilumineszenzspektrums der Luminolreaktion (White et al., 1964; White und Bursey, 1964) ergaben, dass die Lichtemission nicht durch das Luminol selbst, sondern durch ein bei der Reaktion gebildetes Zwischenprodukt (3-Aminophthalat) erfolgt (Abb. 13). Maeda et al., 1980 berichten erstmals von der Oxidation durch Sauerstoff in Gegenwart von NO_2 ohne Metallionen-Katalyse und verwenden dies als Basis für den ersten NO_2 -Analysator auf Luminolbasis. Die NO_2 -Chemilumineszenz mit Luminol weist bekannte Querempfindlichkeiten u. a. gegenüber PAN und O_3 auf (Maeda et al., 1980; Wendel et al., 1983), zudem reduziert CO_2 die NO_2 -Empfindlichkeit. Weiterhin nimmt die Empfindlichkeit durch Alterung der Luminollösung nicht unerheblich ab (Kelly et. al., 1990). Dies führt zu zahlreichen verschiedenen Kompositionen der für die Chemilumineszenz verwendeten Luminollösung, die sich typischerweise folgendermaßen zusammensetzt: $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Luminol, mit $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Natriumhydroxid (NaOH) oder Kaliumhydroxid (KOH) und $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Natriumsulfit (Na_2SO_3) sowie evtl. $0.05 \text{ \%}_{vol.}$ Methanol. Die Verwendung von Natrium- oder Kaliumhydroxid macht die Chemilumineszenzreaktion von Luminol mit NO_2 erst möglich und steuert deren Intensität. Dabei scheint das Natrium- oder Kaliumhydroxid sowohl die Lösung von NO_2 in der Luminollösung zu erleichtern als auch bei der Reaktion selbst teilzunehmen (Maeda et. al. 1980). Wird die NaOH- bzw. KOH-Konzentration zu hoch gewählt reagiert der Luftsauerstoff mit dem Luminol und erzeugt ein unerwünschtes Störsignal. Durch den Zusatz des Natriumsulfits wird einerseits die Empfindlichkeit gegenüber NO_2 erhöht und gleichzeitig die Ozonquerempfindlichkeit unter 1 % gedrückt. Den negativen CO_2 -Effekt eliminiert man durch das Anheben des pH-Wertes der Lösung auf $\text{pH} = 11.5$. Der Zusatz von Methanol verbessert die Empfindlichkeit und Selektivität der Luminollösung gegenüber NO_2 nochmals (Wendel et al., 1983). Übrig bleibt lediglich die Querempfindlichkeit gegenüber PAN, die sich beim NO_xTO_y durch die mit Kanal 3 bestimmte PAN-Konzentration korrigieren lässt. Andere Substanzen wie H_2O_2 , NO , HNO_3 , HONO , NO_3 , SO_2 , CH_2O , und CO stören die NO_2 -Messung bei in der Atmosphäre üblichen Konzentrationen nicht (Schiff et. al., 1986, Fehsenfeld et. al., 1990). Hohe NO -Konzentrationen im *ppm*-Bereich bewirken allerdings eine Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber NO_2 und

vergrößern den nichtlinearen Bereich der Chemilumineszenzreaktion (Cantrell et. al., 1993; Heitlinger et. al., 1995).

Dieser nichtlineare Bereich bei der Lichtausbeute der Chemilumineszenzreaktion von Luminol mit NO_2 findet sich, abhängig vom Design der Messzelle im Bereich von etwa 1 – 5 *ppb* NO_2 (Kelly et al., 1990; Cantrell et al., 1993). Zwar gibt es keine schlüssige Theorie über den Ablauf der Reaktion, aber es gibt empirische Formeln zur Beschreibung der Nichtlinearität. Kelly et al., 1990 beschreiben den Empfindlichkeitsverlauf durch eine Näherung der Form:

$$y = a + b e^{cx}, \quad (50)$$

wohingegen Heitlinger et al., 1995 folgende Gleichung verwenden:

$$y = \frac{a \cdot x^2}{x + b}, \quad (51)$$

mit: x = NO_2 -Konzentration

y = Analysatorsignal

a, b, c = Konstanten

Abbildung 14 zeigt die Empfindlichkeitskurve einer NOxTOy-Messzelle, die dem typischen Verlauf entspricht. Es gelingt gut das Empfindlichkeitsverhalten der Messzelle durch iteratives Anpassen der Konstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Gleichung 51 zu beschreiben. Prinzipiell wäre noch eine gerätetechnische Lösung des Nichtlinearitätsproblems durch Verwendung von NO_2 -Permeationsquellen denkbar. Dabei wird durch ein Permeationselement im Zulauf vor den Messzellen eine konstante Menge NO_2 dem Messgas zugegeben und damit die eigentliche Messung in den linearen Bereich verschoben. Dieses Verfahren wurde z.B. beim LUMINOX LMA-4 verwendet. Die besonderen Betriebsbedingungen beim Einsatz in einem Messflugzeug wie der Dornier-128 machen es aber schwierig, ein solches System mit ausreichender Genauigkeit zu betreiben. Dazu gehört vor allem das Fehlen von elektrischer Energie bei abgestelltem, nicht beobachtetem Fluggerät, sowie zwischen Flügen z.B. beim Tankvorgang. Dies bedingt u. a. die tägliche Außerbetriebnahme der Analysatoren und damit die Unterbrechung der für den Betrieb von Permeationselementen unbedingt notwendigen Thermostatisierung. Es wurde daher bei der Konstruktion des NOxTOy auf

die künstliche Anhebung des NO_2 -Signals in den linearen Bereich verzichtet und stattdessen ein spezielles vollautomatisches Kalibriersystem entwickelt, das es ermöglicht, durch zahlreiche Kalibrierpunkte im nichtlinearen Bereich den Empfindlichkeitsverlauf genau zu bestimmen.

Um den Unwägbarkeiten eigener Luminolmischungen aus dem Weg zu gehen, wurde bei allen dieser Arbeit zu Grunde liegenden Messungen ausschließlich die kommerziell erhältliche Luminollösung aus der Produktion von Scintrex verwendet, die sich durch gleichbleibend hohe Qualität, lange Lebensdauer und Optimierung zur Reduzierung der Querempfindlichkeiten auszeichnet. Zudem wurde durch die Anschaffung eines thermostatisierten Behälters für das mobile Kalibrierlabor eine dauerhafte Lagerung bei niedrigen Temperaturen während Messkampagnen ermöglicht.

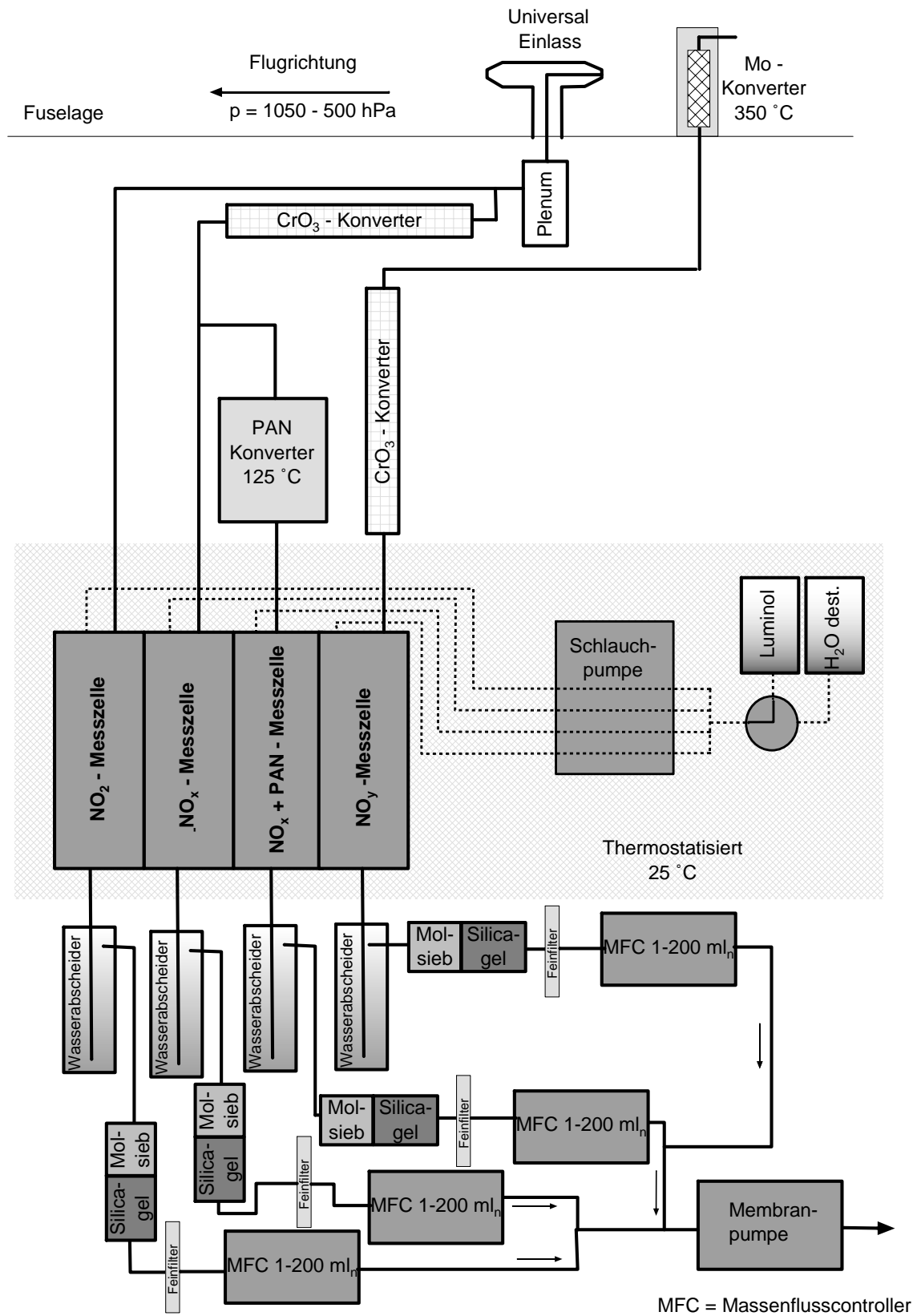


Abbildung 7: Schematische Darstellung des 4-Kanal Stickoxidanalysators NOxTOy.

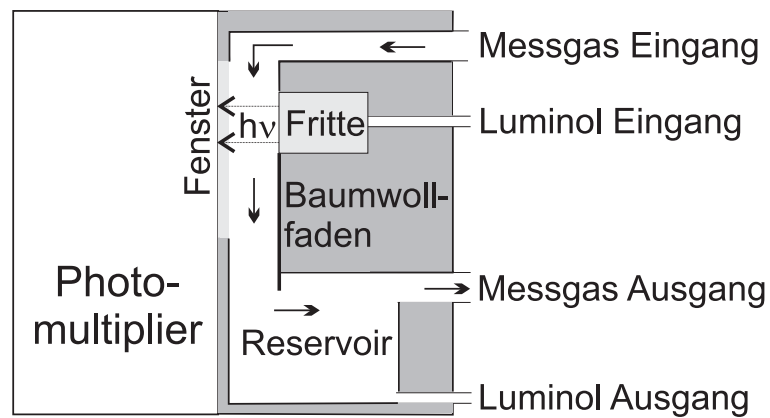


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Messzelle im Stickoxidanalysator NOxTOy.

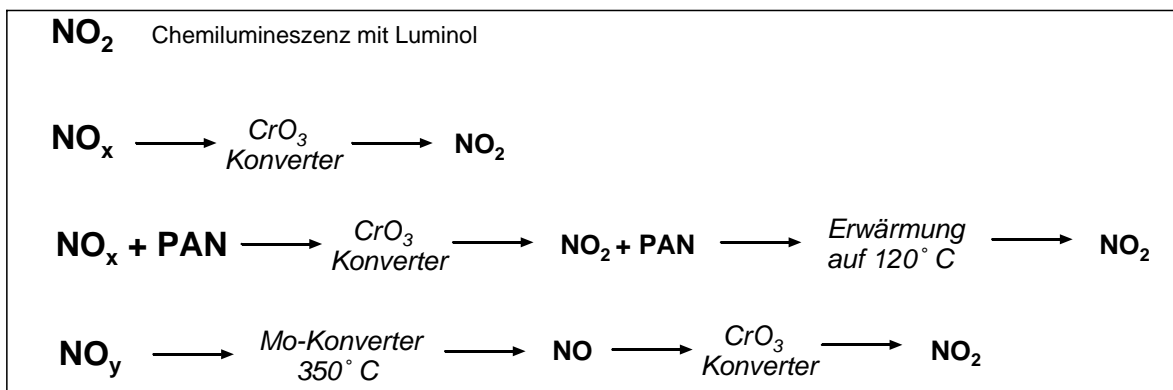


Abbildung 9: Konverter zur Stickoxidmessung im 4-Kanal Stickoxidanalysator NOxTOy

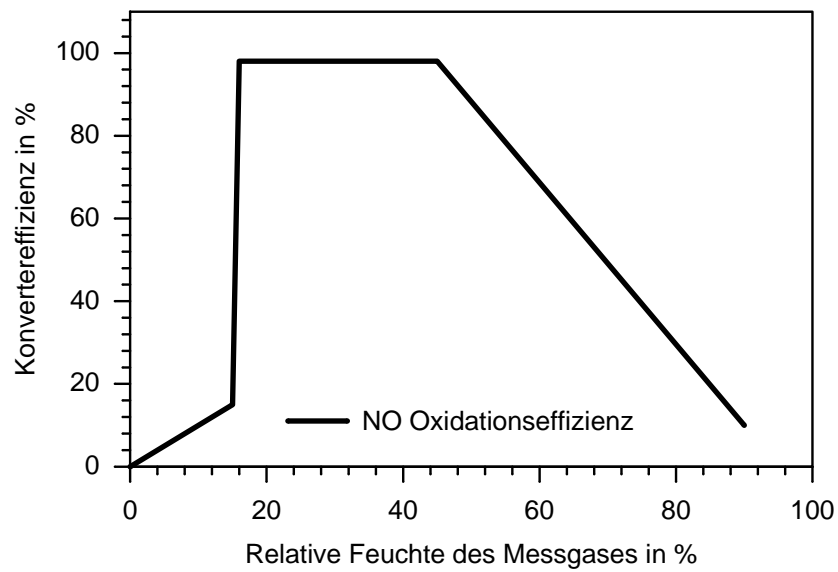


Abbildung 10: NO Oxidationseffizienz eines CrO_3 -Konverters in Abhängigkeit der Messgasfeuchte nach Hutchinson et al., 1999.

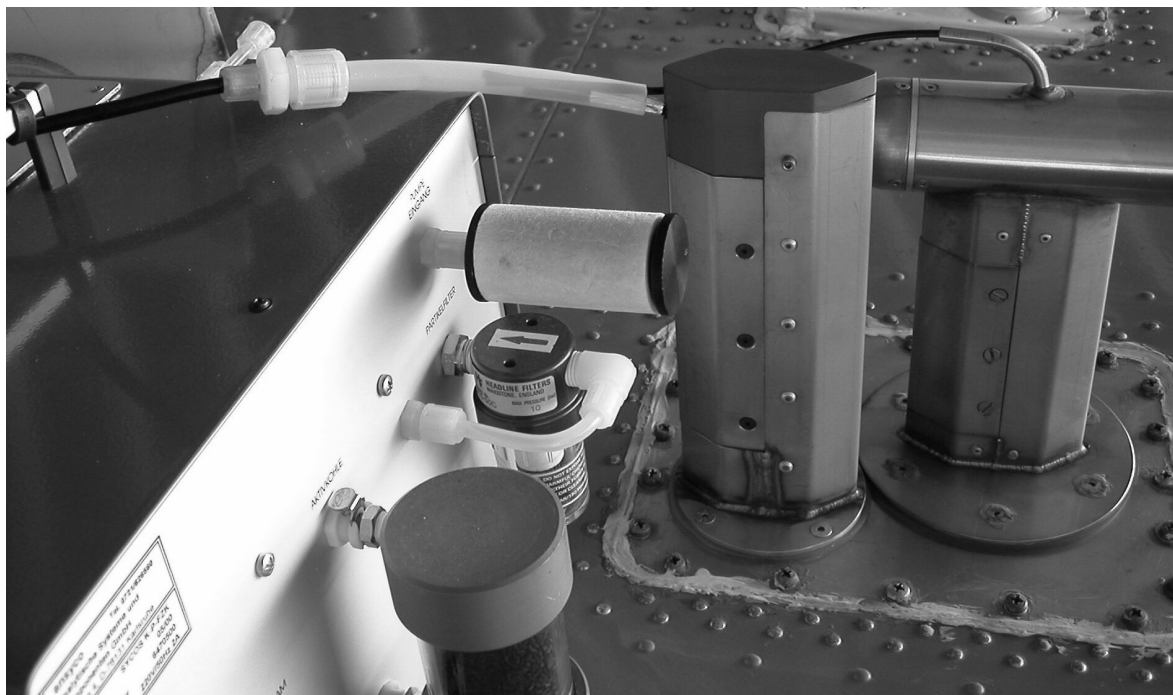


Abbildung 11: HNO_3 -Permeationsquelle (links), Einlasssystem mit integriertem Molybdänkonverter (Mitte) und Universaleinlasssystem (rechts) auf der Flugzeugkabine während der automatisierten Stickoxidkalibrierung.

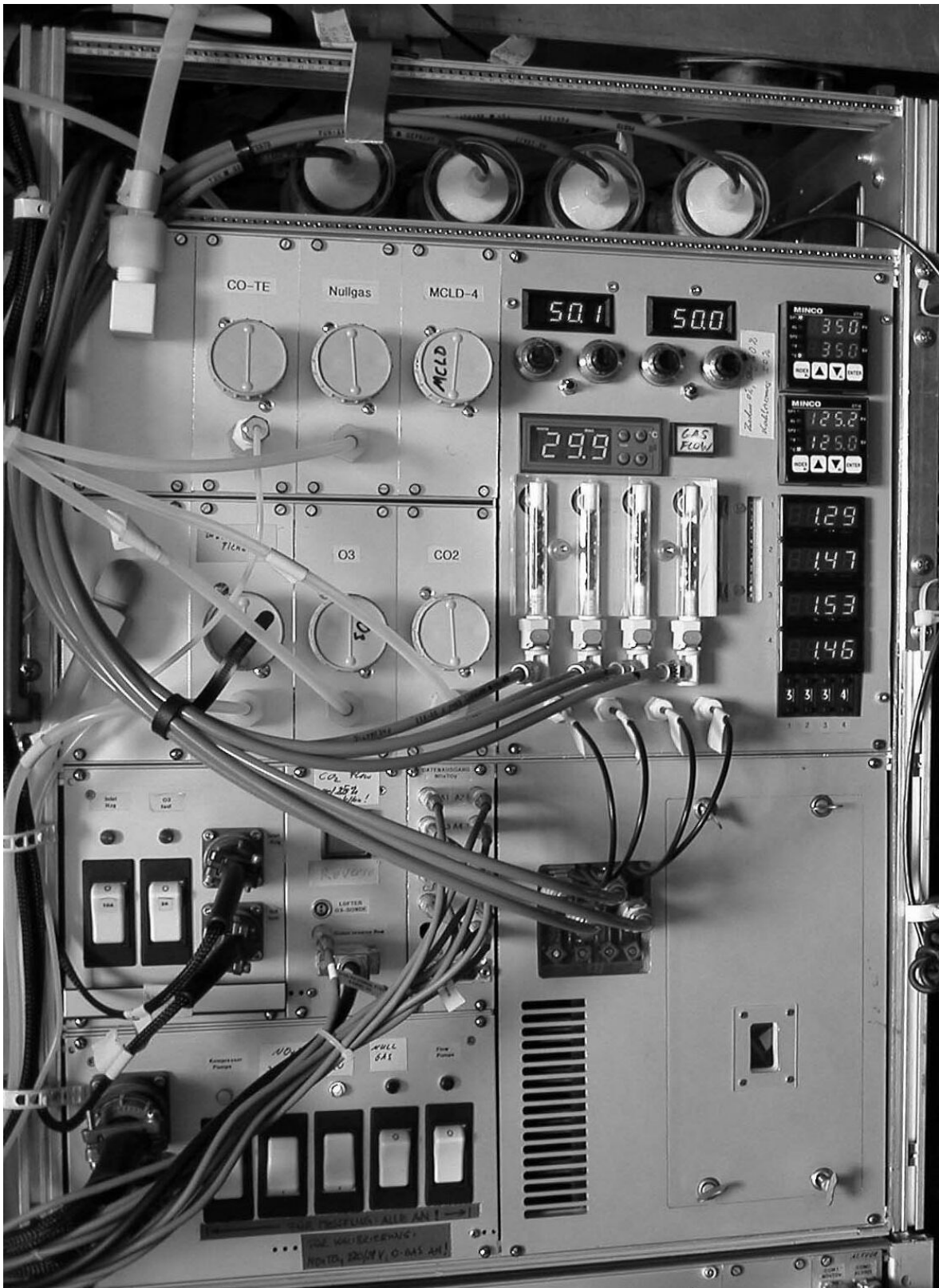


Abbildung 12: Chemiemodul "Einschub 4A" mit Luftverteilsystem (links oben), Stromverteiler (links unten) und 4-Kanal Stickoxidanalysator (rechts) sowie Adsorberbehälter mit Molekularsieb (oben, liegend).

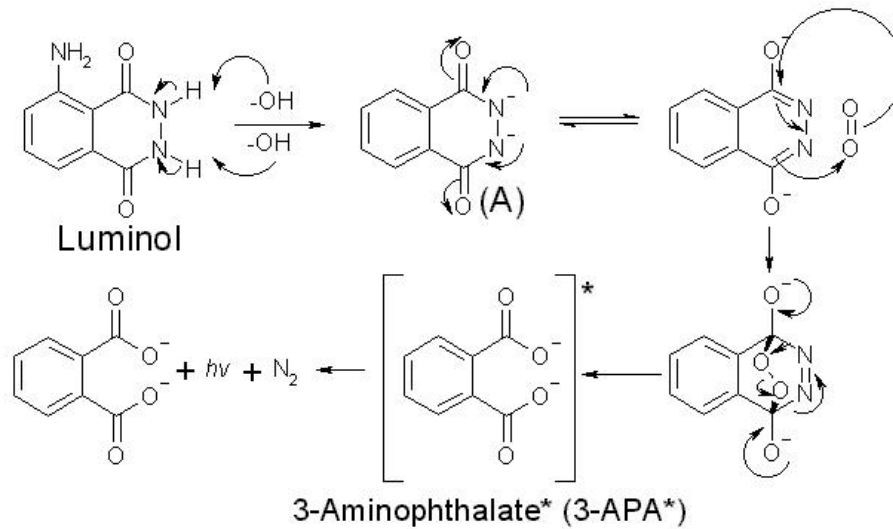


Abbildung 13: Mechanismus der Chemilumineszenzreaktion von Luminol.

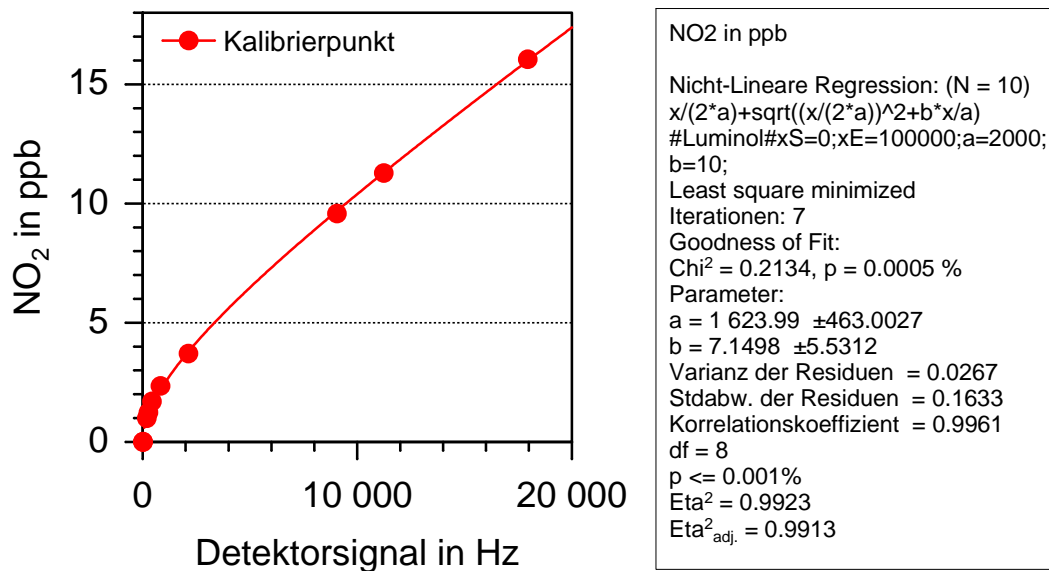
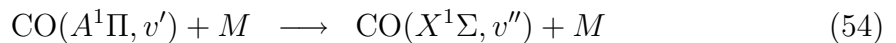
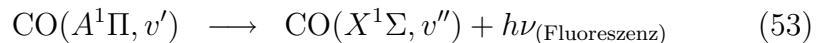


Abbildung 14: Empfindlichkeitskurve einer NO_xTO_y Messzelle

3.1.3 Kohlenmonoxid - Aero-Laser AL5001

Nachdem zum ersten Einsatz des Chemiemoduls der eingeplante Aero-Laser AL5001 Analysator noch nicht zur Verfügung stand, wurde ersatzweise ein von Thermo Instruments speziell für den Einsatz in Messflugzeugen modifizierter TE48 CTL Analysator während der Messungen zur BERLIOZ Kampagne eingesetzt. Das Gerät arbeitet nach dem Gasfilterkorrelationsprinzip und nutzt die Absorption von Kohlenmonoxid im Infrarotbereich bei einer Wellenlänge von $4.6 \mu m$. Leider erwies sich das Gerät aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit und der dadurch bedingten erheblichen Nullpunktdrift als völlig ungeeignet. Dies berichtet auch Kanter, 1998 von dem für die Qualitätssicherung verwendeten TE 48C. Bei dem von ihm in einem klimatisierten Messlabor verwendeten Gerät wird durch eine Multiplexeinrichtung der zyklische Wechsel zwischen Messung und Nullgasaufgabe ermöglicht, und so der aktuelle Nullpunkt regelmäßig neu bestimmt. Diese Vorgehensweise ist beim Einsatz in Messflugzeugen nicht sinnvoll einsetzbar, da die durch die Nullpunktsfindung entstehenden Datenlücken zu große Flugabschnitte abdecken würden.

Mit den Messungen zu EVA 2 stand der Aero-Laser AL5001 CO-Analysator zur Verfügung. Das Gerät ist eine für den Flugzeugeinsatz optimierte Weiterentwicklung des von Volz und Kley, 1985 vorgestellten, für stratosphärische Ballonmessungen entwickelten Gerätes auf Basis der Vakuum-UV Resonanzfluoreszenz (Gerbig, et. al., 1996; Gerbig, et. al. 1997; Gerbig et. al., 1999). Grundlage des Messverfahrens ist die Resonanzfluoreszenz, wie sie durch die Gleichungen 52 - 54 beschrieben wird.



Die Anregung des im Messgas enthaltenen CO erfolgt durch die Emission einer CO-Resonanzlampe, welche mit einer Mischung von 0.25 % CO₂ in Ar bei einem Druck von 4 hPa betrieben wird. Durch zwei dielektrische Spiegel, die gleichzeitig als optische

Filter dienen, wird das Licht auf einen schmalen Wellenlängenbereich ($151 \pm 9 \text{ nm}$) eingeschränkt und entsprechend Abbildung 15 mittels zweier CaF_2 -Linsen in die Fluoreszenzzelle projiziert. Der Bereich des optischen Filters wurde während der Messungen zur EVA 2 Kampagne, wie auf der Abbildung dargestellt, mit hochreinem Stickstoff gespült. Durch einen von Aero-Laser vorgeschlagenen Umbau konnte das Gerät danach so umgerüstet werden, dass die Spülung nun mit dem Lampengas (0.25 % CO_2 in Ar) erfolgt und durch den Wegfall einer Druckgasflasche samt Druckminderer nicht unerheblich Gewicht eingespart wird. Die verwendete Aluminium-Druckgasflasche mit einem Volumen von 2 l reicht dabei problemlos für mehr als 5 Messtage. In der Fluoreszenzzelle, die wie alle Teile der Messzelle unter einem Druck von 4 hPa steht, trifft die UV-Strahlung in einem Suprasil-Rohr auf das mittels eines Molekularsiebs getrocknete Messgas und sorgt für die Anregung des enthaltenen CO. Das angeregte CO-Molekül gibt nach durchschnittlich 10.7 ns seine Anregungsenergie durch Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 170–200 nm wieder ab (Gleichung 53), was als Messsignal mittels eines Photomultipliers (Hamamatsu R759) detektiert wird, oder verliert sie durch die Kollision mit anderen Molekülen wie N_2 oder O_2 (Gleichung 54). Das Suprasilrohr stellt ein optisches Filter dar, das für das Licht der Lampe $< 160 \text{ nm}$ undurchlässig ist und somit nur das Fluoreszenzsignal zum Photomultiplier durchdringen lässt. Mess- und Betriebsgase werden von einer 4-stufigen Membranpumpe (Vacuubrand MV2) aus dem Gerät gefördert.

Eine eingebaute Kalibriereinrichtung (Abb. 16) ermöglicht eine von der Gerätesoftware gesteuerte automatische Bestimmung von Nullpunkt und Empfindlichkeit. Das Nullgas wird dabei im Gerät selbst durch die Verwendung eines CO-Scrubbers erzeugt. Allerdings wurde das ehemals verwendete Hopcalite durch das wesentlich unempfindlichere Sofnocat ersetzt. Die Empfindlichkeit wird durch die Verwendung einer Prüfgasmischung von 1 ppm CO in synthetischer Luft bestimmt. Nullpunkt und Empfindlichkeit sind über das Menü des Analysators zugänglich, die Kalibrierung selbst benötigt etwa 3 Minuten.

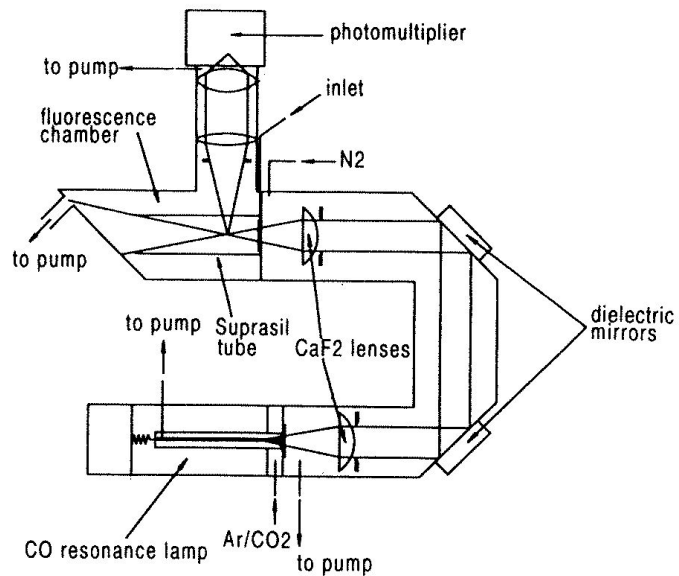


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Messzelle des Aero-Laser AL5001 (Gerbig et. al., 1999).

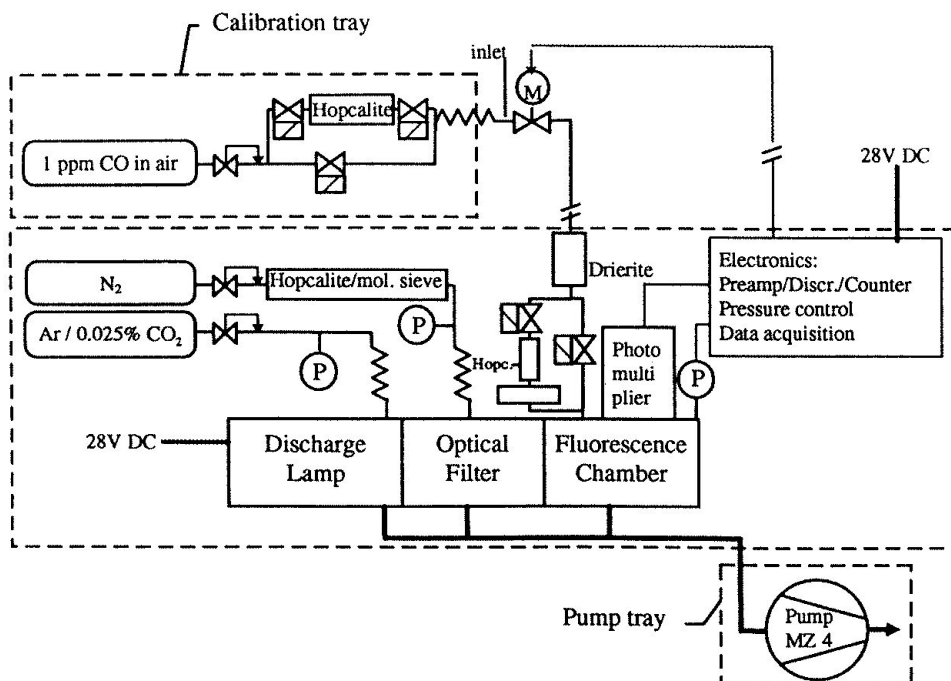


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Aero-Laser AL5001 (Gerbig et. al., 1999).

3.1.4 Kohlendioxid LI-COR LI-6252

Der für die CO_2 -Messung mit dem Chemiemodul ausgewählte LI-COR LI-6252 Kohlendioxidanalysator zeichnet sich durch eine besonders schnelle Ansprechzeit von 0.1 s, Robustheit und eine extrem kompakte Bauweise aus. Zum niedrigen Gewicht von lediglich 3.5 kg des Analysators kommen allerdings noch der für den Betrieb notwendige Massenflussregler (Bronkhorst EL-Flow F201-AC) und eine Kohleschieberpumpe (AFS Thomas TF2) hinzu. Das Messverfahren wird im anglikanischen Sprachraum mit NDIR⁹ bezeichnet und basiert auf der Absorption von CO_2 im Infrarotbereich bei einer Wellenlänge von 4.26 μm . Zur Bestimmung der CO_2 -Konzentration in der Messluft wird die Differenz der Signalabschwächung in einer Mess- und einer Referenzzelle bestimmt (Abb. 17).

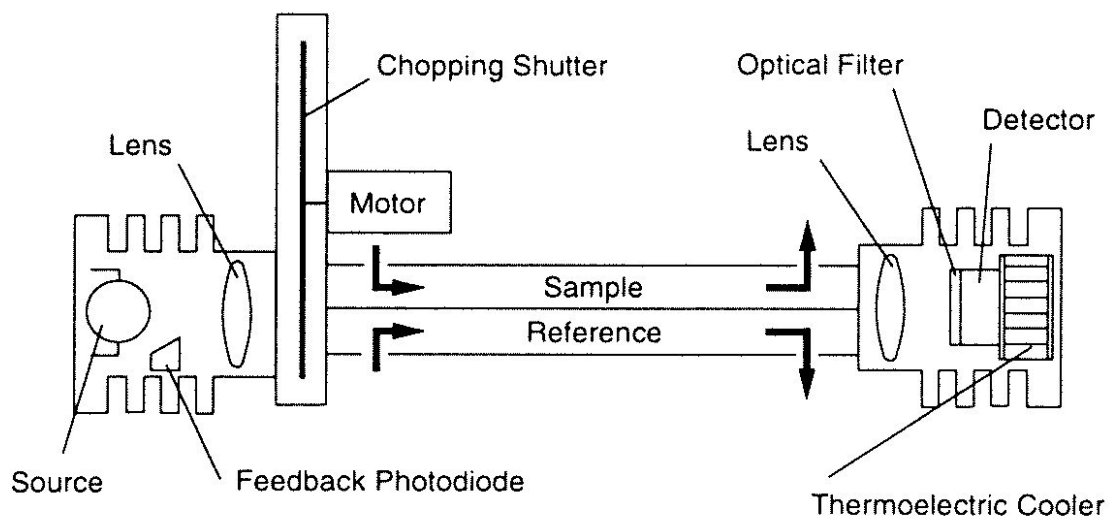
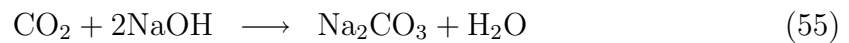


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Messzelle des LI-COR LI-6252 CO_2 Analysators.

Das Licht einer IR-Quelle, deren Farbtemperatur mittels Photodiode und Regelung auf exakt 1250 K gehalten wird, wird dazu durch eine Linse parallelisiert und von einer Chopper-Scheibe gesteuert, je 500 Mal pro Sekunde durch die Mess- und die Re-

⁹non-dispersive infrared detection

ferenzzelle geschickt. Eine zweite Linse an deren Ende bündelt das Licht, das noch ein optisches Filter durchläuft, bevor es auf den Detektor (Selen-Photozelle) trifft. Der Benutzer hat die Wahl, die Referenzzelle durch einen CO₂-Scrubber (Soda Lime, Sodasorb) CO₂-frei zu halten und damit ein Nullsignal zu erzeugen oder die Referenzzelle mit einem Prüfgasgemisch auf einer bekannten CO₂-Konzentration zu halten. Für den Betrieb im Chemiemodul wurde die Referenzzelle geschlossen und mit Soda Lime entsprechend der Reaktionen 55 - 56 CO₂-frei gehalten.



Entsprechend dem Lambert-Beer Gesetz in seiner integrierten Form (Gleichung 35) lässt sich dann anhand der Signalabschwächung analog zu Gleichung 39 die CO₂-Konzentration bestimmen. Der Hersteller geht dazu allerdings relativ pragmatisch vor, indem er die Eigenschaften des Detektors, den experimentell zu bestimmenden Absorptionskoeffizienten und die Nichtlinearität aus dem Lambert-Beer Gesetz in einem Polynom 5. Grades verpackt und im Labor experimentell die Polynomkoeffizienten bestimmt:

$$F(V) = a_1V + a_2V^2 + a_3V^3 + a_4V^4 + a_5V^5 \quad (57)$$

und damit die CO₂-Konzentration nach:

$$c = F \left(V \frac{p_0}{p} \right) \frac{T}{T_0} \quad (58)$$

mit: F = Polynomfunktion zur Beschreibung der Geräteempfindlichkeit

$a_1 - a_5$ = für jeden Analysator experimentell bestimmte Koeffizienten

V = Detektorsignal

p_0, T_0 = Druck und Temperatur bei Normbedingungen

p, T = Druck und Temperatur in der Messzelle

bestimmt.

Der Detektor wird mittels eines thermoelektrischen Kühlelements auf einer konstanten Temperatur von $-12\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, wodurch Messfehler durch den Einfluss der

Gerätetemperatur vermieden werden. Zusätzlich wurde das Gerät mit dem optionalen Drucksensor LI-6262-03 ausgestattet, der den Druck in der Messzelle bestimmt und die Messung druckunabhängig macht. Da das Gerät jedoch relativ empfindlich auf Druckänderungen reagiert, wird es gemeinsam mit dem Environnement O3 41M Ozonanalysator am druckstabilisierten Ast der Gasversorgung des Chemiemoduls betrieben.

3.2 Gasleitsystem

Das Gasleitsystem, sorgt für die möglichst unbeeinflusste schnelle und zuverlässige Versorgung der einzelnen Gasanalysatoren mit Messgas in geeigneter Menge und mit angepasstem Druck. Gleichzeitig besteht selbstverständlich die Möglichkeit, gezielt Prüfgas zuzuführen und einzelne Analysatoren von der Gasversorgung abzutrennen. Einen Überblick über das Gasleitsystem gibt Abbildung 18. Das Messgas wird durch zwei

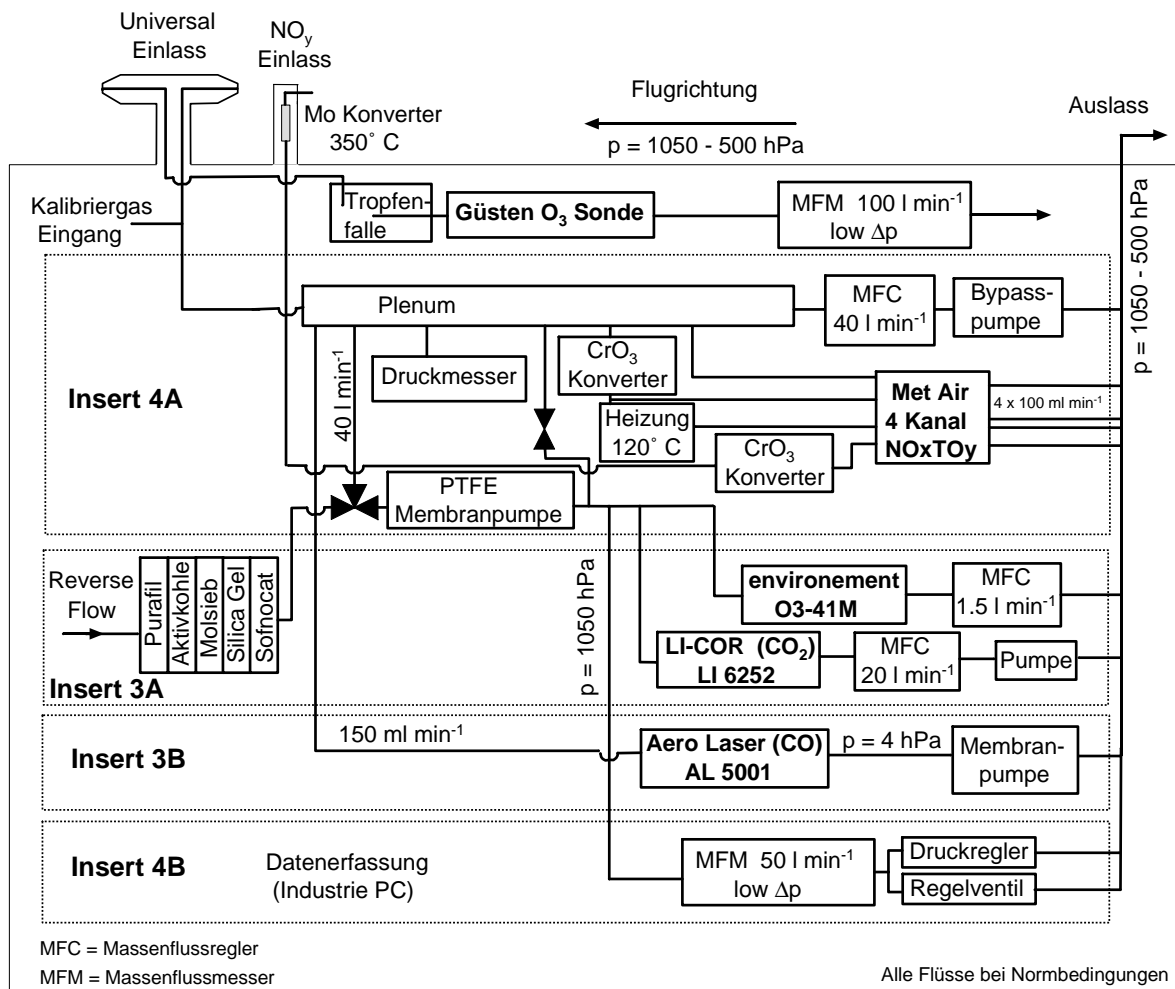


Abbildung 18: Gasleitsystem des Chemiemoduls zum Betrieb im Forschungsflugzeug Dornier 128-6 D-IBUF.

speziell konzipierte Einlasssysteme, die beim Einbau auf der Kabinenoberseite befindliche Deckel mit ihrer Grundplatte ersetzen, über drei verschiedene Wege ins Innere

des Flugzeug geleitet. Die Probennahme erfolgt außerhalb der Grenzschicht des Flugzeugs in einem Abstand von 17 cm von der Kabinenwand. Dabei wird der Hauptteil der Messgeräte über die entgegen der Flugrichtung gerichtete Öffnung des Universalinlasses versorgt. Dies minimiert das Eindringen von Partikeln sowie Wolken- und Regentropfen. Direkt unterhalb des Einlasssystems befindet sich ein Absperrhahn und die Möglichkeit Kalibriergase zuzuführen. Angesaugt von einer by-pass-Pumpe (ASF Thomas TF-2) wird die Messluft in einen zentral im Chemiemodul eingebauten Luftverteiler (Plenum) im Einschub 4a eingeleitet, von dem aus die Weiterverteilung auf die einzelnen Analysatoren erfolgt. Die einzelnen Abgänge sind mit von der Frontplatte aus zugänglichen Absperrhähnen ausgestattet (Abb. 12). Ein großer Teil der angesaugten Messluft verlässt das Plenum, geregelt durch einen Massenflussregler (Bronkhorst F201-AC) und die by-pass-Pumpe ungenutzt, wodurch ein erheblich schnellerer Gaswechsel und damit eine verkürzte Aufenthaltszeit des Messgases im Gasverteilsystem gewährleistet wird. Die Druckverhältnisse im Plenum werden von einem Piezo-Druckaufnehmer (Greisinger GMDP) erfasst und von der Chemiemoduldatenerfassung aufgezeichnet. Direkt aus dem Plenum ohne weitere Druckregelung versorgen sich der Aero-Laser AL5001 CO-Analysator und das NO_xTO_y für die Kanäle 1 – 3 mit Messluft.

Der Environnement O3 41M Ozonanalysator und der LI-COR LI-6252 CO₂-Analysator benötigen zum zuverlässigen Betrieb stabilisierte Druckverhältnisse. Zu diesem Zweck wird das Messgas mittels eines Teflon-Membrankompressors (Vacuubrand ME4C) verdichtet und von einem Vordruckregler (Bronkhorst P-702C) auf 1040 hPa geregelt. Da der Druckregler nicht in der Lage ist bei zu geringer Druckdifferenz zum Umgebungsdruck ($p > 900$ hPa) genügend Messgas abzulassen, und dadurch der Druck im druckstabilisierten System über den vom O3 41M maximal zulässigen Wert von 1050 hPa steigt, wodurch Messausfälle entstehen, wird er durch ein vom Drucksensor am Plenum gesteuertes Regelventil unterstützt. Der Schwellenwert zur Steuerung des Regelventils lässt sich am zugehörigen PID-Regler mit Digitalanzeige des Einschubs 4b einstellen. Dabei ist ein Wert um 850 hPa für den Schaltpunkt anzustreben, wobei dieser natürlich nicht auf der Flughöhe eines Messlegs liegen darf. Die maximale

Öffnung des Regelventils wird mittels eines Potentiometers auf der Frontplatte des Moduls so geregelt, dass am Boden ein Druck von 1040 hPa im druckstabilisierten Bereich herrscht. Die gesamte zur Druckregelung abgeblasene Luftmenge wird von einem Massenflussmesser (Bronkhorst Low Δp Flow F-103D) erfasst. Das so druckstabilisierte Messgas wird den beiden Analysatoren über absperrbare Ausgänge auf der Frontplatte des Einschubs 4a zur Verfügung gestellt. Beim LI-COR 6252 sorgt eine externe Pumpe (AFS Thomas TF2) für den mittels Massenflussregler (Bronkhorst F-201AC) geregelten Durchfluss von maximal 20 l min^{-1} , beim O3 41M wird durch eine kleine Gerätemodifikation ein Massenflussregler (Bronkhorst F-201C) vor der geräteinternen Membranpumpe eingeschleift, und damit der Messgasstrom auf 1.5 l min^{-1} geregelt.

Betätigt man den Reverse-Flow-Taster auf der Frontplatte des Einschubs 4a (Abschnitt 4.1) wird mit Hilfe von zwei elektromagnetischen betriebenen PVDF¹⁰-Ventilen (Bürkert 0124) mittels des Membrankompressors in 5 Stufen gereinigte Kabinenluft in das Plenum eingeblasen. Dies dient der Verhinderung der Kontamination des Gasleitsystems durch Luftverunreinigungen, wie sie am Boden auf Flugplätzen stets anzutreffen sind.

Die schnelle Chemilumineszenz-Ozonsonde wird wegen ihres hohen Luftbedarfs durch den mit Staudruck beaufschlagten, in Flugrichtung gerichteten Eingang des Universal-einlasssystems versorgt. Die direkt unter dem Einlass angebrachte Tropfenfalle sorgt für die sichere Abscheidung von evtl. aufgenommenen Tropfen. Der nach der Sonde angebrachte Massenflussmesser (Bronkhorst Low Δp Flow F-103D) erfasst die vom Flugzustand abhängige Durchflussmenge. Um Lichteinfall in die Ozonsonde zu vermeiden wurden in diesem Zweig der Messgasversorgung ausschließlich schwarze PTFE¹¹-Schläuche verwendet.

Der Kanal 4 des NOxTOy wird, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, über ein eigenes Einlasssystem mit integriertem Molybdänkonverter bedient.

Alle mit der Messluft in Kontakt kommenden Teile sind aus inerten Fluorkunststoffen

¹⁰Polyvinylidenfluorid

¹¹Polytetrafluorethylen

gefertigt, die sich je nach notwendiger Festigkeit der Teile auf PFA, PTFE und PVDF verteilen. Für die lediglich mit Abluft in Verbindung kommenden Teile wurden preiswertere Materialien verwendet (PP¹² und Messing). Alle Massenflussregler und -Messer sind Edelstahlausführungen.

3.3 Messwerterfassungssystem

Das Chemiemodul besitzt zur Steuerung und Messwerterfassung ein speziell an die Betriebsbedingungen in einem Messflugzeug angepasstes Industrie-PC-System, das sich im unteren Teil des Messeinschubs 4b befindet. Das zugehörige LCD-Display sowie eine Tastatur mit integriertem Trackball werden bei der Integration des Chemiemoduls in die D-IBUF im Regal 5 direkt neben dem Operatorsitzplatz eingebaut. Das System erfasst alle während des Betriebs des Moduls anfallenden Mess- und Statussignale, ermöglicht die Steuerung einzelner Geräteteile und bietet dem Benutzer über eine graphische Oberfläche einen online-Zugang zu den aktuellen Messwerten, die tabellarisch und graphisch als Zeitreihe dargestellt werden können. Die für die Bestimmung turbulenter Flüsse notwendigen Messsignale werden zusätzlich parallel an das Datenerfassungssystem der D-IBUF übertragen.

Seit der grundlegenden Modifikation des Messwerterfassungssystems zur KONVEX2000 Kampagne besteht das System mit Pentium-III Prozessor (Tabelle 21) aus einer 32-Kanal 16-Bit A/D Wandlerkarte mit differentielltem Eingang für die analogen Spannungssignale, einer 10-Kanal 16-Bit Zählerkarte zur Erfassung des TTL-Signals des NOxTOy und einer 8-Kanal 16-Bit D/A Wandlerkarte, die es ermöglicht, die per RS232 übertragenen Messwerte des AL5001 in analoge Spannungssignale zu wandeln und an die Messanlage der D-IBUF weiterzuleiten. Eine DCF-77 Funkuhrenkarte ermöglicht die Synchronisation der Rechneruhr mit der amtlichen Zeit innerhalb weiter Teile Europas. Eine auf der Karte vorhandene hochgenaue batteriegepufferte Quarzuhr sorgt für die Funktion der Karte während des Flugbetriebs und wenn kein Kontakt zum DCF-77

¹²Polypropylen

Sender besteht. Als Betriebssystem dient Microsoft Windows NT 4.0. Die zum größten Teil von Enviscope erstellte Datenerfassungssoftware ist für National Instruments Lab-View 5.01 geschrieben, und aufgrund ihres modularen Aufbaus und des zugänglichen Quellcodes leicht erweiterbar.

Alle wichtigen Anschlüsse für den Betrieb des Moduls sind auf einer Steckerleiste im oberen Teil des Einschubs 4b zusammengefasst. Hier finden sich alle Anschlüsse für die Signaleingänge der Datenerfassungskarten, 2 RS-232 Schnittstellen für die Verbindung zum NOxTOy und AL5001, die Steckverbindung für die Signalübergabe an die Messanlage der D-IBUF sowie der Anschluss für die DCF-77 Antenne, die Netzwerkkarte und den SCSI-Controller, an dem sich ein portabler CD-Brenner zur Datensicherung anschließen lässt.

Aus Sicherheitsgründen werden die Messdaten während des Flugbetriebs nicht auf der Festplatte des Rechners, sondern auf einer hot-plug-fähigen Flash-Disk abgespeichert, die im Gegensatz zur Festplatte gegen Vibrationen und niedrigen Luftdruck unempfindlich ist. Bei jedem Programmstart wird ein Datensatz bestehend aus 4 ASCII-Dateien angelegt. Die Analogkanäle, Counterkanäle und seriell übertragenen Daten werden in getrennten Dateien abgelegt, eine Informationsdatei beinhaltet alle Konfigurationseinstellungen der Messwerterfassung.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die erfassten Kanäle, deren Einstellungen, Messfrequenzen und Mittelungszeiten sowie die an die Messanlage der D-IBUF übergebenen Messsignale. Unterscheiden sich die Frequenzen für Messwerterfassung (sample) und Abspeicherung (store), so wird grundsätzlich ein gleitender Mittelwert gebildet. So erfolgt die Erfassung aller analogen Signale mit 100 Hz , deren Speicherung jedoch nur mit 1 Hz . Abgespeichert wird dabei 1 Mal pro Sekunde der Mittelwert der vorhergehenden 100 Messungen. Die Messwerte der Chemilumineszenzsonde werden zusätzlich mit 10 Hz abgespeichert, entsprechend dem Mittelwert über jeweils 10 Messungen. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen werden die einzelnen Kanäle auf den maximal zu erwartenden Spannungsbereich eingeschränkt, der sich dann auf die zu Verfügung stehenden 16-Bit verteilt. Bei der Zählerkarte lässt sich das Messfenster im Bereich von

200 – 500 *ms* in Schritten zu 100 *ms* einstellen. Ist das Fenster geöffnet, werden die anliegenden TTL-Impulse bis zur maximalen Anzahl von 65536 gezählt. Dies ergibt bei der maximal möglichen Einstellung von 500 *ms* eine Frequenz von 131 *kHz*. In der verbleibenden Zeit bis zur vollen Sekunde ist das Messfenster geschossen, und es erfolgt die Frequenzberechnung und Speicherung der Messwerte.

Tabelle 2: Aufgezeichnete Messsignale des Chemiemoduls

Kanal	Name	Messbereich	Einheit/ Umrechnung	Messfrequenz	Speicherfrequenz	D-IBUF
a1	O3_fast	0 – 1 V	V	100 Hz	10 Hz, 1 Hz	X
a2	O3-41M	0 – 1 V	V	100 Hz	1 Hz	X
a3	frei	0 – 1 V	-	100 Hz	1 Hz	
a4	CO2-Signal	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	X
a5	MFM2(Druckregler)	0 – 5 V	$l\ min^{-1}$	100 Hz	1 Hz	X
a6	MFM1(O3-Sonde)	0 – 5 V	$l\ min^{-1}$	100 Hz	1 Hz	X
a7	MFC1(O3-41M)	0 – 5 V	$l\ min^{-1}$	100 Hz	1 Hz	X
a8	MFC2(CO2)	0 – 5 V	$l\ min^{-1}$	100 Hz	1 Hz	X
a9	MFC3(Plenum)	0 – 5 V	$l\ min^{-1}$	100 Hz	1 Hz	
a10	Druckregler	0 – 5 V	hPa	100 Hz	1 Hz	X
a11	Temp_O3-fast	0 – 1 V	$^{\circ}C$	100 Hz	1 Hz	
a12	Temp_CO2	0 – 5 V	$^{\circ}C$	100 Hz	1 Hz	X
a13	NOxTOy_1	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	X
a14	NOxTOy_2	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	X
a15	NOxTOy_3	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	X
a16	NOxTOy_4	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	X
a17 - a25	frei	0 – 10 V	-	100 Hz	1 Hz	
a26	O3-Status	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	
a27	p_Plenum	0 – 5 V	hPa	100 Hz	1 Hz	
a28	REVERSE_FLOW	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	
a29	VENTIL_Bodenbetr.	0 – 10 V	V	100 Hz	1 Hz	
a30 - a32	frei	0 – 10 V	-	100 Hz	1 Hz	
c1	NO2	0 – 65536	counts	500 ms	1 Hz	
c2	NOx	0 – 65536	counts	500 ms	1 Hz	
c3	NOy	0 – 65536	counts	500 ms	1 Hz	
c4	NOx + PAN	0 – 65536	counts	500 ms	1 Hz	
c5 - c10	frei	0 – 65536	-	500 ms	-	
s1	CO	-	ppb	-	1 Hz	

3.4 Kalibratoren

Gasanalysatoren beanspruchen im Vergleich zu den klassischen meteorologischen Messgeräten erheblich mehr kalibriertechnischen Aufwand. Während es bei den Geräten zur Messung von Druck, Temperatur, Windgeschwindigkeit und Feuchte im allgemeinen völlig ausreichend ist, die Geräte vor und evtl. zur Kontrolle ein zweites Mal nach einer Messkampagne zu kalibrieren, ist es bei den meisten Analysatoren zur Messung von Spurengasen in der Atmosphäre notwendig, wesentlich häufiger Kalibrierungen durchzuführen. Dies liegt vor allem an den glücklicherweise in den meisten Regionen Europas niedrigen Konzentrationen, in denen die Gase in der Atmosphäre vorkommen und dem zu deren Messung notwendigen technischen Aufwand. Die Geräte selbst sind mit aufwändiger Messtechnik ausgestattet, um die kleinen physikalischen Effekte, die die Grundlage ihrer Messung bilden, aufzunehmen und zu verstärken. Trotzdem gibt es beim Kalibrieraufwand der einzelnen Gasanalysatoren im Chemiemodul erhebliche Unterschiede.

Die schnellste und einfachste Kalibrierung ermöglicht der Aero-Laser AL-5001 CO-Analysator. Seine Steuerungssoftware sieht einen Kalibriermodus vor, der nach seiner Aktivierung automatisch den gesamten Kalibriervorgang steuert, die neuen Kalibrierparameter berechnet und in einem EEPROM gespeichert dem Gerät bis zur nächsten Kalibrierung zur Verfügung stellt. Die benötigte Nullluft wird mit Hilfe von Sofnocat erzeugt, einem Platin-Palladium Katalysator, der das in der Umgebungsluft vorhandenen CO auf seiner Oberfläche mittels des Luftsauerstoffs zu CO₂ oxidiert. Die Empfindlichkeit wird durch die Verwendung einer Prüfgasmischung von 1 ppm CO in synthetischer Luft bestimmt. Die Druckgasflasche wird für die Kalibrierung vor und nach jedem Messflug am Gerät für die Dauer des ca. 5-minütigen Kalibriervorgangs angeschlossen. Ähnlich einfach ist auch die Kalibrierung des LI-COR LI-6252. Die Kalibrierung erfolgt durch die Zuführung von reinem Stickstoff für die Nullpunktsbestimmung und eines Prüfgasgemischs von ca. 370 ppm CO₂ in N₂ über die Messgasleitung. Außer den beiden Druckgasflaschen und den zugehörigen Druckminderern benötigt man zur Kalibrierung lediglich noch einen einfachen Auftriebskörper-Durchflussmesser am Überstromkanal,

sodass sichergestellt ist, dass dem Analysator während der Kalibrierung das Null- bzw. Prüfgas mit Überschuss angeboten wird.

3.4.1 Ozonkalibrierung - Thermo Environmental Instruments 49 PS

Die Kalibrierung der Ozonanalysatoren ist bereits etwas aufwändiger. Die Kalibrierung des Environnement O3 41M Analysators wird mit einem Thermo Environmental Instruments Ozonkalibrator Model 49 PS durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Kombination zweier Ozonanalysatoren mit einem Ozonerzeuger (Abbildung 19)

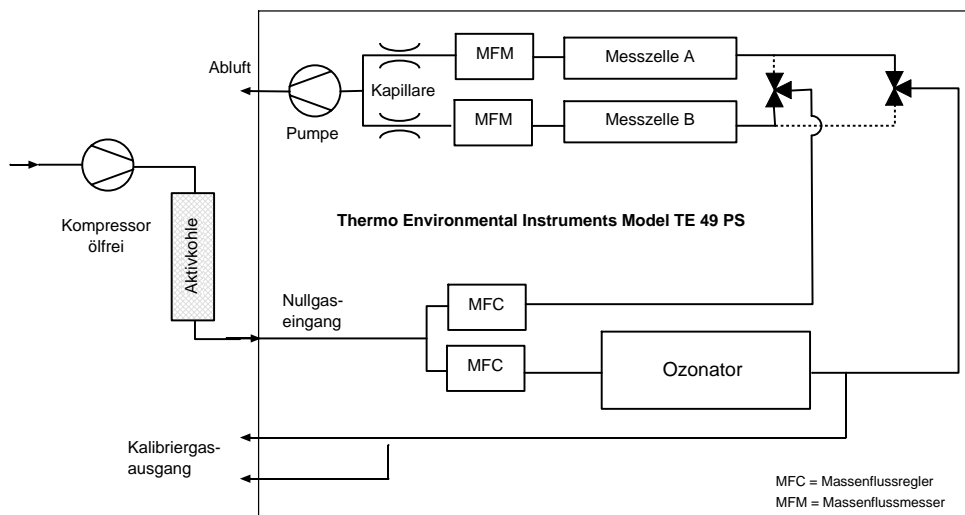


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Thermo Environmental Instruments 49 PS Ozonkalibrators.

Das Gerät wird von einem externen Kompressor mit Luft versorgt, die nach dem Durchlauf durch einen Aktivkohlefilter vollständig ozonfrei ist. Im Ozonator wird durch Photolyse des Luftsauerstoffs mit Hilfe einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 185 nm in Abhängigkeit von Luftstrom und Lichtintensität der Lampe Ozon erzeugt. Die Regelung der Lichtintensität erfolgt über die Stromstärke der Lampe. Der größte Teil der so erzeugten ozonhaltigen Luft wird über den Kalibrierausgang den zu kalibrierenden Analysatoren zugeführt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Luftbedarf der zu kalibrierenden Geräte geringer ist als die erzeugte Kalibriergasmenge. Dies geschieht am besten

mit einem parallel am Ausgang angeschlossenen Auftriebskörper-Durchflussmesser, über den das überschüssige Kalibriergas ins Freie abgegeben wird. Ein Teilstrom der erzeugten ozonhaltigen Luft wird über die beiden 3-Wege-Magnetventile jeweils abwechselnd mit ozonfreier Luft den Messzellen zugeführt. Dort erfolgt die Bestimmung der Ozonkonzentration wie beim Environnement O3 41M anhand einer UV-Absorptionsmessung im Bereich von 251 nm. Anhand der Messergebnisse aus beiden Messzellen wird die Stromstärke der UV-Lampe im Ozonator während der gesamten Prüfgaserzeugung so geregelt, dass stets die gewünschte Ozonkonzentration, die an einem Kodierschalter auf der Frontplatte des Kalibrators manuell eingestellt werden muss, erzeugt wird.

3.4.2 Stickoxidkalibrierung - Sycos KV-Pro

Zur Kalibrierung des NOxTOy, das durch sein nichtlineares Ansprechverhalten erhebliche Anforderungen an die Kalibrierung stellt, wurde ein neues 4-teiliges Kalibriersystem entwickelt und im Auftrag des Forschungszentrums Karlsruhe von der Firma Ansyco gebaut. Das System (Abb. 20 und 22) besteht aus einer Nullgasaufbereitung, in der die über einen Feinfilter angesaugte Umgebungsluft von einem ölfreien Kompressor (KNF N022) über einen Wasserabscheider nacheinander durch vier Adsorberbehälter großer Kapazität gefüllt mit Purafil Select Chemisorbant, Aktivkohle, Molekularsieb und Silicagel geleitet wird. Beim Purafil Select handelt es sich um mit Kaliumpermanganat imprägnierte Kügelchen aus aktiviertem Aluminium, die durch Adsorption, Absorption und Oxydation unter anderem Stickoxide, Schwefeloxide und Formaldehyd aus der Luft entfernen. Die nachfolgende Aktivkohle befreit die Luft u. a. von Kohlenwasserstoffen und Ozon. Mit Hilfe des Molekularsiebs und des Silicagels wird die Luft schließlich noch getrocknet. Die so aufbereitete Luft steht dem Befeuchter und der Gasmischeinheit mit einem Druck von ca. 2 bar zur Verfügung. Am Eingang der Gasmischeinheit steht ein weiterer, etwas etwas kleinerer Adsorberbehälter zur Verfügung, der mittels Schnellkupplungen an der Frontplatte befestigt ist und bei Bedarf z.B. mit Sofnocat befüllt werden kann.

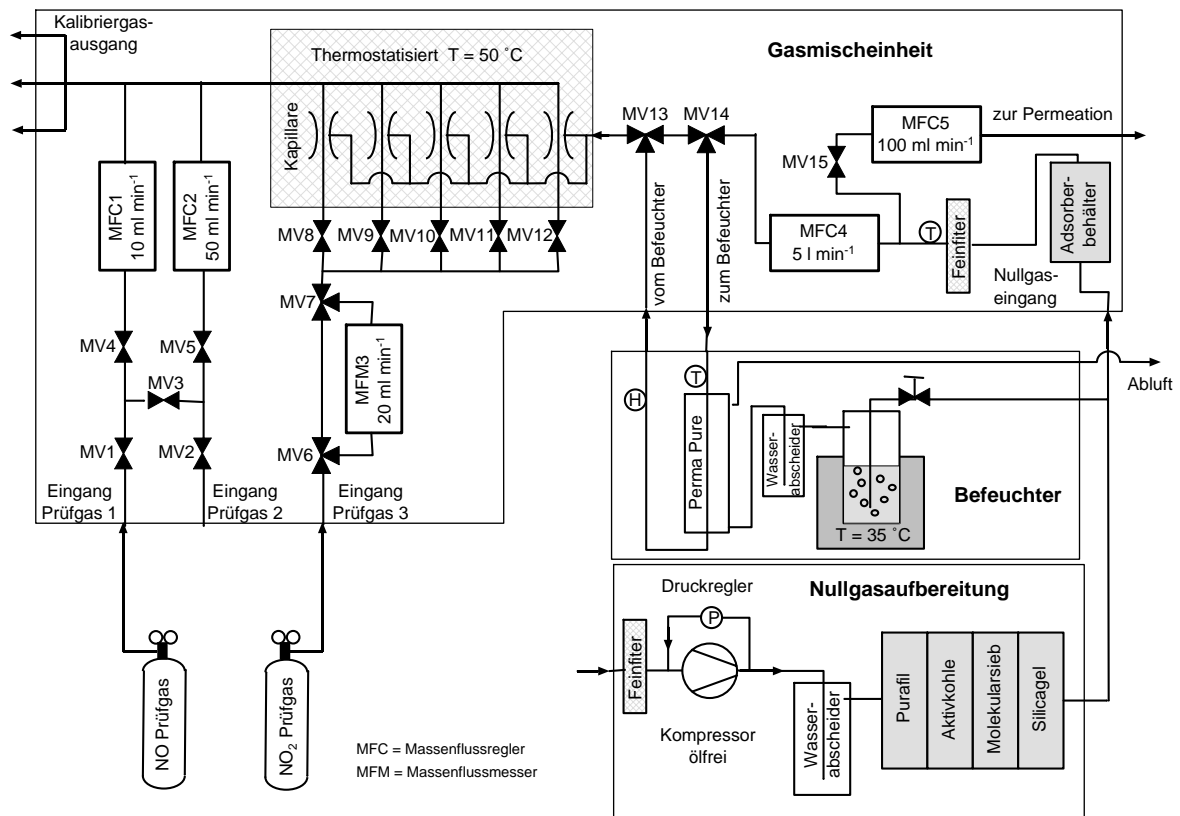


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Sycos KV-Pro Stickoxidkalibrators.

Der nachfolgende Feinfilter entfernt eventuell vorhandene Partikel in der Nullluft. Zudem wird die Temperatur des Verdünnungsgases direkt hinter dem Filter gemessen, damit im Fall der Befeuchtung nicht versehentlich der Taupunkt überschritten wird und es zur Kondensation in der Gasmischeinheit kommt. Über den Massenflussmesser MFC4 wird die Nullgasmenge geregelt, die zum Verdünnen der Kalibriergase aus den Druckgasflaschen und zur Nullpunktsbestimmung verwendet wird. Das Nullgas kann über die 3-Weg-Ventile MV13 und MV14 zum Befeuchter geleitet werden. Dort wird ein Trägergasstrom über ein manuell einstellbares Regelventil durch eine sich in thermostatisierter Umgebung befindliche Waschflasche geleitet. Der so mit Wasserdampf gesättigte Trägergasstrom passiert einen Wasserabscheider, wird im Gegenstrom zum Nullgas durch einen Perma Pure Trockner (MD 110-72F) geleitet und verlässt anschließend den Befeuchter als Abluft. Durch die semipermeable Membran des Trock-

ners erfolgt der Feuchtetransport ins Nullgas, dessen Temperatur und Feuchte noch im Befeuchter von einem Ahlborn Almeo 4490-2 gemessen und auf dessen Frontblende angezeigt wird. Die Messwerte stehen zudem als analoge Spannungssignale und zukünftig auch via RS232 dem Steuerungsrechner zur Verfügung. Das Nullgas, dessen Feuchte auf Werte zwischen 10 %, abhängig von der Güte des Trockenmittels und 75 % bei der maximalen Nullgasmenge von 5 l min^{-1} bzw. 85 % bei 3 l min^{-1} eingeregelt wurde, wird wieder in die Gasmischeinheit zurückgeleitet, wo es auf die Spülöffnung der 5 Glaskapillaren (Abb. 21) verteilt wird.

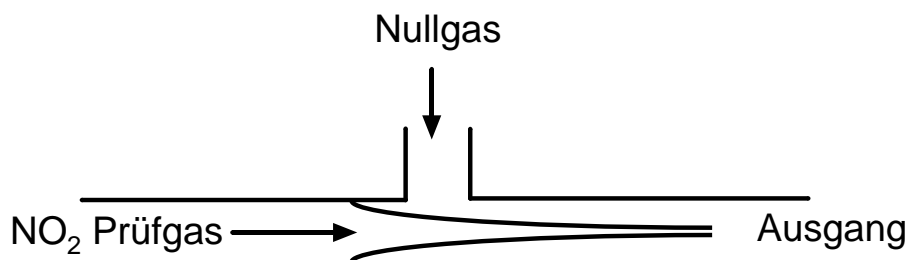


Abbildung 21: Schematische Darstellung einer Glaskapillare, wie sie im Sycos KV-Pro Kalibrator zur Dosierung von NO₂ Prüfgas verwendet wird.

Die spezielle Form der von einem Glasbläser in Einzelanfertigung hergestellten Glaskapillaren ermöglicht die Dosierung des NO₂-Prüfgases, ohne dass es mit den in Massenflussreglern verwendeten, für NO₂ kritischen Edelstahloberflächen in Verbindung kommt. Das kontinuierliche Spülen mit Nullgas verhindert den Verbleib von Prüfgasresten im Bereich der Kapillare, die sich sonst evtl. nach Schließen des zugehörigen Magnetventils zu einem späteren Zeitpunkt dem Nullgasstrom zumischen würden. Die Dosierung des NO₂-Prüfgases erfolgt durch das Zu- und Abschalten der Magnetventile M8 - M12 vor den Kapillaren. Selbstverständlich sind auch beliebige Kombinationen mehrerer Kapillaren möglich. Da die dosierte Menge an Prüfgas von dessen Vordruck abhängt, ist es unbedingt notwendig einen präzisen zweistufigen Druckminderer an der Prüfgasflasche zu verwenden. Durch Schalten der 3-Wege-Ventile MV6 und MV7 kann mit dem Massenflussmesser MFM3 (Bronkhorst Low Δp Flow F-101D) der aktuelle Prüfgasfluss ohne nennenswerten Druckverlust gemessen werden. Dies sollte je-

doch nicht während der Kalibrierung selbst erfolgen, da die Edelstahloberfläche des Massenflussmessers NO_2 schluckt. Da der Messfehler von Massenflussmessern von deren Messbereichsobergrenze abhängt wurde sie beim hier verwendeten Modell bewusst knapp gewählt. Die gewählten Obergrenze von 20 ml min^{-1} ermöglicht es auf jeden Fall, alle Kapillaren einzeln auszumessen. Auch ist es möglich, Kapillarkombinationen für den niederen Konzentrationsbereich zu vermessen. Die ursprüngliche Idee war es, Kapillaren für die Dosierung von 1, 2, 5, 10 und 18 ml min^{-1} einzusetzen. Die handwerkliche Fertigung der Kapillaren durch den Glasbläser zwang jedoch zu gewissen Kompromissen. Letztendlich konnten aus der angefertigten Menge 5 Kapillaren ausgewählt werden, mit denen sich bei einem Vordruck von 1 bar Prüfgasmengen von 1.2, 1.8, 6.6, 7.4 und 10.8 ml min^{-1} dosieren lassen. Höhere Mengen lassen sich einfach durch Erhöhung des Vordrucks realisieren. Als praktikable Lösung hat es sich erwiesen, die gewünschte Prüfgasmenge über die Magnetventile M8 - M12 einzustellen und vor sowie nach der Kalibrierung kurz den Massenflussmesser zuzuschalten, um die tatsächliche Prüfgasmenge zu bestimmen und deren Konstanz zu kontrollieren. Zur Erhöhung der Dosiergenauigkeit sind die Kapillaren in einem thermostatisierten Bereich bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ montiert.

Mit den Massenflussreglern MFC1 und MFC2 lassen sich die an den Eingängen 1 und 2 anliegenden Prüfgase zumischen. Mittels der Ventilmatrix MV1 - MV5 ist es möglich, jedes Prüfgas mit jedem der beiden Massenflussregler zu dosieren. Die interne Geräte-logik verhindert dabei Fehlschaltungen, die zur unerwünschten Mischung der beiden Prüfgase oder gar zu deren Abblasen führen würden. MFC1 wurde dabei speziell für die Dosierung kleiner Prüfgasmengen von maximal 10 ml min^{-1} mit hoher Genauigkeit ausgelegt. In Kombination mit MFC2 erreicht man die maximale Prüfgasmenge von 60 ml min^{-1} . Da der Kalibrator in Verbindung mit dem Chemiemodul nur zur Stickoxidkalibrierung eingesetzt wird, bleibt der Prüfgaseingang 2 derzeit ungenutzt.

Abb. 22 zeigt den Aufbau des Permeators, der den Sycos KV-Pro ergänzt und die Kalibrierung des NO_y -Kanals des NOxTOy ermöglicht. Die separate Einheit beinhaltet das HNO_3 -Permeationselement (Vici Metronics Dynacal), das in einem auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ther-

mostatisierten PFA-Rohr befestigt ist. Beim Permeationselement (Abb. 23) handelt es sich um ein anfänglich in etwa zu 2/3 mit konzentrierter (68 %iger) Salpetersäure gefülltes Teflonröhrchen, durch dessen Oberfläche in Abhängigkeit der Partialdruckdifferenz und der Temperatur kleinste Mengen ($15 \text{ ng cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) des Inhaltsstoffes definiert in die Umgebung abgegeben werden. Um die Permeationsrate konstant zu halten, ist es unbedingt notwendig, das Permeationselement dauerhaft auf konstanter Temperatur zu halten. Aus diesem Grund ist der Permeator mit einer Spannungsversorgung für 230 VAC und 12 VDC und einer Akkupufferung für einen Betrieb von ca. 6 h ohne Spannungsversorgung versehen. Auf diese Weise lässt sich der Dauerbetrieb auch auf dem Transport zum Messort problemlos realisieren. Da eine Kühlung nicht vorgesehen ist, wurde die Betriebstemperatur mit $50 \text{ }^\circ\text{C}$ so gewählt, dass sie bei den üblichen Betriebs- und Transportbedingungen nicht überschritten wird, das Permeationselement also stets beheizt werden muss. Da HNO_3 sehr leicht an Oberflächen adsorbiert, wurde bei der Konstruktion des Permeators besonders großer Wert auf geeignete Materialien (PFA) und kleine Schlauchlängen gelegt.

Wird die Permeationsquelle nicht zur Kalibration verwendet, sorgt die interne Pumpe, die ebenfalls vom Akku versorgt werden kann, für die Ausspülung des freigesetzten HNO_3 . Sie saugt über einen Feinfilter Außenluft an, die durch einen Aktivkohlefilter von Kohlenwasserstoffen und Ozon befreit wird, und leitet diese am Permeationselement vorbei wieder ins Freie. Ein Regelventil in Zusammenhang mit einem Auftriebskörper-Durchflussmesser auf der Frontplatte ermöglicht es, einen Fluss von ca. 100 ml min^{-1} einzustellen. Wird der Permeator zur Kalibrierung verwendet, sorgt die Gasmischeinheit über den Massenflussregler MFC5 für das Spülgas als auch für das Verdünnungsgas. Das Verdünnungsgas kann dabei sowohl Nullluft zur reinen HNO_3 -Kalibrierung als auch ein NO-NO₂-Prüfgasgemisch sein, dem kurz vor dem Eintritt in den NO_y-Konverter HNO_3 beigemischt wird. Die HNO_3 -Konzentration des so erzeugten Prüfgases lässt sich ausschließlich über die Menge der Verdünnungsluft regeln.

Ist das Chemiemodul in der D-IBUF eingebaut, wird die Permeationsquelle direkt vor dem NO_y-Konverter auf der Flugzeugkabine platziert (Abb. 11) und durch 2 PTFE-

Schläuche mit der Gasmischeinheit im mobilen Kalibrierlabor (Abb. 24) verbunden.

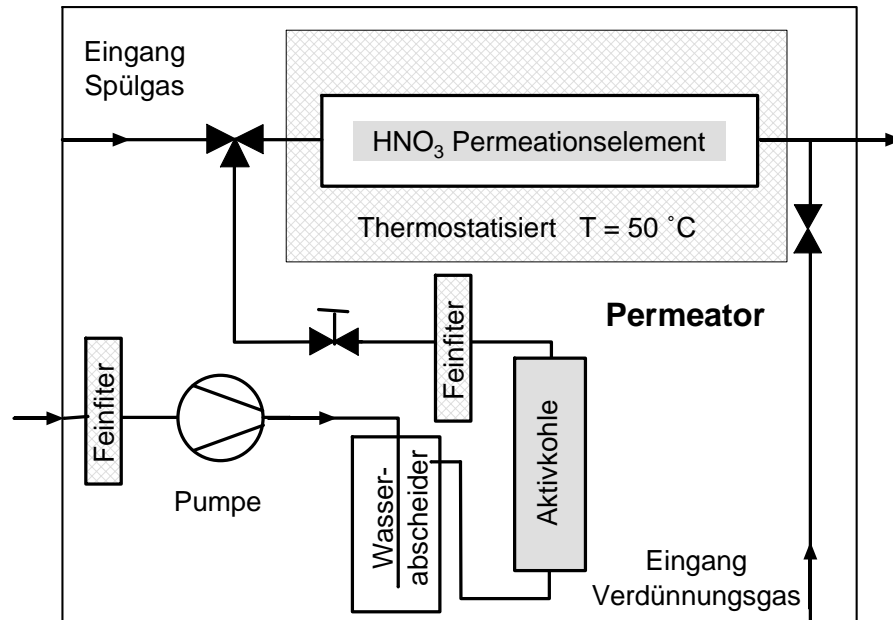


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Permeators des Sycos KV-Pro Kalibrier- systems zum Einsatz direkt am NO_y -Einlass des Analysators (Abb. 11).

Die Steuerung des Kalibrators erfolgt entweder manuell auf den Frontplatten der einzelnen Einheiten (Abb. 24), auf denen alle verfügbaren Messsignale angezeigt, die Magnetventile mittels Drucktasten gesteuert und die Massenflüsse an Potis eingestellt werden können oder ferngesteuert und automatisiert mit einem speziellem Steuerungs-PC. Besonders die Automatisierung der umfangreichen Kalibrierung des NO_xTO_y erleichtert die Arbeit des für das Chemiemodul zuständigen Wissenschaftlers erheblich und hilft während der Phase mit besonders hoher Arbeitsbelastung vor einem Messflug unnötige Fehler zu vermeiden. Für den Sycos KV-Pro wurden Brooks Massenflussregler der Serie 5850S ausgewählt, die neben der erhöhten Genauigkeit gegenüber Standardgeräten über eine serielle RS485 Schnittstelle zur Fernsteuerung verfügen. Ein RS485 Konverter (Phoenix Contact) setzt das Signal auf die bei PCs übliche RS232 Schnittstelle um, wo die mitgelieferte Brooks Smart DDE Software unter Windows anderen Programmen einen einfachen Zugriff auf die Massenflussregler ermöglicht. Der PC ist mit einer

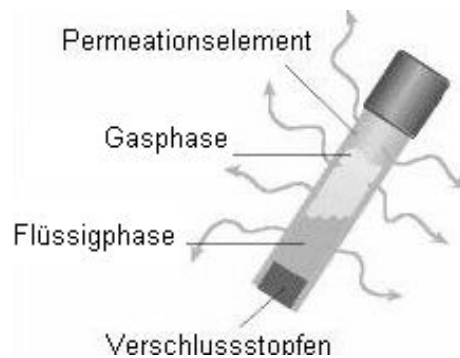


Abbildung 23: Schematische Darstellung des HNO_3 -Permeationselements im Permeator des Sycos KV-Pro Kalibriersystems

Advantech PCL-816 16-Bit A/D-Wandlerkarte mit 16 differentiellen Kanälen zur Erfassung der Analogsignale der Massenflussregler und des Massenflussmessers, sowie der Feuchte und Temperatur des Nullgases ausgestattet. Die Ventile (Bürkert 0127) werden von einer ICP DAS P16R16 Relaiskarte geschaltet. Die gesamte Steuerung erfolgt mit einem für National Instruments LabView 5.01 geschriebenen Steuerungsprogramm, das sowohl die manuelle Steuerung als auch den automatisierten Ablauf einer Kalibrierung anhand einer Steuerungsdatei ermöglicht. Auf der graphischen Benutzeroberfläche sind alle Geräteparameter, die aktuellen Gasflüsse und Prüfgaskonzentrationen für den Anwender sofort zugänglich. Sämtliche Einstellungen und Zustandsparameter werden alle 10 Sekunden in einer Log-Datei im ASCII-Format auf dem Steuerungs-PC gespeichert.

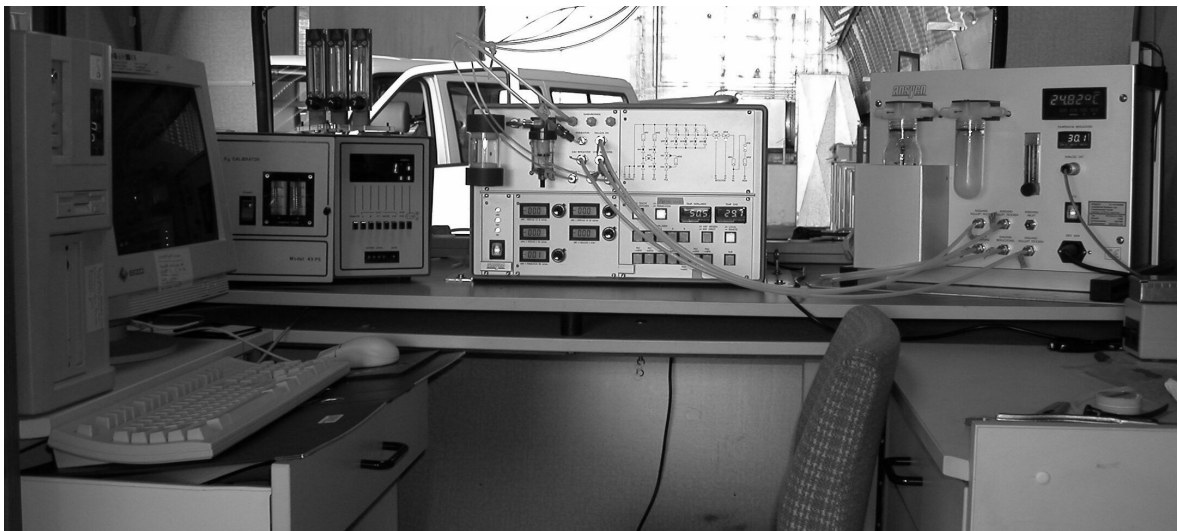


Abbildung 24: Mobiles Kalibrierlabor mit Steuerungs-PC, TE 49 PS Ozonkalibrator, Sycos KV-Pro Gasmischeinheit und Befeuchter (von links nach rechts).

4 Messbetrieb

Der Einsatz von Analysatoren zur Spurengasmessung in einem Messflugzeug unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von den Bedingungen, die man im Labor oder in einem speziell ausgestatteten, klimatisierten Messwagen antrifft. Bedingt durch die hohen Charterkosten steht das Messflugzeug oft nur einen Tag oder gar nur wenige Stunden vor dem ersten Messflug zur Verfügung. Während längerer Phasen mit ungeeigneten Wetterlagen oder Pausen zwischen Intensivmesskampagnen muss zudem häufig die Messeinrichtung ausgebaut werden, damit das Flugzeug für andere Zwecke zur Verfügung steht. Unter Umständen steht auf dem Flugplatz für Einbau, Wartung und vor allem für die notwendigen Kalibrierungen ein Hangarplatz zur Verfügung, oft ist man aber darauf angewiesen, alle Arbeiten auf dem Vorfeld zu erledigen. Besonders große Probleme bereiten dabei die großen Temperaturschwankungen, denen die Analysatoren ausgesetzt sind. Sie reichen von den nächtlichen Umgebungstemperaturen beim Einschalten der Analysatoren bis hin zu Werten von fast $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei sommerlicher Hitze und mit laufenden Analysatoren des auf dem Vorfeld stehenden Flugzeugs. Da aus Sicherheitsgründen bei unbeobachtetem Flugzeug keine Spannungsversorgung der Analysatoren möglich ist, ist es notwendig, für jeden Flugtag die Analysatoren neu in Betrieb zu nehmen. Bis zum Messbeginn muss man für das unbedingt notwendige Warmlaufen der Analysatoren mindestens 2 Stunden einplanen, die daran anschließende Kalibrierung benötigt in etwa noch einmal soviel Zeit. Da zum Anlassen der Triebwerke alle Verbraucher im Flugzeug abgeschaltet werden müssen, ist es notwendig, die Analysatoren für mehrere Minuten vor Messbeginn auszuschalten. Vor der Abschlusskalibrierung nach einem Messflug sind erneute Phasen ohne Spannungsversorgung nach dem Abschalten der Triebwerke bis zur Versorgung des Flugzeugs mit "ground-power" nicht zu vermeiden. Diese Zeiten werden durch die Betankung des Flugzeugs häufig zusätzlich verlängert. Ist die Anlage in Betrieb, ist man insbesondere auf größeren Flugplätzen mit erheblichen Luftverunreinigungen durch verdunstende Kraftstoffe und Triebwerksabgase konfrontiert. Es gilt sicherzustellen, dass die für die Nullgasaufbereitung der Kalibratoren verwendeten Scrubber hierfür ausreichend dimensioniert sind. Nach dem

Anlassen der Triebwerke des Messflugzeugs gilt es, deren Abgase und die von den Propellern aufgewirbelten Partikel vom Gasleitsystem fernzuhalten, sowie dafür Sorge zu tragen, dass die Abgase anderer Flugzeuge auf dem Weg zur Startbahn das System nicht dauerhaft mit Ruß und anderen Emission verschmutzen.

4.1 Verhinderung der Kontamination des Systems

Beim ersten Einsatz des Chemiemoduls auf der BERLIOZ Messkampagne konnten auf Anhieb die Qualitätsziele für die Ozon- und NO₂-Messung während der Vergleichsmessungen am Boden mittels Prüfgasaufgabe unbekannter Konzentration erreicht werden (Kanter et. al., 2002). Trotzdem zeigte sich bei dem einige Tage später erfolgten Vergleichsflug, dass insbesondere zu Beginn des Fluges die mit dem Chemiemodul der D-IBUF gemessenen Ozonkonzentrationen im Vergleich mit zwei anderen teilnehmenden Flugzeugen niedriger ausfielen. Da sich die Differenz mit zunehmender Flugdauer verringerte, und sich der am Ende des Vergleichsfluges verbleibende Unterschied zum überwiegenden Teil auf Differenzen beim Kalibriergasstandard zurückführen ließ, muss davon ausgegangen werden, dass das Messsystem während der langen Wartephase vor dem Start auf dem Taxiway von Abgasen anderer Flugzeuge verunreinigt wurde. Eine besondere Rolle spielen dabei Rußpartikel, die sich im Gasleitsystem ablagern und an deren Oberfläche Ozon abreagiert. Im Rahmen der Modifikationen des Chemiemoduls für die KONVEX2000 Messkampagne wurde deshalb ein System entworfen und eingebaut, das weitestgehend automatisiert Kabinenluft durch ein Filtersystem aus Purafil, Aktivkohle, Molekularsieb, Silicagel und Sofnocat ansaugt und damit den druckstabilisierten Bereich und die am Plenum angeschlossenen Geräte versorgt (Abschnitt 3.2). Auf eine weitere Filterstufe mit Soda Lime wurde verzichtet, da der LI-COR LI-6252 Analysator durch erhöhte CO₂-Konzentrationen nicht beeinträchtigt wird.

Dieses Reverse-Flow-System wird vom Systembetreuer durch einen Druckschalter auf der Frontplatte des Einschubs 4a aktiviert. Ist das System in Betrieb, erscheint auf der graphischen Benutzeroberfläche der Chemiemodul-Datenerfassungsanlage ein rot

blinkender Hinweis, der sicherstellt, dass es nicht versehentlich dazu kommt, dass gereinigte Kabinenluft vermessen wird. Mit dem Betätigen des Druckschalters schalten die beiden Magnetventile (Abb. 18) die Ansaugung des Membrankompressors vom Plenum auf die Filtereinheit und öffnen eine Verbindung vom druckstabilisierten Bereich zum Plenum, sodass dieses mit gereinigter Luft geflutet wird. Das Regelventil parallel zum Druckregler des druckstabilisierten Systems schließt und der Massenflussregler fährt den den by-pass Strom des Plenums auf Null. Nun muss der Operator noch manuell eingreifen und die Durchflussmenge des LI-6252 am Poti des Massenflussreglers auf der Frontplatte von Einschub 3a auf 5 l min^{-1} reduzieren. Dadurch ist die von den Analysatoren verbrauchte Luftmenge geringer als die mit der Kompressorpumpe produzierte Menge gereinigter Kabinenluft. Der Luftstrom im Einlasssystem kehrt sich um und verhindert so wirkungsvoll die Kontamination des Systems. Weiterhin muss sich der Operator um die über separate Einlassöffnungen versorgte Chemilumineszenz-Ozonsonde und den NO_y -Kanal des NO_xTO_y kümmern. Die schnelle Ozonsonde wird dazu einfach ausgeschaltet, beim NO_xTO_y wird der Luftstrom des Kanals 4 am zugehörigen Massenflussregler auf Null reduziert. Abbildung 25 zeigt einen Landeanflug auf den Flugplatz Karlsruhe, bei dem das Reverse-Flow-System kurz nach dem Aufsetzen auf der Landebahn in Betrieb gesetzt wird. Der Operateur regelt schon vor dem Einschalten des Reverse-Flow die Luftmenge des NO_y -Kanals am NO_xTO_y auf Null. Mit dem Betätigen des Reverse-Flow-Schalters steigt der Druck im Plenum und wird durch die Reduzierung der Luftmenge des LI-COR über den Umgebungsdruck angehoben. Damit tritt die gewünschte Umkehrung der Strömungsrichtung im Einlasssystem ein. Der Druck im druckstabilisierten Bereich steigt, und es wird sogar überschüssige gereinigte Kabinenluft abgelassen. Aufgrund seiner geringen Trägheit und des hohen Luftdurchsatzes reagiert das LI-COR CO_2 -Messgerät nahezu verzögerungsfrei, interessanterweise allerdings durch einen Anstieg der CO_2 -Konzentration von 350 auf kurzzeitig über 550 ppm , der durch den Aktivkohlefilter bewirkt wird. Kurz darauf fallen die Signale der vom Plenum aus versorgten Stickoxidkanäle auf Nullsignalniveau. Bedingt durch die niedrige Durchflussmenge des AL5001 CO Analysators beginnt dessen Signal erst ca. 10 s nach dem Einschalten des Reverse-Flow-System zu fallen. Offensichtlich ist

die verwendete Menge an Sofnocat für die große Luftmenge des Reverse-Flow-System nicht ausreichend um alle Reste von CO zu entfernen. Es bleibt ein Rest von 20 *ppb* erhalten. Circa sieben Sekunden nach dem Betätigen des Reverse-Flow-Schalters schaltet der Operator die schnelle Ozonsonde ab. Ihr Signal fällt schlagartig ab und mit dem Auslaufen des Ventilators fällt der Luftfluss in diesem Versorgungsabschnitt auf Null. Durch den bei Flugzeugbewegungen erzeugten Staudruck ist jedoch nicht zu vermeiden, dass eine kleine Luftmenge weiterhin durch die Sonde geleitet wird. Der Environment O3 41M Ozonanalysator reagiert sehr langsam aufgrund seiner Messmethode und der Signalelektronik die einen gleitenden Mittelwert der letzten Messwerte bestimmt. Sein Ausgangssignal nimmt in Stufen ab und erreicht nach ca. 80 s den Nullpunkt.

Die gewählten Methode ist demnach wirkungsvoll und schützt das Gasversorgungssystem am Boden vor Verunreinigungen durch hohe Schadstoff- und vor allem Partikelkonzentrationen. Prinzipiell könnte das System auch während des Fluges eingesetzt werden, wobei allerdings aufgrund des Staudrucks auf dem Gaseingang zur Chemilumineszenzozonsonde diese nicht geschützt werden kann. Bei größerer Dimensionierung des Sofnocat-Scrubbers und der Verwendung eines zusätzlichen Scrubbers mit Soda Lime könnte das Reverse-Flow-System auch zur Überprüfung des Nullpunkts der über das Plenum versorgten Geräte dienen.

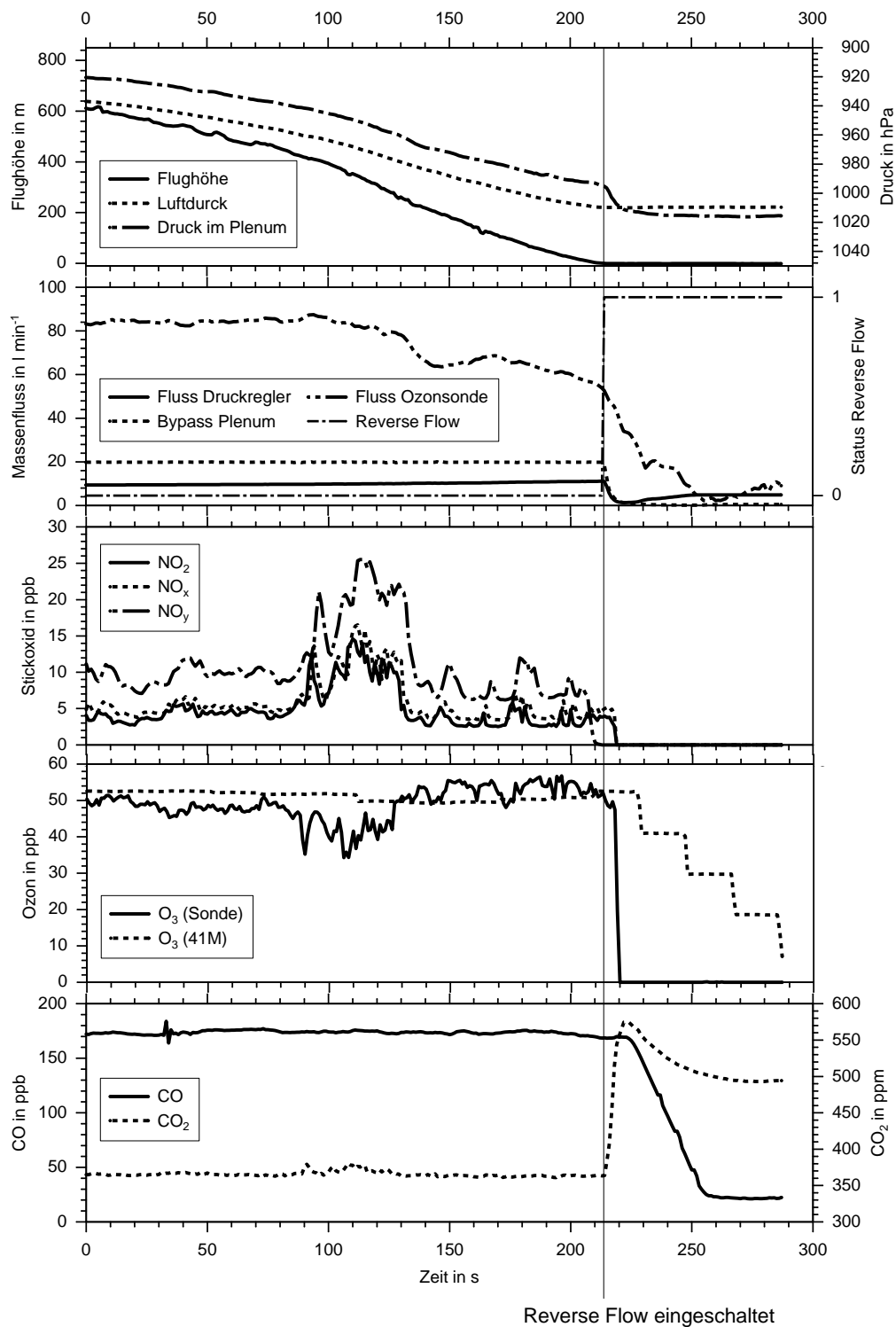


Abbildung 25: Einsatz des Reverse-Flow-Systems zur Verhinderung der Kontamination des Messsystems durch Flugzeugabgase beim Landeanflug auf den Flugplatz Karlsruhe Forchheim während der Konvex2000 Messkampagne, 07.06.2000

4.2 Einfluss des Gasleitsystems

Grundsätzlich sieht das zum Chemiemodul entwickelte Kalibrierkonzept die Kalibrierung des jeweiligen Analysators mitsamt des vorgeschalteten Gasleitsystems vor. Damit ist der Einfluss des Gasleitsystems in der Kalibrierung enthalten und muss nicht weiter berücksichtigt werden. Leider lässt sich dieses Verfahren nicht auf die beiden am druckstabilisierten Arm des Gasleitsystems betriebenen Analysatoren anwenden, da der zur Druckstabilisierung verwendete Membrankompressor nicht regelbar ist und durch das zur Druckstabilisierung notwendige Abblasen überschüssiger Luft ein viel zu hoher Luftbedarf entsteht. Die Analysatoren werden deshalb direkt über den Geräteeingang mit Kalibriergas versorgt. Dies ist beim LI-COR LI-6252 CO₂-Analysator völlig unkritisch, da das in der Messluft enthaltene CO₂ ausreichend inert ist, im Gasleitsystem an keiner chemischen Reaktion teilnimmt und auch keine Adsorption an den Wänden der gasführenden Teile zu erwarten ist. Anders sieht es im Fall des Environment 03 41M Ozonanalysators aus. Insbesondere nach den Erfahrungen des ersten Vergleichsflugs während der BERLIOZ-Messkampagne war es notwendig, den Einfluss des Gasleitsystems auf die gemessene Ozonkonzentration zu untersuchen. Zur Klärung wurden umfangreiche Vergleichsmessungen am Boden mit drei baugleichen 03 41M Analysatoren durchgeführt (Abb. 26).

Dabei wurde untersucht, ob sich signifikante Unterschiede der Ozonkonzentration zwischen Eingang, Plenum und dem vom druckstabilisierten System versorgten Modulgerät ergeben. Zusätzlich wurde der Testaufbau genutzt, um einen typischen Einschaltvorgang des Chemiemoduls zu simulieren (Abschnitt 4.3).

Zur Vorbereitung wurden die Analysatoren paarweise direkt am Thermo Instruments TE 49 PS Ozonkalibrator mit Nullgas und Ozonkonzentrationen von 27.75, 64.47, 103.94 und 144.80 *ppb* kalibriert (Abb. 27, Tab. 3). Der Analysator mit Gerätenummer 370 diente als Referenzgerät und wurde während der gesamten Messungen parallel zum Einlasssystem betrieben. Sind nach ca. einer Stunde Kalibrator und Analysatoren warmgelaufen, überschreiten die Abweichungen der Messwerte zwischen den je-

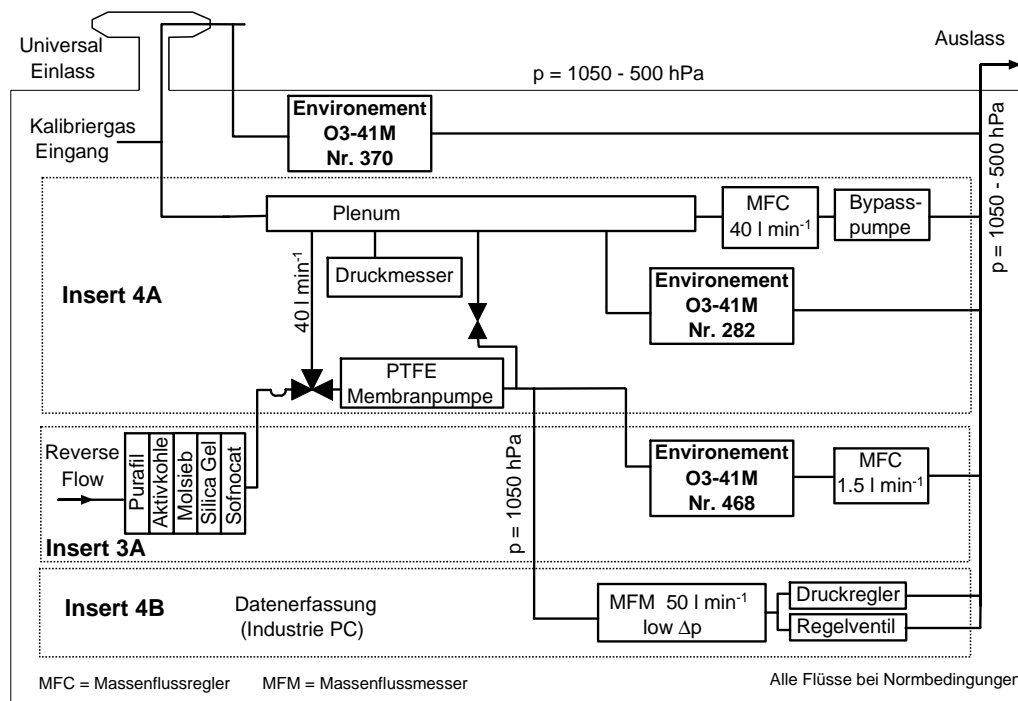


Abbildung 26: Aufbau zur Untersuchung des Einflusses des Gasleitsystems auf die gemessene Ozonkonzentration mit drei baugleichen Environnement O3 41M Ozonanalysatoren am Einlasssystem, Plenum und im druckstabilisierten Bereich des Gasversorgungssystems.

weils miteinander mit Kalibriergas versorgten Analysatoren nur noch beim Wechsel der Ozonkonzentration kurzzeitig den Wert von 1 *ppb*. Während des größten Teils der Kalibrierung bewegen sich die Differenzen wie erwartet im Bereich von ± 0.5 *ppb*. Der etwas ältere Analysator Nr. 282 zeigt während der Kalibrierung geringfügig höhere Abweichungen vom späteren Referenzgerät als das im Chemiemodul fest eingebaute Gerät mit Nr. 468. Da letztendlich jedoch der Unterschied zwischen Referenzgerät am Moduleingang und fest eingebautem Analysator im druckstabilisierten Bereich der Messgasversorgung von Bedeutung ist, und der am Plenum betriebene Analysator Nr. 282 lediglich die Aussage darüber ermöglicht, ob Ozon ggf. im Membrankompressor verloren geht oder bereits vorher, ist dessen etwas geringere Genauigkeit ohne entscheidende Bedeutung.

Tabelle 3: Ergebnisse der Kalibrierung der drei für den Test des Gasleitsystems verwendeten Environnement O3 41M Ozonanalysatoren

O ₃ in ppb	O3 41M Nr. 282	O3 41M Nr. 468	O3 41M Nr. 370
0	0.10 ± 0.48 ppb	0.31 ± 0.13 ppb	0.10 ± 0.07 ppb
27.75	27.75 ± 0.31 ppb	27.55 ± 0.16 ppb	27.66 ± 0.21 ppb
64.47	64.05 ± 0.25 ppb	64.32 ± 0.24 ppb	64.27 ± 0.21 ppb
103.94	104.42 ± 0.21 ppb	104.28 ± 0.39 ppb	104.25 ± 0.39 ppb
144.86	144.70 ± 0.58 ppb	144.72 ± 0.37 ppb	144.74 ± 0.47 ppb

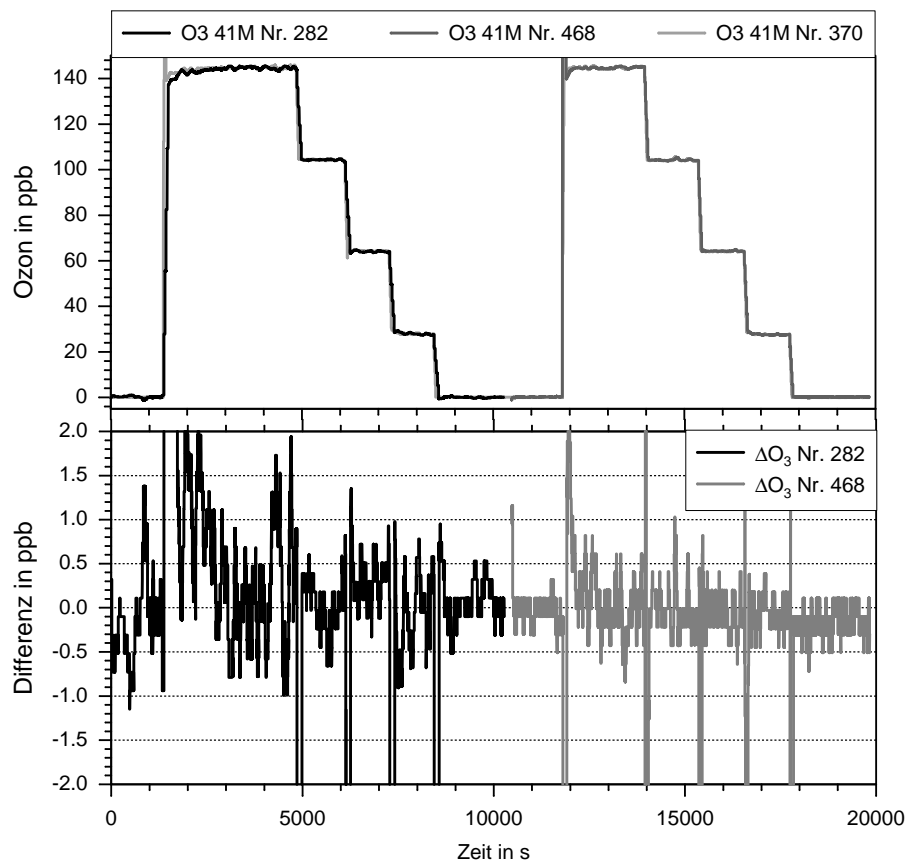


Abbildung 27: Kalibrierung der drei für den Bodentest des Gasleitsystems verwendeten Environnement O3 41M Ozonanalysatoren. Als Referenzgerät dient der Analysator Nr. 370, im Chemiemodul fest eingebaut ist Gerät Nr. 468. Das kurzzeitige Überspringen bei 144 ppb entsteht beim Einschaltvorgang der UV-Lampe des Kalibrators.

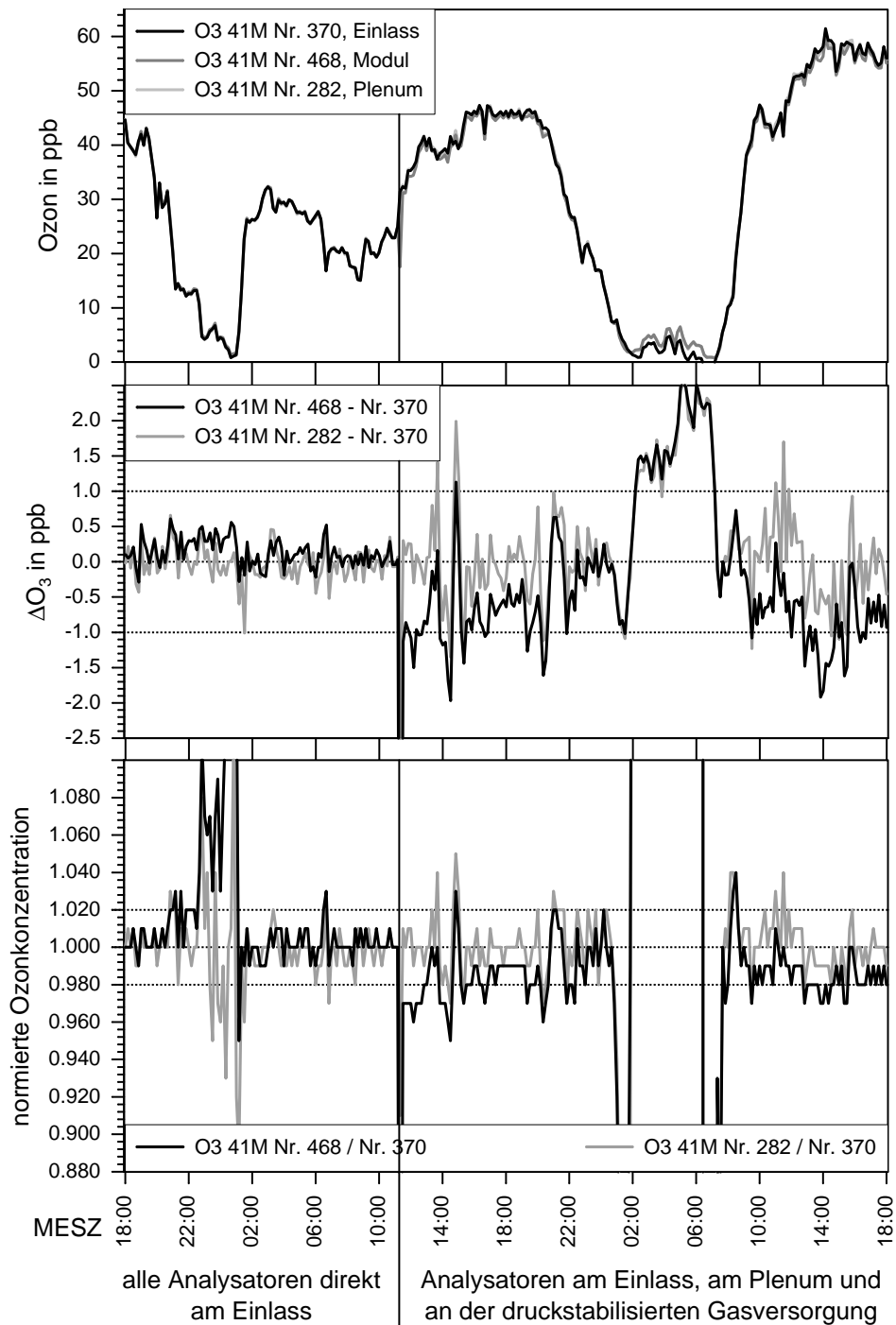


Abbildung 28: Außenluftvergleichsmessung mit drei baugleichen Environment O3 41M Ozonanalysatoren, angeschlossen am Einlass, Plenum und im druckstabilisierten System des Chemiemoduls.

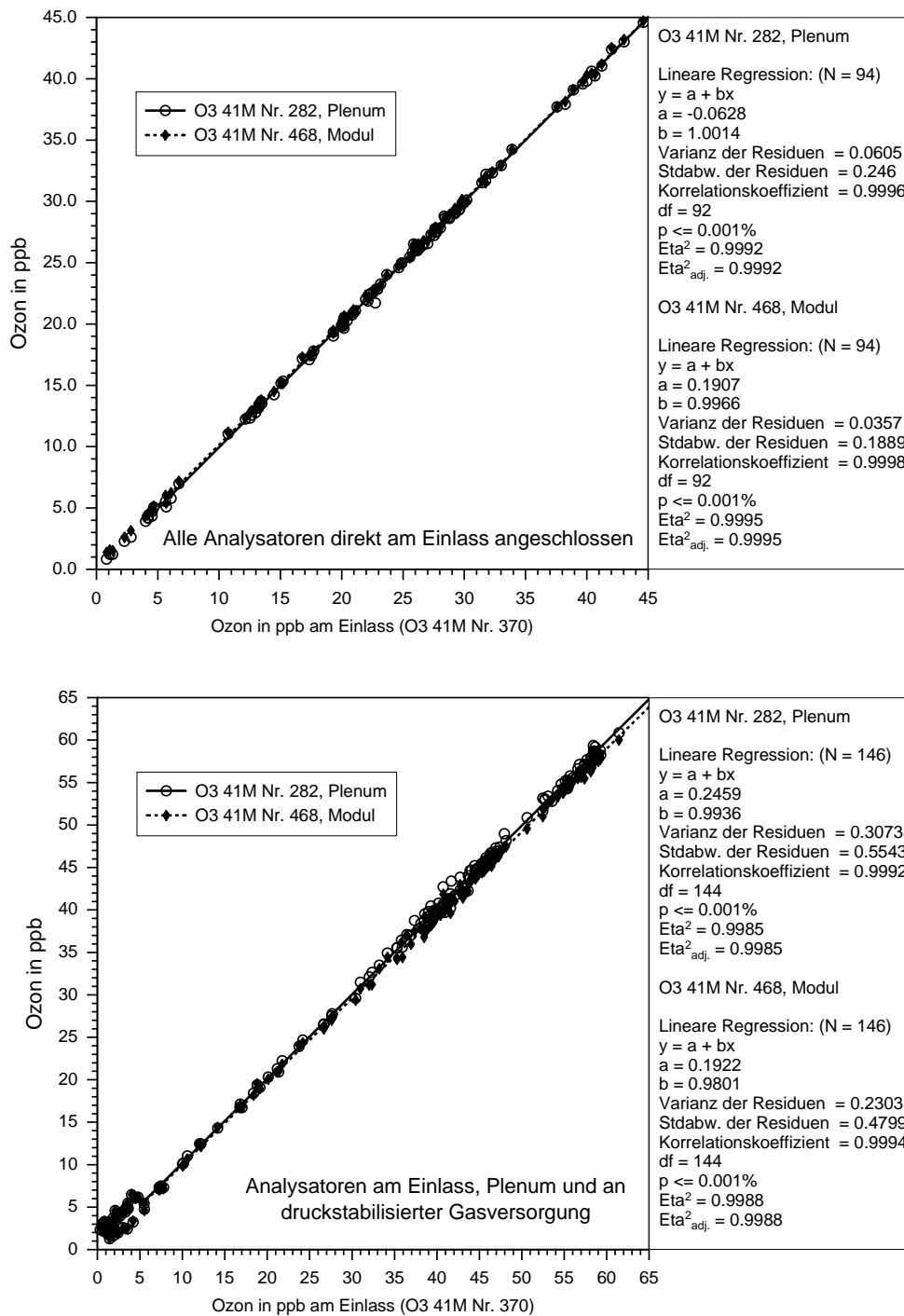


Abbildung 29: Ozonkonzentrationen während der Vergleichsmessung mit den drei baugleichen Ozonanalysatoren direkt am Einlasssystem (oben) sowie verteilt auf Einlass, Plenum und druckstabilisierten Bereich der Gasversorgung (unten) während der 48 h Vergleichsmessung mit Außenluft (Abb. 28).

Direkt im Anschluss an die Kalibrierung der Ozonanalysatoren erfolgte die Messung mit Außenluft (Abb. 28) Während der 48-stündigen Messung, die in zwei Etappen vom 7. bis 9. Juni 1999 im Forschungszentrum Karlsruhe erfolgte, traten im Tagesverlauf variierende Ozonkonzentrationen zwischen Null und 60 *ppm* auf. Während der ersten Phase von 18:00 *h* bis 11:00 *h* waren alle drei Ozonanalysatoren parallel direkt am Einlasssystem angeschlossen. Die dabei auftretenden Abweichungen zum Referenzgerät liegen praktisch vollständig im Bereich der Geräteungenauigkeit von ± 0.5 *ppb*. Lediglich während des schnellen Anstiegs der Ozonkonzentration gegen 1:00 *h* tritt bedingt durch die leicht zeitlich verschobenen Mittelungsintervalle der Geräte eine Abweichung von -1 *ppb* beim Analysator Nr. 282 auf. Die Regressionsrechnung (Abb.29) zeigt die gute Übereinstimmung der drei Geräte. Danach erfolgte der Umbau mit dem Anschluss des Analysators Nr. 282 ans Plenum und des Analysators Nr. 468 an die druckstabilisierte Gasversorgung. Die Abweichungen zum Referenzgerät am Lufteinlass werden durch den Einfluss des Gasleitsystems größer. Die Differenzen erreichen nun, ausgenommen vom Zeitraum 1:00 *h* bis 7:30 *h* mit Ozonkonzentrationen < 5 *ppb*, Werte von ± 2 *ppb*. Während des nächtlichen Zeitraums sorgt eine beim Referenzgerät aufgetretene Nullpunktdrift bei beiden im Modul betriebenen Geräten für identische Abweichungen von bis zu 2.5 *ppb*. Deutlich erkennbar ist, dass zwar auf dem Weg vom Einlasssystem zum Plenum kaum Ozon verloren geht, jedoch das Gerät im druckstabilisierten Bereich signifikant niedrigere Ozonkonzentrationen misst. Die erneut durchgeführte Regressionsrechnung (Abb.29), bei der nur Ozonkonzentrationen > 5 *ppb* berücksichtigt wurden, bestätigt dies. Während der Ozonverlust auf dem Weg zum Plenum mit 0.6 % praktisch vernachlässigbar ist, misst das druckstabilisiert betriebene Gerät Nr. 468 um 2 % niedrigere Konzentrationen. Es ist davon auszugehen, dass ein geringer Teil des Ozons in der Messluft an den heißen Wänden des Membrankompressors thermisch zerfällt. Die durch die Druckstabilisierung erreichte Verbesserung der Messgenauigkeit wird dadurch aber bei weitem nicht zunichte gemacht. Es bietet sich jedoch an, um den Verlust auszugleichen, die mit dem Chemiemodul gemessenen Ozonkonzentrationen um 2 % anzuheben.

4.3 Besondere Betriebsbedingungen im Flugzeug

Zu den besonderen Bedingungen beim Einsatz des Chemiemoduls in der D-IBUF zählt sicherlich die Notwendigkeit das System während längerer Pausen mit unbeobachtetem Flugzeug, beim Schleppen des Flugzeugs aus dem Hangar auf das Vorfeld und zum Anlassen der Triebwerke stromlos zu machen. Zur Untersuchung der Auswirkung solcher Abschaltungen auf die gemessene Ozonkonzentrationen wurde mit dem in Abbildung 26 gezeigten Aufbau ein weiterer Versuch durchgeführt, der den typischen Verlauf der Inbetriebnahme, des Abschaltens zum Anlassen der Triebwerke und des anschließenden Messflugs simuliert (Abb. 30). Wie bei den vorhergehenden Messungen wurde Außenluft vermessen. Während das Chemiemodul über Nacht abgestellt war, liefen die Analytoren Nr. 282 und Nr. 370 weiter. Um 11:16 *h* wurde das Chemiemodul mitsamt den Pumpen im Gasleitsystems in Betrieb genommen und der Analysator Nr. 282 mit dem Plenum verbunden. Der am druckstabilisierten Arm der Gasversorgung betriebene O3 41M Nr. 468 wurde um 11:18 *h* eingeschaltet und lieferte nach der Aufwärmphase ab 11:24 *h* Messwerte, deren Qualität sich bereits ab 11:30 *h* nicht wesentlich von der der anderen beiden Messgeräte unterscheidet. Wie erwartet sind die Ozonkonzentrationen im druckstabilisierten Bereich etwa 1.5 % niedriger als die am Plenum gemessenen. Die Konzentrationsdifferenzen zum Referenzgerät am Einlasssystem bewegen sich überwiegend im Bereich von ± 2 *ppb*, nur bei schnellen Konzentrationsänderungen kommt es aufgrund der zeitlich verschobenen, geräteintern berechneten Mittelung der Messwerte kurzzeitig zu größeren Abweichungen, die bis zu 10 % erreichen können. Um 14:20 *h* wird der Membrankompressor und der im Chemiemodul eingebaute Analysator Nr. 468 zur Simulation der Vorgänge beim Anlassen der Triebwerke für 10 Minuten ausgeschaltet. Um konstante Versuchsbedingungen für das Gerät Nr. 282 zu gewährleisten, wird allerdings die by-pass Pumpe am Plenum weiter betrieben. Bereits weniger als 5 Minuten nach dem Einschalten der druckstabilisierten Gasversorgung und des daran angeschlossenen Analysators stehen ab 14:35 *h* die Ozonmesswerte wieder mit der gleichen Qualität wie zuvor zur Verfügung. Da diese Zeit im allgemeinen stets auf dem Weg vom Stellplatz des Flugzeugs zur Startbahn und dem Warten auf die Startfreigabe

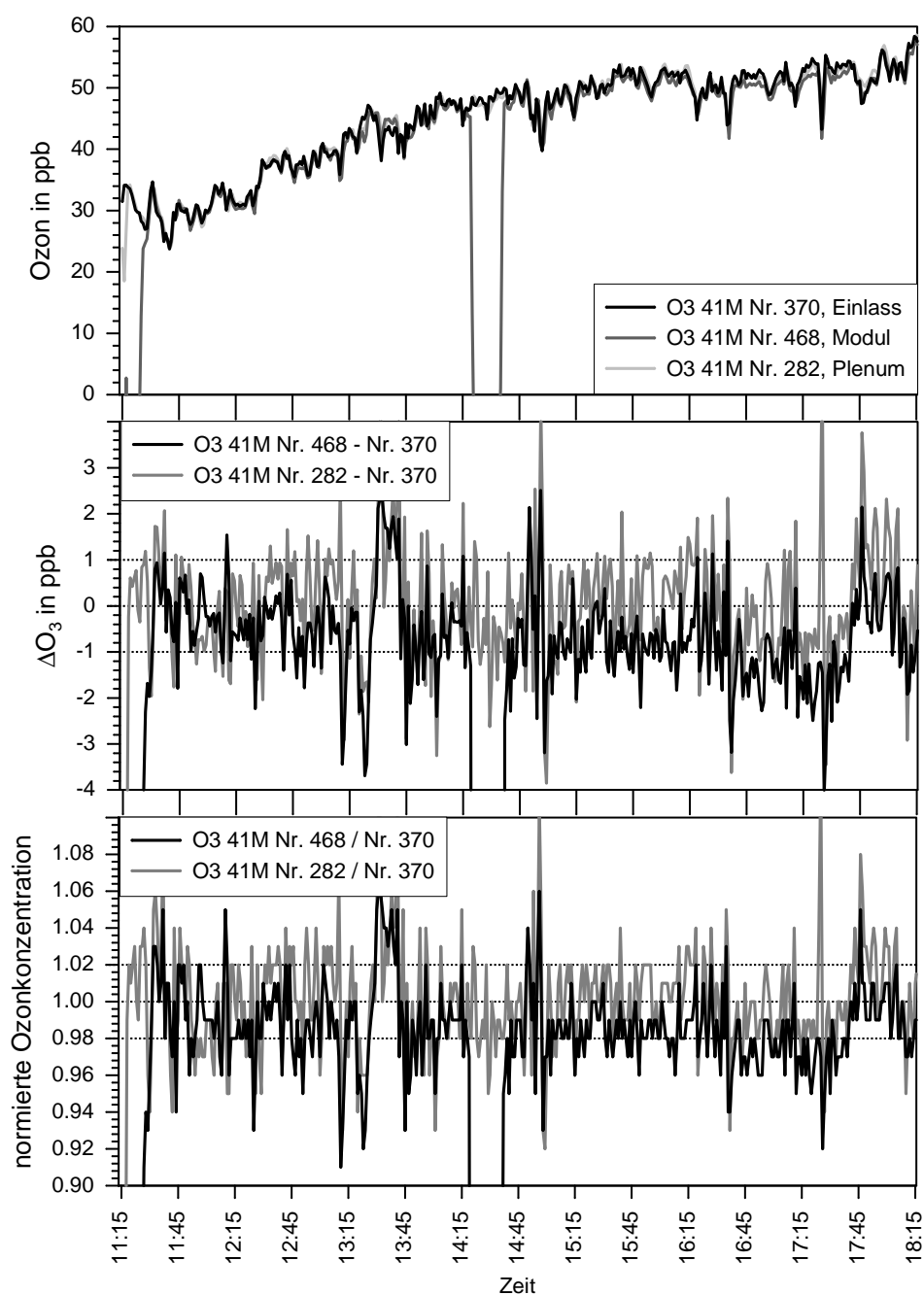


Abbildung 30: Simulierter Einschaltvorgang des Environnement O3 41M Ozonanalytators Nr. 468 im druckstabilisierten Bereich der Gasversorgung, mit baugleichen Kontrollgeräten am Einlass und Plenum.

verstreicht, sind durch das kurzzeitige Ausschalten des Chemiemoduls vor dem Anlassen der Triebwerke keine negativen Einflüsse auf die Qualität der Ozonmessungen zu erwarten.

4.4 Kalibrierstrategien

Spurengasmessungen mit dem Chemiemodul an Bord der D-IBUF finden unter erheblich schwierigeren Umgebungsbedingungen statt, als sie bei bodengebundenen Messungen anzutreffen sind. Dies beginnt bereits am Boden, wo man unter Umständen auch mit einem Platz auf dem Vorfeld vorlieb nehmen muss, der weitgehend ungeschützt den Widrigkeiten des Wetters ausgesetzt ist. Die beschränkten Platzverhältnisse an Bord des Flugzeugs und die notwendige Gewichtsminimierung machen es notwendig die Kalibriereinrichtungen außerhalb des Flugzeuges bereitzustellen. Zwischenkalibrierungen während des Fluges sind daher nicht möglich. Zur Reduzierung der Schlauchlänge und der damit einhergehenden Qualitätseinbußen bei den Prüfgasgemischen durch Adsorption an der Schlauchoberfläche oder unerwünschten chemischen Reaktionen müssen während der Kalibrierung Flugzeug und Kalibriereinrichtungen möglichst dicht beieinander stehen. Im Gegensatz zu den Dauermessungen in einem Messwagen werden die Gasanalysatoren an jedem Messtag neu in Betrieb genommen. Dabei muss gewährleistet werden, dass die Analysatoren zu einem definierten Zeitpunkt, ca. 30 min vor dem geplanten Flugbeginn, betriebsbereit und kalibriert zur Verfügung stehen. Der das Chemiemodul betreuende Wissenschaftler ist jedoch innerhalb der Vorbereitungsphase des Fluges, während der Kalibrierung erfolgt, häufig mit zusätzlichen Aufgaben wie z.B. der Detailplanung des Messfluges anhand der aktuellen meteorologischen Situation belastet. Weiterhin kann es während der Aufwärm- und Kalibrierphase durch den Flugbetrieb zu erheblichen Schadstoffbelastungen durch Triebwerksabgase im Umfeld von Chemiemodul und Kalibriereinrichtung kommen, die unter Umständen ein schnelles Eingreifen zur Verhinderung der Kontamination des Mess- und Kalibriersystems notwendig machen. Während des Messfluges selbst treten im Vergleich zu Bodenmessungen wesentlich größere und hochfrequenzere Konzentrationsvariationen der zu

messenden Spurengase, sowie von Druck, Temperatur und Feuchte auf. Zur Erzielung der höchstmöglichen Datenqualität ist daher eine spezielle, all diese Einflussfaktoren berücksichtigende Kalibrierstrategie notwendig, die auf folgenden Eckpunkten basiert:

- Pro Messtag finden mindestens zwei Kalibrierphasen statt. Die pre-flight Kalibrierung beginnt nach der Aufwärmphase der Gasanalysatoren nach mindestens einer Stunde Betrieb. Sie bestätigt die einwandfreie Funktion der Gasanalysatoren und liefert die Grundlage zur Berechnung der Spurengaskonzentrationen direkt nach Flugende (quick-look). Ihre Dauer beträgt ca. zwei Stunden, kann jedoch bei Bedarf gekürzt werden. Die post-flight Kalibrierung findet am Ende des Messtags vor der Außerbetriebnahme der Analysatoren statt. Sie liefert während ihrer Dauer von dreieinhalb bis fünf Stunden wesentlich mehr Kalibrierpunkte im niedrigen Stickoxidkonzentrationsbereich für das NO_xTO_y und durch verlängerte Intervalle noch etwas höhere Genauigkeiten bei der Ozonkalibrierung. Die post-flight Kalibrierung liefert die Basis für die endgültige Konzentrationsbestimmung. Der Vergleich mit der pre-flight Kalibrierung liefert wichtige Aussagen über die Signalkonstanz der Gasanalysatoren. Bei Differenzen zu den Ergebnissen der pre-flight Kalibrierung muss der betreuende Wissenschaftler im Einzelfall über Ursache, Brauchbarkeit der Messwerte und die weitere Vorgehensweise entscheiden.
- Die Bestimmung der Kalibrierparameter erfolgt für die mit der Chemiemoduldatenerfassung aufgezeichneten Analysatorsignale. Dies ermöglicht einen von der Flugzeugdatenerfassung weitgehend autarken Betrieb und im Notfall sogar die Kalibrierung bei ausgebautem Modul ohne das Flugzeug. Bei der Kalibrierung im Flugzeug besteht lediglich die Notwendigkeit der Stromversorgung, sodass die Anwesenheit der Flugzeugcrew nicht unbedingt erforderlich ist. Die Kalibrierung wird mittels linearer Regression auf Signalebene im post-processing auf die mit der IBUF-Messanlage erfassten 100 Hz-Daten übertragen.
- Ein spezielles mobiles Kalibrierlabor, das in einem umgebauten Wohnwagen un-

tergebracht ist (Abb. 24), ermöglicht den Dauerbetrieb der Kalibriereinrichtungen. Es bietet einen geeigneten Wetterschutz bei Kalibrierungen im Freien und kann je nach Situation direkt neben das Flugzeug gefahren werden. Abgesehen von der CO-Kalibrierung werden im Kalibrierlabor alle Prüfgase erzeugt bzw. gemischt und verdünnt und über eine 6 m lange "Nabelschnur" aus vier 6/4 mm PTFE-Schläuchen zum Flugzeug geleitet. Dabei steht jeweils ein transparenter Schlauch für O₃, CO₂ und Spülgas für die Permeationsquelle zur Verfügung. Zur Vermeidung der Photodissoziation von NO₂ wird für das Stickoxidprüfgas ein schwarzer Schlauch verwendet. Die HNO₃-Permeationsquelle wird zur NO_y-Kalibrierung direkt vor den Einlass des Molybdänkonverters auf die Flugzeugkabine gestellt und über die "Nabelschnur" mit Spül- und Verdünnungsgas versorgt.

- Die bei flugzeuggestützten Messungen erheblich höheren Konzentrationsspannen der einzelnen Spurengase machen die Kalibrierung der Analysatoren über einen relativ großen Konzentrationsbereich notwendig. Dies ermöglicht glücklicherweise die Verwendung derselben Kalibriergaskonzentrationen für eine gesamte Messkampagne und damit die einfache Kontrolle der Funktion und Langzeitstabilität der Analysatoren. Lediglich die Feuchte des Stickoxidprüfgases wird an die erwartete mittlere Luftfeuchte des aktuellen Messfluges angepasst.
- Die Prüfgaskonzentration der direkt aus der Druckgasflasche entnommenen Gemische mit CO bzw. CO₂ ergibt sich aus den den Zertifikaten der Gaslieferanten. Im Falle der verdünnten Stickoxidgemische wird die jeweilige Prüfgaskonzentration aus den Protokolldateien des Steuerungsrechners des Sycos KV-Pro berechnet. Die im Sycos KV-Pro eingebauten Massenflussregler und -messer werden vor jeder Messkampagne mit Hilfe eines hochgenauen, druckverlustfreien Seifenblasendurchflussmessers (Gilian Gilibrator 2) kalibriert. Die HNO₃-Konzentration ergibt sich aus dem Zertifikat des Herstellers des Permeationselements und der Verdünnungsrate. Die Ozonkalibrierung erfolgt mit dem Thermo Environmental Instruments 49 PS Ozonkalibrator mit fünf festen Ozonkonzentrationen, die vor

der Messkampagne mit einem UMEG UV-Photometer¹³ exakt bestimmt wurden.

- Mit Ausnahme der nur kurz dauernden Kalibrierung der CO und CO₂-Analysatoren erfolgt jeweils am Anfang und Ende eine Nullpunktsbestimmung durch Aufgabe von Nullgas. Eine eventuelle Nullpunktdrift lässt sich so einfach erkennen und korrigieren. Die Prüfgase werden stets von der hohen zur niedrigen Konzentration hin angelegt, um den Fehler durch Konditionierungseffekte des Leitungssystems zu minimieren. Zudem wird die höchste Prüfgaskonzentration etwas länger vorgehalten als die darauf folgenden. Dies ist insbesondere bei der Ozonkalibrierung notwendig, um dem Kalibrator genügend Zeit zum Zünden der UV-Lampe und der Einstellung der gewünschten Ozonkonzentration zu geben. Sollten Konditionierungseffekte auftreten, zeigen sie sich in einem Anstieg des Analysatorsignals bei vermeintlich konstanter Prüfgaskonzentration. Dieser Effekt tritt nur anfangs auf und sollte noch während der Aufgabe der höchsten Konzentration enden. Gegebenenfalls kann dieser Kalibrierpunkt auch verworfen werden, ohne dass das Kalibrierergebnis nachhaltig beeinflusst wird.

Für die einzelnen Spurengase ergeben sich daraus folgende Vorgehensweisen:

4.4.1 Ozon

Die Bestimmung der hochfrequenten Ozonkonzentrationen gliedert sich in die drei Hauptabschnitte Kalibrierung, Messflug und Datenverarbeitung, die in Abbildung 31 dargestellt sind.

Die Linearität des Environnement O3 41M Ozonanalysators ist prinzipiell so gut, dass eine Kalibrierung mit Nullgas und einer Ozonkonzentration nahe der Bereichsobergrenze ausreichend wäre. Aufgrund der aufwendigen Kalibrierung des NO_xTOy bleibt jedoch genügend Zeit für eine 5-Punkt Kalibrierung. Sie erfolgt aus eher historischen Gründen mit Nullgas und Ozonkonzentrationen von 170.01, 141.39, 101.80, 62.80 und

¹³Referenzmessverfahren nach VDI 2468 Bl. 6

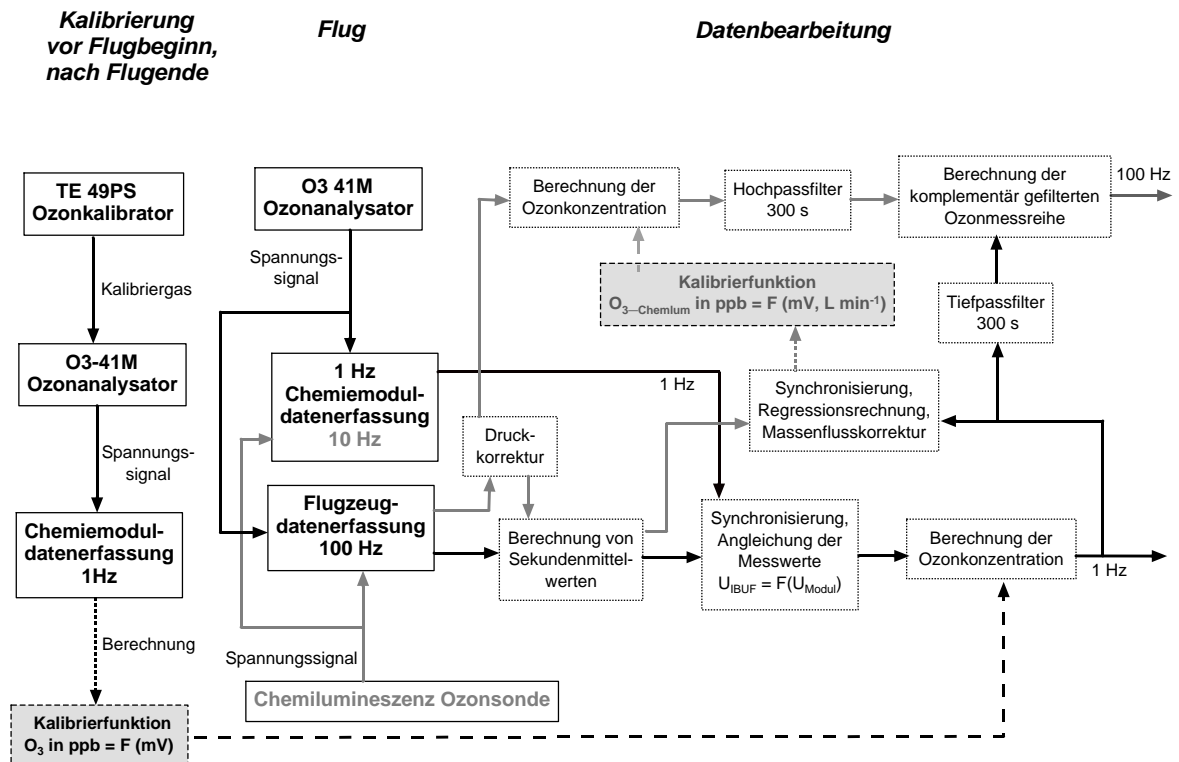


Abbildung 31: Die Ozonkonzentrationsbestimmung gliedert sich in die drei Hauptabschnitte Kalibrierung, Messung (Flug) und Datenverarbeitung.

27.03 ppb. Als Ergebnis einer linearen Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhält man die beiden Kalibrierparameter für Achsenabschnitt und Steigung zur Umrechnung der mit der Chemiemoduldatenerfassung aufgezeichneten Ausgangsspannung des Analysators in die gesuchte Ozonkonzentration (Abb. 32). Zur Vermeidung negativer Ausgangsspannungen bei Messungen mit ozonfreier Luft wird der Analysator mit einem Offset von 10 ppb betrieben. Der Messbereich verringert sich dadurch auf 0 – 190 ppb, ausgegeben als analoge Spannungswerte im Bereich 0.05 – 1.0 V.

Während des post-processings wird der 1 Hz-Datenstrom der Chemiemoduldatenerfassung mit dem 100 Hz-Datenstrom der IBUF-Messanlage synchronisiert. Dies geschieht im ersten Schritt über die jeweils aufgezeichnete Uhrzeit. Danach werden die Daten der IBUF-Messanlage über jeweils 100 Messwerte gemittelt und die zum Maximum der Kreuzkorrelation zweier Zeitreihen desselben Ursprungs, aus Chemiemoduldatenerfas-

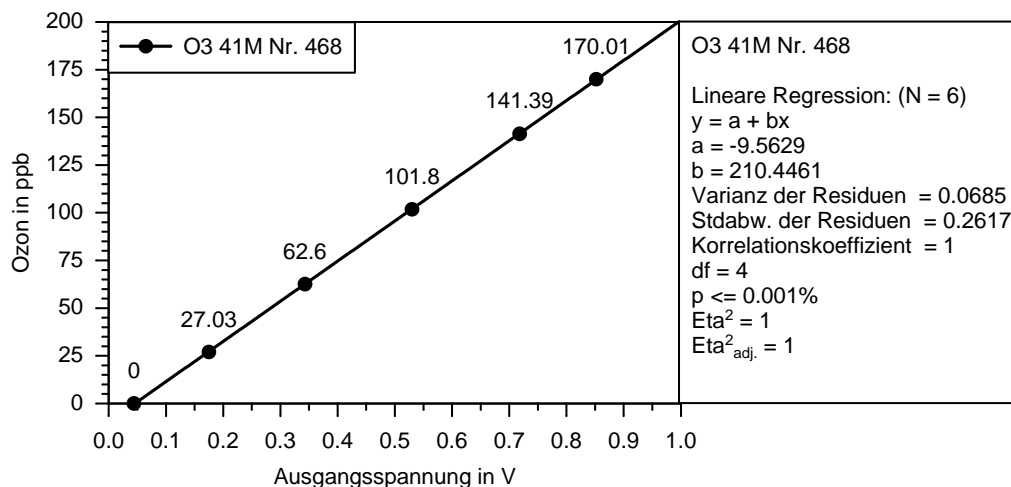


Abbildung 32: Post-flight Kalibrierung des Environnement O3 41M Ozonanalysators während der Konvex2000 Messkampagne, 09.06.2000.

sung und IBUF-Datenerfassung gehörige Verschiebung bestimmt. Selbstverständlich eignen sich dazu die Signale trägheitsarmer Geräte wie die der Chemilumineszenz-Ozonsonde und deren Massenflussmesser, des LI-COR LI-6252 CO₂-Analysators und der NO₂-Kanal des NOxTOy am besten. Die so gewonnenen beiden Synchronisationsparameter werden in einer Kalibrierdatendatei festgehalten. Die originalen Messdaten bleiben unverändert.

In einem zweiten Schritt wird nun das Maximum der Kreuzkorrelation der mit 100 Hz aufgezeichneten Messwerte von schneller Chemilumineszenz-Ozonsonde und Environnement O3 41M Ozonanalysator bestimmt. Durch die unterschiedlich lange Verweilzeit des Messgases im Gasleitsystem und die stark unterschiedliche Ansprechzeit der beiden Analysatoren ergibt sich bei beiden Signalen eine zeitliche Verschiebung, deren Korrektur durch die zum Maximum der Kreuzkorrelation gehörenden Verschiebung in Samples (0.01 Hz-Schritten) möglich wird.

Nun kann im dritten Schritt die Übertragung der für die Chemiemoduldatenerfassung berechneten Kalibrierung des O3 41M auf die Messwerte der IBUF-Datenerfassung erfolgen. Dies geschieht durch einfache Korrektur auf Signalebene. Die dazu notwendigen Parameter liefert eine lineare Regression zwischen den im Chemiemodul erfas-

sten Messwerten und denen der IBUF-Messanlage. Derart korrigiert (Abb. 33, oben) können aus den O3 41M Messwerten der IBUF-Datenerfassung Ozonkonzentrationen berechnet werden. Sie sind Basis der Kalibrierung der druckkorrigierten Messdaten der Chemilumineszenz-Ozonsonde (Abb. 33, 2. und 3. Graphik).

Dazu werden in einem letzten Schritt die Messwerte von O3 41M, Chemilumineszenz-Ozonsonde und dem Massenflussmesser der Ozonsonde durch Tiefpassfilterung leicht geglättet (Abb. 33, 4. Graphik) und ein linearer Fit für die Messwerte der Ozonsonde in Abhängigkeit der Ozonkonzentration des O3 41M und des Massenflusses in der Ozonsonde berechnet. Als Ergebnis erhält man drei Parameter (Achsenabschnitt, Steigung bezüglich der Ozonkonzentration und Steigung bezüglich dem Luftdurchsatz in der Ozonsonde). Damit ist die ursprüngliche Kalibrierung auf die Chemilumineszenzozonsonde übertragen. Soll dieses Verfahren zuverlässig funktionieren, muss sichergestellt sein, dass ein ausreichend großer Ozonkonzentrationsbereich mit nicht zu schnellen Konzentrationsänderungen durchflogen wird und bei möglichst konstanter Ozonkonzentration durch Variation der Fluggeschwindigkeit der Messgasfluss in der Chemilumineszenzozonsonde über einen ausreichend großen Bereich variiert. Ideal geeignet ist dazu der Flug während einer Sommersmogepisode über eine Stadt hinweg vom Luv in deren Lee oder ein Flug quer zur vorherrschenden Windrichtung durch die Abgasfahne der Stadt. Gegebenenfalls muss vor oder nach dem eigentlichen Messflug ein geeigneter Flugabschnitt eingeplant werden.

Sind die Kalibrierparameter für die Chemilumineszenzozonsonde bestimmt, kann die Berechnung der endgültigen Ozonkonzentration erfolgen (Abb. 33, unten). Der Mittelwert der Ozonkonzentration wird per Tiefpassfilter der Messung des O3 41M entnommen, die Fluktuationen stammen aus den hochpassgefilterten Messwerten der Ozonsonde. Eine Abschneidefrequenz von $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ hat sich dabei als günstig erwiesen.

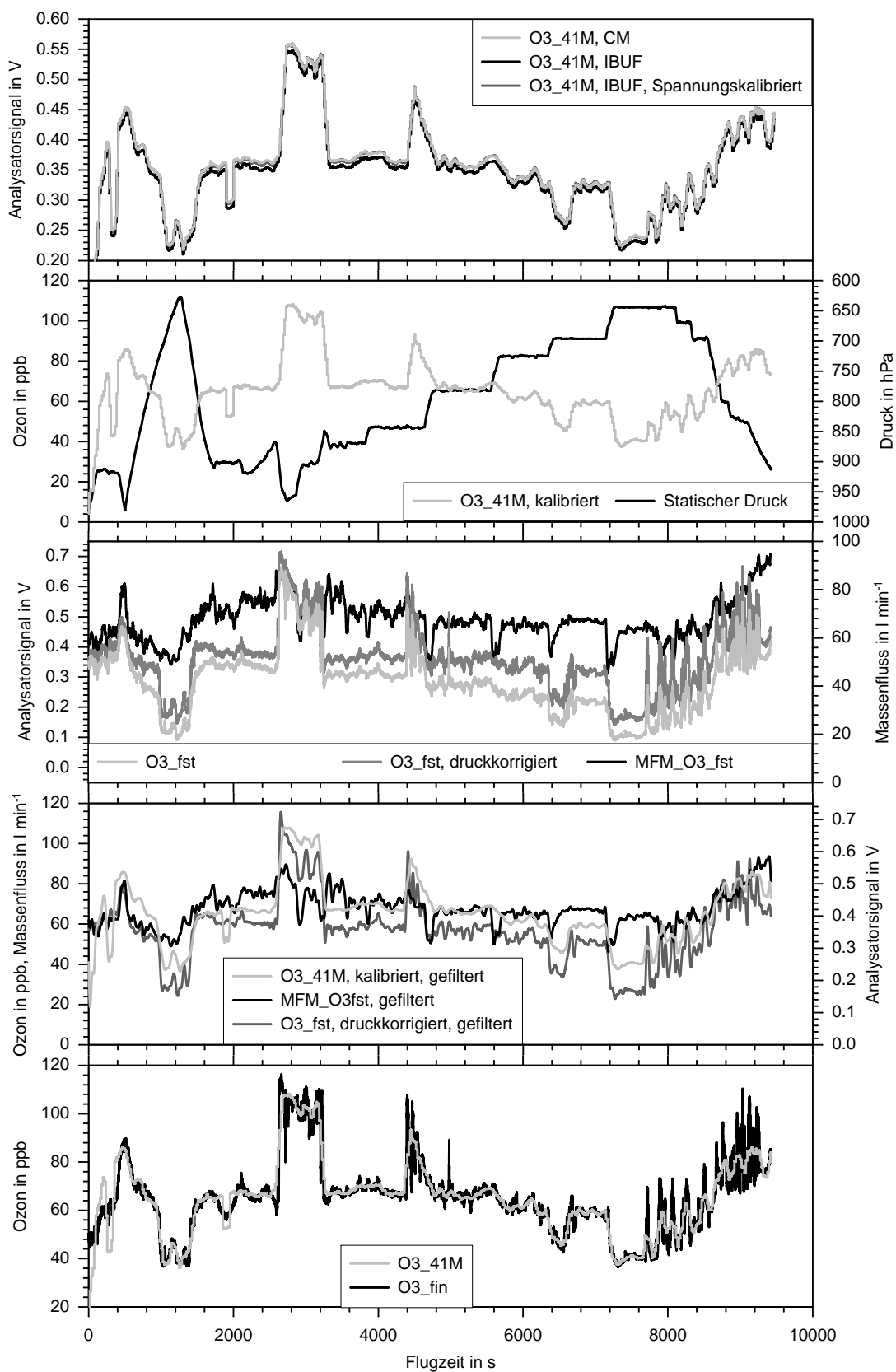


Abbildung 33: Bearbeitungsschritte zur Berechnung der kalibrierten hochfrequenten Ozonmessdaten am Beispiel eines Messflugs der Konvex2000 Messkampagne vom 09.06.2000. Erläuterungen siehe Text.

4.4.2 Stickstoffoxide

Analog zur Bestimmung der Ozonkonzentrationen ergeben sich ebenfalls drei Hauptabschnitte für die Bestimmung der Stickoxidkonzentrationen aus den Messungen mit dem NOxTOy (Abb. 34).

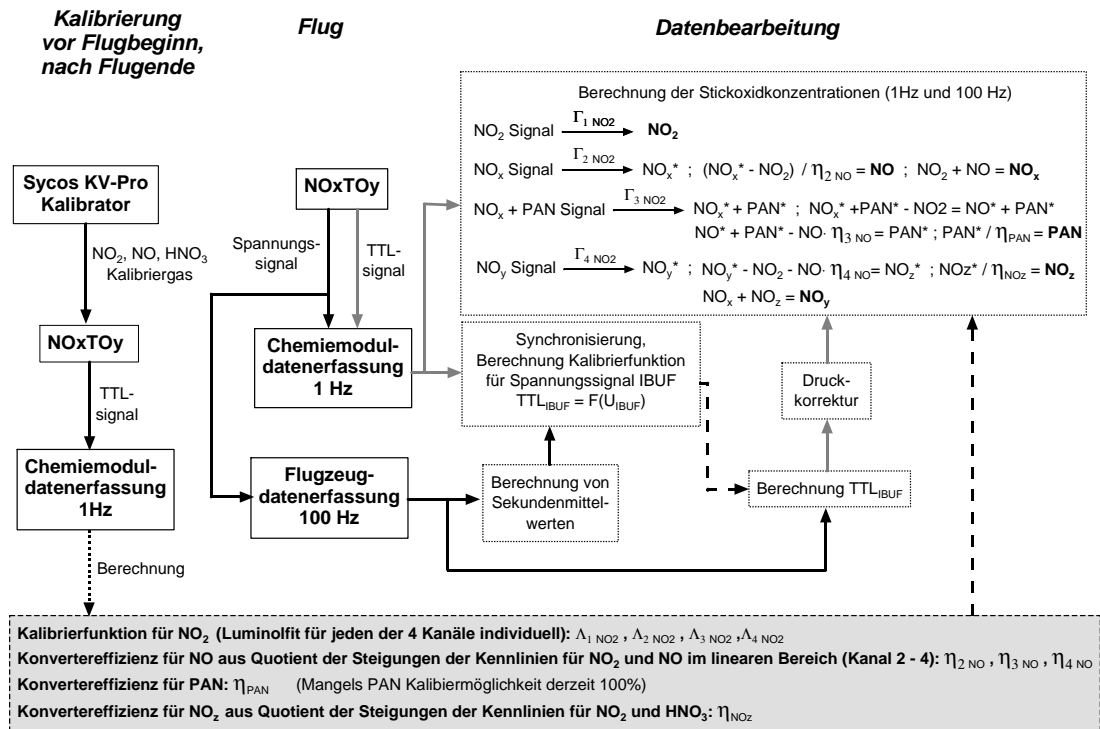


Abbildung 34: Die Konzentrationsbestimmung für Stickstoffoxide gliedert sich in die drei Hauptabschnitte Kalibrierung, Messung (Flug) und Datenverarbeitung.

Durch die nichtlineare Kennlinie des NOxTOy gestaltet sich die Kalibrierung allerdings erheblich aufwendiger und langwieriger als beim O3 41M. Sie erfolgt weitestgehend automatisiert mit dem Sycos KV-Pro Kalibrator (Abb. 20), der durch einem PC mit einem LabView Kalibrier-Programm gesteuert wird. Die in einer Steuerungsdatei voreingestellten Kalibriergaskonzentrationen werden durch Verdünnung der beiden Basis-Prüfgase 2870 ppb NO in N₂ und 2950 ppb NO₂ in synthetischer Luft mit der vom Sycos KV-Pro aufbereiteten Nullluft erzeugt. Der Systembetreuer muss lediglich die gewünschte Feuchte des Prüfgases von Hand regeln und zur HNO₃-Kalibrierung die

Permeationsquelle (Abb. 22) vor dem Einlass des Molybdänkonverters installieren.

Abbildung 35 zeigt die vom Steuerungs-PC automatisch erfassten Prüfgaskonzentrationen und Gaszustandsparameter während einer typischen post-flight Kalibrierung. Sie beginnt mit der Zuführung von Nullgas zum NOxTOy, gefolgt von einer NO-Treppe von 11 Stufen mit Konzentrationen zwischen 55.4 und 0.94 *ppb* und einer NO₂-Treppe von 9 Stufen und Konzentrationen zwischen 19.22 und 0.95 *ppb*. Danach wird zur Kontrolle und Installation der Permeationsquelle Nullgas aufgegeben. Die Kalibrierung mit HNO₃ erfolgt durch Variation der Nullgaszufuhr in 6 Stufen zwischen 650 und 5050 *ml min*⁻¹ und erzeugt Konzentrationen zwischen 12.9 und 1.7 *ppb*. Die Feuchte des Kalibriergases wurde auf Werte zwischen 45 und 55 % geregelt. Leider ermöglicht es der verwendete Feuchtemesser Ahlborn Almeo 4490-2 nicht, den auf dem Display des Befeuchters angezeigten Messwert auch auf dem Analogausgang auszugeben. Da die Feuchte bei der HNO₃-Kalibrierung durch den mit jedem Schritt wechselnden Gasfluss ständig von Hand nachgeregelt werden muss, ist es notwendig, diesen Messwert auf dem Display des Befeuchters zur Verfügung zu haben. Für die Datenerfassung des Steuerungs-PC steht dieser Messwert daher während der HNO₃-Kalibrierung derzeit nicht zur Verfügung¹⁴.

Ausgangspunkt für die Konzentrationsbestimmung ist die Kennlinie jeder einzelnen Messzelle bezüglich der einzigen mit der Luminol-Methode direkt gemessenen Stickoxidkomponente, dem NO₂. Bedingt durch das nicht-lineare Ansprechverhalten der Reaktion von Luminol mit NO₂ ist es notwendig besonders viele Kalibrierpunkte im nicht-linearen Bereich bei niedrigen NO₂-Konzentrationen zur Verfügung zu haben. Die Kennlinien ergeben sich durch das iterative Anpassen der Parameter der Funktion aus Gleichung 51 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die Anfangswerte für den Fit geschickt gewählt werden müssen, damit dieser konvergiert (Abb. 36).

¹⁴Der Einbau eines Moduls zur Kommunikation via RS232 mit dem Feuchtemessgerät ist vorbereitet und wird diesen Mangel beheben.

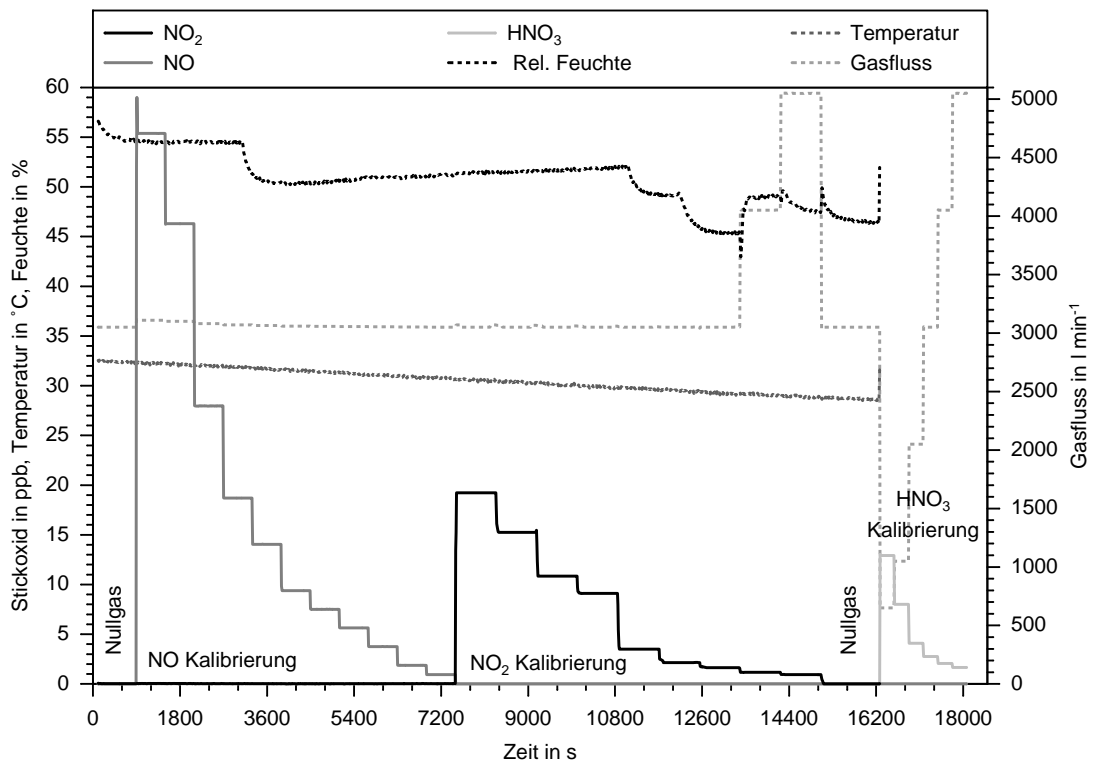


Abbildung 35: Stickoxidprüfgas zur NO_xTO_y-Kalibrierung, erzeugt mit dem Sycos KV-Pro Kalibrator.

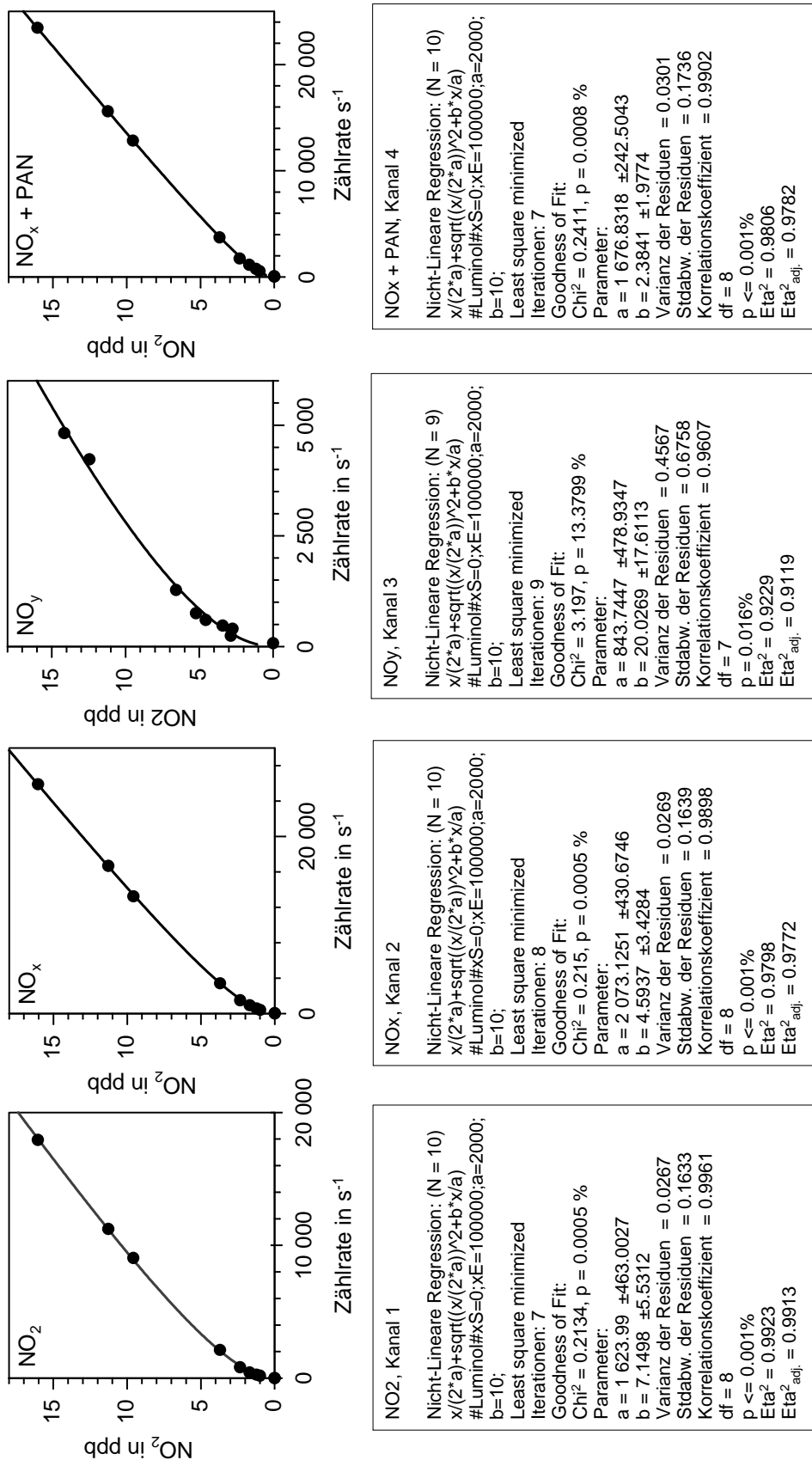


Abbildung 36: NO₂-Kemlinien aller 4 Kanäle des des NO_xTOy bestimmt anhand der Kalibrierung mit NO₂-Prüfgas aus dem Sycos KV-Pro Kalibrator (Abb. 35). Kanal 3 (NO_y) zeigt hier eine außergewöhnlich niedrige Empfindlichkeit (Tab. 11).

Sind die NO_2 -Kennlinien $\Lambda_{1\text{NO}_2}$ - $\Lambda_{4\text{NO}_2}$ bestimmt, müssen die Konvertereffizienzen für die Kanäle mit vorgeschalteten Konvertern bestimmt werden. Anhand der Kalibrierung mit NO -Prüfgas wird für die Kanäle mit vorgeschaltetem Chromtrioxidkonverter die Effizienz für die Konvertierung von NO in NO_2 bestimmt. Im Idealfall wäre diese 100 % und die Kennlinien für NO_2 und NO identisch. Leider trifft dies auf die Konvertierung mit Chromtrioxidkonvertern, die eine nicht unerhebliche Feuchteabhängigkeit aufweisen (Abb. 10), nicht zu. Die Konvertereffizienzen $\eta_{2\text{NO}}$ - $\eta_{4\text{NO}}$ werden für jeden Messkanal einzeln aus dem Quotienten der jeweiligen Steigungen der Kennlinien im linearen Bereich entsprechend Abbildung 37 bestimmt.

Ein analoges Vorgehen würde prinzipiell die Effizienz für die Kombination aus Chromtrioxidkonverter und thermischen Konverter für die Konvertierung von PAN in NO_2 liefern. In Ermangelung eines geeigneten Kalibrators wird derzeit allerdings die Effizienz für die PAN Konvertierung η_{PAN} als ideal angenommen. Da die Konvertierung durch den sehr schnellen thermischen Zerfall von PAN entsprechend der Reaktionen 40 - 46 erfolgt, und durch die Konstruktion des Converters sichergestellt ist, dass das Messgas lange genug eine Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ überschreitet, kann dies angenommen werden, ohne größere Fehler in Kauf nehmen zu müssen.

Die Effizienz der Kombination aus Molybdänkonverter und Chromtrioxidkonverter η_{NO_z} am NO_y -Kanal des NO_xTO_y wird durch die Kalibrierung mit HNO_3 -Prüfgas aus der Permeationsquelle ebenfalls anhand des Quotienten der Steigungen der Kennlinien für NO_2 und HNO_3 bestimmt. Da die Permeationsrate des während der Konvex2000 Messkampagne verwendeten HNO_3 -Permeationselements mit (22 ng min^{-1}) etwas knapp bemessen war, sodass nur drei Kalibrierpunkte im linearen Bereich $\geq 5\text{ ppb}$ erzeugt werden konnten (Abb. 35), wurde das Permeationselement inzwischen gegen eines mit etwa 2.5-facher Permeationsrate (54 ng min^{-1}) ausgetauscht.

Damit kann die Berechnung der Stickoxidkonzentrationen aus den mit der Chemiemoduldatenerfassung aufgezeichneten Frequenzsignalen der Photomultiplier erfolgen. Um die Kalibrierung auf die mit der IBUF-Datenerfassung aufgezeichneten hochfrequenten Analogsignale anwenden zu können, bedarf es wie bei der Ozonkalibrierung einer

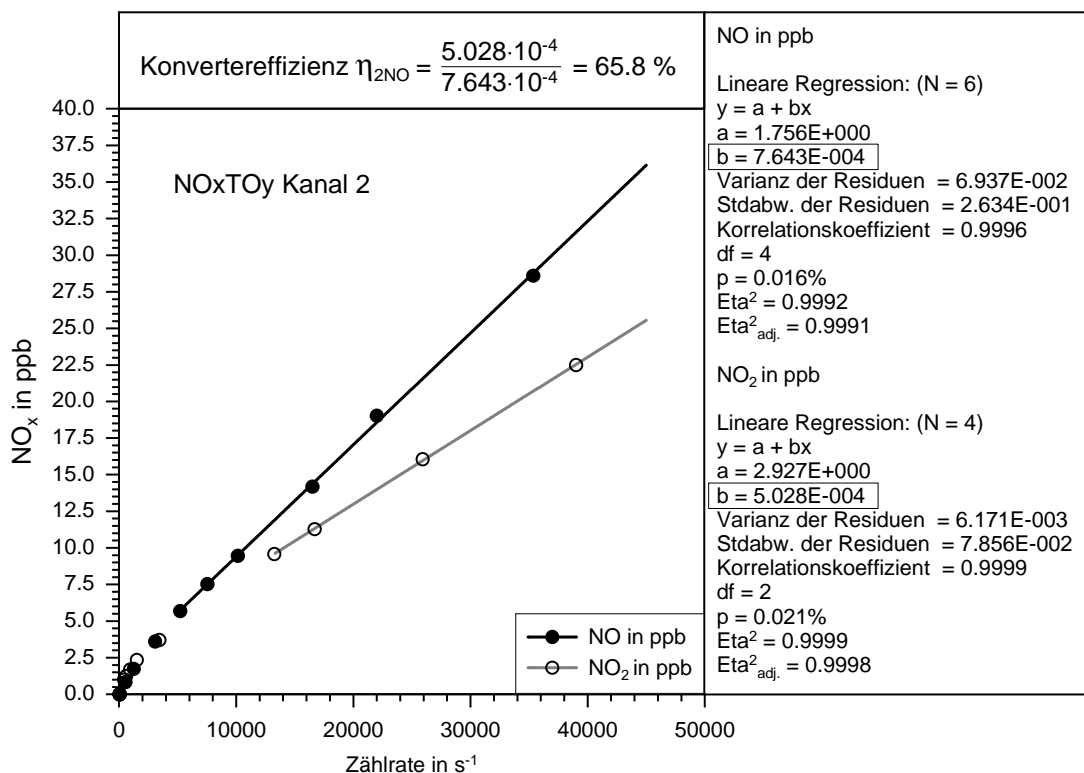


Abbildung 37: Bestimmung der Konvertierungseffizienz des Chromtrioxidkonverters am Kanal 2 des NOxTOy anhand der Steigung im linearen Bereich der Kennlinien für NO₂ und NO Prüfgas .

Kalibrierfunktion $TTL_{IBUF} = F(U_{IBUF})$ für die IBUF-Daten. Zu deren Bestimmung werden Sekundenmittelwerte aus den 100 Hz-Daten der IBUF-Messanlage berechnet. Nach der Synchronisation mit dem Datenstrom des Chemiemoduls erhält man durch eine lineare Regression die Parameter zur Umrechnung der Spannungssignale der IBUF-Datenerfassung in die ursprünglich zugrunde liegende Zählrate.

Mit Hilfe der Kennlinien für NO₂ und den Konvertiereffizienzen kann nun die Bestimmung der Stickoxidkonzentrationen aus den Messdaten wie auf Abbildung 34 dargestellt beginnen.

Aus den Messwerten des NO₂-Kanals wird im ersten Schritt durch Anwendung der

Kalibrierfunktion $\Lambda_{1\text{NO}_2}$ die NO_2 -Konzentration bestimmt:

$$\text{NO}_2 \text{ Signal} \xrightarrow{\Lambda_{1\text{NO}_2}} [\mathbf{NO}_2]. \quad (59)$$

Die Messwerte des NO_x -Kanals liefern die NO -Konzentration, die mit der Konvertereffizienz des Chromtrioxidkonverters korrigiert werden muss:

$$\text{NO}_x \text{ Signal} \xrightarrow{\Lambda_{2\text{NO}_2}} [\text{NO}_x]^* ; \quad \frac{[\text{NO}_x]^* - [\text{NO}_2]}{\eta_{2\text{NO}}} = [\mathbf{NO}], \quad (60)$$

die Summe der beiden Konzentrationen ergibt die korrekte NO_x -Konzentration:

$$[\text{NO}_2] + [\mathbf{NO}] = [\mathbf{NO}_x]. \quad (61)$$

Die PAN-Konzentration wird nach dem gleichen System bestimmt. Durch Anwendung der Kalibrierfunktion $\Lambda_{3\text{NO}_2}$ erhält man zunächst die noch um die Konvertereffizienzen zu korrigierende Summe aus NO_x und PAN aus dem Signal der entsprechenden Messzelle:

$$(\text{NO}_x + \text{PAN})_{\text{Signal}} \xrightarrow{\Lambda_{3\text{NO}_2}} [\text{NO}_x]^* + [\text{PAN}]^*. \quad (62)$$

NO_2 wird nicht konvertiert und somit korrekt gemessen:

$$[\text{NO}_x]^* + [\text{PAN}]^* - [\text{NO}_2] = [\mathbf{NO}]^* + [\text{PAN}]^*. \quad (63)$$

Die enthaltene NO -Konzentration ist um die Konvertereffizienz zu niedrig bestimmt. Daher muss die tatsächliche NO Konzentration aus Gleichung 60 multipliziert mit der Konvertereffizienz für NO des entsprechenden Kanals subtrahiert werden:

$$[\mathbf{NO}]^* + [\text{PAN}]^* - [\text{NO}]^* \eta_{3\text{NO}} = [\text{PAN}]^*. \quad (64)$$

Korrigiert mit der Konvertereffizienz des PAN-Konverters erhält man die gesuchte PAN-Konzentration:

$$\frac{[\text{PAN}]^*}{\eta_{\text{PAN}}} = [\mathbf{PAN}]. \quad (65)$$

Analog dazu wird die Konzentration von NO_z aus dem Messsignal des NO_y -Kanals bestimmt:

$$\text{NO}_y \text{ Signal} \xrightarrow{\Lambda_{4\text{NO}_2}} [\text{NO}_y]^* \quad (66)$$

$$[\text{NO}_y]^* - [\text{NO}_2] - [\text{NO}] * \eta_{4 \text{ NO}} = [\text{NO}_z]^* \quad (67)$$

$$\frac{[\text{NO}_z]^*}{\eta_{\text{NO}_z}} = [\mathbf{NO}_z], \quad (68)$$

und schließlich die NO_y -Konzentration berechnet:

$$[\text{NO}_x] + [\text{NO}_z] = [\mathbf{NO}_y]. \quad (69)$$

4.4.3 Kohlenmonoxid

Die Kalibrierung des Aero Laser AL5001 Kohlenmonoxidanalysators gestaltet sich im Vergleich zu den vorhergehenden Analysatoren denkbar einfach. Die geräteinterne Steuerungssoftware sieht eine vollautomatische Kalibrieroutine vor. Da das benötigte Nullgas durch den im AL5001 integrierten Sofnocat CO-Scrubber erzeugt wird, benötigt das Gerät nur CO-Prüfgas aus einer externen Quelle. Der Gasverbrauch des AL5001 beträgt allerdings nur 150 ml min^{-1} , sodass es unbedingt notwendig ist, das Totvolumen der Prüfgaszuleitung zu minimieren. Daher wird zur Kalibrierung die Druckgasflasche mit dem Prüfgas (1050 ppm CO in synthetischer Luft) zum Flugzeug getragen und über einen kurzen 3/1 mm PTFE-Schlauch mit dem Prüfgaseingang auf der Frontplatte des Einschubs 3a verbunden. Vor dem Starten der Kalibrieroutine werden die aktuellen Geräteparameter: Temperatur, Druck und Gasfluss sowie die bisher verwendeten Kalibrierparameter protokolliert und die CO-Konzentration des Prüfgases im Analysator gespeichert bzw. dessen gespeicherter Wert kontrolliert. Um sicher zu gehen, dass die prüfgasführenden Leitungen ausreichend konditioniert sind, ist es empfehlenswert, über die Gerätesteuerung die Magnetventile der Gaszuführung so einzustellen, dass vor der Kalibrierung über eine gewisse Zeit Prüfgas aus der Druckgasflasche vermessen wird. Die Spülung des Sofnocat-Scrubbers vor der eigentlichen Kalibrierung ist ebenfalls empfehlenswert. Die Kalibrieroutine selbst wird über ein Menü in der Gerätesteuerung gestartet. Nach einer Spülzeit von 90 s wird zuerst während einer Dauer von 60 s das Nullsignal des Detektors bestimmt. Danach erfolgt wiederum nach 90 s Spülzeit die Vermessung des Prüfgases während 60 s. Ist die Varianz des Detektorsignals während der Phasen mit Null- und Prüfgas kleiner

als der vom Hersteller vorgegebene Maximalwert, ist die Kalibrierung gültig, die neuen Kalibrierparameter (Nullsignal und Empfindlichkeit) werden im Gerät automatisch abgespeichert und fortan für die Bestimmung der CO-Konzentration verwendet, die über eine RS232-Verbindung nur an die Datenerfassung des Chemiemoduls übergeben wird. Ein Vergleich der neuen Kalibrierparameter mit den bisher verwendeten ist unbedingt notwendig, um Empfindlichkeitsdrift oder gar Gerätedefekte rechtzeitig zu erkennen.

4.4.4 Kohlendioxid

Auch die Kalibrierung des LI-COR LI-6252 CO₂-Analysators lässt sich ohne größeren Aufwand erledigen. Die Kennlinie des Gerätes ist gut linearisiert, sodass wie beim AL5001 eine Zweipunktkalibrierung ausreichend ist. Die Kalibrierung erfolgt mit reinem Stickstoff, welcher als Nullgas eingesetzt wird sowie mit einem Gemisch aus 370 ppm CO₂ in N₂ aus einer Druckgasflasche. Eine relativ einfache Installation im Kalibrierlabor ermöglicht die Zufuhr von Null- und Prüfgas über die "Nabelschnur" zum CO₂-Analysator im Flugzeug. Über einen T-Verbinder im Kalibrierlabor werden die beiden von den Druckgasflaschen kommenden Schläuche zusammengeführt. Am folgenden zweiten T-Stück sind ein Auftriebskörper-Durchflussmesser zur Kontrolle des Kalibriergasüberschusses und der Verbindungsschlauch zum Flugzeug angeschlossen. Über die Feindosierventile der zweistufigen Druckminderer der Druckgasflaschen wird soviel Null- bzw. Prüfgas eingespeist, dass sich nach dem Anschluss des Analysators ein Überstrom von ca. $1 - 2 \text{ l min}^{-1}$ am Auftriebskörper-Durchflussmesser einstellt. Wie beim AL5001 muss auch beim LI-COR LI-6252 zuerst der Nullpunkt justiert werden, danach erfolgt die Einstellung der Empfindlichkeit mit Hilfe des CO₂-Prüfgases. Beide Werte werden an zwei sich auf der Frontplatte des Analysators befindlichen Feinpotentiometern manuell eingestellt und vom Systembetreuer im Kalibrierprotokoll festgehalten. Die Kalibrierung nimmt mit je 2 Minuten pro Gas recht wenig Zeit in Anspruch, sodass trotz des hohen Luftbedarfs des LI-6252 von 10 l min^{-1} die üblicherweise verwendete 10 l-Druckgasflasche für ca. 60 Kalibrierungen ausreicht.

4.4.5 Anwendung der Kalibrierergebnisse

Die Kalibrierparameter jedes einzelnen Fluges werden in eigens dafür definierten Parameterdateien für die Verwendung mit den in der Interpretersprache Kyss (Hartmann, 1997) geschriebenen Auswerteprogrammen abgelegt. Das modulare Programmsystem, das durch spezielle C-Routinen ergänzt wird, ermöglicht dem Benutzer je nach Datenbedarf nur die mit 100 Hz aufgezeichneten Daten der IBUF-Messanlage zu verwenden oder auch auf die 1 Hz -Daten der Chemiemoduldatenerfassung zuzugreifen. Grundlage aller Auswertungen sind dabei stets die Originalmessdaten. Die Auswahl bestimmter Flugabschnitte entsprechend der Eventliste oder der Flugzeit erfolgt genauso wie die Synchronisation der Datenströme und die Berechnung der Spurengaskonzentrationen zur Laufzeit der Programme. Dabei stehen dem Benutzer grundsätzlich Rohdaten und die daraus berechneten Konzentrationsdaten zur Verfügung, die nach Wahl graphisch dargestellt, in eine ASCII-Datei ausgegeben oder durch vom Nutzer erstellte Erweiterungen des Kyss Programmsystems weiter bearbeitet werden können.

Abbildung 38 zeigt die Anwendung der Kalibrierergebnisse auf die Messdaten eines nachmittäglichen Messfluges während der Konvex2000 Messkampagne am 09.06.2000. Dargestellt sind Sekundenmittelwerte der Flughöhe, Lufttemperatur, Feuchte, der vertikalen Windgeschwindigkeit sowie von NO , NO_2 , NO_x , NO_y , O_3 und CO_2 berechnet aus den Messwerten der IBUF-Datenerfassung und die aus der Chemiemoduldatenerfassung stammende CO -Konzentration.

Vom Flugplatz Karlsruhe Forchheim aus startend erfolgt zunächst bei südöstlicher Flugrichtung eine Vertikalsondierung bis in eine Höhe von 3900 m . Danach folgen 7 Traversen in Ost-West-Richtung zwischen Horb im Schwarzwald und Freistett am Rhein. Während der ersten beiden Traversen ist die Flughöhe dem Gelände folgend. Sie beträgt über dem Schwarzwald 150 m und 300 m über dem Rheingraben, der Rückflug erfolgt im Höhenbereich zwischen 900 m ü. NN und 1450 m ü. NN . Man erkennt deutlich das Überfliegen der Hornisgrinde, der mit 1164 m höchsten Erhebung des Nordschwarzwalds zu den Zeitpunkten 2550 s und 3240 s . Die folgenden 5 Traversen

erfolgen mit konstanten Flughöhen von 1500, 2100, 2700, 3000 und 3700 *m ü. NN*. Zum Zeitpunkt 6690 *s* wurde auf dem zweithöchsten Flugniveau zum ersten Mal eine sich im Bereich der Hornisgrinde bildende Konvektionswolke (Cumulus congestus) durchflogen. Auf dem Rückflug von Horb zum Rhein auf Flugfläche 120 (3700 *m ü. NN*) konnte dieselbe Wolke erneut angetroffen werden und ab dem Zeitpunkt 7710 *s* in den Höhen 3700m, 3300 und 3000 *m ü. NN* durchflogen sowie in 2250, 1950 und 1650 *m ü. NN* unterflogen werden.

An diesem Messtag herrschten Sommersmogbedingungen mit Ozonwerten im Rheingraben zwischen 90 *ppb* in der Region Karlsruhe und bis zu 120 *ppb* bei Freistett. Die Ozonkonzentration in der freien Atmosphäre oberhalb von 3200 *m* liegt auf dem typischen Hintergrundniveau von 40 *ppb*.

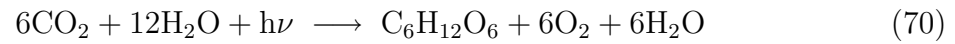
Bedingt durch intensive industrielle Aktivität und regen Kraftfahrzeugverkehr im Rheingraben bewegen sich die Stickoxidkonzentrationen in Bodennähe im Mittel zwischen 4 und 8 *ppb*. Innerhalb der Abgasfahne der Glashütte bei Achern, die direkt nach dem Überflug der Hornisgrinde zum Zeitpunkt 2700 *s* durchquert wird, wird ein Maximalwert von 38 *ppb* erreicht. Bedingt durch die hohen Ozonkonzentrationen besteht der größte Anteil des Stickoxids aus NO₂, lediglich in direkter Quellnähe treten NO-Konzentrationen von größer 1 *ppb* auf. Betrachtet man den Verlauf der NO-Konzentration fallen die Bereiche mit negativen Werten auf, die auf zwei Ursachen zurückzuführen sind. Zum einen treten leicht negative Konzentrationen auf, die jedoch -0.5 *ppb* nicht unterschreiten, sobald Luftmassen aus der freien Atmosphäre wie auf den Flugabschnitten 930 – 1380 *s*, 6390 – 6660 *s* und 7200 – 8130 *s* vermessen werden. Hier macht sich die Ungenauigkeit des Luminolfits, mit dem die Kennlinien der Messzellen beschrieben wird, negativ bemerkbar. Gerade im Bereich derart niedriger Stickoxidkonzentrationen ist die Kennlinie des NOxTOy nicht linear, die Empfindlichkeit der Messzellen erheblich reduziert und die Möglichkeit der Erzeugung geeigneter Kalibriergase eingeschränkt. Ein weiterer denkbarer Effekt entsteht durch die Änderung der Effizienz der Konvertierung von NO in NO₂ durch den Chromtrioxidkonverter aufgrund der Änderung der Luftfeuchte. Prinzipiell wäre zu erwarten, dass mit dem Austrocknen

des Chromtrioxids die Konvertierungsrate abnimmt (Abb. 10). Da dieser Effekt nicht schlagartig einsetzen kann, müsste ein schleichender Abfall der NO-Konzentration mit zunehmender Messdauer in der trockeneren Luft eintreten. Dies ist nicht zu beobachten, wobei sich natürlich die Frage stellt, ob bei derart niedrigen NO-Konzentrationen dieser Effekt überhaupt sichtbar wird. Wesentlich auffälliger sind dagegen die kurzzeitigen Ausreißer, die bis zu -2 ppb erreichen können. Sie treten immer dann auf, wenn bedingt durch konvektiven Vertikaltransport Luftmassen mit stark unterschiedlichen Stickoxidkonzentrationen innerhalb sehr kurzer Zeit durchflogen werden. Besonders deutlich sichtbar ist der Effekt, der durch unterschiedliche Verweil- und Trägheitszeiten entsteht (Abschnitt 4.6 im Bereich der Hornisgrinde im Zeitabschnitt 2640–3300 s, und während der Flugabschnitte im Bereich der Konvektionswolke). Dort treten mit abnehmender Flughöhe und damit gekoppeltem Anstieg der NO-Konzentration zwar keine negativen Spitzenwerte mehr auf, trotzdem sind die Messwerte in diesem zeitweilig zu niedrig. Eine Korrektur anhand der durch Abgasfahrendurchflüge ermittelten Verweil- und Trägheitszeiten ist jedoch leicht möglich.

Während der ersten 360 s des Messfluges gab es mit dem Pumpensystem zur Druckstabilisierung und ein technisches Problem, das während des Fluges gelöst werden konnte. Die stark schwankenden Messwerte von CO und CO₂ während dieser Phase zeugen von den Aktionen der Fehlersuche. Im weiteren Verlauf des Fluges folgt die Konzentration von CO, das zusammen mit NO bei Verbrennungsprozessen entsteht, mit Werten zwischen 100 und 150 *ppb* Hintergrundkonzentration in der Luft der freien Atmosphäre und einem Maximalwert von 300 *ppb* im Bereich der Hornisgrinde wie erwartet dem Verlauf der Stickoxidkonzentration. Auffällig ist im Vergleich mit den Konzentrationen von Ozon und Stickoxid die mit fast 50 *ppb* große Differenz zwischen den Messwerten der Vertikalsondierung und den CO-Konzentrationen auf der letzten Ost-West-Traversal in 3700 m ü. NN.

Da CO₂ ebenso wie NO und CO bei Verbrennungsprozessen entsteht, würde man eigentlich einen ähnlichen Konzentrationsverlauf erwarten. Tatsächlich führt jedoch der

Abbau von CO₂ durch die Photosynthese



der bei den an diesem Tage herrschenden Bedingungen sicherlich besonders aktiven Pflanzen zu einem umgekehrten Verlauf der CO₂-Konzentration. In der freien Atmosphäre trifft man auf die typische Hintergrundkonzentration um 367 *ppm*, in Luftmassen, deren Ursprung im bodennahen Bereich liegt, trifft man auf ca. 10 *ppm* niedrigere Konzentrationen.

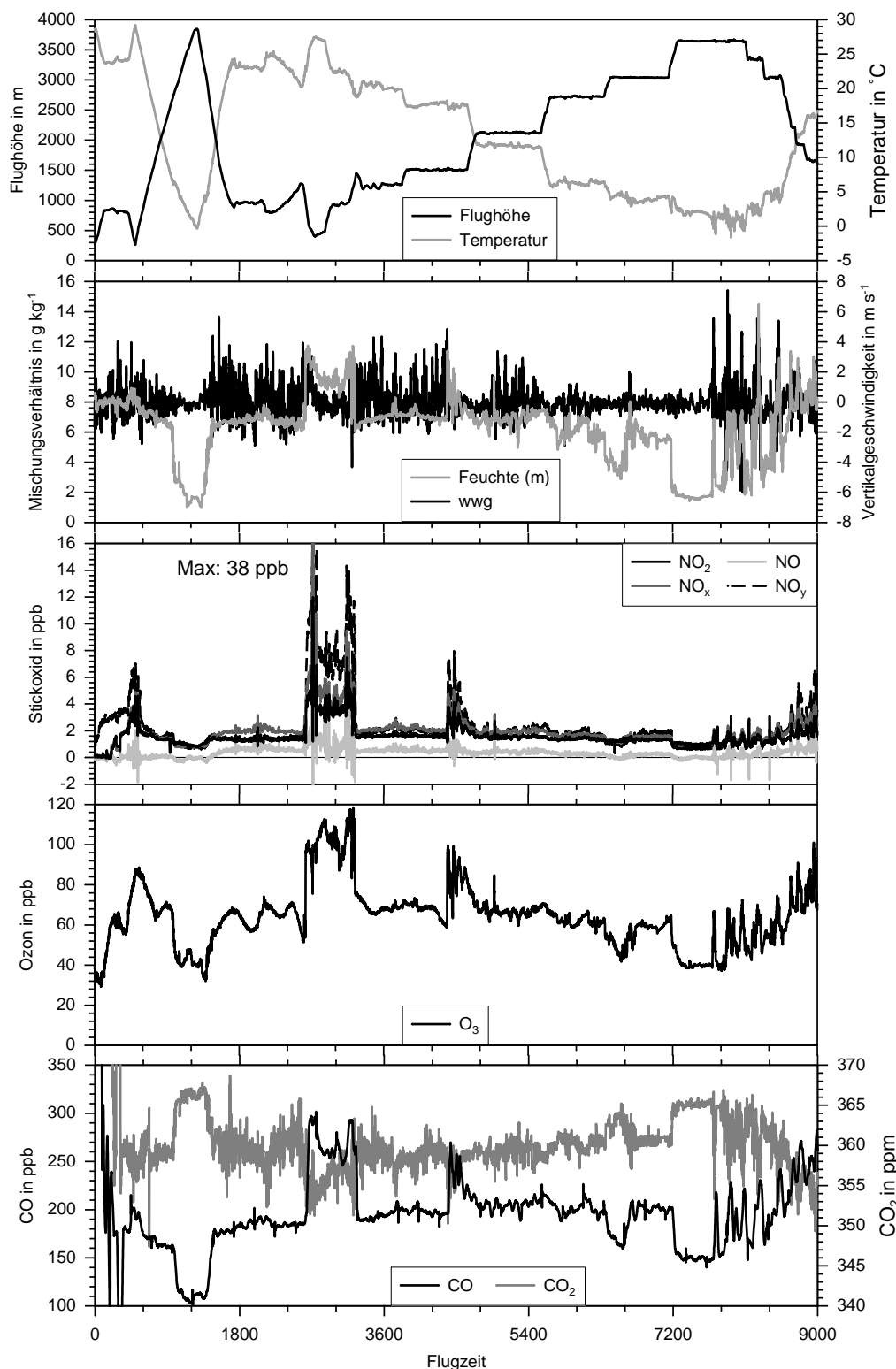


Abbildung 38: Spurengaskonzentrationen, Temperatur, Feuchte und vertikale Windgeschwindigkeit während eines Messfluges mit Ost-West-Traversen in verschiedenen Höhen zwischen Schwarzwald und Rheingraben sowie mehrfachen Durchflugs einer Konvektionswolke (Cumulus congestus). Konvex2000, 09.06.2000, 15:48 - 17:08 MESZ

4.5 Messgenauigkeit

Die Kalibrierdaten der Konvex2000 Messkampagne liefern eine gute Grundlage zur Bestimmung der in Realität erzielbaren Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Spurengasmessungen mit den Chemiemodul. Verteilt über einen Zeitraum von 20 Tagen wurden an drei Intensivmesstagen jeweils pre- und post-flight Kalibrierungen aller verwendeter Gasanalysatoren durchgeführt. An zwei weiteren Tagen erfolgten ausgiebige Kalibrierungen zu Testzwecken. Diese Datenbasis ermöglicht die Bestimmung der Langzeitstabilität der Geräte und somit auch die Festlegung der zur Erzielung einer maximalen Messgenauigkeit notwendigen Kalibrierhäufigkeit. Pre- und post-flight Kalibrierungen geben Aufschluss über das Driftverhalten der Analysatoren während eines typischen Messtages und ermöglichen die Bestimmung gegebenenfalls einzuhaltender Mindestaufwärmzeiten. Die Standardabweichung der Messwerte an den einzelnen Kalibrierpunkten liefert Nachweisgrenzen und Genauigkeit der Messwerte.

Bestimmt werden kann in allen Fällen jedoch nur die Genauigkeit des Gesamtsystems, bestehend aus Kalibrator, Gasverteilsystem und Analysator, bezüglich des verwendeten Kalibrierstandards. Bei der Bestimmung der Gerätenullpunkte und Nachweisgrenzen entsteht kein Fehler durch Kalibratorungenauigkeiten, da in diesen Fällen lediglich Nullgas aus Druckgasflaschen bzw. aufbereitete Umgebungsluft direkt zum Analysator geleitet wird. Dies trifft gleichermaßen auch auf die Kalibrierung der CO₂- und CO-Analysatoren zu, denen auch das Prüfgas unverdünnt zugeführt wird. Bei der Ozon- und Stickoxidkalibrierung sind dagegen noch die Ungenauigkeiten von Ozongenerator bzw. Gasmischeinheit und ggf. der Permeationsquelle zu berücksichtigen. Zur Bestimmung der absoluten Genauigkeit ist man auf die Angaben der Hersteller der Prüfgasgemische angewiesen. Sie verwenden bei der Produktion von Prüfgasgemischen Messanlagen, die auf international anerkannte Standards abgeglichen wurden. Eine Möglichkeit zur Bestimmung systematischer Fehler von Prüfgasgemischen und Ozonstandards bieten Vergleichsmessungen im Rahmen von Qualitätssicherungsprogrammen während großer Messkampagnen (Kanter et al., 2002; Kanter, 1998).

4.5.1 TE 49 PS, O3 41M und Chemilumineszenzozonsonde

Die Ozonkalibrierung am Chemiemodul erfolgt mit einem Thermo Instruments TE 49 PS Ozonkalibrator (Abschnitt 33, Abb. 19), der wiederum mit einem UMEG¹⁵ UV-Photometer kalibriert wird. Die absoluten Ozonkonzentrationen sind somit auf den in Baden-Württemberg verwendeten Ozonstandard zurückführbar. Während der Vergleichsmessungen im Rahmen der Messkampagnen BERLIOZ und EVA (Kanter et al. 2002) zeigte sich allerdings eine Abweichung von $-5.8 \% \pm 0.4 \text{ ppb}$ (Abb. 39) zum dort verwendeten, auf NIST¹⁶ basierenden Standard. Ein bei der mittlerweile gut beherrschten Ozonmesstechnik erstaunlich hoher Wert, der die Wichtigkeit solcher Qualitätssicherungsmaßnahmen unterstreicht. Im Rahmen der Datenharmonisierung von BERLIOZ und EVA wurden die Ozonmesswerte der mit dem TE 49 PS kalibrierten Analysatoren um diesen Betrag angehoben. Die Ozonmessungen im Rahmen des Konvex2000 Experiments basieren auf einer neuen Kalibrierung des TE 49 PS und entsprechen somit erneut dem UMEG-Standard.

Tabelle 4 zeigt die Ozonkalibrierergebnisse, die beim Konvex2000 Experiment erzielt wurden. Grundsätzlich zeigt sich bei allen Kalibrierungen, dass der Analysator über den 20-tägigen Zeitraum der Messkampagne relativ stabil bleibt. Der Gerätenullpunkt zeigt eine Tendenz zum Anstieg, wohingegen sich bei der Empfindlichkeit kein eindeutiger Trend ausmachen lässt. Auffällig ist, dass das Gerät bzw. die Kombination aus Kalibrator und Analysator am 23.05.2000 erheblich schlechtere Ergebnisse liefert als an den anderen Messtagen. Besonders die Nullpunktdrift ist an diesem Tag während der pre-flight Kalibrierung mit 3.8 ppb bei einer Rate von 1.17 ppb h^{-1} besonders hoch. Da der Analysator vor dem Kalibrierbeginn mit 90 Minuten Vorlaufzeit genügend Zeit zum Warmlaufen hatte (vgl. Abschnitt 4.3) und die Standardabweichung der Messwerte an den einzelnen Kalibrierpunkten mit zunehmender Kalibrierdauer (abnehmenden Ozonkonzentrationen) nicht signifikant besser wird, kann es sich nicht um einen Fehler durch zu frühen Beginn der Kalibrierung handeln. Selbst bei der post-flight Kalibrierung sind

¹⁵Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg

¹⁶National Institute of Science and Technology, Boulder, U.S.A.

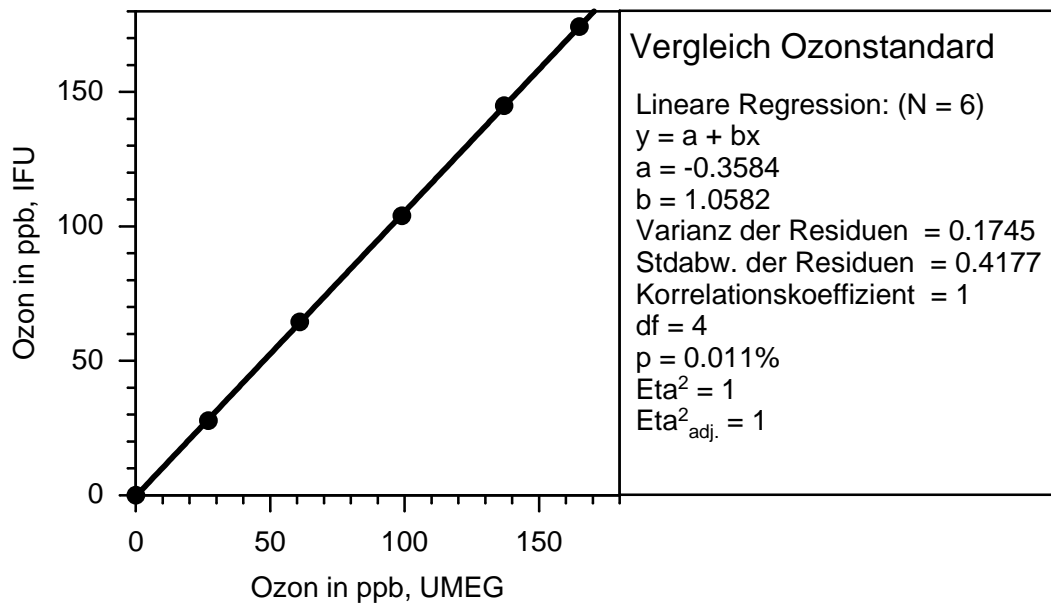


Abbildung 39: Vergleichsmessung des Ozonkalibrators TE 49 PS kalibriert auf UMEG Ozonstandard mit dem auf NIST zurückföhrbaren Ozonstandard des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung (IMK-IFU) während der Qualitätssicherungskampagne zum Troposphärenforschungsschwerpunkt TFS (Kanter, 1998).

an diesem Messtag Nullpunktdrift und Standardabweichungen an den einzelnen Kalibrierpunkten größer als an allen anderen Messtagen, ohne dass dafür eine stichhaltige Erklärung gefunden werden kann. Man muss das Verhalten des Systems an diesem Messtag wohl als “worst case” ansehen.

Tabelle 5 zeigt die Einzel- und den Gesamtfehler der Ozonmessung mit dem O3 41M Ozonanalysator für die Flugtage 23.05.2000 und 09.06.2000 sowie für eine Universalkalibrierung auf Basis einer post-flight Kalibrierung, die für die gesamte Messkampagne verwendet wird, um abschätzen zu können, ob sich der Aufwand der messtäglichen Kalibrierung lohnt. Bei einer mittleren Ozonkonzentration von 62.6 ppb ergeben sich Fehler im Bereich von 2.3 – 2.8 % für die tageweise Kalibrierung sowie 5.2 % bei Anwendung der Universalkalibrierung. Hinzu kommen noch die korrigierbaren Fehler in Höhe von 2 %, um die die Ozonkonzentration im Gasleitsystem reduziert wird (Abschnitt 4.2) und eine eventuelle Differenz des Ozonstandards, die im Falle der TFS-Messkampagnen

Tabelle 4: Ozonkalibrierung des Environment O3 41M Ozonanalysators während der Konvex2000 Messkampagne

Datum	09.06.2000		07.06.2000		02.06.2000		23.05.2000		20.05.2000	
	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight
Nullpunkt	-9.67	-8.46	-9.98	-10.72	-9.74	-10.38	-10.78	-11.20	-10.38	-10.78
Empfindlichkeit in $ppb V^{-1}$	210.68	212.42	206.17	208.51	209.40	207.70	215.89	206.93	207.70	215.89
Bestimmtheitsmaß	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000	0.9997	1.0000	1.0000	0.9997
Nachweisgrenze (2σ) in ppb	0.44	0.44	0.50	0.87	0.39	1.02	1.25	0.45	1.02	1.25
Nullpunktdrift in $ppb h^{-1}$	-0.30	-0.43	0.06	-0.01	0.08	-0.82	1.17	-0.12	-0.82	1.17
Nullpunktdrift total in ppb	-1.06	-0.87	0.22	-0.03	0.29	-1.85	3.80	-0.32	-1.85	3.80
$\sigma_{27.03 ppb}$ in ppb	0.23	0.26	0.18	0.22	0.22	1.11	0.19	0.25	1.11	0.19
$\sigma_{62..60 ppb}$ in ppb	0.28	0.24	0.49	0.26	0.24	0.37	0.87	0.22	0.37	0.87
$\sigma_{101.80 ppb}$ in ppb	0.33	0.35	0.00	1.16	0.25	1.08	1.17	0.15	1.08	1.17
$\sigma_{141.39 ppb}$ in ppb	0.39	0.52	0.21	0.60	0.45	1.00	1.32	0.34	1.00	1.32
$\sigma_{170.01 ppb}$ in ppb	0.38	0.41	0.35	0.33	0.60	0.65	0.49	0.24	0.65	0.49
Nullpunktdrift in ppb	-1.21		0.74		n/a		0.40		n/a	
Drift Kalibrierfaktor in %	-0.87		-1.17		n/a		-4.10		n/a	
Max. Nullpunktsdifferenz in ppb	2.74 / 1.53 (gesamt / nur post-flight)									
Max. Drift Kalibrierfaktor in %	4.86 / 4.51 (gesamt / nur post-flight)									

BERLIOZ und EVA2 5.8 % betrug. Die Verwendung einer Universalkalibrierung erscheint aufgrund des deutlich höheren Messfehlers nicht empfehlenswert, zumal die Ozonkalibrierung während der unbedingt notwendigen täglichen Kalibrierung des NO_x-TO_y ohne großen Aufwand quasi nebenher ablaufen kann. Prinzipiell wäre es ohne größeren Aufwand sogar möglich den Kalibrator so zu modifizieren, dass er vom Steuerungsrechner des Sycos KV-Pro mit bedient wird und die Prüfgasaufgabe vollständig automatisiert erfolgt. Bei Verwendung der tagesspezifischen Kalibrierung werden die bei der Qualitätssicherung zu TFS angesetzten Datenqualitätsziele von 5 % für die Wiederholgenauigkeit bzw. 10 % für die Absolutgenauigkeit problemlos erreicht.

Entsprechend Abbildung 31 steuert der O₃ 41M Analysator die mittlere Ozonkonzentration zum Ozonendwert bei (komplementär gefiltert aus O₃ 41M und Chemilumineszenzozonsonde) und liefert die Grundlage zur Berechnung der Kalibrierfunktion der Chemilumineszenzozonsonde. Die Genauigkeit der aus den Messwerten der Ozonsonde bestimmten Fluktuationen hängt dabei entscheidend von den Bedingungen während des Flugabschnitts ab, der zur Bestimmung der Kalibrierfunktion herangezogen wird. Gravierende Fehler entstehen, wenn auf Flugabschnitten kurzzeitige große Änderungen der Ozonkonzentration auftreten, denen der Environnement O₃ 41M Analysator nicht folgen kann und sich diese in Konzentrationsbereiche erstrecken, die bei der Kalibrierfunktionsberechnung nicht berücksichtigt werden konnten. Ein typischer Fall ist z.B. der Durchflug durch eine Abgasfahne nahe ihrer Quelle. Dabei kommt das Messflugzeug kurzzeitig in Bereiche mit Ozonkonzentrationen nahe Null. Da solch niedrige Ozonkonzentrationen während des Messfluges nirgendwo lange genug auftreten, um bei der Berechnung der Kalibrierfunktion für die Chemilumineszenzsonde berücksichtigt werden zu können, bewegt man sich in einem Bereich, für den die Kalibrierfunktion unter Umständen nicht sinnvoll anwendbar ist, sodass u. U. negative Ozonkonzentrationen bestimmt werden wie z. B. im Fall der Abgasfahne. Einzige Lösung ist in einem solchen Fall die manuelle Neuberechnung der Kalibrierkoeffizienten unter Berücksichtigung der Extremwerte, sofern für diese eine geeignete Abschätzung möglich ist.

Die Genauigkeit der hochfrequenten Ozonmessung lässt sich anhand der Differenz der

Tabelle 5: Fehler der Ozonmessung mit dem Environnement O3 41M Ozonanalysator bei einer Ozonkonzentration von 62.6 ppb

Fehlerquelle	09.06.20003	23.05.2000	Universalkalibrierung
Ozonkonzentration Kalibrator	0.4 ppb	0.4 ppb	0.4 ppb
Messfehler bei 62.6 ppb	0.3 ppb	0.4 ppb	0.5 ppb
Nullpunktdrift	1.2 ppb	0.4 ppb	1.53 ppb
Drift Kalibrierfaktor	0.9 %	4.1 %	4.5 %
Gesamtfehler (quadratische Summe)	1.4 ppb	1.7 ppb	3.3 ppb
	2.3 %	2.8 %	5.2 %
korrigierbare Fehler			
Verlust Gasleitsystem ¹⁷	2 %	2 %	2 %
Differenz Ozonstandard	5.8 %	5.8 %	5.8 %

Mittelwerte aus Chemilumineszenzozonsonde und O3 41M auf Flugabschnitten mit weitgehend homogener Ozonverteilung bestimmen. Tabelle 6 zeigt die Abweichung der Ozonkonzentrationsmittelwerte der Chemilumineszenzsonde vom Messwert des O3 41M Analysators für Abschnitte mit konstanter Flughöhe während des Fluges vom 09.06.2000 (Abb. 38) ohne sowie mit zwei verschiedenen Varianten einer Druckkorrektur.

Bei der Druckkorrektur nach Verfahren A liefert ein linearer Fit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Kalibrierkoeffizienten zur Berechnung der Ozonkonzentration in Abhängigkeit des Ausgangssignals der schnellen Ozonsonde, des Massenflusses und des statischen Drucks entsprechend:

$$[\text{O}_3]_{\text{Sonde A}} = \frac{U_{\text{Sonde}} - a - c \cdot \dot{V} - d \cdot p}{b}, \quad (71)$$

¹⁷vgl. Abb. 29

Tabelle 6: Abweichung des Mittelwerts der Ozonkonzentration des Environnement O3 41M Analysators von den Mittelwerten der Chemilumineszenzozonsonde ohne sowie mit Anwendung zweier verschiedener Verfahren der Druckkorrektur. Mittelwerte auf den horizontalen Flugabschnitten berechnet mit Kalibrierparametern für den gesamten Flug und für den Flugabschnitt nach der Vertikalsondierung, Konvex2000, 09.06.2000.

Luftdruck in <i>hPa</i>	Flughöhe in <i>m ü NN</i>	Massenfluss in <i>l_n min⁻¹</i>	O ₃ O341M in <i>ppb</i>	Differenz O ₃ Sonde in %	Differenz O ₃ Sonde,A in %	Differenz O ₃ Sonde,B in %
Mittelwert Flug mit / ohne Vertikalsondierung						
787 / 784	2105 / 2143	67	65.5 / 67.4	+0.3 / - 0.3	+0.5 / + 0.9	+0.5 / + 1.8
Mittelwert Flugabschnitte mit konstanter Flughöhe						
958	456	80	107.4	+1.9 / + 1.1	+4.0 / + 1.9	+5.3 / + 2.5
843	1506	70	68.4	+0.1 / + 1.7	-3.2 / - 0.6	-3.4 / - 0.3
782	2120	66	66.8	-3.1 / - 1.4	-3.3 / - 2.0	-4.3 / - 2.4
725	2728	65	62.0	-4.8 / - 2.5	-1.8 / - 1.4	-2.9 / - 2.0
644	3645	61	43.9	-6.6 / - 0.3	-3.3 / + 1.0	-1.57 / + 1.8

mit: U_{Sonde} = Ausgangssignal der Chemilumineszenzozonsonde in Volt

\dot{V} = Massenfluss in der Chemilumineszenzsonde in $l \text{ min}^{-1}$

p = Statischer Druck in *hPa*

a = Korrekturwert

b, c, d = Linearfaktoren.

Bei Verfahren B wird das Ausgangssignal der Ozonsonde vor der Berechnung der Fitfunktion einer Druckkorrektur unterzogen, so dass darin nur noch der Einfluss des Massenflusses berücksichtigt wird. Die Ozonkonzentration berechnet sich dann aus:

$$[\text{O}_3]_{\text{Sonde B}} = \frac{U_{\text{Sonde}} \cdot 1013.25 - a - c \cdot \dot{V}}{b \cdot p}. \quad (72)$$

Die Kalibrierparameter wurden sowohl für den gesamten Flug als auch für den Flugabschnitt nach dem Ende der Vertikalsondierung ab 1800 s bestimmt.

Die Vertikalsondierung stellt für die Übertragung der Kalibrierung vom O3 41M auf

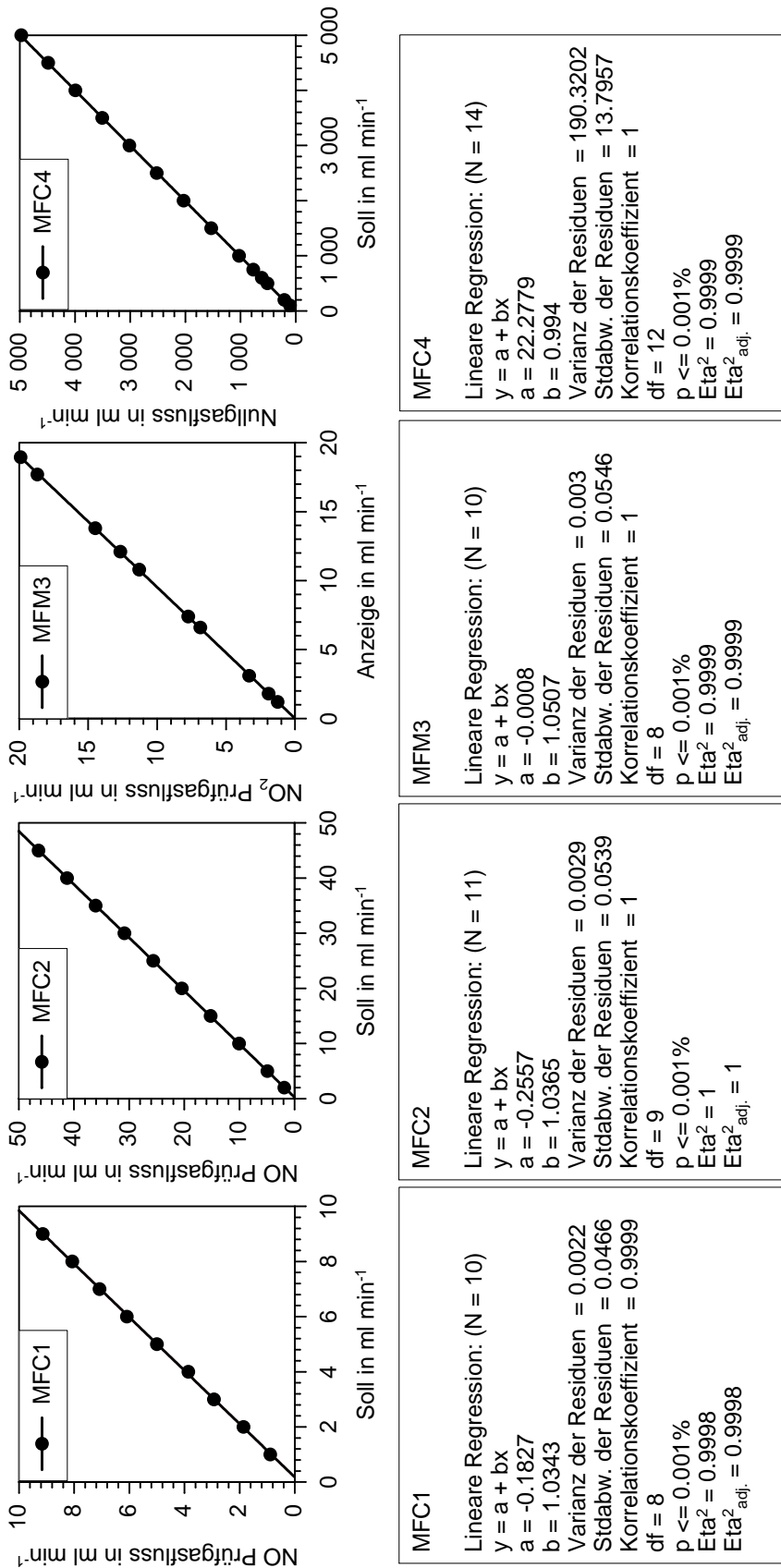
die Chemilumineszenzozonsonde eine besonders kritische Situation dar, da dabei große Temperatur-, Druck-, Ozon- und Fluggeschwindigkeitsänderungen auf das System wirken. Die Fitmethode minimiert zwangsläufig den Fehler über den gesamten zu Grunde liegenden Flugabschnitt, wodurch bei Einbeziehung der Vertikalsondierung ein größerer Fehler auf den horizontalen Flugabschnitten entsteht. Bei den Ozonmesswerten, die unter Nichtanwendung einer Druckkorrektur berechnet wurden, reicht die Differenz zum O3 41M von +1.9 % im untersten Flugniveau bis zu -6.6 % im höchsten. Wie erwartet nimmt durch den nicht berücksichtigten Druckeffekt der Ozonmittelwert der Chemilumineszenzsonde mit zunehmender Flughöhe im Vergleich mit dem druckkompensierten und druckstabilisiert betriebenen O3 41M mehr und mehr ab. Bei den Ozonmesswerten, die unter Anwendung einer Druckkorrektur berechnet wurden, ist der Druckeffekt nicht mehr sichtbar. Die Abweichungen liegen im Bereich +4 - -3.3 % für Methode A und +5.3 - -4.3 % bei Methode B. Wie erwartet werden die Abweichungen deutlich kleiner, wenn bei der Berechnung der Kalibrierparameter die Vertikalsondierung nicht berücksichtigt wird. Ohne Druckkorrektur bewegen sich die Abweichungen dann innerhalb +1.7 - -2.5 %, wobei der Druckeffekt nicht mehr so offensichtlich ist wie zuvor. Mit Druckkorrektur nach Methode A sind die Abweichungen nun im Bereich +1.9 - -2 %. Dies entspricht dem zu erwartenden Fehler der hochfrequenten Ozonmessdaten, bei geeigneter Wahl des zur Bestimmung der Kalibrierparameter herangezogenen Flugabschnitts. Methode B, bei der das Ausgangssignal der Ozonsonde direkt druckkorrigiert wird, liefert wiederum etwas höhere Abweichungen und wird deshalb nicht weiter verwendet.

4.5.2 Sycos KV-Pro

Die Kalibrierung des NO_xTO_y erfolgt mit Prüfgasgemischen aus Druckgasflaschen, die im Sycos KV-Pro Kalibrator (Abb. 20) mit aus Umgebungsluft erzeugter Nullluft verdünnt werden. Die externe HNO₃-Permeationsquelle ermöglicht die Bestimmung der Konvertierungseffizienz des Molybdänkonverters und damit die Kalibrierung des NO_y-Kanals. Die Dosierung der Gase wird mit Hilfe der genauesten derzeit auf dem

Markt erhältlichen Massenflussregler und einer Kombination von Glaskapillaren, deren Durchflussmenge von einem Massenflussmesser bestimmt wird, durchgeführt. Die Hersteller geben eine Genauigkeit von $\pm 0.7\%$ des Sollwerts, $\pm 0.2\%$ der maximal möglichen Durchflussmenge für die Massenflussregler, bzw. $\pm 0.8\%$ des Sollwerts $\pm 0.2\%$ des Endwerts für den Massenflussmesser an. Um den Fehler bei der Prüfgasaufbereitung unter $< \pm 5\%$ zu halten, darf die dosierte Gasmenge demnach 5% des maximal möglichen Durchflusses der Massenflussregler bzw. des Massenflussmessers nicht unterschreiten. Ob dies in der Praxis tatsächlich zutrifft, wurde mit Hilfe eines Gilian Gilibrator 2 Seifenblasendurchflussmessers vor der Konvex2000 Messkampagne im Labor überprüft. Das Messverfahren des Gilibrators ist denkbar einfach und praktisch druckverlust- bzw. reibungsfrei. Der zu vermessende Luftstrom wird durch ein vertikal angeordnetes Plexiglassteigrohr geleitet, an dessen unterem Ende mit einer speziellen Mechanik auf Knopfdruck ein Seifenfilm erzeugt werden kann, der mit dem Luftstrom im Rohr aufsteigt. Mittels zweier Lichtschranken wird die Geschwindigkeit des Seifenfilms gemessen und daraus der Fluss durch das Gerät berechnet. Es handelt sich also um einen echten Primärstandard. Drei austauschbare Plexiglasrohre mit Signalgebern stehen für die Messbereiche $1 - 250 \text{ ml min}^{-1}$, $20 - 6000 \text{ ml min}^{-1}$ und $2 - 30 \text{ l min}^{-1}$ zur Verfügung, wobei die untere Messgrenze nur durch die Lebensdauer des Seifenfilms beschränkt wird. In der Praxis gelang es allerdings nicht, Durchflussmengen unter 1.5 ml min^{-1} mit dem kleinsten der drei Rohre zu vermessen, da die Seifenfilme die obere Lichtschranke nach etwa 5 min nicht mehr zuverlässig erreichten. Um die Messwerte auf Normbedingungen umrechnen zu können wurden Temperatur und Luftdruck während der Kontrollmessungen mit einem Ahlborn Therm 2286-2 Psychrometer und einem Greisinger GDH 12 AN Barometer bestimmt. Ganz so exakt, wie die Hersteller angeben, sind die Massenflussregler allerdings nicht. Insbesondere bei den drei im Milliliterbereich arbeitenden Geräten sind systematisch Abweichungen zwischen 3.4% und 5.1% zu verzeichnen (Abb.40), die bei der Berechnung der Prüfgaskonzentrationen aus den Protokolldateien des Sycos KV-Pro Steuerungsrechners berücksichtigt werden. Wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, wird der Massenflussmesser MFM3 zur Verminderung des Kontakts des NO_2 -Prüfgases mit Edelstahloberflächen während der eigentlichen

Kalibrierung durch die beiden 3-Wege-Ventile MV6 und MV7 (Abb. 20) aus dem Gasweg entfernt. Beim Schaltvorgang entsteht ein Druckstoß, der sich auf die durch die Kapillaren dosierte Prüfgasmenge auswirkt, jedoch auf die Genauigkeit der NOxTOy Kalibrierung keinen Einfluss hat, da nur der Zeitabschnitt ohne zugeschalteten Massenflussmesser nach dem Abklingen des Druckstoßes zur Kennlinienberechnung herangezogen wird. Beim Abschalten des Massenflussmessers erhöht sich durch den Wegfall des internen Druckverlusts die durch die Kapillaren dosierte Prüfgasmenge um maximal 0.6 %. Die im Kalibrierbetrieb bei der Aufbereitung der Stickoxidprüfgase durch den Sycos KV-Pro zu erwartenden Fehlerobergrenzen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Wie erwartet, treten die größten relativen Abweichungen bei der Dosierung kleiner Gasmengen auf. Die größten Fehler sind daher bei der Erzeugung von Kalibriergasen mit niedrigen Stickoxidkonzentrationen zu erwarten, wobei im tatsächlichen Einsatz die Unsicherheiten etwas geringer sind, da es wenig Sinn macht, eine kleine Prüfgasmenge mit einer kleinen Nullgasmenge zu verdünnen (vgl. Abb. 35). Hat man die systematischen Abweichungen der Massenflussmesser und -regler durch Kalibration korrigiert, sind die auftretenden Mess- bzw. Dosierungenauigkeiten tatsächlich im Bereich der Herstellerangaben. Sie betragen bei einer Durchflussrate von 5 % des Bereichsendwerts bei den Massenflussreglern des NO-Zweigs 5.9 % und 5.8 % beim Massenflussmesser in der NO₂-Zuführung.



Referenz: Gilian Gilibrator 2, S/N 904030, Messzellen Standard Flow (20ml - 6l min⁻¹) S/N 903202-S und Low Flow (1-250 ml min⁻¹ S/N 906074L)

Umgebungsbedingungen: p=1001 hPa, T=22 °C

Abbildung 40: Laborkalibrierung der Massenflussregler und des Massenflussmessers im Sycos KV-Pro Kalibrator.

Im Gegensatz zu den zertifizierten NO- und NO₂-Prüfgasen hängt die Permeationsrate der HNO₃-Quelle von den Umgebungsbedingungen, insbesondere der Temperatur ab und bedarf in jedem Falle einer Kontrolle. Die Konstruktion des Sycos KV-Pro Permeators (Abb. 22) ermöglicht es, das Permeationselement unter allen Lager-, Transport- und Betriebsbedingungen dauerhaft in einer auf 50 °C thermostatisierten Umgebung zu halten und das Emittat auch bei Nichtbenutzung sicher auszuspülen. Die Permeationsrate sollte somit über den Zeitraum einer Messkampagne unverändert bleiben.

Zur Überprüfung der HNO₃-Permeationsrate stehen drei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Gravimetrisch, durch Bestimmung der Gewichtsabnahme des Permeationselements über einen definierten Zeitraum. Ausgehend von dem während der Konvex2000 Messkampagne verwendeten Element mit einer Permeationsrate von 22 ng min⁻¹ und einer Kampagnendauer von 30 Tagen gilt es eine Gewichtsveränderung von 950 µg bei einem Gesamtgewicht des Permeationselements von etwa 3 g ausreichend genau zu messen. Mit den üblichen Präzisionswaagen ist dies nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.
- Analytisch, durch Nitratkonzentrationsbestimmung. Leitet man HNO₃ durch ein Wasserbad, wird es dissoziiert und es bilden sich Nitrat- und Hydroniumionen:



Die Nitratkonzentration lässt sich mit einem Massenspektrometer bestimmen. Dieses Verfahren wurde zur Kalibrierung des bei Konvex2000 eingesetzten HNO₃-Permeationselements in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. R. Stahl vom Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe angewandt. Der Messbereich des verwendeten Massenspektrometers von 2 – 50 ppm(g) bedingt jedoch bei einer Permeationsrate von 22.5 ng min⁻¹ der (68 %igen) Salpetersäure, entsprechend 15.3 ng min⁻¹ HNO₃ und einem Wasservolumen von 10 ml eine Anreicherungsdauer von 9 Tagen zur Erreichung der angestrebten Zielkonzentration

von etwa $20 \text{ ppm}(g)$. Zu diesem Zweck wurde die in Abbildung 41 dargestellte Apparatur verwendet.

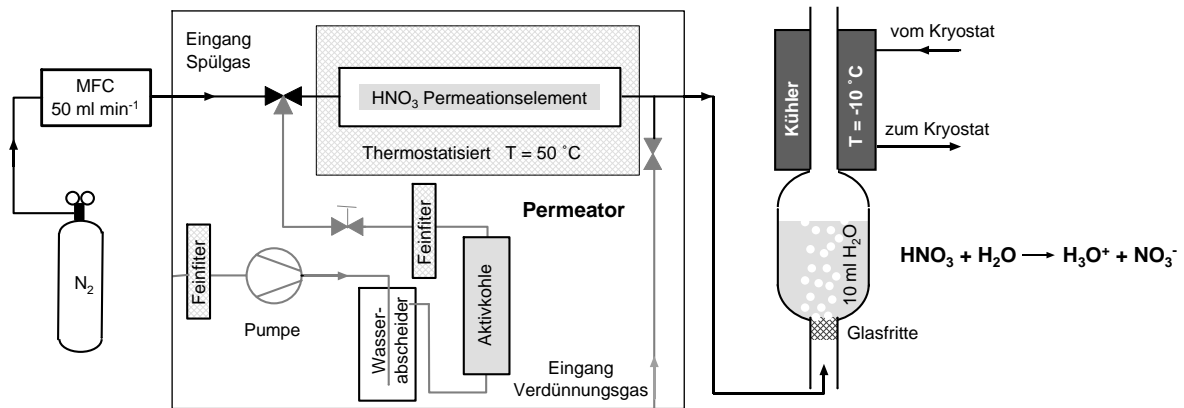


Abbildung 41: Laborkalibrierung der HNO_3 -Permeationsquelle des Sycos KV-Pro Kalibrators.

Das vom Permeationselement freigesetzte HNO_3 wird von reinem Stickstoff abtransportiert und nach dem Austritt aus dem Permeator über einen ca. 5 cm langen PFA-Schlauch bis kurz vor die Glasfritte unterhalb des Wasservolumens geleitet. Die Fritte erzeugt kleine Bläschen, die einen optimalen Kontakt des Gases mit dem Wasser ermöglichen. Der Verdunstungsverlust wird durch den Kühler minimiert. Bei der Entnahme der wässrigen Lösung zur Analyse werden Glaskolben und Fritte mit 2 ml destilliertem Wasser gespült, sodass keine Nitratreste zurückbleiben.

- Durch pH-Wert Bestimmung. Entsprechend Gleichung 73 bietet es sich an, statt der Nitratkonzentration die Änderung des pH-Werts zur Bestimmung der Permeationsrate heranzuziehen. Der pH-Wert als Maß für den Säuregehalt gibt den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration (in mol l^{-1}) von Hydroniumionen in einer wässrigen Lösung an.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (74)$$

Ausgehend vom pH-Wert 7 des destillierten Wassers¹⁸ ergibt sich bei Verwendung des bei Konvex2000 verwendeten Permeationsröhrchens und einer Wassermenge von 10 ml eine Änderung des pH-Wertes auf 6 nach einer Anreicherungszeit von lediglich 38 Minuten:

$$\text{Permeationsrate : } \frac{22 \cdot 10^{-9} \text{ g min}^{-1} \cdot 0.68}{63.008 \text{ g mol}^{-1}} = 2.374 \cdot 10^{-10} \text{ mol min}^{-1} \quad (75)$$

$$\frac{9 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \cdot 0.01 \text{ l}}{2.374 \cdot 10^{-10} \text{ mol min}^{-1}} = 37 \text{ min } 54 \text{ s} \quad (76)$$

Analog ergibt sich bei einer Anreicherungsdauer von 24 Stunden eine Absenkung des pH-Werts um 2.53 auf 4.46, sodass sich die Permeationsrate mit einem handelsüblichen pH-Meter mit einer typischen Messgenauigkeit von 0.01 bestimmen lässt.

Nachdem der HNO₃-Permeator erst am ersten Tag der Konvex2000 Kampagne geliefert wurde, konnten im Vorfeld keine Kontrollmessungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse der drei im Anschluss an die Kampagne durchgeführten Messungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Nachdem die erste Kontrollmessung eine Permeationsrate von lediglich 24 % des erwarteten Wertes attestierte, wurden zwei weitere Messungen durchgeführt, bei denen der Spülgasstrom und die Anreicherungszeit variiert wurden. Dabei stieg die sich bildende Nitratkonzentration mit sinkender Spülgasmenge an. Im Mittel der drei Messungen wurde eine Permeationsrate von $4.19 \pm 0.60 \text{ ng min}^{-1}$ bestimmt. Dies sind lediglich 27 % der erwarteten Menge bei einem verbleibenden Fehler von 14.3 %.

Leider erreichen dadurch die mit dem Sycos KV-Pro erzeugbaren HNO₃-Konzentrationen nicht den linearen Bereich der Kennlinie der NO_y-Messzelle des NOxTOy, sodass die Effizienz der HNO₃ Konvertierung durch den Molybdänkonverter nicht bestimmt werden konnte.

¹⁸durch Autoprotolyse ($2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) beträgt die H₃O⁺-Konzentration bei 25 °C $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

Für zukünftige Messkampagnen ist die Beschaffung eines Permeationselements mit einer tatsächlichen Permeationsrate von etwa 50 ng min^{-1} empfehlenswert, um HNO_3 -Konzentrationen, die deutlich im linearen Bereich der Kennlinie liegen, erzeugen zu können. Der Einsatz des inzwischen zur Verfügung stehenden pH-Meters zur Kontrolle der Permeationsrate erscheint praktikabler als die massenspektrometrische Bestimmung der Nitratkonzentration mit ihren langen Anreicherungszeiten. Mit dem pH-Meter sind zudem Kontrollen der HNO_3 -Quellstärke im Kalibrierlabor während der Messkampagne möglich.

Tabelle 7: Überprüfung der HNO_3 -Permeationsquelle durch Nitratanalyse

	1. Messung	2. Messung	3. Messung
Anreicherungszeit in min	8725	17338	5778
Spülgasfluss in ml min^{-1}	50	20	10
Verdunstungsausgleich in ml	2	1	-
Spülmenge Kühler ml	2	2	2
Endvolumen in ml	9.5	11	9.9
NO_3^- in mg l^{-1}	3.23	6.85	2.74
Permeationsrate in ng min^{-1}	3.51	4.34	4.69
Mittelwert	$4.19 \pm 0.60 \text{ ng min}^{-1}$		

Der maximal zu erwartende Gesamtfehler für die mit dem Sycos KV-Pro aufbereiteten Stickoxidprüfgase setzt sich somit aus den in Tabelle 8 aufgeführten Einzelfehlern zusammen. Er erreicht 6.5 % für NO_2 - und 6.4 % für NO -Prüfgase. Der Fehler bei der Erzeugung von HNO_3 -Prüfgas ist mit 14.6 % viel zu hoch und bedarf weiterer Untersuchung und Verbesserung.

Tabelle 8: Maximal auftretender Fehler bei der Prüfgasaufbereitung zur Stickoxidkalibrierung mit dem Sycos KV-Pro Kalibriersystem

Fehlerquelle	NO ₂	NO	HNO ₃
Prüfgasfluss	2.4 %	3.4 %	-
Kalibrierkennlinie Prüfgas	5.4 %	4.7 %	-
Zuschaltung Massenflussmesser	0.6 %	-	-
Spülgasfluss	-	-	0.5 %
Nullgasfluss	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Kalibrierkennlinie Nullgas	2.7 %	2.7 %	2.7 %
Permeationsrate	-	-	14.3 %
Fehler (quadratische Summe)	6.5 %	6.4 %	14.6 %

4.5.3 NO_xTO_y

Die mit dem Sycos KV-Pro erzeugten Stickoxidprüfgase bilden die Basis der Kalibrierung des NO_xTO_y. Die Bestimmung der Messfehler bei den Stickoxidmessungen orientiert sich dabei zwangsläufig an dem auf Abbildung 34 dargestellten Ablauf der Berechnung der Konzentrationen von NO₂, NO_x, PAN und NO_y aus den Messwerten der vier Messzellen des NO_xTO_y. Basismessfehler ist in allen Fällen der Fehler bei der Vermessung des NO₂-Prüfgases. Hinzu kommen dann je nach Stickoxidkomponente die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Konvertereffizienzen sowie Fehler durch deren Drift.

Abbildung 42 zeigt alle Kennlinien der NO₂-Messzelle, die während der Konvex2000 Messkampagne bestimmt wurden. Vergleicht man pre- und post-flight Kalibrierungen, zeigt sich, dass die Empfindlichkeit mit zunehmender Betriebsdauer ansteigt. Offensichtlich reichen 90 *min* Betrieb nicht aus, um das bei der Außerbetriebnahme eingespülte destillierte Wasser, das das Auskristallisieren des Luminols verhindert, vollständig durch Luminollösung zu verdrängen und einen stabilen Betriebszustand zu

erreichen. Die post-flight Kalibrierungen zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung. Berechnet man eine mittlere post-flight Kennlinie, so beträgt die maximale Abweichung bei 1 *ppb* 7 % und bei 20 *ppb* noch 6 %. Die getroffenen Maßnahmen zur Regelung des Messgasflusses und die Thermostatisierung des Bereichs mit den Messzellen und dem Luminolvorrat sind demnach gut geeignet einen stabilen Betrieb des NOxTOy während einer Messkampagne zu ermöglichen.

Es ist daher notwendig, die Einlaufphase des NOxTOy deutlich zu verlängern, um sicherzustellen, dass sich das Gerät schon bei der pre-flight Kalibrierung in einem stabilen Zustand befindet. Eine Möglichkeit wäre z.B., eine Vorrichtung im Messregal zu installieren, die es ermöglicht, den “nassen” Teil des NOxTOy am Ende eines Messtages aus dem Chemiemodul zu entnehmen und im Kalibrierlabor in einer “Docking-Station” bis zum nächsten Einsatz mit reduziertem Luminol- und Luftfluss weiterzubetreiben.

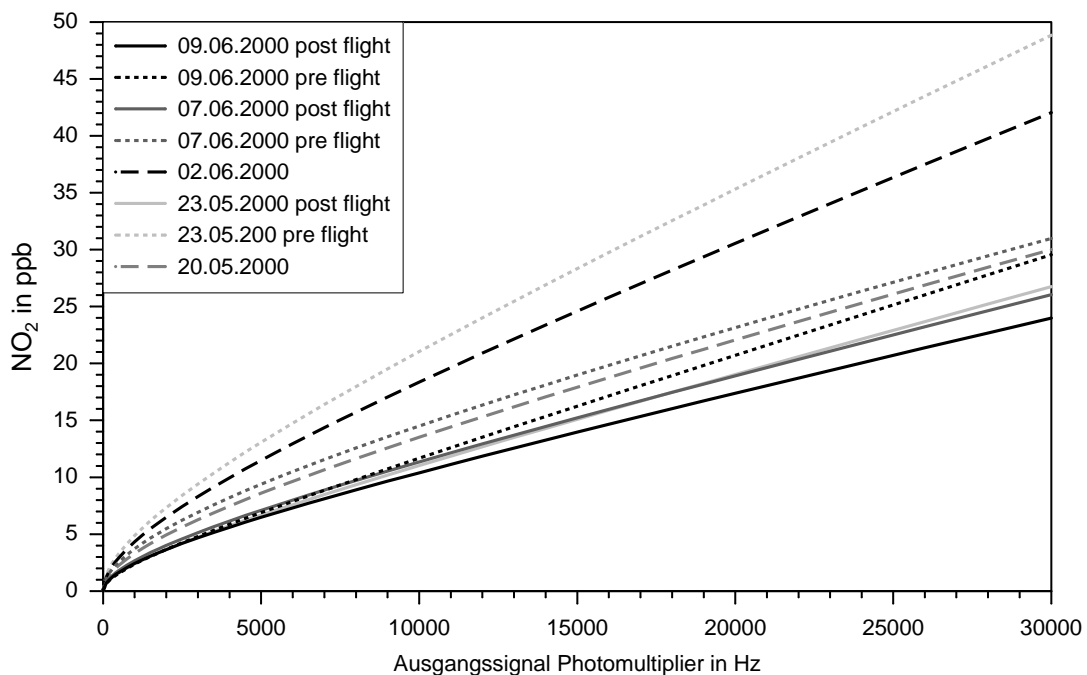


Abbildung 42: Kennlinien der NOxTOy NO₂-Messzelle während der Konvex2000 Messkampagne.

Tabelle 9 fasst alle Einzelkalibrierungen der NO₂-Messzelle des NOxTOy während der Konvex2000 Messkampagne zusammen.

Tabelle 9: Kalibrierung des NOxTOy NO₂- Kanals während der Konvex2000 Messkampagne. Basis ist die Zählrate des Photomultipliers in $H z (s^{-1})$.

Datum	09.06.2000		07.06.2000		02.06.2000		23.05.2000		20.05.2000	
	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	2000	post-flight	pre-flight	pre-flight	2000	post-flight
Nullpunkt in s^{-1}	11	7	2	2	3	2	3	3	143	143
Empfindlichkeit (2 ppb) in $s^{-1}ppb^{-1}$	639	626	581	329	246	631	219	368	368	368
Empfindlichkeit (12 ppb) in $s^{-1}ppb^{-1}$	1364	1086	1268	985	684	1227	564	1064	1064	1064
Nachweisgrenze (2σ) in ppt	18	13	5	13	10	5	3	2	2	2
Nullpunktdrift in $ppt h^{-1}$	10	n/a	10	n/a	5	n/a	n/a	4	4	4
σ_2 ppb in ppt	23	23	21	33	50	35	51	53	53	53
σ_{12} ppb in ppt	102	65	75	n/a	40	23	96	157	157	157
Max. Nullpunktdrift in ppt^{19}	30									
Drift Empfindlichkeit (2 ppb) ¹⁹	$31 s^{-1}ppb^{-1} = 5.1 \%$									
Drift Empfindlichkeit (12 ppb) ¹⁹	$70 s^{-1}ppb^{-1} = 5.4 \%$									

Lässt man die Kalibrierung nach der ersten Inbetriebnahme des NO_xTOy vom 20.05. außer Acht, zeigt sich in allen Fällen ein äußerst niedriges Nullsignal mit geringem Rauschen. Die Nachweisgrenze für NO₂ übersteigt an keinem Messtag 18 *ppt*. Berücksichtigt man im weiteren nur die post-flight Kalibrierungen, bei denen sich das NO_xTOy im stabilen Betriebszustand befindet, zeigt sich, dass die Empfindlichkeit im nichtlinearen Bereich bei 2 *ppb* im Mittel mit $617 \text{ s}^{-1} \text{ ppb}^{-1}$ nur 47 % der Empfindlichkeit des linearen Bereichs erreicht, wo $1286 \text{ s}^{-1} \text{ ppb}^{-1}$ verzeichnet werden. Die maximale Empfindlichkeitsdrift, berechnet aus der Differenz der Empfindlichkeiten bei 2 *ppb* bzw. 12 *ppb* an den verschiedenen Messtagen, ist mit 5.1 % bzw. 5.4 % nicht wesentlich höher als beim in großer Stückzahl industriell gefertigten O3 41M Ozonanalysator. Der Nullpunkt ist mit einer Drift von lediglich 30 *ppt* sehr stabil. Der durch Rauschen entstehende Messfehler beträgt bei der Aufgabe von 2 *ppb* NO₂ in Nullluft nur 1.7 % und reduziert sich auf 0.9 %, wenn Prüfgas mit 12 *ppb* NO₂ verwendet wird, wobei zwangsläufig die Variation des durch den Sycos KV-Pro aufbereiteten Gasgemisches mit in das Ergebnis eingeht. Offensichtlich gelingt die Dosierung des konzentrierten NO₂-Prüfgases aus der Druckgasflasche über den zweistufigen Druva FMD 502-18 Druckminderer und die Glaskapillaren sehr gut. Berücksichtigt man die gesamte Fehlerkette der NO₂-Messung (Tab. 12), so erhält man bei einer NO₂-Konzentration von 2 *ppb* einen Gesamtfehler von 176 *ppt*, bzw. 8.8 %. Erhöht man die NO₂-Konzentration auf 12 *ppb*, bleibt der relative Fehler mit nunmehr 8.7 % praktisch unverändert; absolut beträgt die Messunsicherheit dann allerdings 1047 *ppt*. Die strengen Datenqualitätsziele des Troposphärenforschungsschwerpunkts (Kanter et. al., 2002), die bei NO₂ maximal 15 % bzw. 1.5 *ppb* erlauben, können mit dem mit Hilfe des Sycos KV-Pro Kalibrators kalibrierten NO_x-TOy somit problemlos eingehalten werden.

Analog erfolgt die Bestimmung der Messunsicherheiten für die anderen Messzellen des NO_xTOy. Anhand der NO₂-Kalibrierung wird der Basismessfehler bestimmt, zu dem dann noch, je nach Stickoxidkomponente, die Unsicherheiten der Konvertierung durch Chromtrioxid-, Molybdän- und thermischem Konverter hinzukommen (Tab. 10 u. 11).

¹⁹Nur post-flight Kalibrierungen

Tabelle 10: Kalibrierung der NOxTOy NO_x- und NO_x + PAN-Kanäle während der Konvex2000 Messkampagne. Basis sind die Zählraten des Photomultiplier in Hz (s^{-1}).

Kanal	NO _x			NO _x + PAN				
	09.06.	07.06.	02.06.	23.05.	09.06.	07.06.	02.06.	23.05.
Nullpunkt in s^{-1}	28	17	75	34	45	20	92	41
Empfindlichkeit (2 ppb) in $s^{-1}ppb^{-1}$	865	817	585	959	906	767	270	805
Empfindlichkeit (12 ppb) in $s^{-1}ppb^{-1}$	1914	1725	957	1723	1629	1424	898	1415
Nachweisgrenze (2σ) in ppt	19	5	17	5	19	5	19	6
Nullpunktdrift in ppt h^{-1}	18	2	2	5	12	n/a	n/a	6
$\sigma_{2\ ppb}$ in ppt	36	26	48	35	30	32	50	35
$\sigma_{12\ ppb}$ in ppt	92	93	87	62	78	54	125	49
Max. Nullpunktdrift ²⁰	48 ppt			37 ppt				
Drift Empfindlichkeit (2 ppb) ²⁰	72 $s^{-1}ppb^{-1} = 8.1\%$			72 $s^{-1}ppb^{-1} = 8.1\%$				
Drift Empfindlichkeit (12 ppb) ²⁰	110 $s^{-1}ppb^{-1} = 6.1\%$			121 $s^{-1}ppb^{-1} = 8.7\%$				
$\sigma_{2\ ppb}$ (NO-Prüfgas) in ppt	32	23	24	39	25	21	40	29
$\sigma_{12\ ppb}$ (NO-Prüfgas) in ppt	133	87	55	43	109	69	57	47
Konvertiereffizienz η_{NO} in %	67	72	79	80	70	73	77	82

Tabelle 11: Kalibrierung des NO_xTO_y NO_y-Kanals während der Konvex2000 Messkampagne. Basis ist die Zählrate des Photomultipliers in Hz (s^{-1}).

Kanal Datum	NO _y			
	09.06.	07.06.	02.06.	23.05.
Nullpunkt in s^{-1}	77	34	86	75
Empfindlichkeit (2 <i>ppb</i>) in $s^{-1}ppb^{-1}$	159	279	485	954
Empfindlichkeit (12 <i>ppb</i>) in $s^{-1}ppb^{-1}$	521	1186	1155	1602
Nachweisgrenze (2σ) in ppt	38	9	14	9
Nullpunktdrift in $ppt h^{-1}$	9	n/a ²¹	9	7
$\sigma_{2\ ppb}$ in ppt	66	25	85	36
$\sigma_{12\ ppb}$ in ppt	195	135	105	60
Max. Nullpunktdrift ²⁰	28 ppt			
Drift Empfindlichkeit (2 <i>ppb</i>) ²²	n/a			
Drift Empfindlichkeit (12 <i>ppb</i>) ²²	n/a			
$\sigma_{2\ ppb}$ (NO-Prüfgas) in ppt	300	1080	40	42
$\sigma_{12\ ppb}$ (NO-Prüfgas) in ppt	622	360	80	70
Konvertereffizienz η_{NO} in %	71	n/a	70	77

Interessanterweise unterscheidet sich die NO₂-Empfindlichkeit der einzelnen Messzellen nicht unerheblich. Während Nullsignal und Nachweisgrenze bei allen Messzellen auf ähnlichem Niveau liegen, findet man bei der Empfindlichkeit im linearen Bereich der Kennlinie bei 12 *ppb* zwischen den einzelnen Messzellen Unterschiede von fast 40 %! Mit der größeren Empfindlichkeit geht allerdings auch ein höheres Rauschen einher, sodass bei der empfindlichsten Messzelle, der des NO_x-Kanals, der Fehler aus der Zählratenstatistik sogar höher ausfällt als bei den weniger empfindlichen Zellen der NO_x + PAN und NO₂ Kanäle. Die Empfindlichkeitsdrift wird von den vorgeschalteten Konvertern mit beeinflusst. Während sie bei der NO₂-Messzelle maximal 5.4 % beträgt, muss beim

²⁰Ohne Kalibrierung vom 02.06.2000 (nur post-flight Kalibrierungen)

²¹Ausfall des Thermoelements im NO_y-Konverter

²²Aufgrund des Konverterausfalls vom 07.06. nicht mehr sinnvoll auswertbar

NO_x -Kanal mit maximal 8.1 % und beim $\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Kanal mit 8.7 % gerechnet werden. Durch den CrO_3 -Konverter entsteht ein zusätzlicher Fehler von 3.8 % bei der NO -Messung, folgt dem CrO_3 -Konverter noch der thermische Konverter zur Zerlegung von PAN (vgl. Abschnitt 3.1.2), erhöht sich der Fehler bei der Konvertierung von NO zu NO_2 auf 6.1 %. Die mittlere Effizienz der Oxidierung von NO zu NO_2 bei 60 % rel. Feuchte beträgt beim NO_x und $\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Kanal, die sich den CrO_3 -Konverter teilen, 74.5 % bzw. 75.5 % sowie 72.7 % beim NO_y -Kanal. Die Konvertierungseffizienz ist somit geringfügig höher als der von Hutchinson et al. (1999) bestimmte Wert. Die beiden Chromtrioxidkonverter verlieren über den Zeitraum der Messkampagne an Effizienz, wobei der von zwei Zellen genutzte Konverter 13 % einbüßt, wohingegen es beim exklusiv von der NO_y -Messzelle genutzten Konverter nur 6 % sind.

Eine Bestimmung der Konvertierungseffizienz des PAN-Konverters konnte mangels geeignetem Prüfgases bisher nicht durchgeführt werden. Aufgrund der einfachen Funktionsweise des Konverters, der den schnellen PAN-Zerfalls innerhalb von 0.2 s bei Temperaturen über 100 °C (vgl. Abschnitt 3.1.2) ausnutzt, der gut funktionierenden Temperaturregelung des Konverters auf 125 °C und der im Vergleich mit der NO_x -Messzelle um 1.8 s längeren Verweildauer (Tabelle 16) des Messgases bis zum Erreichen der $\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Messzelle wurde daher von einer vollständigen Konvertierung ausgegangen. Die Bestimmung wäre jedoch mit einer Apparatur der Firma Meteorologie Consult GmbH, Glashütten auf Basis der Photolyse von Aceton in Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid (Gleichung 92 - 97 im Anhang C.1) möglich.

Für die Messung der NO -Konzentration ergibt sich unter Berücksichtigung der gesamten Fehlerkette entsprechend Tabelle 12 demnach bei einer Konzentration von 2 *ppb* ein maximal zu erwartender Gesamtfehler von 237 *ppt* bzw. 11.6 %. Beträgt die NO -Konzentration 12 *ppb*, so reduziert sich der Fehler auf 10 % bzw. 1.2 *ppb*, sodass die Datenqualitätsziele des TFS (Kanter et al., 2002) noch erreicht werden können. Bei der Messung von $\text{NO}_x + \text{PAN}$ ist der Messfehler im nichtlinearen und linearen Bereich der Kennlinie mit 12.5 % bzw. 12.6 % praktisch identisch.

Der NO_y -Kanal des NO_xTO_y bereitete während der Konvex2000 Messkampagne in

mehrfacher Hinsicht Probleme. Nach anfänglich einwandfreier Funktion kam es am 07.06. zu einem Ausfall des Thermoelements im Molybdänkonverter, in dessen Folge es zu einer Überschreitung der Solltemperatur von $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ kam, die jedoch für das Konvertermaterial unkritisch blieb. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch die Konverterheizung außer Betrieb genommen, sodass keine sinnvolle Messung und post-flight Kalibrierung mehr möglich war. Weiterhin verlor die Messzelle des NO_y -Kanals im Laufe der Kampagne erheblich an Empfindlichkeit. So betrug die Empfindlichkeit bei 2 ppb am letzten Messtag nur noch knapp 17% der Anfangsempfindlichkeit, im linearen Bereich der Kennlinie bei 12 ppb ging die Empfindlichkeit im gleichen Zeitraum um 2% zurück. Da dies keinesfalls dem normalen Verhalten entspricht, wurde auf die Bestimmung der Empfindlichkeitsdrift für diesen Messkanal verzichtet. Zudem steht keine verlässliche post-flight Kalibrierung am 07.06. zur Verfügung. Auf die Bestimmung einer Empfindlichkeitsdrift musste daher verzichtet werden. Bedingt durch die erheblich niedrigere HNO_3 -Permeationsrate des Permeationselements war es zudem nicht möglich, die Konvertereffizienz des Molybdänkonverters zu bestimmen, da keine HNO_3 -Konzentrationen erzeugt werden konnten, die für eine Kalibrierung im linearen Bereich der Kennlinie ausgereicht hätten.

Aus den vorhandenen Kalibrier- und Messdaten lässt sich aber zumindest ableiten, dass Nullpunktdrift, Nachweisgrenze und Empfindlichkeit der Messzelle bei normaler Funktion mit den anderen Zellen vergleichbar sind. Dies gilt ebenso für den Messfehler durch Oxydation von NO zu NO_2 durch den Chromtrioxidkonverter, der 5.2% beträgt. Mangels Kenntnis der tatsächlichen Konvertereffizienz des Molybdänkonverters, wurde für die in dieser Arbeit dargestellten Messwerte eine vollständige Konvertierung angenommen. Die tatsächlichen NO_z -Konzentrationen während der Messungen sind daher um einen unbekanntem Faktor höher.

Bei der Zerlegung der Messzelle des NO_y -Kanals nach der Messkampagne konnten optisch keine Beeinträchtigungen festgestellt werden. Nach Zusammenbau und längerer Spülung mit destilliertem Wasser fand die Messzelle wieder zu normalem Verhalten zurück. Der Versuch, die Messzelle am 09.06. unter hohem Druck zu spülen, um eine

normale Funktion zu erreichen, war nicht erfolgreich. Da an diesem Messtag die Lumino-
lmenge im Reservoir nach Messende deutlich niedriger als in den anderen Zelle war,
bleibt als Fehlerursache nur die Auskristallisierung von Luminol in der Fritte mit der
Folge eines erhöhten Strömungswiderstands für die Luminollösung.

Tabelle 12: Maximaler Fehler der Stickoxidmessung mit dem NOxTOy

Fehlerquelle	NO ₂ -Kanal 2 ppb / 12 ppb	NO _x -Kanal 2 ppb / 12 ppb	NO _x + PAN-Kanal 2 ppb / 12 ppb	NO _y -Kanal 2 ppb / 12 ppb
Prüfgas	2 %	2 %	2 %	2 %
Gasverdünnung	6.5 %	6.5 %	6.5 %	6.5 %
Zählratenstatistik	35 ppt / 102 ppt	39 ppt / 133 ppt	45 ppt / 109 ppt	42 ppt / 135 ppt
Nullpunktdrift	30 ppt	48 ppt	37 ppt	28 ppt
Empfindlichkeitsdrift	5.1 % / 5.4 %	8.1 % / 6.1 %	8.1 % / 8.7 %	n/a
Konvertiereffizienz η_{NO}	-	3.8	6.1	5.2
Konvertiereffizienz η_{PAN}	-	-	n/a	-
Konvertiereffizienz η_{NO_y}	-	-	-	n/a
Gesamtfehler	176 ppt / 1047 ppt	237 ppt / 1195 ppt	251 ppt / 1518 ppt	n/a
(quadratische Summe)	8.8 % / 8.7 %	11.6 % / 10.0 %	12.5 % / 12.6 %	

4.5.4 Aero-Laser AL-5001

Die Kalibrierung des AL-5001 wird nach dem Anschluss einer Druckgasflasche mit CO-Prüfgas von der Geräteelektronik automatisch gesteuert durchgeführt. Zum Start der Kalibrierung muss die serielle Verbindung zur Datenerfassung getrennt werden, um das Gerät über die Fronttastatur in den Kalibriermodus zu versetzen. Alle Kalibrierungen im Rahmen der Konvex2000 Messkampagne erfolgten nach mehrstündigem Warmlaufbetrieb kurz vor und nach den Messflügen. Alle verfügbaren Statusparameter wurden dabei von Hand vor und nach der Kalibrierung protokolliert. Die Kalibrierroutine bestimmt Untergrundsignal und Empfindlichkeit, die, sofern die Kalibrierung als gültig eingestuft wird, intern gespeichert und ab diesem Zeitpunkt für die Konzentrationsbestimmung verwendet werden. Da das Prüfgas direkt zugeführt wird, entsteht kein Fehler durch Verdünnung. Da die Zählraten bei Geräten dieses Typs poissonverteilt sind (Gerbig, et al., 1997), entspricht der Fehler aus der Zählratenstatistik der Quadratwurzel der Zählrate selbst. Die Kalibrierergebnisse und die daraus abgeleiteten Werte für die Nachweisgrenze sowie der Messfehler bei einer mittleren CO-Konzentration von 170 *ppb* sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die Auswirkungen der für den Einsatz im Chemiemodul notwendigen Modifikationen des AL-5001 zeigen sich dabei deutlich. Um den Temperatureffekt zu minimieren, wurde das Gerät vom Hersteller so modifiziert, dass Lichtquelle sowie Monochromator und Photomultiplier auf konstanter hoher Temperatur von 43 °C bzw. 40 °C gehalten werden. Somit ist sichergestellt, dass ohne aufwändige Kühleinrichtung bei normalem Messbetrieb keine Temperaturdrift auftritt, allerdings unter Inkaufnahme eines höheren Untergrundsignals durch Rauschen des Photomultipliers. Die zweite Modifikation betrifft den Ersatz des Stickstoffs, der im Standardgerät als Spülgas im Bereich des optischen Filters eingesetzt wird, durch das für den Betrieb der Resonanzlampe notwendige Gemisch aus 0.25 % CO₂ in Ar (Abschnitt 3.1.3). Die sich als Folge schneller trübenden Oberflächen der in der Messzelle eingesetzten Spezialgläser führt zu einer erhöhten Empfindlichkeitsabnahme. Sie beträgt während der gesamten Messkampagne nahezu 20 %, an einem einzelnen Messtag werden maximal 5 % erreicht. Prinzipiell lässt sich der dadurch entstehende Fehler unter der Annahme

einer zeitlich konstanten Drift der Empfindlichkeit problemlos korrigieren. An einem typischen Messtag ergibt sich, betrachtet man wiederum die gesamte Fehlerkette, bei einer typischen CO-Konzentration von 170 *ppb* und einer Integrationszeit von 1 *s* ein Gesamtmessfehler von 13.2 *ppb* = 7.8 %. Der Gesamtfehler (Tab. 14) bewegt sich damit im selben Bereich wie derjenige, der von Gerbig et al., 1997 für das bei OCTA²³ eingesetzte, auf demselben Messprinzip beruhende Gerät bestimmte. Der Gesamtfehler bleibt deutlich unterhalb der für die Erreichung der Qualitätsziele beim Troposphärenforschungsschwerpunkt zulässigen Obergrenze von 15 % oder 30 *ppb*.

²³Oxidising Capacity of the Tropospheric Atmosphere

Tabelle 13: Kalibrierung des Aero-Laser AL-5001 CO-Analysators während der Konvex2000 Messkampagne

Datum	09.06.2000		07.06.2000		23.05.2000		20.05.2000
	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	
Untergrundsignal in s^{-1}	7924	7709	8396	8285	8788	8919	9207
Empfindlichkeit in $s^{-1} ppb^{-1}$	23.8	22.6	25.3	24.7	26.4	26.6	27.8
Untergrundäquivalent in ppb	332.9	341.1	331.9	335.4	332.9	335.3	331.2
Nachweisgrenze in ppb ($S/N = 1$, $T = 1 s$)	3.7	3.9	3.6	3.7	3.6	3.6	3.45
$\sigma_{170 ppb}$ ($T = 1 s$) in ppb	4.5	4.8	4.5	4.5	4.4	4.4	4.2
Nullpunktdrift in ppb	8.2		3.5		2.4		-
Empfindlichkeitsdrift in %	5.0		2.4		0.8		-
Max. Nullpunktdrift	9.9 $ppb = 3.0 \%$						
Max. Empfindlichkeitsdrift	5.2 $s^{-1} ppb^{-1} = 20.5 \%$						
Max. Drift Nullpunkt	1498 $s^{-1} ppb^{-1} = 19.4 \%$ / 215 $s^{-1} ppb^{-1} = 2.7 \%$ = 9.2 ppb (Kampagne / Messtag)						
Max. Drift Verstärkungsfaktor	0.04 / 1.0 %						

4.5.5 LI-COR LI-6252

Der bewährte und weit verbreitete LI-COR CO₂-Analysator zeichnet sich durch besondere Stabilität und Genauigkeit aus. Es ist das einzige Gerät, das über den Zeitraum der gesamten Messkampagne ohne Nachkalibrierung betrieben werden könnte. Die Warmlaufphase von ca. 90 min ist mehr als ausreichend, um das Gerät in einen stabilen Betriebszustand zu versetzen. Der Messfehler bei einer CO₂-Konzentration von 386 *ppm* beträgt mit 220 *ppb* gerade 0.06 %, Nullpunkt- und Empfindlichkeitsdrift betragen über den gesamten Zeitraum der Messkampagne jeweils 1 % (Tab. 15). Die Ungenauigkeit der Prüfgaskonzentration spielt daher bei der Berechnung des Gesamtmessfehlers, welcher sich bei 386 *ppm* auf 9.5 *ppm* = 2.5 % (Tab. 14) summiert, eine große Rolle. Im Rahmen des Troposphärenforschungsschwerpunkts wurden keine Datenqualitätsziele für CO₂-Messungen definiert, die erzielbare Messgenauigkeit erfüllt jedoch bei weitem die bei der Definition des Chemiemoduls angestrebte Messgenauigkeit (Tab.1).

Tabelle 14: Maximaler Fehler bei der CO und CO₂-Messung

Fehlerquelle	AL5001 170 <i>ppb</i>	LI-6262 386 <i>ppm</i>
Prüfgas	2 %	2 %
Messfehler	4.8 <i>ppb</i>	220 <i>ppb</i>
Nullpunktdrift	8.2 <i>ppb</i>	1.0 %
Empfindlichkeitsdrift	5.0 %	1.0 %
Gesamtfehler (quadratische Summe)	13.2 <i>ppb</i> 7.8 %	9.5 <i>ppm</i> 2.5 %

Tabelle 15: Kalibrierung des LI-COR LI-6252 CO₂-Analyseators während der Konvex2000 Messkampagne

Datum	09.06.2000		07.06.2000		23.05.2000		20.05.2000
	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	post-flight	pre-flight	
Nullpunkt in SKE^{24}	5.16	5.17	5.17	5.15	n/a ²⁵	5.15	5.20
Empfindlichkeit (Verstärkungsfaktor)	3.81	3.82	3.82	3.80	n/a ²⁵	3.84	3.80
Nachweisgrenze (2σ)	0.47 ppm						
σ_{386} ppm	0.22 ppm = 0.06 %						
Max. Drift Nullpunkt in SKE	0.05 = 1.0 %						
Max. Drift Verstärkungsfaktor	0.04 = 1.0 %						

²⁴Skaleneinheiten²⁵Pumpendefekt während des Fluges, keine post-flight Kalibrierung möglich

4.6 Trägheits- und Verweilzeiten

Bereits die erste Anwendung der Kalibrierergebnisse auf die Messdaten des Fluges vom 09.06.2000 (Abschnitt 4.4.5) zeigt einen typischen, durch unterschiedlich lange Verweil- und Trägheitszeiten entstehenden Fehler. Kurzzeitig auftretende negative NO-Konzentrationen während des Fluges in Bereichen mit kräftiger Konvektion und damit einhergehender schnell wechselnder Stickoxidkonzentrationen entstehen durch die Bestimmung der NO-Konzentration aus den Messwerten zweier Messzellen mit unterschiedlicher Verweil- und Trägheitszeit. Sie treten immer dann auf, wenn die Stickoxidkonzentration schnell ansteigt. Das Signal der NO₂-Messzelle folgt diesem Anstieg schneller als das der NO_x-Messzelle, wodurch sich bei der anschließenden Berechnung der NO-Konzentration als Differenz $[\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]$ (Gleichung 59 - 60) ein negativer Wert ergibt. Ein Umstand, der selbstverständlich einer geeigneten Korrekturmethode bedarf.

Insbesondere im Hinblick auf die Bestimmung turbulenter Spurengasflüsse mittels Kovarianzmethode ist es unabdingbar, die Verweil- und Trägheitszeiten der einzelnen Sensoren bzw. des Messsystems genau zu kennen und zu korrigieren.

4.6.1 Verweilzeit

Die Verweilzeit entsteht durch die räumliche Trennung zwischen der 5-Loch-Sonde an der Spitze des Nasenmasts der D-IBUF und den Gasanalysatoren in der Flugzeugkabine. Sie lässt sich in zwei Anteile aufspalten: Der externe Anteil ist dabei die Zeit, die während der Passage eines Luftpakets von der Spitze des Nasenmasts bis zum Einlasssystem auf dem Dach der Flugzeugkabine (Abb. 54) verstreicht. Sie ist lediglich vom fixen Abstand zwischen der Spitze des Nasenmasts und dem Einlasssystem (8.66 m) und der als true air speed bezeichneten Geschwindigkeit des Flugzeugs relativ zur umgebenden Luftmasse abhängig und beträgt bei der üblichen Fluggeschwindigkeit während Messflügen von 65 m s^{-1} lediglich 0.13 s. Der interne Anteil ist die Zeit, die das Gas vom Eintritt ins Einlasssystem bis zur Messzelle des Analysators benötigt. Sie

hängt von Druck, Temperatur, den Durchflussmengen sowie den Leitungsquerschnitten in den einzelnen Abschnitten des Gasleitsystems (Abb. 18) ab. Es wird angenommen, dass ein Luftpaket während der gesamten Verweilzeit seine chemischen Eigenschaften nicht verändert.

Die Trägheitszeit beschreibt die Eigenschaften des Gasanalysators selbst. Sie bezeichnet die Zeit, die vergeht, bis eine anfängliche Differenz zwischen gemessenem Wert und tatsächlichem Wert auf e^{-1} ihres Ausgangswerts zurückgegangen ist.

Zur Bestimmung von Verweil- und Trägheitszeiten der im Chemiemodul eingesetzten Gasanalysatoren wurde ein spezieller Messflug während der Konvex2000 Messkampagne durchgeführt, bei dem die Abgasfahne des Kohlekraftwerks im Rheinhafen bei Karlsruhe mehrfach senkrecht zur vorherrschenden Windrichtung durchflogen wurde. Der kurzzeitige Aufenthalt in der Abgasfahne mit einer Dauer zwischen 0.6 und 1.2 s führt zu einer schlagartigen Änderung aller gemessenen meteorologischen und luftchemischen Parameter. Die Zeit für die Umrundung des Schornsteins bis zum Wiedereintritt in die Abgasfahne wurde mit 130 s relativ großzügig gewählt, um sicherzustellen, dass sich die Gasanalysatoren wieder auf die Umgebungswerte anpassen können. Abbildung 43 zeigt die auf 10 Hz reduzierten Messwerte der Temperatur, gemessen mit einem offenen Platindraht, des Feuchtemischungsverhältnisses, gemessen mit einem Lyman α Hygrometer, der vertikalen Windgeschwindigkeit, bestimmt aus den Messwerten der 5-Loch-Sonde an der Spitze des Nasenmasts, sowie der Konzentrationen von NO₂, NO_x, NO_y, O₃, CO₂ und 1 Hz-Messwerte der CO-Konzentration. Bei den insgesamt 12 Umrundungen konnte die Abgasfahne in 10 Fällen gut getroffen werden. Man erkennt dies leicht an den Signalspitzen der Zeitreihen von Temperatur, Feuchte, Stickoxiden, Ozon und Kohlendioxid. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der heißen Kraftwerksabgase bei der vertikalen Windgeschwindigkeit weniger ausgeprägt, als man vielleicht erwartet hätte. In der Zeitreihe der CO-Konzentration zeigt sich die Abgasfahne praktisch nicht. Im Gegensatz zu den anderen Spurengaskonzentrationen findet man nur bei den Durchflügen 2, 3, 5 und 8 einen leichten Anstieg, der mit maximal 10 ppb sicher nicht signifikant ist. Der Aero Laser AL5001 CO-Analysator ist in der verwendeten

Konfiguration zu träge, um dem beim Durchflug der Abgasfahne sicherlich auftretenden kurzzeitigen Anstieg der CO-Konzentration folgen zu können. Dies trifft auch auf den Environnement O3 41M Ozonanalysator zu. Da bei einem Messzyklus von 10 s das Signal über 4 Sekunden erfasst und gemittelt wird und zudem der Mittelwert über die letzten 5 Zyklen ausgegeben wird, wundert es nicht, dass sich der im Signal der Chemilumineszenz-Ozonsonde gut sichtbare Signalarückgang beim O3 41M nicht zeigt.

Die Bestimmung der Spurengaskonzentrationen in der Abgasfahne selbst ist durch die Kombination von kurzer Aufenthaltszeit und hohen Konzentrationen schwierig. Nur die schnelle Ozonsonde und der LI-COR LI-6252 CO₂-Analysator sind in der Lage dem Konzentrationsanstieg zu folgen und dabei nicht an Messbereichsgrenzen zu stoßen. Auch das NOxTOy ist schnell genug dem Konzentrationsverlauf zu folgen, jedoch stoßen alle mit 100 Hz aufgezeichneten Analogausgänge an ihre Bereichsobergrenze. Die mit der Chemiemoduldatenerfassung aufgezeichneten Zählraten, den direkten Ausgangssignalen der Photomultiplier, ermöglichen es aber zumindest einen Anhaltspunkt über die Stickoxidkonzentration in den Kraftwerksabgasen zu gewinnen (Abb. 44). Zwei systembedingte Nachteile der Chemiemoduldatenerfassung können dabei jedoch zu erheblichen Fehlern führen. Zum einen erfolgt die Aufzeichnung der Zählraten mit nur 1 Hz, zum anderen wird das Signal der Photomultiplier nur über einen Zeitraum von 200 ms ausgewertet. Bei einer Aufenthaltsdauer von lediglich 0.6 - 1.2 s in der Abgasfahne führt dies in Verbindung mit den unterschiedlichen Verweil- und Trägheitszeiten der einzelnen Zellen zu großen Differenzen zwischen den einzelnen Messzellen. Die Spanne, in der sich die Messfehler bewegen, reicht dabei von gering, sofern die 200 ms dauernde Messung exakt in dem Moment erfolgt, in dem das Messsignal sein Maximum erreicht hat, bis erheblich, wenn die 800 ms dauernde Messpause genau in den Zeitraum fällt, in dem das Messgas, welches der Abgasfahne entnommen wurde, durch die Messzelle des NOxTOy strömt. In allen Fällen wird die Stickoxidkonzentration in der Abgasfahne unterschätzt. Besonders deutlich wird dies bei den Durchflügen 2 und 5. Während beim Durchflug 2 der NO₂-Kanal praktisch keine Reaktion zeigt und die NO_x-Konzentration lediglich auf 15 ppb ansteigt, erreicht der Messwert des

$\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Kanals 125 *ppb* und der des NO_y -Kanals 60 *ppb*. Beim Durchflug 5 ist es gerade umgekehrt. Hier erreicht die NO_x -Konzentration einen Wert von 175 *ppb* während der $\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Kanal kaum 20 *ppb* erreicht. Die Messwerte des NO_y -Kanals sind, bedingt durch die höhere Trägheitszeit aufgrund des Molybdänkonverters, homogener und stets zu niedrig. Der konverterlose NO_2 -Kanal mit besonders geringer Trägheit zeigt dagegen bei zahlreichen Durchflügen gar keinen Konzentrationsanstieg, weil die 800 *ms* dauernde Totzeit der Datenerfassung offensichtlich genau in den Zeitraum des Signalanstiegs fällt.

Wie erwartet ist in den Kraftwerksabgasen kein Ozon enthalten. Zum einen wird das in der Ansaugluft des Kraftwerks eventuell vorhandene Ozon bei der Verbrennung thermisch zerlegt, zum anderen sorgt die hohe NO-Konzentration im Abgas für die vollständige Aufzehrung des auf dem Weg zwischen Schornstein und Durchflugsort aus der Umgebungsluft eingemischten Ozons (Entrainment). Die gemessene CO_2 -Konzentration schwankt je nach Durchflug zwischen 650 und knapp 1000 *ppm*. Bedingt durch die Herkunft der Abgasfahne besteht der Stickoxidanteil zum größten Teil aus Stickstoffmonoxid. Die höchste gemessene Konzentration beträgt 175 *ppb*, NO_2 erreicht Maximalwerte von 60 *ppb*. Die Kohlenmonoxidkonzentration in den Kraftwerksabgasen bleibt unbekannt, da der Aero Laser AL5001 Analysator in der verwendeten Konfiguration nicht schnell genug ist, um dem Signalanstieg zu folgen.

Abbildung 45 zeigt einen 6 *s*-Ausschnitt eines Fahndurchflugs der 100 *Hz*-Messdaten aus der IBUF-Datenerfassung. Lediglich die CO-Messwerte stammen aus der Chemiemoduldatenerfassung, die nur mit 1 *Hz* arbeitet. Der Eintritt in die Abgasfahne wird praktisch gleichzeitig vom Lyman α Hygrometer und dem Differenzdruckgeber der 5-Loch-Sonde detektiert. Für alle anderen Sensoren lässt sich nun auf einfache Weise die Verweilzeit als die Zeit bestimmen, die verstricht, bis eine Reaktion des jeweiligen Sensors eintritt. So benötigt das Messgas bei einer Fluggeschwindigkeit von 66 m s^{-1} 0.1 *s* bis es den schnellen Temperatursensor im Rosemount-Gehäuse auf der Flugzeugnase erreicht (Abb. 56, Gerät 23). Bereits nach 0.18 *s* erreicht das Gas bei einer Temperatur von 15.7 $^{\circ}\text{C}$ und einem Luftdruck von 997 *hPa* das Chemilumineszenzplättchen

der schnellen Ozonsonde. Hier macht sich das kurze Ansaugsystem mit hohem Luftdurchsatz deutlich bemerkbar. Der CO_2 -Analysator liegt im bedruckten Bereich des Gasversorgungssystems. Die große Luftmenge, die bei niedrigen Flughöhen zur Druckregulierung abgeblasen werden muss, sorgt zusammen mit dem relativ hohen Messgasfluss von 10 l min^{-1} für eine Verweilzeit von 0.74 s . Niedrige Durchflussmengen von lediglich 100 ml min^{-1} pro Messzelle haben beim NO_xTOy trotz der relativ geringen Volumina von Schläuchen und Konvertern Aufenthaltszeiten zwischen 2.7 und 4.6 s zur Folge. Wie erwartet dauert es bei den beiden Kanälen mit PAN- bzw. Molybdänkonverter deutlich länger bis das Messgas die luminolbenetzte Fritte erreicht als beim konverterfreien NO_2 - und dem NO_x -Kanal, der den Ansaugweg einschließlich des Chromtrioxidkonverters mit dem Kanal für $\text{NO}_x + \text{PAN}$ teilt. Die aus den 10 Fahndurchflügen erzielten Ergebnisse fasst Tabelle 16 zusammen.

Unter der zwangsläufig notwendigen Annahme, dass sich die chemischen Eigenschaften des Messgases während Verweilzeit nicht ändern, erfolgt die Korrektur der Verweilzeit durch verschieben der Zeitreihen auf der Zeitachse. Im Gegensatz zur Zeitsynchronisation der Messdaten aus den beiden Messanlagen handelt es sich bei der Verweilzeit jedoch nicht um einen festen Wert, sondern um eine Größe, die von Fluggeschwindigkeit, Druck, Temperatur und Durchflussraten der Gasanalysatoren abhängt. Die im Gasleitsystem des Chemiemoduls eingebauten Massenflussregler und -messer ermöglichen es, zusammen mit den Druck- und Temperatursensoren (Abb. 18 u. Abb. 7) zu jedem Zeitpunkt den Zustand des Systems zu kennen und mit Hilfe der bekannten Volumina von Schläuchen, Verteilern und Konvertern die Verweilzeiten in Abhängigkeit des Flugzustands zu bestimmen. Abbildung 46 zeigt Temperatur- und Druckverhältnisse, die Durchflussmengen in den einzelnen Abschnitten des Gasleitsystems und die sich daraus ergebenden Verweilzeiten für die einzelnen Gasanalysatoren am Beispiel des Messflugs vom 09.06.2000. Kurz nach Beginn des Fluges (ca. 100 s) erkennt man die kurzzeitig auftretenden Probleme mit der Kompressorpumpe des Druckstabilisierungssystems an der deutlich reduzierten Luftmenge im Bereich Plenum, Kompressor und Druckstabilisierung und dem damit einhergehenden Anstieg der Verweilzeit. Das unregelmäßige, mit

Staudruck beaufschlagte Gasversorgungssystem der Chemilumineszenzozonsonde spiegelt deutlich alle Flugmanöver wieder, die mit Geschwindigkeitsänderungen verbunden sind. So reduziert sich der Gasfluss beim Aufstieg auf ein neues Höhenniveau regelmäßig von $70 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ auf nur noch $50 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ (Abb. 46, Mitte). Interessanterweise bleibt die Luftmenge bei Normbedingungen auf praktisch allen horizontalen Flugabschnitten mit etwa $70 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ annähernd gleich, während sich die Durchflussmenge unter den jeweils vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen entsprechend erhöht. Am Druckregelsystem erkennt man deutlich den Rückgang der Gasmenge, die von der Kompressorpumpe dem Plenum entnommen wird. Dies spiegelt sich in entsprechend in der vom Druckregelsystem abgelassenen Luftmenge wieder. Der Gasdurchsatz der beiden im druckstabilisierten System betriebenen Gasanalytoren bleibt, geregelt von Massenflussmessern, selbstverständlich konstant bei $10 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ für den LI-6252 und $1.5 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ beim O3 41M.

Im unteren Schaubild der Abbildung 46 sind die sich daraus ergebenden Verweilzeiten dargestellt, die zusätzlich den Einfluss der Fluggeschwindigkeit (externer Anteil) beinhalten. Die Verweilzeit für den $\text{NO}_x + \text{PAN}$ -Kanal des NO_xTOy fehlt aufgrund fehlender Kenntnisse der genauen Konstruktionsdaten des PAN-Konverters. Besonders auffällig sind die Unterschiede zwischen den im druckstabilisierten Bereich der Gasversorgung betriebenen Analytoren, deren Verweilzeiten über alle Höhenniveaus zwangsläufig gleich bleiben und der schnellen Ozonsonde, deren sowieso schon kurze Verweilzeit sich mit zunehmender Höhe weiter verringert, sowie dem NO_xTOy und AL5001, deren Durchflussraten, durch Massenflussregler geregelt, bezogen auf Normbedingungen konstant bleibt. Entsprechend verringert sich die Verweilzeit bei sinkendem Druck. Der direkte Vergleich mit den Maxima der Kreuzkorrelation zwischen der mit dem Lyman α gemessenen Luftfeuchte und den Spurengasen für die Fahnendurchflüge und den Messflug vom 09.06.2000 (Tab. 16 u. 17) zeigt eine gute Übereinstimmung bei den trägheitsarmen Sensoren (Chemilumineszenz-Ozonsonde und NO_xTOy NO_2 -Kanal). Die Verweilzeit für das LI-COR LI-6252 stimmt mit der aus den Fahnflügen graphisch bestimmten gut überein, das Maximum der Kreuzkorrelation hinkt jedoch

aufgrund der Signalverlängerung durch das Gasleitsystem (Abb. 45) deutlich hinterher. Dies gilt ebenso für den NO_y -Kanal des NO_xTO_y , bei dem der Unterschied zwischen berechneter und graphisch bestimmter Verweilzeit und dem Maximum der Kreuzkorrelation besonders groß ausfällt. Bei 950 hPa ergibt sich aus der graphischen Bestimmung anhand der Fahnenflüge eine Verweilzeit von 4.2 s. Die Berechnung anhand der Strömungsverhältnisse im System liefert damit gut übereinstimmende 4.1 s; das Maximum der Kreuzkorrelation mit der Luftfeuchte, zu dem nochmals 0.03 s Differenz zur Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit addiert werden müssen, findet sich dagegen bei den Flügen durch die Rauchfahne bei 4.68 s und beim Flug vom 09.06.2000 gar bei 6.37 s. Der Molybdänkonverter scheint bei realen Messbedingungen das Signal noch etwas stärker zu verschmieren als dies bei den Flügen durch die Rauchfahne der Fall war (Tab. 17).

4.6.2 Trägheitszeiten, Kontamination des Gasleitsystems

Die Durchführung einer Trägheitskorrektur der Messsignale ermöglicht es, einen Teil der durch die Sensorträgheit verloren gegangenen Information wieder herzustellen (Abschnitt 5.2). Zwingend notwendig dazu ist die Kenntnis der Trägheitszeit der Sensoren, deren Signal entsprechend korrigiert werden soll. Die Trägheitszeit der im Chemiemodul eingesetzten Gasanalysatoren wurde anhand der Messdaten der zehn Flüge durch die Abgasfahne des Rheinhafenkraftwerks analog zu Abbildung 47 graphisch ermittelt. Im Gegensatz zu einem Thermometer, dessen Trägheitszeit letztendlich von seiner Wärmekapazität und der Wärmeübergangszahl abhängt und dessen Trägheitszeit bei gleichen Bedingungen für positive wie negative Temperaturänderungen gleich bleibt, verhalten sich Gasanalysatoren anders. Durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse im Leitungsmaterial und die chemischen Vorgänge in den Konvertern kann eine kurzzeitige Speicherung der zu messenden Substanz in der Gaszuführung eintreten. Als Folge ergibt sich beim Rückgang der Spurengaskonzentration die Wiederabgabe der gespeicherten Stoffmenge und somit eine verlängerte Trägheitszeit. Im schlimmsten Fall kommt es zu einer Kontamination des gesamten Systems, die ein sinnvolles Wei-

termessen völlig unmöglich macht. Dies ist glücklicherweise beim Chemiemodul für die D-IBUF nicht der Fall. Wie man auf den Abbildungen 43 und 44 gut erkennen kann, kehren die Signale aller Gasanalysatoren schon nach sehr kurzer Zeit nach dem Verlassen der Abgasfahne des Kraftwerks auf ihr Ausgangsniveau zurück. Eine dauerhafte Kontamination, die sich durch ein mit jedem Durchflug steigendes Signal während der Messung außerhalb der Fahne bemerkbar machen würde, tritt nicht auf. Bei allen konverterlosen Messgeräten unterscheiden sich die Trägheitszeiten bei Signalanstieg und Signalabfall praktisch nicht (Tabelle 16). Bei den drei NO_xTOy Messzellen mit Konvertern ergeben sich dagegen nicht unerhebliche Differenzen (Abb. 47). Aufgrund der Konstruktion ist zu erwarten, dass sich die Trägheitszeiten der einzelnen Zellen des NO_xTOy ohne vorgeschaltete Konverter gleich verhalten. Betrachtet man die NO₂-Messzelle, die als einzige ohne vorgeschalteten Konverter betrieben wird, erkennt man gut den nahezu symmetrischen Verlauf. Die Trägheitszeit für Anstieg und Abfall unterscheiden sich mit 0.28 s und 0.29 s praktisch nicht. Bei den Messzelle für NO_x und NO_x + PAN sorgt die gemeinsame Nutzung der Ansaugleitung bis nach dem Chromtrioxidkonverter für eine noch etwas kürzere Anstiegsträgheitszeit von lediglich 0.21 s bzw. 0.20 s. Beim Rückgang der Stickoxidkonzentration machen sich die Konverter jedoch deutlich bemerkbar. Die Trägheitszeit steigt auf 0.55 s für den NO_x-Kanal und 0.74 s für NO_x + PAN. Der Molybdänkonverter mit seinem relativ großen Volumen in Verbindung mit der für die Konvertierung notwendigen großen Oberfläche der beinhaltenen Molybdänspäne sorgt für eine erhebliche Signalverlängerung. Erwartungsgemäß ist die Trägheitszeit für diese Messgröße mit 0.41 s bzw. 0.88 s die höchste unter den schnellen Analysatoren. Die Trägheitszeit der schnellen Chemilumineszenzozonsonde beträgt dagegen lediglich 0.05 s. Für den Aero-Laser AL5001 CO-Analysator und den Environnement O3 41M Ozonanalysator konnten aufgrund der fehlenden Reaktion auf die kurzzeitige Konzentrationsänderung beim Durchflug durch die Abgasfahne keine Trägheitszeiten bestimmt werden.

²⁶Maximum der Kreuzkorrelation mit dem Lyman α Hygrometer

Tabelle 16: Verweil- und Trägheitszeiten bestimmt anhand von 10 Flügen durch die Abgasfahne eines Kohlekraftwerks in Schornsteinnähe. Konvex2000, 07.06.2000.

Messgerät	Verweilzeit	Trägheitszeit		Korrelations- maximum ²⁶
		Anstieg	Abfall	
Pt100, schnell	0.11 s ± 0.02 s	n/a	n/a	0.08 s
Ozonsonde	0.16 s ± 0.02 s	0.05 s ± 0.01 s	0.05 s ± 0.01 s	0.16 s
LI-COR LI 6252	0.77 s ± 0.04 s	0.30 s ± 0.05 s	0.30 s ± 0.05 s	2.04 s
NO _x TO _y , NO ₂	2.72 s ± 0.09 s	0.28 s ± 0.02 s	0.29 s ± 0.02 s	3.05 s
NO _x TO _y , NO _x	2.75 s ± 0.06 s	0.21 s ± 0.01 s	0.55 s ± 0.04 s	2.97 s
NO _x TO _y , NO _x + PAN	4.57 s ± 0.07 s	0.20 s ± 0.01 s	0.74 s ± 0.06 s	4.71 s
NO _x TO _y , NO _y	4.24 s ± 0.09 s	0.41 s ± 0.03 s	0.88 s ± 0.03 s	4.68 s

Tabelle 17: Höhenabhängigkeit des Maximums der Kreuzkorrelation zwischen der Luftfeuchte (Mischungsverhältnis) gemessen mit dem Lyman α Hygrometer und den Zeitreihen von Temperatur, vertikaler Windgeschwindigkeit sowie Spurengasen am Beispiel des Messflugs vom 09.06.2000.

Luftdruck	wwg	T	O ₃ Sonde	CO ₂	NO ₂	NO _x	NO _x + PAN	NO _y
950 hPa	-0.03 s	n/a	0.12 s	1.64 s	2.88 s	2.95 s	4.20 s	6.37 s
840 hPa	-0.03 s	0.05 s	0.15 s	1.33 s	2.50 s	2.62 s	3.70 s	5.46 s
780 hPa	n/a	0.04 s	0.15 s	n/a	2.38 s	2.46 s	3.51 s	5.21 s
725 hPa	n/a	0.03 s	0.14 s	1.28 s	2.19 s	2.28 s	3.21 s	4.68 s
645 hPa	-0.04 s	0.04 s	0.14 s	n/a	2.04 s	2.18 s	3.01 s	4.32 s

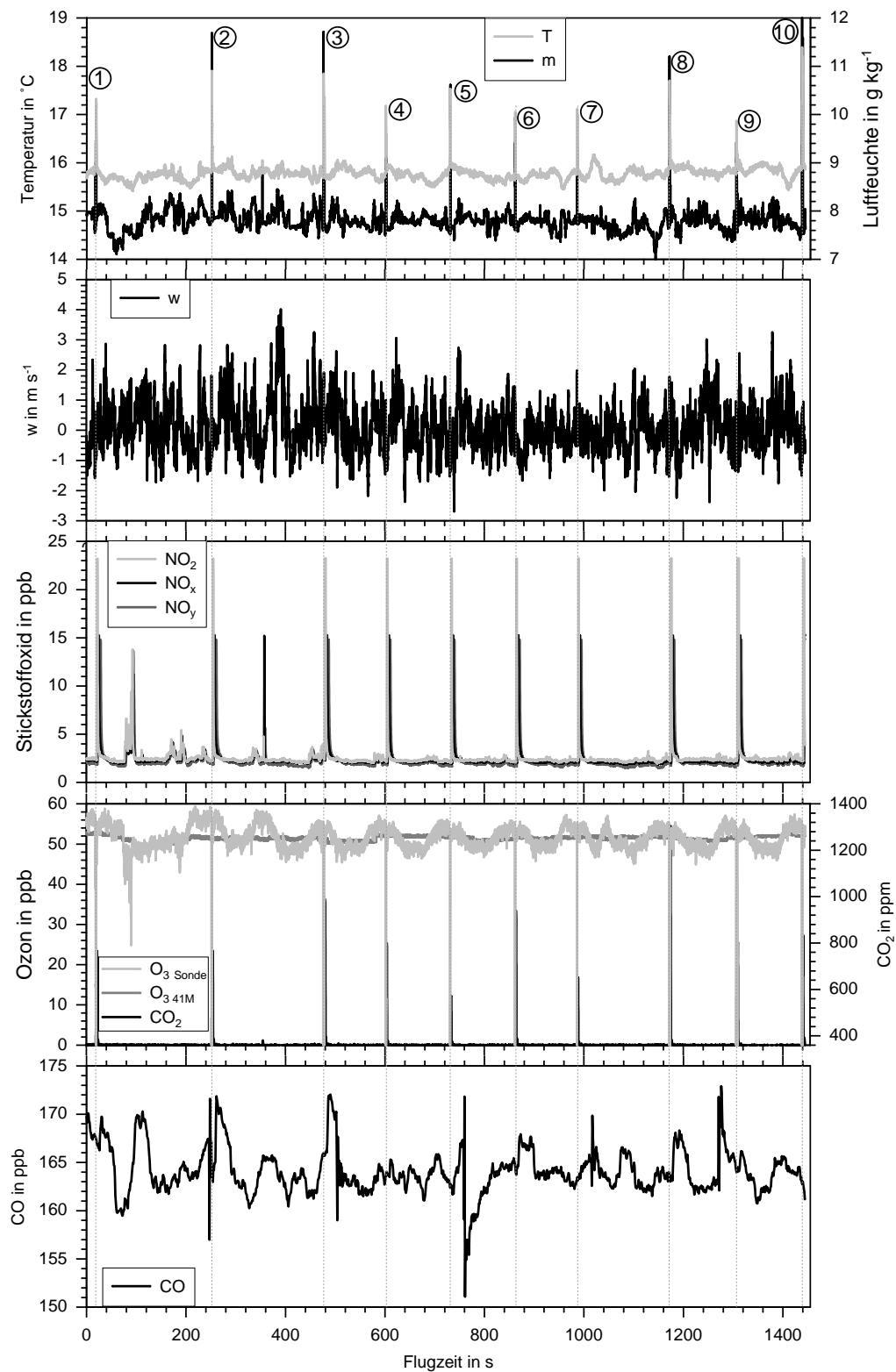


Abbildung 43: Temperatur (offener Platindraht), Feuchte (Lyman α), vertikale Windgeschwindigkeit, NO₂, NO_x, NO_y, O₃, CO₂ und CO während des mehrfachen Durchflugs der Abgasfahne des Rheinhafenkraftwerks in Karlsruhe, Konvex2000, 07.06.2000.

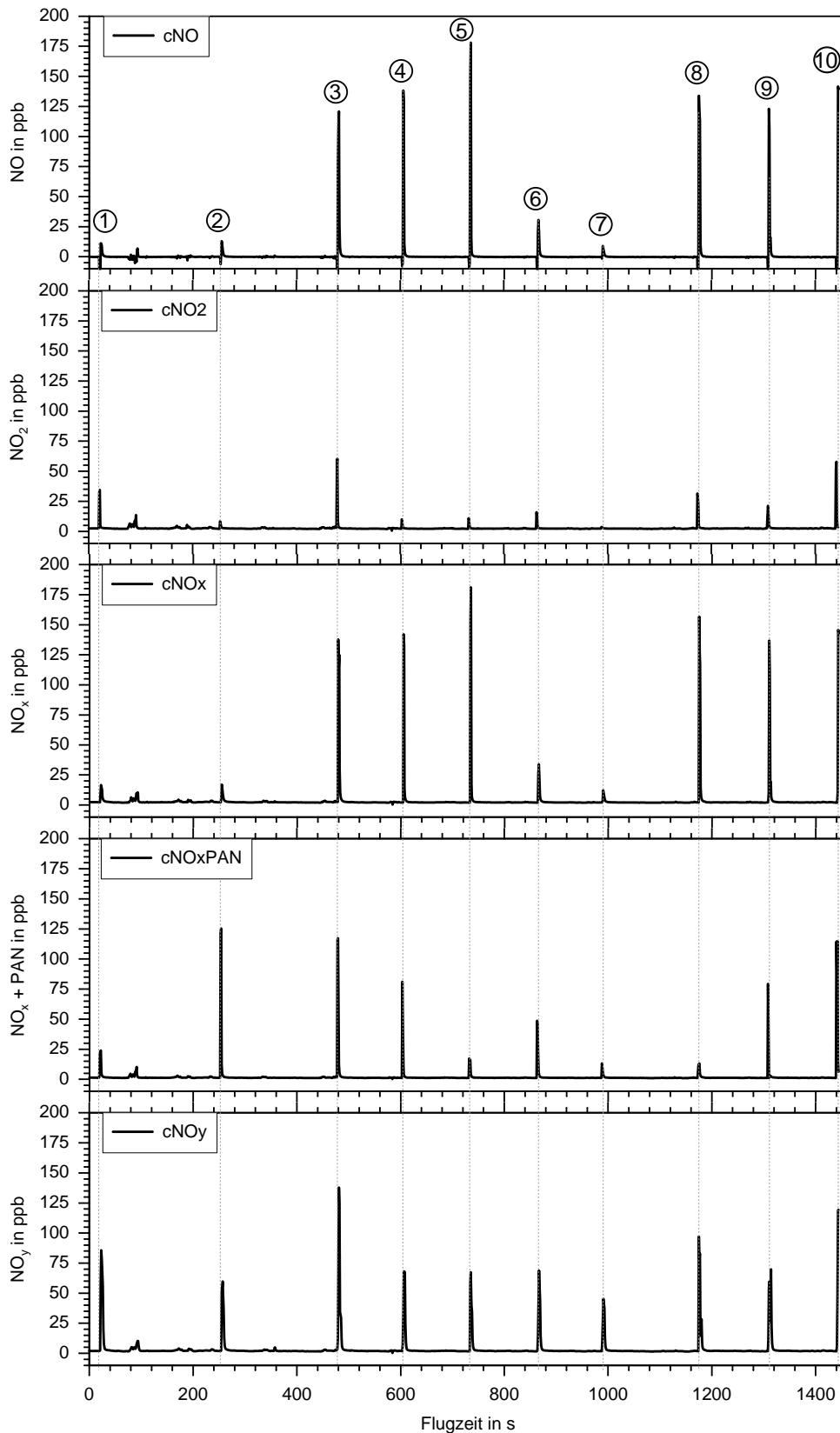


Abbildung 44: Stickoxidkonzentrationen aus den Messdaten der Chemiemoduldatenerfassung (TTL-Signal der Photomultipliers) während des mehrfachen Durchflugs der Abgasfahne des Rheinhafenkraftwerks in Karlsruhe, Konvex2000, 07.06.2000.

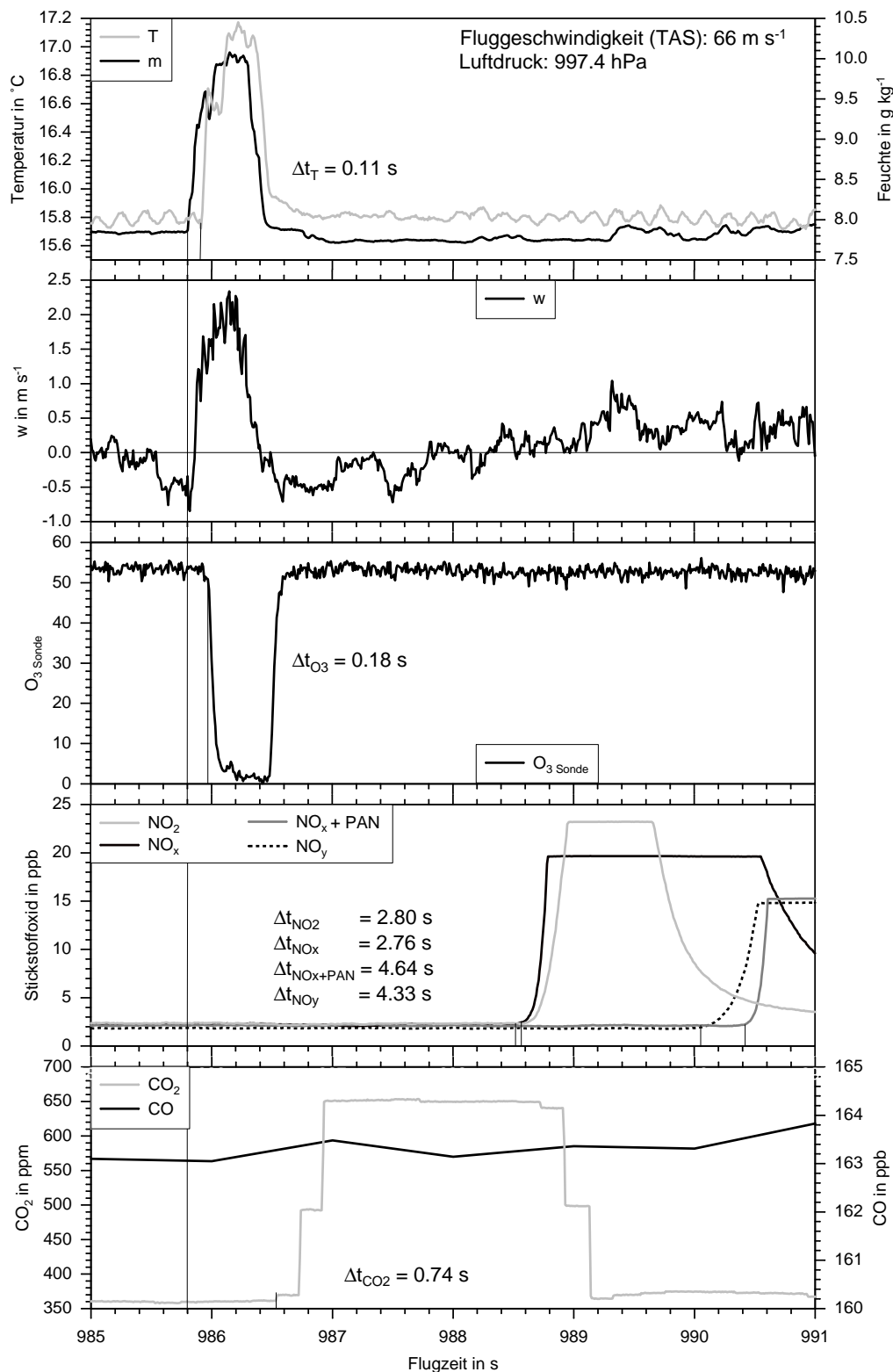


Abbildung 45: Bestimmung der Verweilzeit für den Temperatursensor und die Gasanalysatoren des Chemiemoduls anhand eines Durchflugs durch die Abgasfahne des Rheinhafenkraftwerks in Karlsruhe, Konvex2000, 07.06.2000.

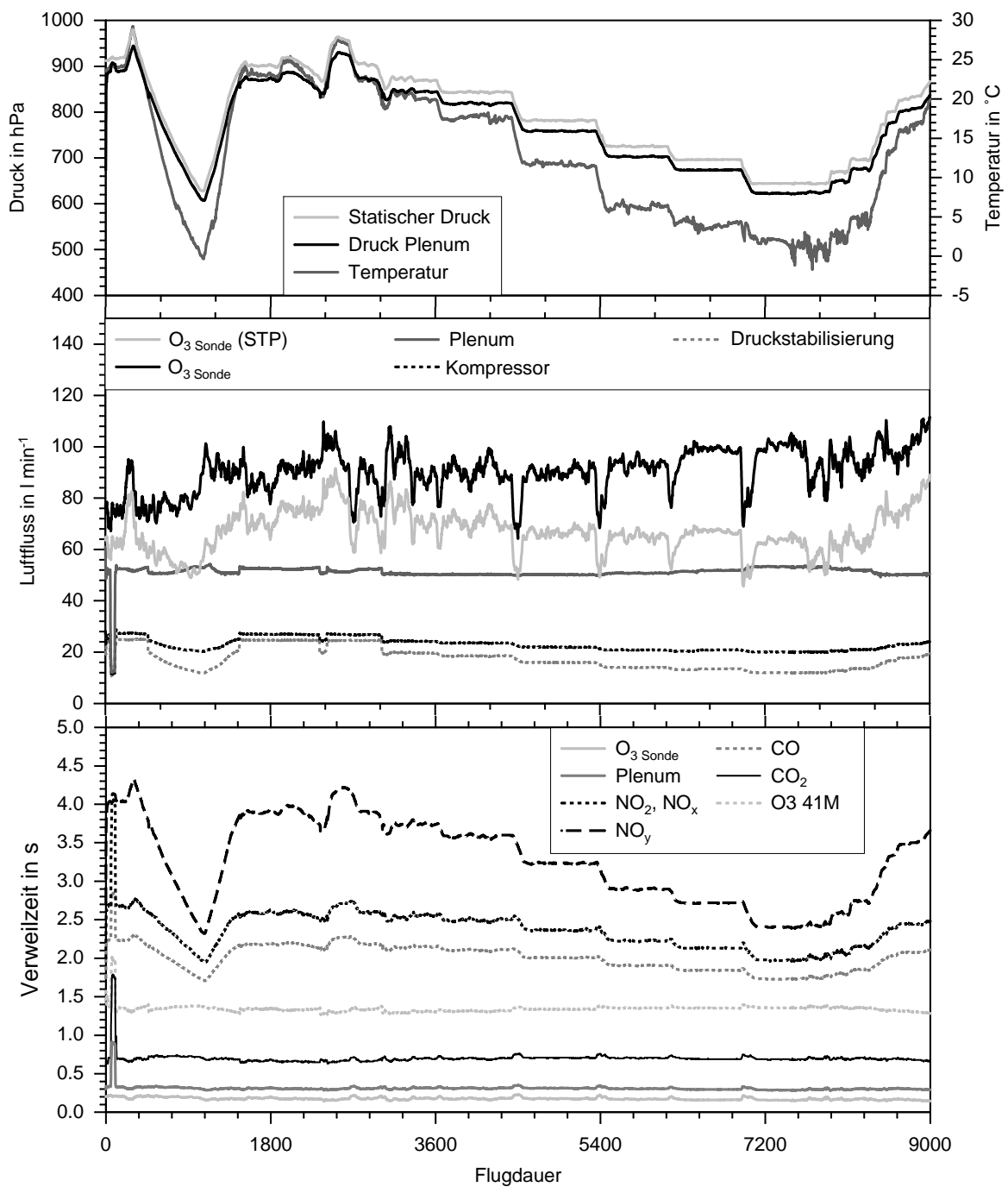


Abbildung 46: Luftdurchsatz im Gasverteilsystem und Verweilzeiten des Messgases in Abhängigkeit des Flugzustands (Fluggeschwindigkeit, Druck, Temperatur) am Beispiel eines Messflugs der Konvex2000 Messkampagne vom 09.06.2000.

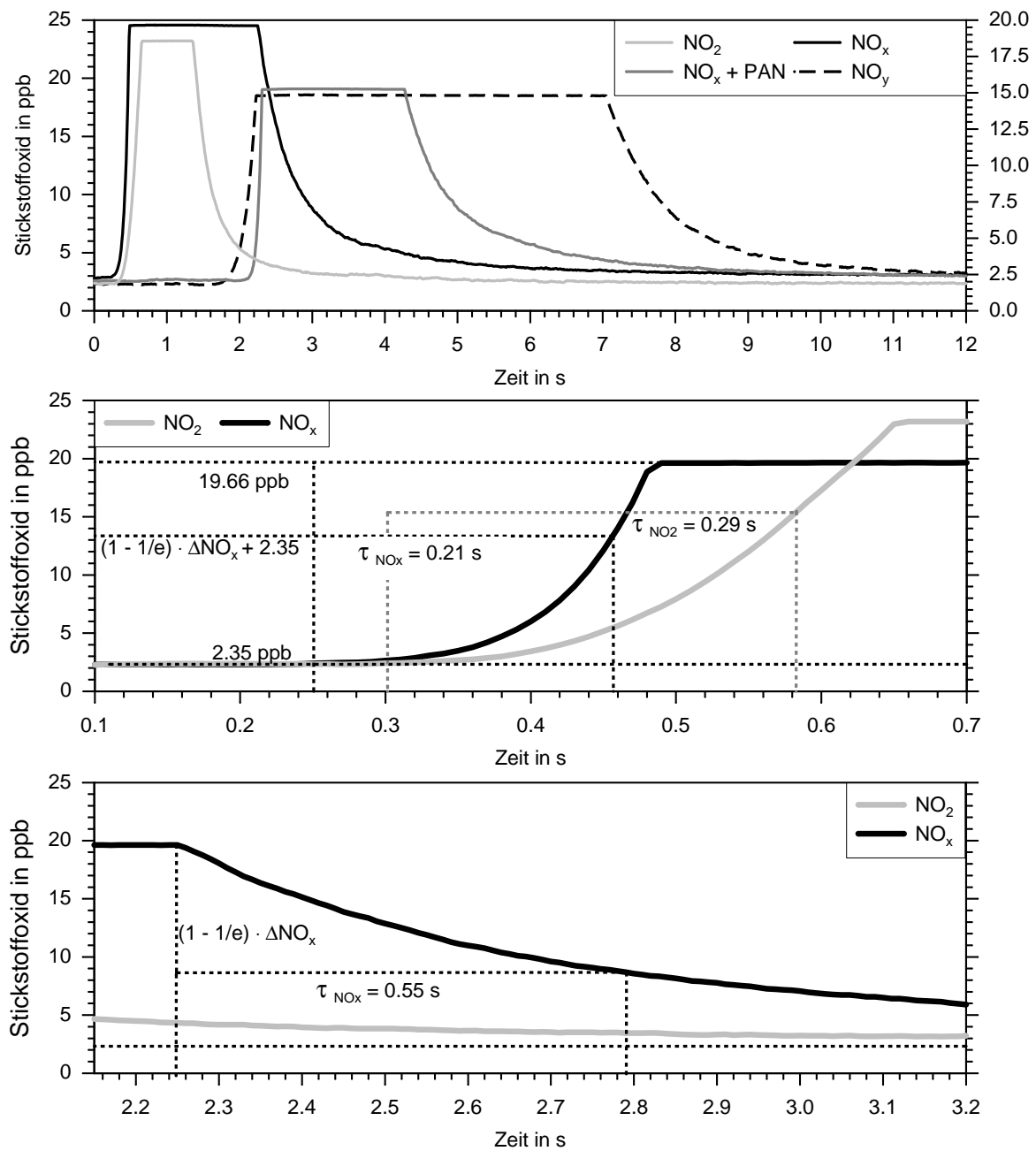


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Bestimmung der Trägheitszeit anhand eines Durchflugs durch die Abgasfahne des Rheinhafenkraftwerks in Karlsruhe, Konvex2000, 07.06.2000.

4.7 Einfluss des Flugzustands

Durch geeignete Wahl der Flugmuster lassen sich mit dem Chemiemodul Spurengaskonzentrationen zur Beantwortung unterschiedlichster Fragestellungen messen. Hochfrequente Konzentrationen, gemessen auf horizontalen Flugabschnitten, dienen der Berechnung von turbulenten Flüssen (Grunwald et al., 1998), der Untersuchung von Austauschprozessen zwischen Grenzschicht und freier Atmosphäre (Kößmann et al., 1999), der Bestimmung von Emissionsraten (Slemr et al., 2002) und zur Untersuchung luftchemischer Prozesse (Corsmeier et al., 2002). Mittlere Konzentrationsverteilungen und Vertikalsondierungen geben Aufschluss über die Belastung der Atmosphäre, zeigen Einflüsse von Quellen und chemischen Umwandlungen und werden zur Initialisierung und Evaluierung von Chemietransportmodellen (Hammer, 2001) verwendet. Je nach Flugmuster treten dabei unterschiedlichste Flugzustände auf, die selbstverständlich keinen Einfluss auf die Messergebnisse haben dürfen. Bei der Konstruktion des Chemiemoduls wurde daher besonderer Aufwand im Bereich der Einlasssysteme und des Gasleitsystems (Abschnitt 3.2) betrieben. Zur Überprüfung der Wirksamkeit der getroffenen Maßnahmen fanden im Rahmen der Konvex2000 Messkampagne spezielle Messflüge statt.

Abbildung 48 zeigt einen Ausschnitt aus einem Messflug zur Ermittlung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Messergebnisse. Dargestellt sind die Messwerte auf drei horizontalen Traversen außerhalb der Grenzschicht in einer Höhe von $1.5 z_i = 1500 \text{ m}$ im Bereich der Wolkenuntergrenze zwischen Karlsruhe und Speyer, geflogen mit minimaler und maximaler Fluggeschwindigkeit (50 bzw. 80 m s^{-1}), sowie der üblichen Messfluggeschwindigkeit von 68 m s^{-1} . Die mit niedrigster Geschwindigkeit geflogene Strecke wurde aus flugtechnischen Gründen etwas kürzer gewählt. Auf den ersten Blick besonders auffällig sind die Abgasfahnen des Rheinhafenkraftwerks bei 49.025 Grad nördl. Breite und die der Papierfabrik und Raffinerien nördlich davon, die bei der an diesem Messtag vorherrschenden östliche Strömung die Flugroute queren. Aufgrund der Variabilität des turbulenten Austauschs durch den die Abgase in das Flugniveau transportiert werden, eignen sich jedoch nur die Flugabschnitte nördlich und südlich

der Abgasfahnen zur Ermittlung eines Einflusses der Fluggeschwindigkeit auf die Messergebnisse.

Signifikante Änderungen in Abhängigkeit der Fluggeschwindigkeit zeigen sich bei der mit Staudruck betriebenen Chemilumineszenzozonsonde, deren unregelmäßiger Luftstrom stark von der Fluggeschwindigkeit abhängt und zwischen 45 und 100 $l_n \text{ min}^{-1}$ variiert. Das Signal der Chemilumineszenzozonsonde weist eine erhebliche Abhängigkeit vom aktuellen Luftdurchsatz auf, die allerdings bei der Berechnung der Kalibrierfunktion Berücksichtigung findet (Gleichung 71). Anhand der Messwerte des am Ausgang der Ozonsonde betriebenen Massenflussmessers lässt sich bei typischen Messfluggeschwindigkeiten der Geschwindigkeitseinfluss eliminieren. Der Korrekturmechanismus stößt allerdings im Fall der niedrigsten Fluggeschwindigkeit, bei der die Durchflusgeschwindigkeit 50 $l_n \text{ min}^{-1}$ unterschreitet, an seine Grenze. Man erkennt die verbleibende Abhängigkeit deutlich im Flugabschnitt zwischen 48.89 und 48.925 Grad, in dem die Geschwindigkeit kurzzeitig erhöht werden musste am Absinken der Ozonkonzentration. Die Flusskorrektur erhöht bei derart niedrigen Durchflussraten Ozonkonzentrationen, die größer als der vom O3 41M vorgegebene Mittelwert sind, überproportional. Konzentrationen unterhalb des Referenzwerts werden dagegen zu wenig angehoben. Alle anderen Gasanalysatoren des Chemiemoduls verfügen über geregelte Gasversorgungssysteme, die die Messwerte von der Fluggeschwindigkeit unabhängig machen.

Eine weitere wichtige Voraussetzung ist die Unabhängigkeit der Messwerte von Flugrichtungsänderungen. Während man bei der Bestimmung von Transporten und Verteilungen auf definierten Flächen die Flugabschnitte mit Richtungsänderungen normalerweise nicht berücksichtigt, ist es bei Box-Flugmustern, bei denen das Messgebiet umflogen wird, wünschenswert, auch die Flugabschnitte im Kurvenflug mit berücksichtigen zu können. Abbildung 49 zeigt einen für diesen Flugzustand typischen Ausschnitt aus einer Box um Karlsruhe mit Richtungswechsel um 90 Grad am südöstlichen Ende der Flugroute in der Nähe von Karlsbad in einer Höhe von 700 $m \ddot{u}. NN$. Betrachtet man die Stickoxidkonzentration, erkennt man deutlich den Überflug der Autobahn A8 zum Zeitpunkt 30 s und des Karlsruher Dreiecks ab 250 s. Der Richtungswechsel wird

zum Zeitpunkt 120 s eingeleitet, und dauert 22 Sekunden. Das Flugzeug neigt sich dabei um maximal 35° um seine Längsachse, die Fluggeschwindigkeit verringert sich um maximal 4 m s^{-1} , wodurch sich der Luftdurchsatz der Chemilumineszenzsonde von 88 auf $82 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ verringert. Bedingt durch die Massenflusskorrektur, hat dies keinen erkennbaren Einfluss auf die aus den Sondendaten berechnete Ozonkonzentration. Keinerlei Einfluss durch den Richtungswechsel ist in den Messwerten von Temperatur, Feuchte, Stickoxiden und Kohlenmonoxid und der Ozonkonzentration des O3 41M sichtbar. Während des Kurvenflugs variiert die Ozonkonzentration der Chemilumineszenzsonde um 10 ppb , mit einem Minimum kurz vor Kurvenmitte. Die Variation kann jedoch nicht direkt mit einer Flugzustandsänderung in Zusammenhang gebracht werden und findet sich in gleicher Form in den Daten des ebenfalls trägheitsarmen CO_2 -Analysators wieder, der von einem völlig getrennten Gasversorgungssystem versorgt wird. Da sowohl die Konzentrationen von Ozon als auch von CO_2 im Flugabschnitt kurz nach dem Kurvenflug denen des Minimums während des Richtungswechsels entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein advehiertes Luftpaket handelt, das während des Kurvenflugs durchflogen wurde. Ein signifikanter Einfluss des Richtungswechsels auf die gemessenen Spurengaskonzentrationen ist daher bei keiner Spurengaskomponente feststellbar.

Die Ergebnisse der während des Messfluges vom 09.06.2000 (Abb. 38) durchgeführten Vertikalsondierung zeigt Abbildung 50. Dargestellt sind die Vertikalprofile von Temperatur, potentieller Temperatur, Feuchte (Mischungsverhältnis) und Spurengaskonzentrationen, getrennt nach Auf- und Abstieg sowie deren Mittelwerte aus den im späteren Verlauf des Messfluges durchgeführten horizontalen Flugabschnitten. Die aufsteigende Sondierung erfolgte ausgehend vom Flugplatz Karlsruhe Forchheim in südlicher Richtung parallel zum Rhein bis in eine Höhe von 3800 m ü. NN. , die bei Renchen erreicht wurde. Die Höhendifferenz von 3538 m wurde in 733 s mit einer mittleren Steiggeschwindigkeit von 5 m s^{-1} überwunden. Der Abstieg erfolgte auf einer Route in östlicher Richtung über den Schwarzwaldkamm hinweg nach Baiersbronn mit einer mittleren Sinkrate von 6.6 m s^{-1} während 445 s bis in eine Höhe von 890 m ü. NN.

Die auf Abbildung 50 mit Sternen gekennzeichneten Mittelwerte wurden auf Flugabschnitten in Ost-West- bzw. West-Ost- Richtung zwischen Freistett und Horb über die Hornisgrinde hinweg gemessen. Dabei wurden nur Flugabschnitte mit konstanter Höhe berücksichtigt, um eventuelle Effekte durch Druckänderungen identifizieren zu können. Die Zeitdifferenz zwischen dem Ende der Vertikalsondierung und dem Beginn der Messung auf dem ersten horizontalen Flugabschnitt beträgt 36 *min*. Für die Messung auf den fünf horizontalen Flugabschnitten wurden weitere 70 *min* benötigt.

Die an diesem Sommertag gut entwickelte konvektive Grenzschicht reicht über dem Rheingraben bis 720 *hPa*, über dem Schwarzwald werden 690 *hPa* erreicht. Es herrschen Sommersmogbedingungen mit Ozonkonzentrationen von 90 *ppb* im Rheingraben. In der freien Troposphäre trifft man auf das dort übliche Ozonhintergrundniveau von 40 *ppb*. Im Verlauf des Fluges entwickelte sich im Bereich der Hornisgrinde eine Konvektionswolke (Cumulus congestus), die mehrfach durchflogen werden konnte. Die Mittelwerte sind bis auf eine Ausnahme über Flugabschnitte vor der Entwicklung der Wolke bzw. außerhalb deren nahen Umfeld berechnet. Im Niveau 696 *hPa* existieren zwei Mittelwerte, von denen einer den Einflussbereich der Wolke repräsentiert (ungefülltes Symbol in Abb. 50), in dem deutlich sichtbar Luftmassen aus der Grenzschicht in die freie Troposphäre transportiert werden. Der andere deckt sich mit Ausnahme der CO-Konzentration mit den bei der Vertikalsondierung in diesem Höhengniveau angetroffenen Werten. Bedingt durch die räumliche Differenz zwischen Auf- und Abstieg ergeben sich im Bereich der Grenzschicht insbesondere unterhalb 820 *hPa* Unterschiede, deren Ursache bei den Spurengasen auf die erheblichen Unterschiede der Emissionen von Verbrennungsabgasen zwischen Rheingraben und Schwarzwald zurückzuführen sind. Betrachtet man die Ozonprofile, zeigt sich beim O3 41M ein deutlicher Effekt durch die geräteinterne Mittelung. Im Vergleich mit den Messwerten der Chemilumineszenz-ozonsonde folgt das Gerät den Konzentrationsänderungen stark verzögert. Besonders deutlich wird dies beim Übergang von der Grenzschicht in die freie Troposphäre und bei der Sondierung im Sinkflug, auf dem das O3 41M keine verwertbaren Messwerte liefert. Die Messwerte, die während des Steigflugs ermittelt wurden, stimmen sehr gut

mit den auf horizontalen Flugabschnitten gemessenen Werten überein. Die an diesen Referenzpunkten verbleibenden Konzentrationsunterschiede zwischen den Messwerten der beiden Systeme betragen maximal 3 *ppb*. Da der Luftdurchsatz in der Chemilumineszenzsonde während des Steigflugs auf Werte um $50 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ fällt, erscheint die Konzentrationsdifferenz zwischen Sonde und O3 41M von durchschnittlich 2 *ppb* im Bereich 780 bis 720 *hPa* auf die bei dieser Durchflussrate an ihre Grenze stoßende Massenflusskorrektur verursacht zu sein. Zur Erzielung optimaler Ozonprofile empfiehlt es sich daher, die Messwerte der Chemilumineszenzozonsonde zu verwenden, und im Falle einer aufsteigenden Sondierung eine zusätzliche Korrektur für besonders niedrigen Luftdurchsatz anhand der Messwerte des O3 41M durchzuführen.

Die Vertikalprofile der CO₂-Konzentration steigen beim Verlassen der Grenzschicht um 7 *ppm* an. Die relativ niedrige Konzentration in der Grenzschicht trotz der bodennahen CO₂-Emissionen durch Verbrennungsprozesse entsteht durch die an einem Sommertag besonders aktive Photosynthese der Pflanzen. Die hohe Druckempfindlichkeit des LI-COR LI-6252 zeigt sich besonders im Bereich unterhalb 870 *hPa*, in dem das by-pass-Ventil der Druckstabilisierung geöffnet ist. Der Druck in der Gasversorgung des LI-6252 fällt während des Aufstiegs bis zum Schließen des Ventils im Höhenniveau 870 *hPa* kontinuierlich von 1035 *hPa* auf 910 *hPa*, um dann innerhalb kurzer Zeit wieder auf die angestrebten 1035 *hPa* anzusteigen. Dies hat eine lineare Zunahme der gemessenen CO₂-Konzentration zur Folge, die kurz vor dem Schließen des Ventils 2.5 *ppm* ausmacht. Interpoliert man die CO₂-Konzentration oberhalb und unterhalb des Drucksprungs linear auf das unterste Höhenniveau, erhält man in beiden Fällen eine Konzentration von 357 *ppm*. Oberhalb 870 *hPa* wird die Druckstabilisierung ihrem Namen gerecht, und man erhält Messwerte, die innerhalb der Grenzschicht während des Aufstiegs perfekt mit den Mittelwerten der horizontalen Flugabschnitte übereinstimmen. In der freien Troposphäre liegen die Messwerte der Sondierung ca. 1.5 *ppm* über den Mittelwerten. Es sind keine signifikanten gerätespezifischen Differenzen zwischen auf- und absteigender Sondierung erkennbar. Eine Überarbeitung der Ansteuerung des by-pass-Ventils zur Erzielung einer tatsächlichen Druckstabilisierung auch unterhalb

von 870 *hPa* ist jedoch in jedem Falle ratsam.

Im Gegensatz zu allen anderen Messgrößen besteht beim Kohlenmonoxid eine erhebliche Differenz zwischen den Mittelwerten der horizontalen Flugabschnitte und den Messwerten der Vertikalsondierung. Die Differenz ist bezüglich der Sondierung im Steigflug höhenkonstant und beträgt 40 *ppb*. Da der AL-5001 Analysator sein Messgas wie das NOxTOy direkt aus dem Plenum bezieht, scheidet ein Effekt durch das Einlasssystem aus. Die an diesem Messtag relativ hohe Nullpunkt- und Empfindlichkeitsdrift des AL-5001 (Tab. 13) summiert sich unter den gegebenen Bedingungen auf maximal 10 *ppb* und deckt einen derartigen Effekt nicht ab. Betrachtet man den Verlauf der CO-Konzentration während des gesamten Fluges (Abb. 38), lässt sich ein kontinuierlicher Anstieg der CO-Konzentration im Anschluss an die Vertikalsondierung, insbesondere im Bereich des Schwarzwaldwesthangs (1800 – 2160 *s* und 3300 – 3780 *s*) erkennen. Da bei den anderen Spurengasen kein derartiges Verhalten erkennbar ist und die Differenz zwischen Sondierung und Mittelwert auch in der freien Troposphäre fortbesteht, kommen regionale Unterschiede der CO-Emissionen ebenfalls nicht als Ursache in Frage, so dass lediglich eine Fehlfunktion des Analysators, eventuell bedingt durch die kurz vor der Vertikalsondierung während des Fluges durchgeführten Arbeiten zur Behebung eines Fehlers am Druckstabilisierungssystem, Ursache sein kann. Die geräteinterne Mittelwertbildung des AL-5001 Analysators zeigt sich insbesondere durch den verzögerten Rückgang der gemessenen CO-Konzentration beim Sinkflug und dem im Vergleich zum NOxTOy weit weniger dynamischen Verhalten im Höhenbereich 950 *hPa*, in dem die zu erwartenden Konzentrationsspitzen vom AL-5001 nicht aufgelöst werden. Insgesamt stimmt der Verlauf der Vertikalprofile des Steigflugs und der Horizontalprofile gut mit denen der anderen Messgrößen überein, bei denen sich die lineare Konzentrationsänderung im Vertikalprofil des Sinkflugs zwischen 690 *hPa* und 775 *hPa* ebenfalls wiederfindet.

Aus den Stickoxidmesswerten des NOxTOy wurden die NO₂-, NO_x-, und NO_y-Profile ausgewählt, um neben den originären Eigenschaften des NO₂-Kanals auch eventuelle Einflüsse des Chromtrioxidkonverters sowie des separaten Einlasssystems mit inte-

griertem Molybdänkonverter beurteilen zu können. Das in Bodennähe emittierte NO aus Kraftverkehr und industriellen Verbrennungsprozessen wird bei den herrschenden hohen Ozonkonzentrationen innerhalb kurzer Zeit zu NO₂ oxidiert. Entsprechend zeigen sich auf allen drei Kanälen in der Luftmasse des Rheingrabens bis in das Höhenniveau 930 hPa Konzentrationsspitzen. Der NO_y-Kanal reagiert bedingt durch den Molybdänkonverter etwas träger als die beiden anderen Kanäle. Ein Effekt, der auch beim Übergang von der Grenzschicht in die freie Troposphäre deutlich wird. Während beim NO₂-Kanal über den gesamten Höhenbereich nur minimale Differenzen zwischen den Mittelwerten der horizontalen Flugabschnitte und der Vertikalsondierung auftreten, zeigen sich beim NO- und NO_y-Kanal im untersten Niveau größere Abweichungen, die im Fall von NO_y 0.8 ppb erreichen. Ursache hierfür sind die hohen lokalen NO-Emissionen im Bereich von Achern, die sich auf die in diesem Bereich durchgeführten horizontalen Flugabschnitte auswirken (Abb. 38, Höhenniveau 830 hPa = 1600 m. ü. NN., 3840 – 4380 s). Die im Bereich des Schwarzwalds erheblich niedrigeren NO-Emissionen sorgen für die im Vergleich zum Steigflug um 0.4 ppb niedrigeren NO- und NO_y Konzentrationen unterhalb 830 hPa bei der im Sinkflug durchgeführten Sondierung. Bei den Messwerten außerhalb der Grenzschicht zeigt sich die Messgenauigkeit des Systems. Das dort angetroffene Hintergrundniveau wird vom NO₂- und vom NO_y-Kanal auf 0.8 ppb beziffert, während mit dem NO_x-Kanal 1.1 ppb bestimmt werden. Die Ursache hierfür ist sicherlich die Ungenauigkeit des Luminolfits im nichtlinearen Bereich, zumal mit dem Sycos KV-Pro keine Kalibriergaskonzentrationen unterhalb 1 ppb mit ausreichender Genauigkeit erzeugt werden können. Insgesamt lassen sich mit dem NOxTOy sowohl im Steig- wie auch im Sinkflug Vertikalprofile der Stickoxidkonzentration mit hoher Genauigkeit bestimmen. Beim Übergang in die trockenere Luft der freien Atmosphäre zeigt sich kein signifikanter Effekt durch veränderte Konvertereffizienz. Das relativ große Volumen des Molybdänkonverters sorgt für die höhere Trägheit des NO_y-Kanals (Tab. 16). Die dadurch entstehende Dämpfung des Messsignals wirkt sich jedoch bei der Bestimmung von Vertikalprofilen, bedingt durch die im Vergleich zur Horizontalgeschwindigkeit um den Faktor 10 geringere Steig- bzw. Sinkgeschwindigkeit, weniger störend auf das Endergebnis aus.

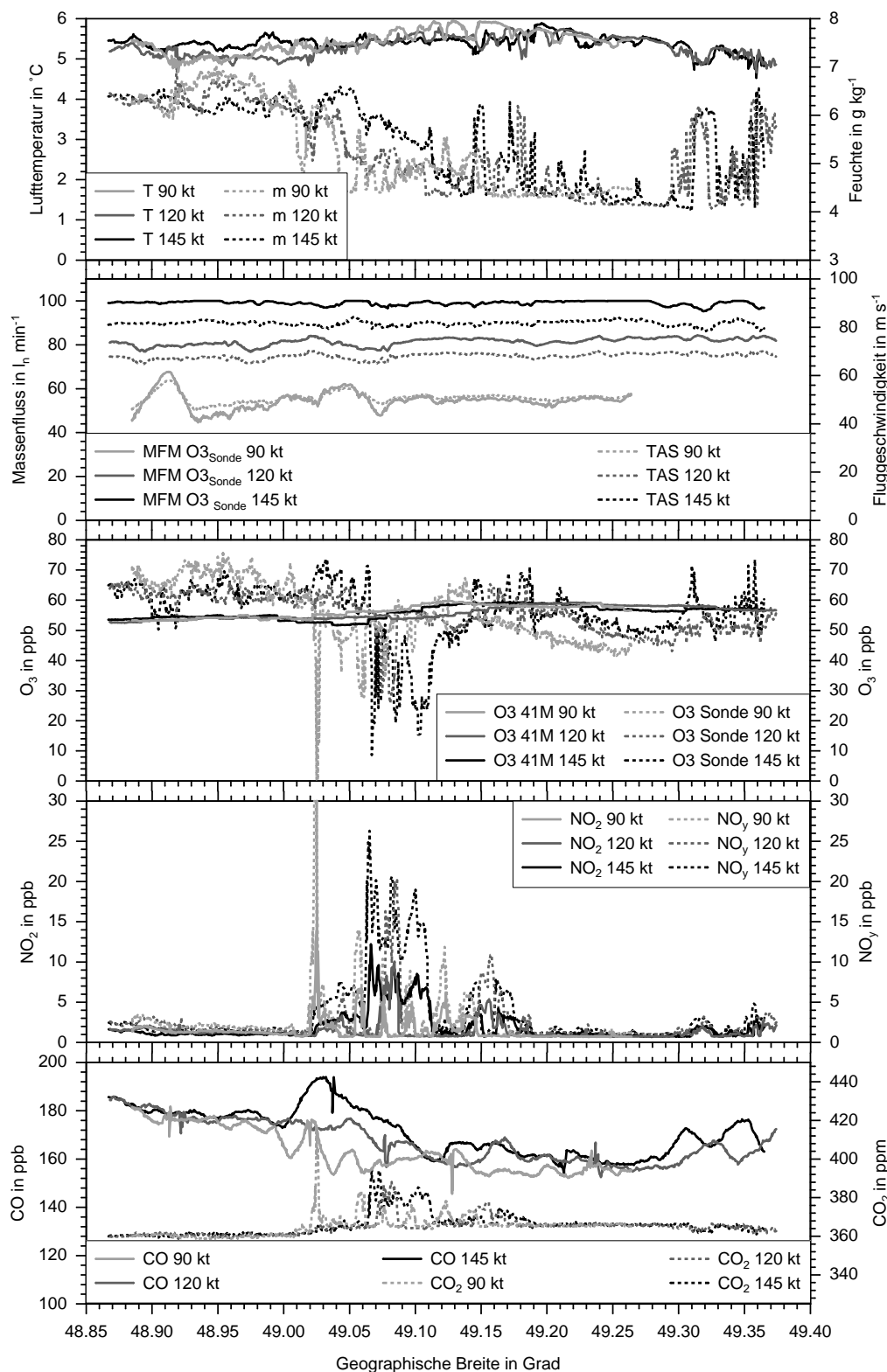


Abbildung 48: Einfluss der Fluggeschwindigkeit am Beispiel dreier Flugabschnitte zwischen Karlsruhe und Speyer. Flughöhe: $1.5 z_i = 1500 \text{ m}$, Fluggeschwindigkeiten: 50, 68 und 82 m s^{-1} , Konvex2000, 23.05.2000.

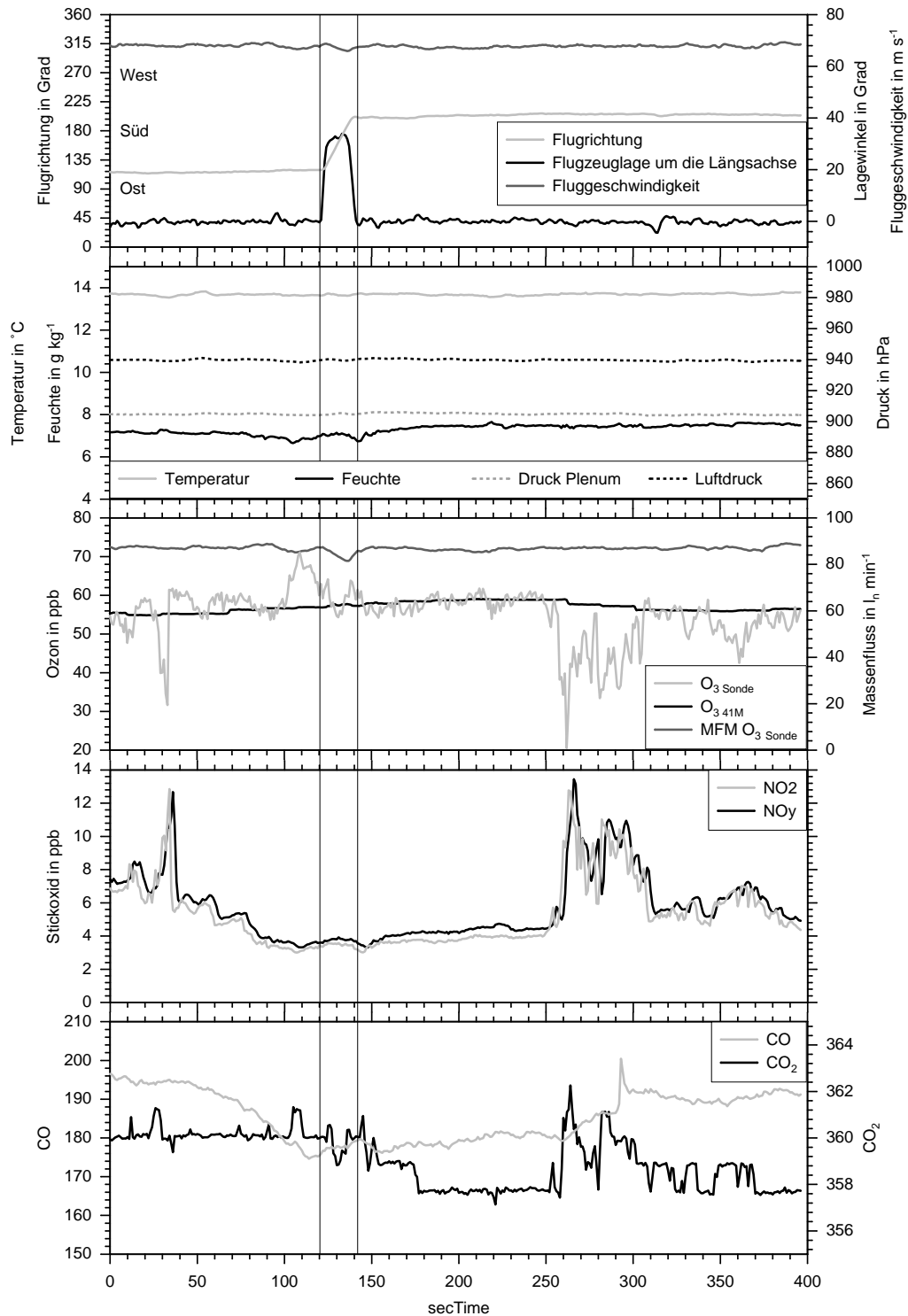


Abbildung 49: Einfluss von Flugrichtungsänderungen am Beispiel eines Flugabschnitts südöstlich von Karlsruhe mit Flugrichtungsänderung um 90 Grad in einer Höhe von 700 m ü. NN. Konvex2000, 23.05.2000.

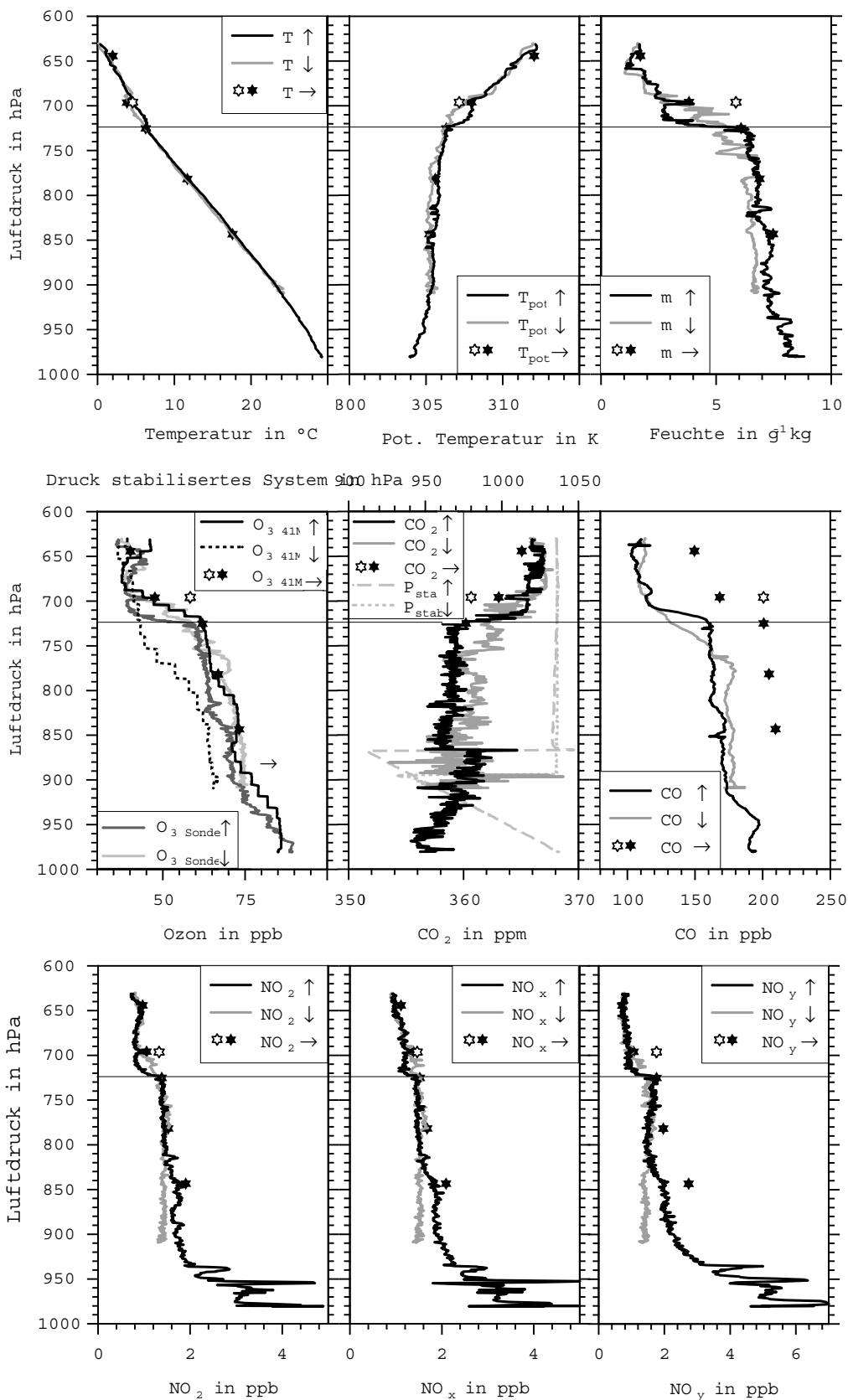


Abbildung 50: Vertikalprofile gemessen bei Steig- und Sinkflug im Vergleich mit Mittelwerten auf Flugabschnitten mit konstanter Höhe. Konvex2000, 09.06.2000.

5 Bestimmung turbulenter Flüsse

Zur Bestimmung turbulenter Flüsse von Spurengasen in der Atmosphäre stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Besonders in Bodennähe bei der Bestimmung von Emission bzw. Deposition bietet die Flussgradientmethode eine Möglichkeit mit relativ trägen Messsystemen arbeiten zu können. In mindestens zwei Messhöhen wird die Windgeschwindigkeit sowie die Konzentration der zu untersuchenden Spurengaskomponente (oftmals mit nur einem Analysator in Multiplexschaltung) gemessen (Taylor et. al., 1999). Der turbulente Fluss in vertikaler Richtung (unter Annahme horizontaler Homogenität) wird dann mit Hilfe eines Gradientansatzes:

$$F_c = -K_c \rho \frac{\partial c}{\partial z} \quad (77)$$

mit: F_c = Spurengasfluss

K_c = turbulenter Diffusionskoeffizient der untersuchten Größe

ρ = Luftdichte

$\frac{\partial c}{\partial z}$ = vertikaler Konzentrationsgradient

bestimmt. In Bodennähe kann der turbulente Austauschkoefizient für Impuls auch auf Spurengase angewendet werden (Panofsky und Dutton, 1984):

$$K_c = K_m = k u_* z \quad (78)$$

mit: u_* = Schubspannungsgeschwindigkeit

k = von Karman Konstante (0.4)

z = Höhe

der aus der Messung mit Hilfe des logarithmischen Windprofils bestimmt wird:

$$u_2 - u_1 = \frac{u_*}{k} \ln \left(\frac{z_2}{z_1} \right) \quad (79)$$

mit: u_1, u_2 = mittlere Wingschwindigkeit in den Messhöhen z_1 und z_2 .

Der gesuchte Spurengasfluss ergibt sich dann durch Integration und unter der Annahme von dessen Höhenkonstanz:

$$F_c = -\rho \left(\frac{k}{\ln(z_2/z_1)} \right)^2 \Delta u \Delta c \quad (80)$$

- mit: Δu = Differenz der Windgeschwindigkeit in den Messhöhen z_1 und z_2
 Δc = Konzentrationsdifferenz zwischen Messhöhe z_1 und z_2
 ρ = Luftdichte
 k = von Karman Konstante (0.4)

Die sicherlich eleganteste Methode der Bestimmung turbulenter Flüsse ist dagegen die direkte Messung mit der Kovarianzmethode. Der zugrunde liegende Gedanke ist, dass nahezu der gesamte Fluss einer Größe (Impuls, Wärme, Feuchte, Spurengase) in der Atmosphäre das Resultat turbulenter Durchmischung ist (Kaimal und Finnigan, 1994). Betrachtet werden müssen also die turbulenten Anteile der Windkomponenten und der damit jeweils transportierten Größen. Ein Fluss durch eine Fläche setzt somit eine Korrelation der Windkomponente senkrecht zu dieser Fläche mit der zu untersuchenden Größe voraus. Die Kovarianz der beiden stellt also ein direktes Maß für den Fluss durch diese Fläche dar. Verwendet man die übliche Reynolds-Zerlegung der Feldgrößen in Mittelwert und Fluktuation ($u = \bar{u} + u'$, $v = \bar{v} + v'$, $w = \bar{w} + w'$ und $c = \bar{c} + c'$) sind per Definition die Mittelwerte der Fluktuationen Null ($\overline{u'} = \overline{v'} = \overline{w'} = \overline{c'} = 0$). Legt man nun die u -Komponente der Windgeschwindigkeit in Richtung des mittleren Winds, erhält man $\bar{v} = \bar{w} = 0$. Über einer ebenen, waagerechten und homogenen Oberfläche unter Verwendung eines Koordinatensystems mit x und y in der Horizontalen und z in vertikaler Richtung, (positiv nach oben), erhält man den Fluss der transportierten Größe direkt aus den gemessenen Zeitreihen:

$$F_c = \rho \overline{w'c'} \quad (81)$$

- mit: F_c = Spurengasfluss
 ρ = Luftdichte
 w' = turbulente Fluktuationen von Vertikalgeschwindigkeit
 c' = turbulente Fluktuationen der Spurengaskonzentration

Berücksichtigt man zudem noch die geringe Änderung der Luftdichte innerhalb der Grenzschicht (Stull, 1988), lässt sich der turbulente Fluss einer Spurengaskomponente auf $F_c = \overline{w'c'}$ reduzieren.

Die Kovarianzmethode lässt sich am Boden wie auch auf bewegten Plattformen in der Atmosphäre einsetzen, stellt aber sehr hohe Anforderungen an das zeitliche Auflösungsvermögen der verwendeten Messgeräte, so dass spezielle Geräteentwicklungen wie z. B. die von Güsten et al. (1992) entwickelte Chemilumineszenzozonsonde notwendig werden. Zur Bestimmung turbulenter Ozonflüsse vom Flugzeug aus findet sie im Chemie-modul der D-IBUF Anwendung (Corsmeier et al., 2002 und 2001; Steidl, 1998). Affre et al. (1999) verwendeten die kommerziell erhältliche Version der Ozonsonde für ihre Messungen mit der mittlerweile außer Dienst gestellten Fokker 27-100, F-ARAT. CO₂-Flüsse auf Basis der Messung mit einem LI-COR LI-6262 zeigen Sun et al., (1998).

Eine Methode, um mit für die Kovarianzmethode langsamen Analysatoren Spurengasflüsse zu messen, stellt die Relaxed Eddy Accumulation Technik (REA) (Businger und Oncley, 1990) dar. Sie lässt sich sowohl bodengebunden (Bowling et al., 1999) als auch auf fliegenden Plattformen (Delon et al., 2000) einsetzen. Bei dieser Technik wird mit einem schnellen Windgeschwindigkeitssensor die Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit gemessen. Je nach Richtung der Vertikalbewegung wird ein konstanter Messgasstrom entweder in das Reservoir für aufwärts oder abwärts transportierte Luftmassen geleitet und dort gesammelt. Die Analyse erfolgt zeitversetzt mit einem geeigneten Analysator. Unter der Voraussetzung der Homogenität der Flüsse während des Sammelzeitraums erhält man den Fluss aus:

$$F_c = \rho \overline{w'c'} = \rho b \sigma_w (\overline{c_\uparrow} - \overline{c_\downarrow}) \quad (82)$$

- mit:
- σ_w = Standardabweichung der Vertikalgeschwindigkeit
 - $\overline{c_\uparrow}, \overline{c_\downarrow}$ = Mittlere Spurengaskonzentration bei aufwärts bzw. abwärts transportierten Luftpaketen
 - b = Korrektorkoeffizient theoretisch: 0.627 (Baker et al., 1992)
oder empirisch angepasst an die gewählten Schwellenwerte

Dabei stellt die Auswahl geeigneter Schwellenwerte für die Separation eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle dar.

5.1 Spektrales Verhalten

Grundvoraussetzung für die fehlerfreie Berechnung turbulenter Spurengasflüsse aus Flugzeugmessungen nach der Kovarianzmethode ist die ungestörte Wiedergabe von Phase und Amplitude der Zeitreihen von vertikaler Windgeschwindigkeit und interessierender Spurengaskomponente. In der Praxis lässt sich dies leider nicht realisieren. Neben den Messfehlern bedingt durch Nichtlinearitäten und Kalibrierungenauigkeiten verändern die Trägheit der Analysatoren sowie der Einfluss des Gasleitsystems Phase und Amplitude der Messgrößen. Mit bloßem Auge sichtbar wird dies beim Betrachten kohärenter Strukturen in Zeitreihen, wie z. B. beim Durchflug der Abgasfahne des Rheinhafenkraftwerks (Abb. 45). Die im Einzelfall tatsächlich notwendigen Anforderungen an das zeitliche bzw. räumliche Auflösungsvermögen der verwendeten Messgeräte ergeben sich aus den Turbulenzskalen, die einen signifikanten Beitrag zum turbulenten Fluss $\overline{w'c'}$ leisten. Bedingt durch die Abhängigkeit des Turbulenzspektrums von Flughöhe und Schichtung der Atmosphäre lässt sich die Größe der zum mittleren Fluss beitragenden kohärenten Strukturen allerdings nicht allgemein festlegen (Grunwald, 1996).

Einen ersten Eindruck vom Auflösungsvermögen der im Chemiemodul verwendeten Gasanalysatoren sowie deren Rauschverhalten liefert eine Spektralanalyse. Von besonderem Interesse ist dabei der Vergleich des Spektrums der für den Transport verantwortlichen Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit mit denen der transportierten Größen wie Temperatur, Feuchte und Spurengase, wobei im Gegensatz zu Temperatur und Feuchte bei den Spurengasen interne Quellen und Senken z. B. durch photochemische Reaktionen auftreten können. Deren Einfluss auf das Spektrum ist unter Umständen nur schwer vom Geräterauschen zu unterscheiden (Lenschow et al., 1980). Zur besseren Unterscheidung wurden Varianzspektren zu horizontalen Flugabschnitten innerhalb der Grenzschicht für zwei Messtage der Konvex2000 Kampagne berechnet. Am 23.05.2000 herrschte nach einer Periode mit mehreren Frontdurchgängen ruhiges Rückseitenwetter. Zum Zeitpunkt des Fluges zwischen 11:30 und 14:30 MESZ betrug die Lufttemperatur am Boden bei leichter Cumulusbewölkung mit Untergrenze bei

1600 *m ü. NN.* knapp 20 °C, die Grenzschicht erreichte eine Mächtigkeit von 900 *m.* Bei insgesamt niedrigen Hintergrundkonzentrationen sorgten Emissionen von Industrieanrichtungen auf dem ausgewählten Flugabschnitt zwischen Karlsruhe und Speyer für lokal stark erhöhte Konzentrationen der für Verbrennungsvorgänge typischen Spurengase, die sich bedingt durch ihre Austrittstemperatur (effektive Schornsteinhöhe) auch noch oberhalb der Grenzschicht wiederfinden (Abb. 48). Als zweiter Ausschnitt wurde der erste horizontale Flugabschnitt zwischen Horb und Freistett des bereits bekannten Fluges vom 09.06.2000 ausgewählt (Abb. 38, 3900 – 4600 *s*). Bei hoher Luftfeuchtigkeit und Temperaturen am Boden von fast 30 °C zum Zeitpunkt des Fluges zwischen 15:48 und 17:08 MESZ herrschen typische Sommersmogbedingungen. Die Grenzschicht reicht bis in 2800 *m* Höhe im Bereich des Rheingrabens und 3100 *m* über dem Schwarzwald. Kräftige Konvektion, insbesondere an den Schwarzwaldwesthängen, sorgt für schnellen und effektiven Vertikalaustausch. Westlich des Messgebiets, über Frankreich, bildeten sich während des Fluges bereits Hitzegewitter.

Abbildung 51 zeigt die Varianzspektren der drei Windgeschwindigkeitskomponenten, der Temperatur (offener PT100 in der Flugzeugnase (T_{fst}) und Sensor im neuen Messkopf des Nasenmasts (Abb. 55) (T_{fst_s})), der Feuchte (komplementär gefiltert aus Humicap in der Flugzeugnase und Lyman α Hygrometer im Messkopf), sowie von O₃ (komplementär gefiltert aus O3 41M und Chemilumineszenzsonde), NO₂, NO_x, NO_y, CO₂ und CO. Die Summe der Spektraldichten nach der Fast Fourier Transformation (Press et al., 1992), in die die turbulenten Fluktuationen der von linearen Trends befreiten Zeitreihen eingehen, entspricht dabei der Varianz der zugrunde liegenden Zeitreihe. Anschließende Glättungsroutinen und die Interpolation auf 50, in der logarithmischen Darstellung äquidistante Werte pro Dekade ändern weder Niveau noch Verlauf der Spektren. Sind die Spektraldichten mit der jeweils zugehörigen Frequenz multipliziert, folgt bei atmosphärischen Turbulenzspektren der Verlauf im Inertialbereich dem 2/3-Gesetz ($f S_{ww} \sim f^{-2/3}$). Kann ein Sensor durch Trägheit ab einer bestimmten Frequenz dem Messsignal nicht mehr folgen, wird dies durch einen stärkeren Abfall der spektralen Dichte als es dem 2/3-Gesetz entspricht mit zunehmender Frequenz sichtbar. Schwin-

gungen und Resonanzen sorgen für eine Erhöhung der spektralen Dichte bei definierten Frequenzen, Rauschen (meist hochfrequent) zeigt sich in einer Erhöhung der Varianz über größere Frequenzintervalle hinweg. Der Einfluss von chemischen Umwandlungen kann sich im Spektrum sowohl durch Erhöhung als auch Abfall der spektralen Dichte in für die Umwandlungsvorgänge typischen Frequenzintervallen bemerkbar machen.

Die auf den Teilabbildungen 1 und 5 der Abbildung 51 dargestellten Spektren der Windkomponenten folgen dem für den Inertialbereich typischen Verlauf bis zu einer Frequenz von 13 Hz . Bis zu dieser Frequenz sind die an die Fünflochsonde angeschlossenen Differenzdrucksensoren im neuen Messkopf in der Lage die vorhandenen Strukturen ohne erkennbare Dämpfung aufzulösen. Im Spektrum der Luftfeuchte (Mischungsverhältnis) (Teilabbildungen 2 und 6) tritt der dämpfungsbedingte Abfall bei 5 Hz ein, eine deutliche Verbesserung gegenüber dem alten, bei EFEDA 94 eingesetzten System. Der Einfluss der großen Unterschiede in den Konzentrationen von Wasserdampf und Spurengasen zwischen Rheingraben und Schwarzwald während des Fluges vom 09.06.2000 spiegelt sich in einem Anstieg der spektralen Dichte ab 0.3 Hz wieder. Die im Spektrum der Feuchte auftretenden Strukturen finden sich in gleicher Form in den Spektren der Stickoxidkomponenten und des Ozons wieder. Bei einer Fluggeschwindigkeit von 65 m s^{-1} entspräche dies Konvektionselementen einer maximalen Größe von 200 m . Die Untersuchung der Kospektren (Abschnitt 53) aus Feuchte bzw. Spurengasen und vertikaler Windgeschwindigkeit zeigt die zugrunde liegenden turbulenten Vertikaltransporte.

Die Spektren der beiden Temperatursensoren folgen bis zu einer Frequenz von 1 Hz dem $2/3$ -Gesetz. Bei höheren Frequenzen überlagert Rauschen das Sensorsignal und sorgt für eine Erhöhung der spektralen Dichte, bis sich bei einer Frequenz von 10 Hz beim Sensor in der Flugzeugnase bzw. 30 Hz beim Sensor im Messkopf die Dämpfung bemerkbar macht.

Bei den Varianzspektren der Spurengase lassen sich nur aus dem Vergleich der beiden Messtage unter Einbeziehung der Feuchte und möglicher Reaktionspartner Geräteinflüsse separieren. Betrachtet man zunächst die Stickoxide, ist die dämpfende Wirkung

des Molybdänkonverters deutlich sichtbar. Insbesondere in den Spektren basierend auf dem Messflug vom 23.05. zeigt sich der Abfall der spektralen Dichte ab einer Frequenz von 0.2 Hz deutlich. Am 09.06. macht sich die niedrige Empfindlichkeit der NO_y -Messzelle (vgl. Tab. 11) durch deutliches Rauschen bemerkbar. Ein Einfluss des im NO_x -Kanal eingesetzten Chromtrioxidkonverters lässt sich dagegen für beide Messflüge nicht ausmachen. Sowohl NO_2 -Kanal als auch NO_x -Kanal sind in der Lage bis zu einer Frequenz von 1 Hz dem Verlauf der Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit zu folgen. Beim Blick auf das NO_2 -Spektrum des 23.05. zeigen sich zwischen 0.2 und 1 Hz mehrere Spitzen, die vom NO_x -Kanal nicht in gleicher Weise wiedergegeben werden. Sie finden sich in gleicher Form im Spektrum des Ozons wieder, sodass deren Ursache in der Reaktion des von den Industrieanlagen bei Karlsruhe emittierten NO mit dem vorhandenen Ozon zu suchen sind. Die Spektren der komplementär gefilterten Ozonmesswerte folgen an beiden Messtagen dem Verlauf der Gerade mit Steigung von $-2/3$, bis zu einer Frequenz von 2 Hz , ab der Rauschen das Signal überlagert. Ab 25 Hz wird das Signal deutlich gedämpft. Bei den Kohlendioxidspektren zeigen sich besonders große Unterschiede zwischen den beiden Messtagen. Im Spektrum des 23.05. (Teilabbildung 4) ergibt sich im langwelligen Bereich ein weitgehend synchroner Verlauf der Spektren von CO_2 , CO und Ozon. Ab einer Frequenz von 0.5 Hz erfolgt ein massiver Abfall der spektralen Dichte des CO_2 , der, wenn auch nicht in gleichem Ausmaß, ebenfalls im Spektrum des 09.06 (Teilabbildung. 8) erkennbar ist. Ab ca. 2 Hz folgt das Spektrum scheinbar wieder dem $2/3$ -Gesetz, bis bei 25 Hz Dämpfung für einen raschen Abfall der spektralen Dichte sorgt. Die im Spektrum des 23.05. sichtbaren Spitzen bei 5 und 10 Hz finden sich in abgeschwächter Form auch im Spektrum des 09.06. bei gleicher Frequenz wieder. Da CO_2 nur am Boden emittiert und von Pflanzen bei der Photosynthese aufgenommen wird, kommen neben Gerätefehlfunktionen nur turbulente Vertikaltransporte als Ursache in Frage, sodass auch bei dieser Spurengaskomponente die Untersuchung des Kospektrums mit der Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit von besonderem Interesse ist. Da weder Rauschen noch Resonanzen eine direkte Korrelation mit der Vertikalgeschwindigkeit haben können, kann sich im Fall eines Geräteinflusses kein signifikanter Fluss bei entsprechender Frequenz

im Kovarianzspektrum ergeben. Der Vollständigkeit halber sind noch die Spektren von Kohlenmonoxid mit in die Graphiken aufgenommen. Der verwendete Analysator ist nicht schnell genug, um zur Bestimmung von Flüssen nach der Kovarianzmethode eingesetzt werden zu können. Die Datenerfassung erfolgte an den beiden Messtagen lediglich mit dem PC des Chemiemoduls mit einer Frequenz von 1 Hz , die jedoch wegen der Geräteträgheit völlig ausreichend ist. Das Spektrum folgt an beiden Messtagen dem Verlauf des Ozonspektrums. Ohne dass Rauschen einen sichtbaren Effekt bewirkt, fällt die spektrale Dichte ab einer Frequenz von 0.4 rasch ab.

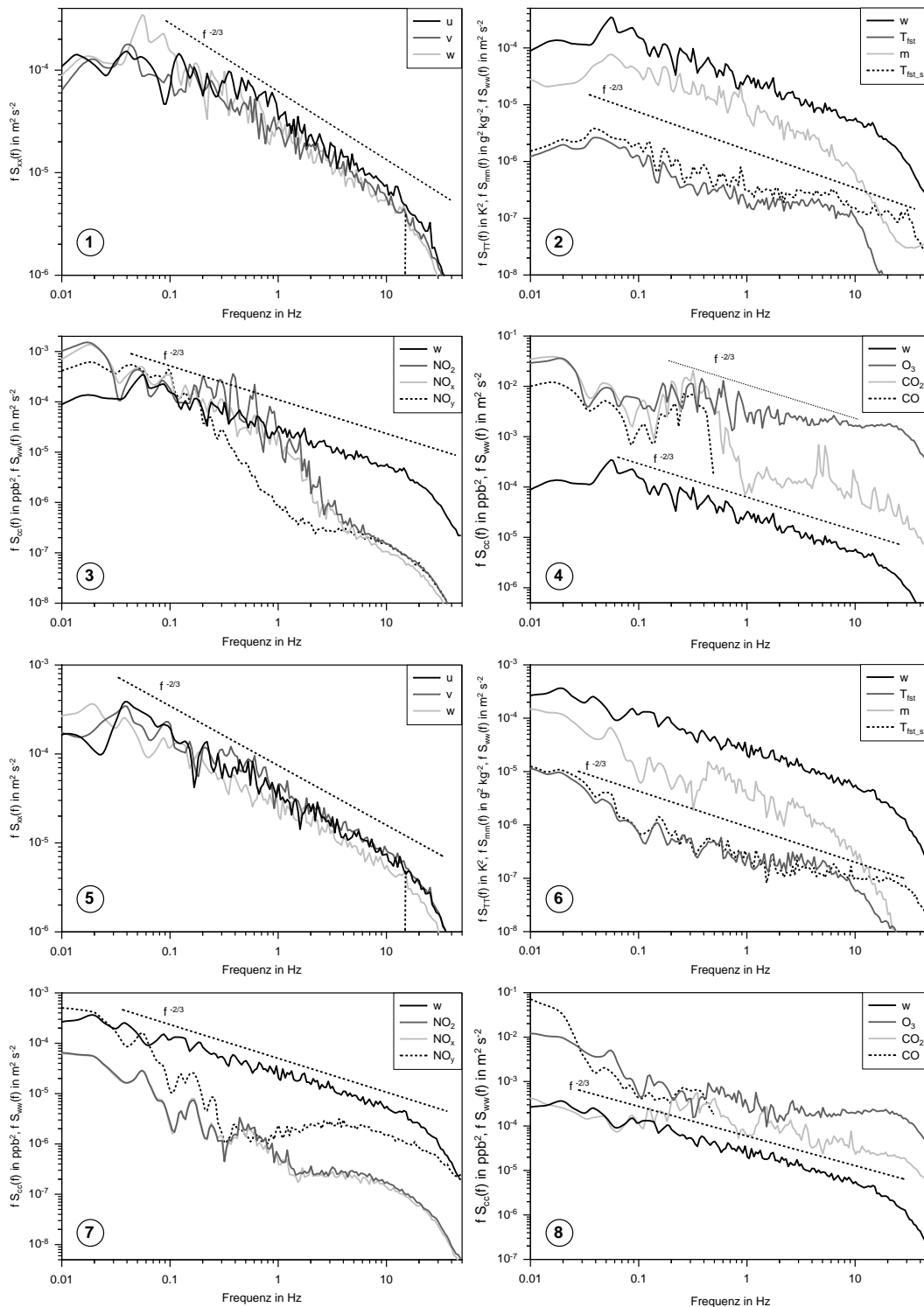


Abbildung 51: Spektren der Windgeschwindigkeitskomponenten, der Temperatur, der Feuchte und von Spurengasen auf einem horizontalen Flugabschnitt zwischen Karlsruhe und Speyer Flughöhe: $0.7 z_i = 700 m \ddot{u}. NN.$, 23.05.2000 (1-4), sowie zwischen Horb und Freistett, Flughöhe: $0.55 z_i = 1500 m \ddot{u}. NN.$ 09.06.2000 (5-8), Konvex2000.

5.2 Trägheitskorrektur und Rauschfilter

Die im vorhergehenden Abschnitt dargestellten Varianzspektren zeigen, dass die Messsignale der Sensoren der D-IBUF sowie der Analysatoren des Chemiemoduls je nach System unterschiedlich stark von Trägheitseffekten und Rauschen beeinflusst sind. Während die Windgeschwindigkeitsmessungen der Fünflochsonde mit einem ungestörten Frequenzverhalten bis hin zu 13 Hz den Anforderungen zur Messung turbulenter Transporte in den zulässigen Flughöhen vollkommen genügen (bei der typischen Messfluggeschwindigkeit von 65 m s^{-1} können somit Strukturen bis zu einer Größe von 5 m aufgelöst werden), stellt die bei 1 Hz einsetzende Dämpfung der NO_2 - und NO_x -Kanäle schon eine deutliche Einschränkung dar. Mit Hilfe einer Trägheitskorrektur lässt sich jedoch ein Teil der durch die Dämpfung verloren gegangenen Information wiederherstellen. Weist ein Messsystem eine Trägheit auf, kann es den hochfrequenten Fluktuationen der zu messenden Größe ab einer bestimmten Frequenz nicht mehr in vollem Umfang folgen, wodurch Signalspitzen nicht mehr in vollem Umfang wiedergegeben werden und die Signaldauer verlängert wird. Das System wirkt wie ein Tiefpassfilter - es kommt zum in Abschnitt 5.1 beobachteten Abfall der spektralen Dichte am hochfrequenten Ende des Spektrums. In vielen Fällen lässt sich ein solches Verhalten durch ein lineares System 1. Ordnung beschreiben (Wyngaard, 1986):

$$s_a = s_e - \tau \frac{\partial s_a}{\partial t}, \quad (83)$$

mit: s_a = Ausgangssignal,
 s_e = Eingangssignal,
 τ = Trägheitszeit.

Die Modulation von Phase und Amplitude ist von der Frequenz f des Signals abhängig. Bei einem linearen System 1. Ordnung mit Grenzfrequenz $f_g = 1/(2\pi \tau)$ gilt für Amplitude A und Phasenverschiebung ϕ :

$$A(f/f_g) = \frac{1}{\sqrt{1 + (f/f_g)^2}}, \quad (84)$$

$$\phi = \arctan(f/f_g) \quad (85)$$

Bei einer Trägheitszeit von 0.3 s , wie sie der NO_2 -Kanal des NOxTOy aufweist, ergibt sich somit eine Grenzfrequenz von $f_g = 0.53\text{ Hz}$. Für diese Frequenz beträgt die gemessene Amplitude nur noch 70% derer des Eingangssignals, die Wiedergabe der Phase des erfolgt um 45° verschoben.

Eine derartige Modulation der vom Sensor aufgelösten Frequenzbereiche führt bei der Berechnung der Kovarianzterme zwangsläufig zu einer Unterschätzung (Grunwald, 1998).

Mit Hilfe einer Trägheitskorrektur lässt sich ein Teil des verloren gegangenen Signals wieder herstellen. Dabei gilt es aber zu beachten, dass bei praktisch allen realen Messungen eine Überlagerung des Signals durch eingestreute Störungen (Rauschen) erfolgt. Diese machen sich in der Frequenzdarstellung durch einen Anstieg der spektralen Dichte bemerkbar. So zeigt sich z.B in den Spektren der Stickoxidkomponenten (Abb. 51) ein deutlicher Anstieg durch Rauschen an deren hochfrequenten Ende. Es ist selbstverständlich nicht erwünscht, durch die Trägheitskorrektur das Rauschen zu verstärken, sodass eine Filterung durchgeführt werden muss. Am einfachsten geschieht dies im Frequenzraum.

Ein ungestörter Messprozess lässt sich durch die Faltung des Eingangssignals $s_e(t)$ mit der Übertragungsfunktion des Sensors $r(t)$ beschreiben (Press et al., 1992). Störungen durch die Signalverarbeitung werden dem Ausgangssignal des Sensors überlagert, so dass das aufgezeichnete Signal $s_o(t)$ durch Addition des gedämpften Signals mit der Störung $n(t)$ beschrieben wird:

$$s_o(t) = [s_e(t) \otimes r(t)] + n(t). \quad (86)$$

Im Frequenzraum stellt sich die Faltung von Eingangssignal und Übertragungsfunktion als einfache Multiplikation der Fouriertransformierten dar:

$$s_m(t) = s_e(t) \otimes r(t) \longleftrightarrow S_m(f) = S_e(f) \cdot R(f). \quad (87)$$

Sind keine Störungen vorhanden, erhält man das ursprüngliche Signal durch Division der Spektren des Messsignals durch das Spektrum der Übertragungsfunktion und

anschließende Rücktransformation:

$$s_e(t) \longleftrightarrow S_e(f) = \frac{S_m(f)}{R(f)}. \quad (88)$$

Ist das aufgezeichnete Messsignal von Störungen überlagert, folgt entsprechend:

$$s_e(t) \longleftrightarrow S_e(f) = \frac{S_m(f) \Psi(f)}{R(f)}, \quad (89)$$

und es gilt eine passende Filterfunktion $\Psi(f)$ zu bestimmen, um die Störung zu entfernen.

Unter der Annahme, dass die Störungen nicht mit dem Eingangssignal korreliert sind, wie es für Rauschen typisch ist, lässt sich der optimale Filter (“Wiener Filter”) $\Psi(f)$ aus dem Quotienten der spektralen Dichte des nur gedämpften Signals und des gedämpften und gestörten Signals bestimmen:

$$\Psi(f) = \frac{|S_m(f)|}{|S_m(f)| + |N(f)|} \quad (90)$$

Im Falle des linearen Systems 1. Ordnung erhält man demnach die Übertragungsfunktion $R(f)$ durch Transformation von Gleichung 83:

$$R(f) = \frac{1}{1 + i 2\pi f \tau}. \quad (91)$$

Die Anwendung der Trägheitskorrektur auf Zeitreihen von NO_2 und NO_y sind auf Abbildung 52 dargestellt. Grundlage der Trägheitskorrektur sind dabei die anhand der Fahndurchflüge experimentell bestimmten Trägheitszeiten (Abschnitt 4.6). Würde man die ungefilterte Zeitreihe der Trägheitskorrektur unterziehen, ergäbe sich ein erheblicher Anstieg der spektralen Dichte im kurzwelligen Bereich durch ungewollte Verstärkung des dem Sensorsignal überlagerten Rauschen (hellgraue Graphen). Erst durch den Einsatz des Filters gelingt es, einen Teil des verlorenen Messsignals wieder herzustellen und die durch das Rauschen eingestreute Varianz zu entfernen (dunkelgraue Graphen). Für die NO_2 - und NO_x -Messungen gelingt dies bis zu einer Frequenz von 7 Hz bzw. 5 Hz, für NO_y bis zu einer Frequenz von 1 Hz.

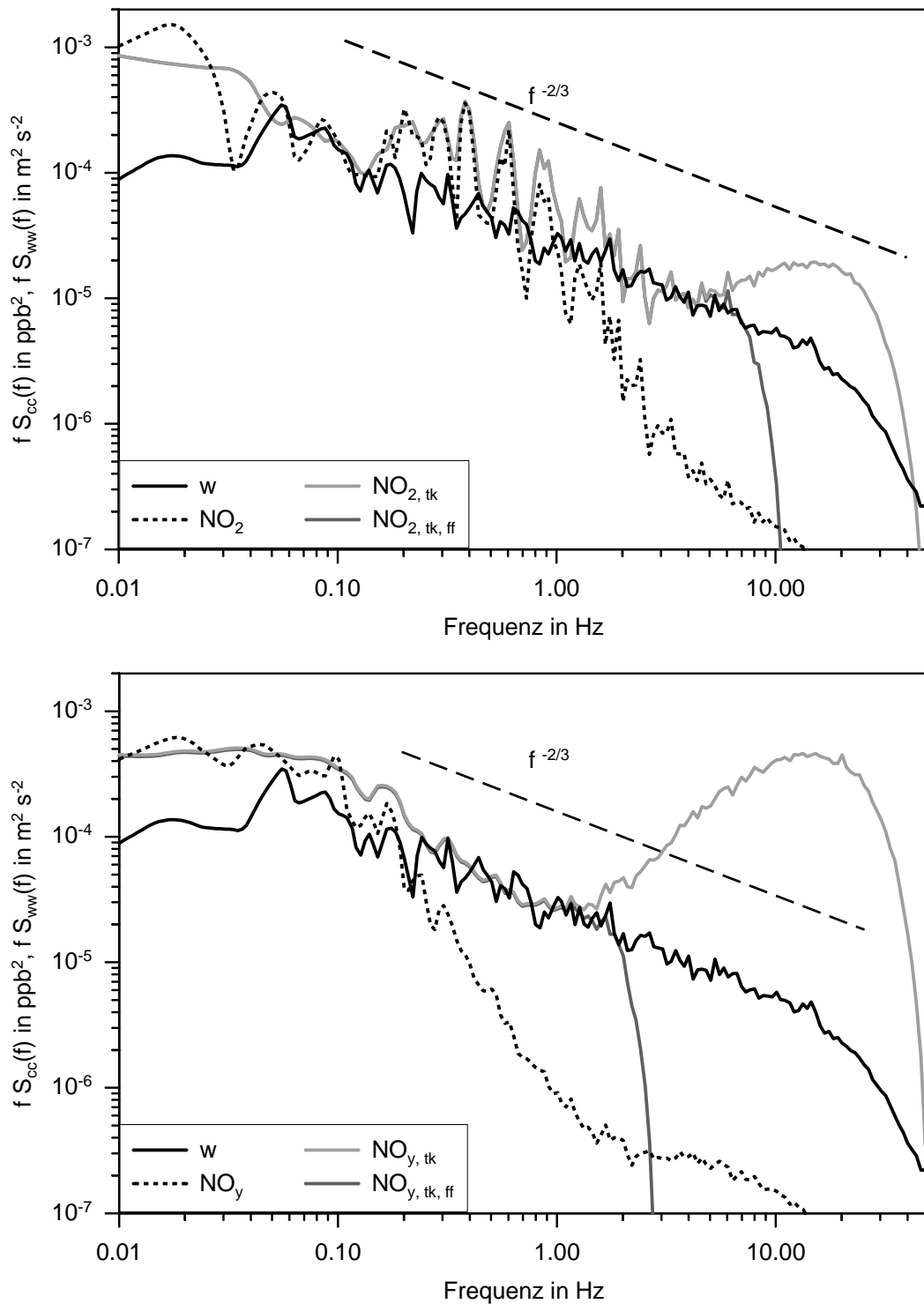


Abbildung 52: Spektren von NO_2 (oben) und NO_y (unten) wie gemessen, trägheitskorrigiert sowie gefiltert und trägheitskorrigiert. Das Spektrum der unbearbeiteten Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit als der transportierenden Größe dient jeweils dem Vergleich. Flugabschnitt zwischen Karlsruhe und Speyer Flughöhe: $0.7 z_i = 700 \text{ m ü. NN.}$, 23.05.2000, Konvex2000.

5.3 Turbulente Flüsse

Mit Kenntnis der Verweilzeiten der Spurengase im Gasleitsystem (Tab. 16, Abschnitt 4.6) lassen sich nun die trägheitskorrigierten Zeitreihen der Spurengase mit denen von vertikaler Windkomponente und meteorologischen Größen synchronisieren und die turbulenten Flüsse entsprechend (Gleichung 81) direkt bestimmen. Die Darstellung im Frequenzraum in Form eines Kospektrums bietet sich dabei besonders an. Multipliziert man die spektrale Dichte mit der zugehörigen Frequenz, erhält man nach Integration über alle Frequenzen die Kovarianz der betrachteten Größen. Im Falle der Kovarianz eines Spurengases oder einer meteorologischen Größe mit der vertikalen Windkomponente erhält man den gesuchten turbulenten Fluss. Die zum Transport beitragenden kohärenten Strukturen lassen sich in dieser Darstellung leicht erkennen und über die Kopplung mit der Fluggeschwindigkeit die zugehörigen Wirbelgrößen bestimmen.

Die hochfrequent gemessenen Konzentrationen von Ozon und Stickoxiden ermöglichen weiterhin die Bestimmung von Kovarianzspektren der am am Ozonkreislauf (Abb. 1) direkt beteiligten Spurengase O_3 , NO_2 und NO (Reaktionen 4 - 6), mit deren Hilfe chemische Umwandlungen (interne Quellen oder Senken) von Transportprozessen separiert werden können.

Für die in Abbildung 53 dargestellten Kospektren wurden die selben Flugabschnitte herangezogen wie für die Varianzspektren in Abbildung 51. Die Teilabbildungen 1 - 4 beschreiben die Vorgänge während des Fluges vom 23.05.2000 zwischen Karlsruhe und Speyer, die durch die Emissionen der Industrieanlagen bei Karlsruhe dominiert sind. Grundlage der Kospektren auf den Teilabbildungen 5 - 8 ist der Flug vom 09.06.2000 bei typischen Sommersmogbedingungen und kräftiger Konvektion. Das Spektrum des Feuchtemischungsverhältnissen am 23.05. ist geprägt von einem Maximum bei 0.05 Hz , das überwiegend durch die Wasserdampfemission des Kühlturms des Kernkraftwerks Philippsburg entsteht. Typisches Anzeichen dafür ist, dass dieser Frequenz kein turbulenter Fluss von NO_2 und NO zugeordnet ist, sodass kein Verbrennungsprozess beteiligt sein kann. Eine mögliche Erklärung für den in diesem Bereich nach unten gerichteten

Fluss von NO_y wäre die Lösung von HNO_3 in den Tröpfchen der Fahne des Kühlturms. Die Verdunstung des durch Kraftwerks- und Industriekühlung der Atmosphäre zugeführten Wassers wandelt fühlbare Wärme in latente Wärme um, es entsteht ein zum Boden hin gerichteter Strom fühlbarer Wärme im am langwelligen Ende des Spektrums. Turbulenzwirbel deren Größe unterhalb 1000 m ($f < 0.07\text{ Hz}$) sorgen für den konvektiven Transport fühlbarer Wärme in höhere Schichten.

Besonders interessant sind die Prozesse, an denen Spurengase beteiligt sind. Abbildung 48 zeigt den Einfluss der Industrieanlagen bei Karlsruhe in einem höheren Flugniveau. Die dort gemessenen Spurengaskonzentrationen wurden am Boden emittiert und in dieses Höhenniveau durch turbulenten Austausch transportiert. Die dazugehörigen Flüsse zeigen sich im langwelligen Frequenzbereich der Kovarianzspektren bis hin zu 0.025 Hz deutlich. Stickoxide und CO_2 aus Verbrennungsprozessen sorgen für einen starken, nach oben gerichteten Spurengasstrom. Ozon reagiert quellnah mit dem freigesetzten NO und bildet NO_2 , wodurch ein zum Boden hin gerichteter Strom von Ozon in diesem Frequenzbereich entsteht. Da die im zugrunde liegenden Flugabschnitt angetroffenen Konzentrationen am hochfrequent aufgezeichneten Analogausgang des NO_xTO_y den Maximalwert erreichten, ist die absolute Größe des turbulenten Flusses leider nicht feststellbar. Der Fluss von NO_2 erscheint daher größer als der von NO . Die Reaktion von O_3 mit NO zeigt sich deutlich im Spektrum der Kovarianz der beiden Größen. Durch die Reaktion wird sowohl O_3 als auch NO abgebaut, die Abweichung von der mittlern Konzentration ist daher negativ und die Kovarianz wird positiv. Besonders interessant ist der Frequenzbereich zwischen 0.2 Hz und 1 Hz , der bereits bei den Varianzspektren von Stickoxiden und Ozon (Abb. 51) aufgefallen ist. In diesem Frequenzbereich finden chemische Umwandlungen statt. Zum einen die nochmals die typische Reaktion von Ozon mit NO unter Bildung von NO_2 bei 0.4 Hz , zum anderen sind Reaktionen bei 0.2 Hz zu erkennen, die wahrscheinlich im Zusammenhang mit den Abgasen der Raffinerien bei Karlsruhe (nach oben gerichteter Strom von NO_y) stehen. NO_2 und O_3 werden dabei unter Bildung von NO abgebaut.

Die Kovarianzspektren des 09.06.2000 spiegeln deutlich die an diesem Tag herrschen-

den Sommersmogverhältnisse wieder. Im Gegensatz zu den von direkten Quellen beeinflussten Transporten am 23.05., finden sich in der feuchten und warmen Luft des Rheingrabens sehr hohe Werte von Ozon und Stickoxiden. Bedingt durch die Photolyseaktivität der Pflanzen sind die CO_2 -Konzentrationen allerdings niedriger als in der freien Troposphäre darüber (Abb. 38). Entsprechend sind die in Abbildung 53, Teilbild 6, dargestellten Flüsse von O_3 und CO_2 stets entgegen gerichtet. Auf dem Flugabschnitt, der von Horb über die Hornisgrinde zum Rhein bei Freistett verläuft, wechselt das Flugzeug von der Luftmasse über dem Schwarzwald in die von erheblich höheren Konzentrationen von Stickoxiden, Ozon und Feuchte gekennzeichnete Luftmasse des Rheingrabens. Durch Konvektion wird über dem Rheingraben und an den zu diesem Zeitpunkt sonnenbeschienenen Westhängen des Schwarzwald die Schadstoffreiche und feuchte Luft nach oben transportiert und mit der westlichen Strömung über den Schwarzwald verfrachtet. Die Spurengasflüsse über dem Rheingraben und an den Schwarzwaldhängen sind nach oben gerichtet. Über dem Schwarzwald entsteht dagegen durch die mit der Konvektion verbundene vertikale Durchmischung ein Transport der Spurengase zum Boden hin. Besonders deutlich wird dies bei 0.25 Hz , wo ein nach oben gerichteter Transport von fühlbarer Wärme zusammen mit zum Boden hin gerichteten Flüssen von Stickoxiden und Ozon und Feuchte zu beobachten ist. Da sich in allen Fällen Stickoxide und Ozon in photostationärem Zustand befinden und miteinander transportiert werden, ist die spektrale Dichte der Kovarianz von Ozon und Stickoxiden bei allen zum Transport beitragenden Frequenzen positiv. Chemische Umwandlungen in Quellnähe, bei denen sich die Verhältnisse von Ozon, NO_2 und NO ändern, sind mit kleineren Wirbelgrößen verbunden. Sie treten an diesem Messtag im Frequenzbereich zwischen 0.2 Hz und 1 Hz auf.

Diese Beispiele belegen, dass es mit dem Chemiemodul gelungen ist die Fähigkeiten des Forschungsflugzeugs Dornier 128 (D-IBUF) zur direkten Messung turbulenter Flüsse nach der Kovarianzmethode auf die Spurengase Ozon, Stickoxide und Kohlendioxid zu erweitern. Kovarianzspektren ermöglichen es Transportprozesse und chemische Umwandlungen zu identifizieren und deren Skalen zu bestimmen.

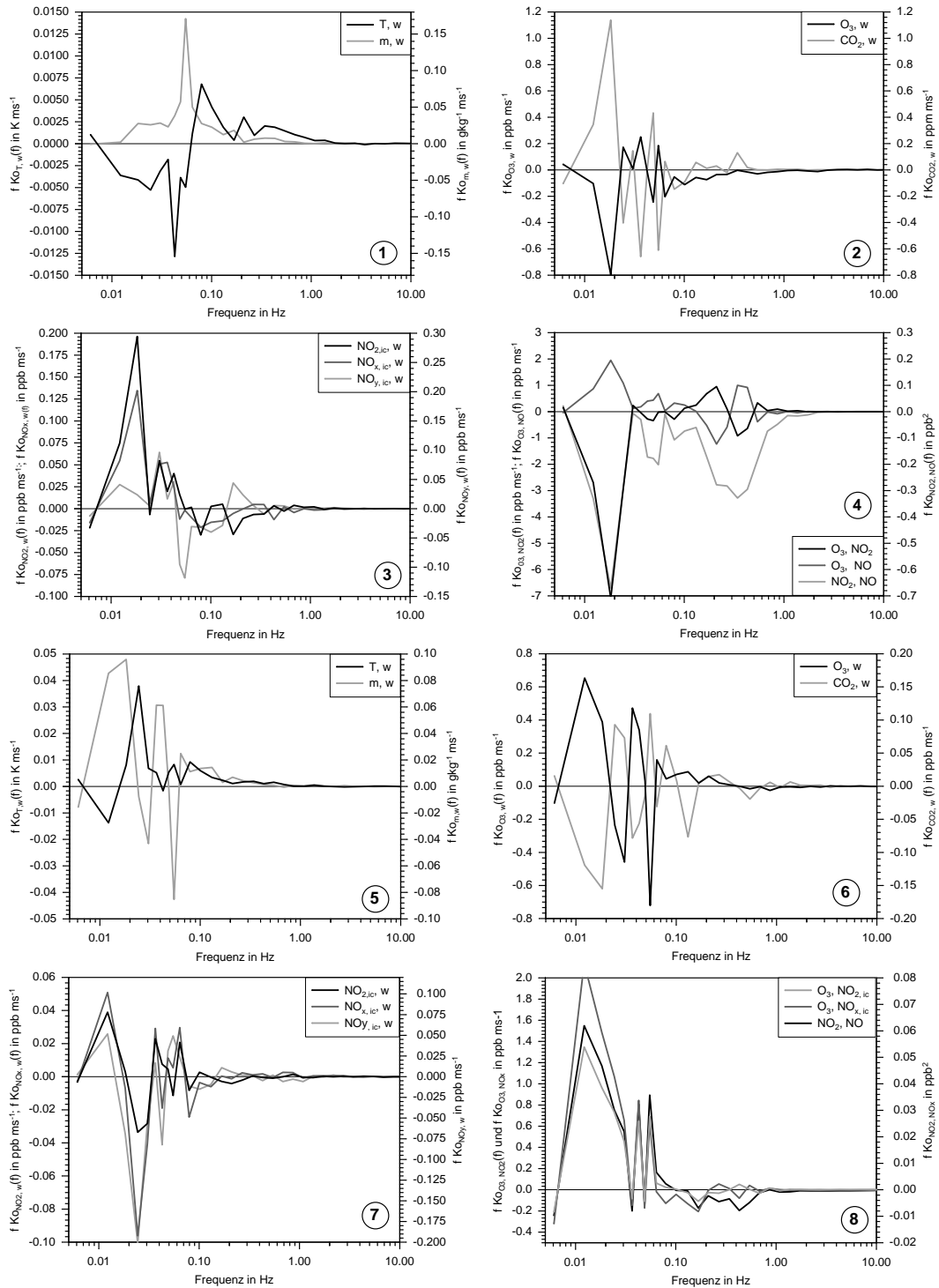


Abbildung 53: Kospektren der Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit mit der Temperatur, der Feuchte und von Spurengasen, sowie Kospektren von Spurengasen auf einem horizontalen Flugabschnitt zwischen Karlsruhe und Speyer Flughöhe: $0.7 z_i = 700 m \ddot{u}. NN.$, 23.05.2000 (1-4), sowie zwischen Horb und Freistett, Flughöhe: $0.55 z_i = 1500 m \ddot{u}. NN.$ 09.06.2000 (5-8), Konvex2000.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Luftchemie-Messsystem für den Einsatz im Forschungsflugzeug Dornier 128 (D-IBUF) ist es gelungen, die Fähigkeiten dieses Flugzeugs zur Messung turbulenter Flüsse im Bereich der unteren Troposphäre auf die bei Sommersmogepisoden relevanten Spurengase zu erweitern.

Das komplette, in 4 Module aufgeteilte System lässt sich in einem PKW transportieren und von zwei Personen innerhalb kurzer Zeit in das Flugzeug einbauen. Die Möglichkeit zum autarken Betrieb am Boden ist ein großer Vorteil bei Wartungs- und Reparaturarbeiten und ermöglicht Kalibrierungen und Tests auch ohne Flugzeug. Das integrierte PC-basierte Mess-, Steuerungs- und Visualisierungssystem mit LabView erweist sich als seiner Aufgabe angemessen und zuverlässig.

Die zur Bestimmung der turbulenten Flüsse vorgesehenen Gasanalysatoren eignen sich grundsätzlich gut für diese Aufgabe. Die Kombination aus Ozon-Chemilumineszenzsonde und Environnement O3 41M liefert bei Beachtung nur weniger Grundregeln, die zur Übertragung der Kalibrierung des O3 41M auf die Messdaten der Ozonsonde notwendig sind, hochfrequente Ozonmesswerte durch komplementäre Filterung bis zu einer Frequenz von 20 Hz bei einem Messfehler von lediglich 3.4 %. Umso erstaunlicher ist es dagegen, dass zwischen den Ozonstandards verschiedener Umweltüberwachungsorganisationen auch nach Jahren routinemäßiger Ozonmessungen Unterschiede von fast 6 % auftreten.

Das zur Messung der Stickoxide eingesetzte 4-kanalige NOxTOy, hat noch seine Tücken. Im Vergleich zu einer ersten Version, die im Rahmen der BERLIOZ-Messkampagne eingesetzt wurde, konnte die Betriebssicherheit durch Entwicklung einer eigenen Version des Geräts allerdings deutlich verbessert. Das Gerät ist in der Lage bei Anwendung einer Trägheitskorrektur NO₂ bis zu einer Frequenz von 7 Hz ungestört wiederzugeben, für NO_x und NO_x + PAN werden 5 Hz erreicht, bei NO_y noch 1 Hz . Probleme entstehen bei diesem nasschemischen Messverfahren besonders durch die Dosierung der geringen Menge von Luminol, die der Messzelle kontinuierlich zugeführt werden

muss und durch die Neigung des Luminols zu kristallisieren. Die im niedrigen Konzentrationsbereich nichtlineare Empfindlichkeit erfordert hohen Kalibrierungsaufwand, der nur durch die Entwicklung eines speziellen automatisierten Kalibrators (Sycos KV-Pro) zufriedenstellend gelöst werden konnte. Der Einsatz einer NO_2 -Permeationsquelle, die ein Grundniveau an NO_2 dem Messgasstrom zuführt, würde die Messung in den linearen Bereich mit deutlich höherer Empfindlichkeit anheben, so den Kalibrierungsaufwand vermindern und gleichzeitig die Messgenauigkeit steigern. Die Konverter zur Messung von NO_x , PAN und NO_y erhöhen Kalibrierungsaufwand und Messunsicherheit weiter, sind jedoch zwingend notwendig. Insbesondere die Bestimmung der Konvertereffizienz des Molybdänkonverters ließ sich bisher nicht zufriedenstellend durchführen. Hier sind unbedingt Verbesserungen an der HNO_3 -Permeationsquelle notwendig, zudem sollte die Permeationsrate in Zukunft mit einem pH-Meter kurz vor dem Einsatz geprüft werden. Der Messfehler erreicht bei NO_2 maximal 8.8 % und entspricht den Qualitätszielen des TFS²⁷. Die NO -Messwerte erreichen diese Anforderungen ebenfalls. Insgesamt gilt es jedoch die Betriebssicherheit noch weiter zu erhöhen.

Der Aero-Laser AL-5001 war zum Zeitpunkt der Konzeption des Chemiemoduls sicher das beste Gerät zur Messung von CO an Bord von Messflugzeugen. Das recht problemlose Gerät liefert Messwerte mit einem maximalen Fehler von lediglich 7.8 %. Es ist allerdings für die Messung von turbulenten Spurengasflüssen nicht schnell genug und leidet, bedingt durch die schleichende Erblindung der Optiken in der Messzelle, unter einem kontinuierlichen, langsamen Empfindlichkeitsverlust. Die Kalibrierung ist durch eine eingebaute Routine des Geräts schnell und problemlos. Es wäre zu überlegen für den Flugzeugeinsatz das neue und wesentliche schnellere AL-5002 anzuschaffen.

Das LI-COR LI-6252 erweist sich als gutes Instrument zur hochfrequenten Messung von CO_2 . Der Messfehler beträgt lediglich 2.5 %. Sein empfindliches Verhalten gegenüber Druckschwankungen macht allerdings eine gute Druckstabilisierung des zugeführten Messgases notwendig.

²⁷Troposphärenforschungsschwerpunkts des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie

Das Gasleitsystem zur Versorgung der Analysatoren mit Mess- und Kalibriergas verhält sich weitgehend inert gegenüber den zu messenden Spurengasen. Durch die Kompressorpumpe im druckstabilisierten Bereich kommt es zur Reduzierung der mit dem O3 41M gemessenen Ozonkonzentration von 2 %. Eine Korrektur mit diesem Wert ist daher anzubringen. Das im Druckstabilisierungssystem eingebaute Bypassventil zur Absenkung des Drucks in niedrigen Flugniveaus schließt zu schnell. Die dadurch hervorgerufene Druckänderung beeinflusst die CO₂-Messung insbesondere bei Vertikalsondierungen. Die Möglichkeit der Einspeisung von gereinigter Kabinenluft im Reverse-Flow-Modus durch Umschalten der Kompressorpumpe verhindert zuverlässig das Eindringen von Flugzeugabgasen in das Gasleitsystem am Boden.

Der Einfluss des Flugzustands auf die Messergebnisse ist gering. Nur die schnelle Ozonsonde ist von Änderungen der Fluggeschwindigkeit betroffen, die sich auf den Durchsatz des mit Staudruck beaufschlagten Einlasssystems auswirkt. In weiten Bereichen greift die Massenflusskorrektur. Nur bei extrem niedriger Fluggeschwindigkeit gelingt diese nicht mehr. Dies gilt auch für Vertikalsondierungen während des Aufstiegs, wo u. U. auf das O3 41M zur Korrektur zurückgegriffen werden muss. Beim schneller erfolgenden Abstieg kann das O3 41M bedingt durch seine Trägheit dagegen nicht mehr den Konzentrationsänderungen beim Wiedereintritt in die Grenzschicht folgen. In schwächerer Form gilt das auch für das AL-5001. Alle anderen Analysatoren sind ohne Einschränkung für Vertikalsondierungen einsetzbar. Kurvenflug hat keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Spurengaskonzentrationen,

Die Bestimmung von Trägheits- und Verweilzeiten wurde anhand von 10 Durchflügen durch die Rauchgasfahne des Rheinhafenkraftwerks in Karlsruhe bestimmt. Für konverterlose Geräte ist die Trägheitszeit bei Anstieg und Abfall gleich, sind Konverter vorgeschaltet, ergibt sich ein Memory-Effekt, der dafür sorgt, dass der Abfall auf das ursprüngliche Niveau mehr Zeit erfordert als der vorhergehende Signalanstieg. Trotz der hohen Konzentrationen von Stickoxiden und CO₂ in der Rauchgasfahne zeigt sich kein Kontaminierungseffekt. Die Verweilzeit des Messgases, d.h. die Zeit, die ein Luftpaket für den Transport von der Spitze des Nasenmasts bis in die Messzelle des Gasanaly-

sators benötigt, ist mit Ausnahme der schnellen Ozonsonde bei allen Gasanalysatoren druck- und damit höhenabhängig. Der externe Anteil, also die Zeit, die verstreicht, bis das Gas das Ansaugsystem erreicht, ist selbstverständlich nur von der Fluggeschwindigkeit abhängig. Ein Modellprogramm errechnet die Verweilzeit in Abhängigkeit des Flugzustands und der Flughöhe und liefert so die für die Synchronisation der gemessenen Zeitreihen notwendigen Daten.

Sind die Zeitreihen synchron und ggf. trägheitskorrigiert, erfolgt die Berechnung der turbulenten Flüsse nach der Kovarianzmethode. Die für den Transport verantwortliche vertikale Windgeschwindigkeit stammt aus den Messungen an der Fünflochsonde des Nasenmasts durch die Bordmessaanlage der Dornier 128 D-IBUF. Wählt man die spektrale Darstellung in Form von Kovarianzspektren und berücksichtigt zusätzlich Kovarianzspektren von Spurengasen die durch chemische Reaktionen miteinander verbunden sind, lassen sich Transportprozesse und chemische Umwandlungen identifizieren und charakteristischen Skalen zuordnen, wie es anhand von zwei Flugabschnitten der Konvex2000 Messkampagne mit stark unterschiedlichen Charakter exemplarisch gezeigt werden konnte.

Ausgerüstet mit dem Chemiemodul stellt die Dornier 128 D-IBUF ein vollwertiges System zur Messung von turbulenten Flüssen, Vertikalprofilen und Verteilungen praktisch aller meteorologischen Größen sowie der wichtigsten, an der Entstehung von Sommermog beteiligten Spurengase, dar. In der gegenwärtigen Ausführung wurde das Chemiemodul in der D-IBUF im Rahmen der Messkampagnen Konvex2000, ESCOMPTE und Vertikator eingesetzt. Es ist zu hoffen, dass einige der vorgeschlagenen Verbesserungen, insbesondere die Verbesserung der NO_y -Messung umgesetzt werden können und das Chemiemodul bei zukünftigen Messprojekten einen wertvollen Beitrag zur Quantifizierung des turbulenten Transports von Spurengasen in der unteren Troposphäre liefern kann.

Literaturverzeichnis

- Affre, Ch., A. Carrara, F. Lefebvre, A. Druihet, J. Fontan, J. Lopez, 1999: Aircraft measurement of ozone turbulent flux in the atmospheric boundary layer. *Atmos. Environ.* **33**, 1561-1574.
- Albrecht, H. O., 1928: Über die Chemilumineszenz des Aminophthalsäurehydrazids. *Z. Phys. Chem.* **136**, 321-330.
- Atkinson, R., 2000: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* **34**, 2063-2101.
- Bahe, F. C., U. Schurath, K. H. Becker, 1980: The frequency of photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer. *Atmos. Environ.* **14**, 711-718.
- Baker, J. M., J. M. Norman, W. L. Bland, 1992: Field-scale application of flux measurement by conditional sampling. *Agric. For. Meteorol.* **62**, 31-52.
- Baumbach, G., 1992: Luftreinhaltung. *Springer Verlag Berlin · Heidelberg*, 431 pp.
- Baumbach, G., K. Baumann, A. Grauer, R. Semmler, B. Steisslinger, H. Wanner, Th. Künzle, U. Neu, 1993: A tethered measuring system for detection of O₃, NO₂, hydrocarbon concentrations, and meteorological parameters in the lower planetary boundary layer. *Meteorol. Zeitschrift* **2**, 178-188.
- Baumhagl, M., 1998: Bestimmung turbulenter Flüsse in der Entrainmentzone über Land und über See. *Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe*, 88 pp.
- Becker, K.-H., Schurath, U., 1975: Der Einfluss von Stickstoffoxiden auf atmosphärische Oxidationsprozesse. *Staub-Reinhal. Luft* **35**, 156-161.
- Becker, K.-H., D. Möller, 1998: Berlin Ozon Experiment „BERLIOZ“, Ozon- und Oxidantienbildung in der Abluftfahne von Berlin, Operationsplan. *GHS Wuppertal, Fachbereich 9, Wuppertal*, 106 pp.

- Berkowitz, C. M., W. J. Shaw, 1997: Airborne measurements of boundary layer chemistry during the Southern Oxidant Study: A case study. *J. Geophys. Res.* **102**, 12795-12804.
- Blanchard, Charles, L., 2000: Ozone process insights from field experiments - Part III: extent of reaction and ozone formation. *Atmos. Environ.* **34**, 2035-2043.
- Bollinger, M. J., R. E. Sievers, D. W. Fahey, F. C. Fehsenfeld, 1983: Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid and *n*-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide. *Anal. Chem.* **55**, 1980-1986.
- Bowling, D. R., A. C. Delany, A. A. Turnipseed, D. D. Baldocci, R. K. Monson, 1999: Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts. *J. Geophys. Res.* **104**, 9121-9133.
- Brenninkmeijer, C. A. M., P. J. Crutzen, H. Fischer, H. Güsten, W. Hans, G. Heinrich, J. Heintzenberg, M. Hermann, T. Immelmann, D. Kersting, M. Maiss, M. Nolle, A. Pitscheider, H. Pholkamp, D. Scharffe, K. Specht, A. Wiedensohler, 1999: CARIBIC, civil aircraft for global measurement of trace gases and aerosols in the tropopause region. *J. Atmos. Oceanic. Technol.* **16**, 1373-1383.
- Businger, J. A., S. P. Oncley, 1990: Flux measurement with conditional sampling. *J. Atmos. Oceanic. Technol.* **7**, 349-352.
- Cole, J. K., R. E. Martin, E. A. Holland, S. A. Archer, K. A. Hibbard, M. Scholes, 1996: Nitric oxide fluxes from a subtropical savanna. *Ecology Bulletin* **77**, 87.
- Cantrell, C. A., R. E. Shetter, J. A. Lind, A. H. McDaniel, J. G. Calvert, 1993: An improved chemical amplifier technique for peroxy radical measurements. *J. Geophys. Res.* **98**, 2897-2909.
- Considine, G. D., B. Anderson, J. Barrick, D. H. Lenschow, 1999: Characterization of turbulent transport in the marine boundary layer during flight 7 of PEM-Tropics A. *J. Geophys. Res.* **104**, 5855-5863.

- Corsmeier, U., M. Kohler, B. Vogel, F. Fiedler, 2003: Überprüfung der Genauigkeit von berechneten Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs: Konzept und Messergebnisse. *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* **35**, 1-2/2003, 9-14.
- Corsmeier, U., N. Kalthoff, B. Vogel, M.-U. Hammer, F. Fiedler, Ch. Kottmeier, A. Volz-Thomas, S. Konrad, K. Glaser, B. Neininger, M. Lehning, W. Jaeschke, M. Memmesheimer, B. Rappenglück, G. Jakobi, 2002: Ozone and PAN formation inside and outside of the Berlin plume - process analysis and numerical process simulation. *J. Atmos. Chem.* **42**, 289-321.
- Corsmeier, U., R. Hankers, A. Wieser, 2001: Airborne turbulence measurements in the lower troposphere onboard the research aircraft Dornier 128-6, D-IBUF. *Meteorol. Zeitschrift* **10**, 315-329.
- Corsmeier, U., Ch. Kottmeier, 2000: Konvektionsexperiment 2000 (KONVEX 2000), Operationsplan. *Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe / Forschungszentrum Karlsruhe*, 16 pp.
- Corsmeier, U., F. Fiedler, J. Grunwald, N. Kalthoff, A. Jochum, C. Strodl, N. Enstrasser, H. Willeke, 1995: Intercomparison of meteorological measurements and calculated turbulent fluxes recorded on board of three research aircrafts during EFEDA 94. *Proceedings of the European Geophysical Society, XX General Assembly, Hamburg*, 3-7.
- Corsmeier, U., O. Walk, 1993: REKLIP-Arbeitsbericht Nr. D-002: Bericht über die Intensivmessphase "Winterliche Hochdrucklage". *Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe*, 138 pp.
- Cros, B., P. Durand, H. Cachier, Ph. Drobinski, E. Frejafon, Ch. Kottmeier, P. E. Perros, V.-H. Peuch, J. L. Ponche, D. Robin, F. Said, G. Toupance, H. Wortham, 2003: The ESCOMPTE program: an overview. *Atmospheric Research*, in press.
- Crosley, D. R., 1996: NO_y Blue Ribbon panel. *J. Geophys. Res.* **101**, 2049-2052.
- Crosley, D. R. 1993: Issues in the Measurement of reactive nitrogen compounds in the atmosphere. *SRI, Menlo Park, California, USA*.

- Daum, P. H., S. R. Springston, 1993: Tropospheric sampling with aircraft. 100-129. In: Measurement challenges in atmospheric chemistry. *Edited by Leonard Newman, Advances in chemistry series 232, American Chemical Society* 407 pp.
- Davidson, E. A., P. M. Vitousek, P. A. Matson, R. Riley, G. Garcia-Mendez, J. M. Maass, 1991: Soil emissions of nitric oxide in a seasonally dry tropical forest of Mexico. *J. Geophys. Res.* **96**, 15439-154445.
- Davies, T. D., E. Schuepbach, 1994: Episodes of high ozone concentrations at the earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmos. Environ.* **28**, 53-68.
- Delany, A. C., 1993: Fast-Response chemical sensors used for eddy-correlation flux measurements. 91-100, in Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry. *Edited by L. Newman American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 232, Boston* 407 pp.
- Dickerson, R. R., G. J. Huffman, W. T. Luke, L. J. Nunnermacker, K. E. Pickering, A. C. D. Leslie, C. G. Lindsey, W. G. N. Slinn, T. J. Kelly, P. H. Daum, A. C. Delany, J. P. Greenberg, P. R. Zimmerman, J. F. Boatman, J. D. Ray, D. H. Stedman, 1986: Thunderstorms: An important mechanism in the transport of air pollutants. *Science* **235**, 460-465.
- Dierks, M., D. Hummel, 1998: Anströmungszustand im Fernfeld der Konfiguration Do 128-6. *Proceedings 1. Braunschweiger Symposium für Flugmesstechnik, März/April 1998*, 13.1-13.4.
- Delon, C., A. Druilhet, R. Delmas, 2000: Aircraft assessment of trace compound fluxes in the atmosphere with relaxed eddy accumulation: sensitivity to the conditions of selection. *J. Geophys. Res.* **105**, 20461-20472.
- Dommen, J., A. S. H. Prévôt, A. M. Hering, T. Staffelbach, G. L. Kok, R. D. Schillawski, 1999: Photochemical production and aging of an urban air mass. *J. Geophys. Res.* **104**, 5493-5506.

- Drummond, J. W., C. Castledine, J. Green, R. Denno, G. I. Mackay, H. I. Schiff, 1989: New technologies for use in acid deposition networks. 133-149. In: Monitoring Methods for Toxics in the Atmosphere. Edited by W. L. Zielinski Jr., American Society for Testing and Materials, Special Publications N^o 1052, Philadelphia.
- Emmons, L. K., M. A. Carroll, D. A. Hauglustaine, G. P. Brasseur, C. Atherton, J. Penner, S. Sillman, H. Levy II, F. Rohrer, W. M. F. Wauben, P. F. J. Van Velthoven, Y. Wang, D. Jacob, P. Bakwin, R. Dickerson, B. Doddridge, C. Gerbig, R. Honrath, G. Hübler, D. Jaffe, Y. Kondo, J. W. Munger, A. Torres, A. Volz-Thomas, 1997: Climatologies of NO_x and NO_y: A comparison of data and models. *Atmos. Environ.* **31**, 1851-1904.
- Environnement S. A., 1995: O3 41M UV photometry ozone analyzer - technical manual. 180 pp.
- Enviscope GmbH, 2001: Dokumentation zum Chemie-Messmodul zur Erfassung luftchemischer Parameter in der Do 128-6, D-IBUF. *Handbuch* 54 pp.
- Enviscope GmbH, 1998: Konzeptstudie zur Integration eines "Chemie-Meßmoduls" zur Erfassung luftchemischer Parameter in der DO 128-6, D-IBUF. 45 pp.
- Erdey, L., O. Weber, I. Buzas, 1970: Application of chemiluminescent indicators in EDTA titrations. *Talanta* **17**, 1221-1224.
- Etling, D., 1996: Theoretische Meteorologie - Eine Einführung. Vieweg, Braunschweig · Wiesbaden, 318 pp.
- Fabian, P., 1987: Atmosphäre und Umwelt: Chemische Prozesse, menschliche Eingriffe, Ozon-Schicht, Luftverschmutzung, Smog, saurer Regen. Springer Verlag Berlin · Heidelberg, 133 pp.
- Fahey, D. W., 1991: Application of the NO/O₃ chemiluminescence technique to measurements of reactive nitrogen species in the stratosphere. *SPIE Measurement of Atmos. Gases* **1433**, 212-222.

- Fahey, D. W., C. S. Eubank, G. Hübler, F. C. Fehsenfeld, 1985: Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere. *J. Atmos Chem.* **3**, 435-468.
- Fehsenfeld, F. C., J. W. Drummond, U. K. Roychowdhury, P. J. Galvin, E. J. Williams, M. P. Buhr, D. D. Parrish, G. Hübler, A. O. Langford, J. G. Calvert, B. A. Ridley, F. Grahek, B. G. Heikes, G. L. Kok, J. D. Shetter, J. G. Walega, C. M. Elsworth, R. B. Norton, D. W. Fahey, P. C. Murphy, C. Hovermale, V. A. Mohnen, K. L. Demerjian, I. Mackay, H. I. Schiff, 1990: Intercomparison of NO_2 measurement techniques. *J. Geophys. Res.* **95**, 3579-3597.
- Fehsenfeld, F. C., R. R. Dickerson, G. Hübler, W. T. Luke, L. J. Nunnermacker, E. J. Williams, J. M. Roberts, J. G. Calvert, C. M. Curran, A. C. Delany, C. S. Eubank, D. W. Fahey, A. Fried, B. W. Bandrud, A. O. Langford, P. C. Murphy, R. B. Norton, K. E. Pickering, B. A. Ridley, 1987: A ground-based intercomparison of NO , NO_x and NO_y measurement techniques. *J. Geophys. Res.* **92**, 14710-14722.
- Fiedler, F., Ch. Kottmeier, K. Kuntze, K. Schmidt, U. Corsmeier, N. Kalthoff, 2002: Vertikator Feldexperiment "Konvektion Schwarzwald", Operationsplan. *Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe / Forschungszentrum Karlsruhe*, 77 pp.
- Fiedler, F., R. Friedrich, 2001: Erforderliche Komponenten für die Ozonmodellierung. *promet* **27**, 1-5.
- Fiedler, F., 2000: Photosmog und bodennahes Ozon. *promet* **26**, 88-89.
- Fiedler, F., P. Borrell, 2000: TRACT - transport of air pollutants over complex terrain. 223-268. In: Exchange and transport of air pollutants over complex terrain and the sea. Herausgeber Larsen, S., F. Fiedler, P. Borrell, Springer Verlag Berlin · Heidelberg, 357 pp.
- Fiedler, F., K. H. Becker, H. Geiger, R. Koppmann, 2000: Feldexperimente zur Untersuchung von Photosmogepisoden (z. B. TRACT, BERLIOZ, POPCORN). *promet* **26**, 132-150.

- Fiedler, F., 1998: Entstehung von bodennaheem Ozon und Auftreten von Sommersmog. 138-143. In: Warnsignal Klima. *Herausgeber Lozán J. L., H. Graßl, P. Hupfer, Hamburg*, 464 pp.
- Fiedler, F., 1992: TRACT Operational Plan. *Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe / Forschungszentrum Karlsruhe*, 66 pp.
- Fiedler, F., 1982: Atmospheric circulation. 119-154. In: Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere. *Reidel Publ. Comp., Dordrecht*, 528 pp.
- Fiedler, F., 1987: Atmospheric transport of air pollutants in the mesoscale over hilly terrain: A review of the TULLA-experiment. 337-353. In: Regional and long-range transport of air pollution: Lectures of a course. *Edited by S. Sandroni, Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam*. 510 pp.
- Finlayson-Pitts, B. J., J. N. Pitts, 1986: Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques. *Wiley, New York*, 1098 pp.
- Gaffney, J. S., N. A. Marley, H. D. Steele, P. J. Drayton, J. M. Hubbe, 1999: Aircraft measurements of nitrogen dioxide and peroxyacyl nitrates using luminol chemiluminescence with fast capillary gas chromatography. *Environm. Sci. & Technol.* **33**, 3285-3289.
- Gaffney, J. S., R. Fajer, G. I. Senum, 1984: An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production: Use of heavy lipid solvents. *Atmos. Environm.* **18**, 215-218.
- Gerbig, Ch., S. Schmitgen, D. Kley, A. Volz-Thomas, K. Dewey, D. Haaks, 1999: An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument. *J. Geophys. Res.* **104**, 1699-1704.
- Gerbig, C., D. Kley, A. Volz-Thomas, D. S. McKenna, 1997: Zur Ozonbilanz in der Troposphäre: Flugzeuggestützte Messungen von Ozon, CO und NO_y. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, 3425, 152 pp.

- Gerbig, Ch., D. Kley, A. Volz-Thomas, J. Kent, K. Dewey, D. S. McKenna, 1996: Fast response resonance fluorescence CO measurements aboard the C-130: Instrument characterization and measurements made during North Atlantic Regional Experiment 1993. *J. Geophys. Res.* **101**, 29229-29238.
- Grunwald, J., N. Kalthoff, F. Fiedler, U. Corsmeier, 1998: Applications of different flight strategies to determine areally averaged turbulent fluxes. *Contr. Atmos. Phys.* **71**, 283-302.
- Grunwald, J., N. Kalthoff, U. Corsmeier, F. Fiedler, 1996: Comparison of areally averaged turbulent fluxes over non-heterogeneous terrain: results from the EFEDA-field experiment. *Boundary-Layer Meteorol.* **77**, 105-134.
- Grunwald, J., 1996: Messung und Analyse turbulenter Wärmeflüsse in der konvektiven, atmosphärischen Grenzschicht über inhomogenen Landoberflächen. *Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)*, 239 pp.
- Güsten, H., G. Heinrich, D. Sprung, 1998: Nocturnal depletion of ozone in the upper Rhine valley. *Atmos. Environ.* **32**, 1195-1202.
- Güsten, H., G. Heinrich, R. W. H. Schmidt, U. Schurath, 1994: A novel ozone sensor for various environmental applications. In: Ozone in the troposphere and stratosphere. *Editor: Hudson, R. D., Part I, 127 - 129, NASA Conference Publication 3266, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA.*
- Güsten, H., U. Schurath, 1993: Ein neuartiger Ozonsensor für vielfältige Anwendungen in der Umwelt. *PTB Mitteilungen* **103**, 324-328.
- Güsten, H., G. Heinrich, R. W. H. Schmidt, U. Schurath, 1992: A novel ozone sensor for direct eddy flux measurement. *J. Atmos. Chem.* **14**, 73-84.
- Güsten, H., G. Heinrich, 1990: Eignungsprüfung zweier Ozonsonden während einer bemannten Freiballonfahrt. *Primärbericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, 12.04.04P06A*, 17 pp.

- Hagen-Smit, A. J., E. F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull, W. Noble, 1951: Investigation on injury of plants from air pollution in the Los Angeles area. *Plant Physiol.* **27**, 18-34.
- Hammer, M.-U., 2001: Photochemische Indikatoren zur Charakterisierung der Oxidantienbildung bei Hochdruckwetterlagen. *Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)*, 138 pp.
- Hankers, R., 1989: The equipment of a research aircraft with emphasis on meteorological experiments. *Society of Flight Test Engineers, Reno, USA, 20th Annual Symposium Proceedings*, 7pp.
- Hartmann, J., 1997: Kyss 1989, ..., 1997 *Handbuch zur Interpretersache*, 41 pp.
- Hasel, M., 2002: Konvektive Vertikaltransporte über den französischen Seealpen (ESCOMPTE-Experiment) *Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe*, 97 pp.
- Heitlinger M., H. Geiß, D. Mihelcic, P. Müsgen, P. W. Pätz, M. Schultz, A. Volz-Thomas, 1995: Messung von Peroxiradikalen am Schauinsland über chemische Verstärkung. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, 3047.
- Herrmann, G., 1982: Christian Friedrich Schönbein, der Entdecker des Ozons. *Z. Meteor.* **32**, 199-204.
- Hidy, G. M., 2000: Ozone process insights from field experiments Part I: Overview. *Atmos. Environ.* **34**, 2001-2022.
- Holmes, J. R., 1989: Peroxyacetyl nitrate (PAN) measurements in the south coast air basin of California. *California Environmental Protection Agency, Research Note 89-4*, 4pp.
- Hutchinson, G. L., E. A. Brams, 1992: NO vs. N₂O emissions from an NH₄⁺-amended Bermuda grass pasture. *J. Geophys. Res.* **97**, 9889-9896.
- Hutchinson, G. L., W. X. Yang, C. E. Andre, 1999: Overcoming humidity dependence of the chromium trioxide converter used in luminol-based nitric oxide detection. *Atmos. Environ.* **33**, 141-145.

- Irving, P. M. (Ed.), 1991: Acidic deposition: State of science and technology. *The Nat. Acid Precip. Assess. Program, Washington D. C.* 265 pp.
- Jacob, D. J., 2000: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* **34**, 2131-2159.
- Jacobi, Ch., A. Scherf, A. H. Siemer, R. Roth, 1995: On the influence of sensor inertia on the estimation of turbulent fluxes from aircraft measurements. *Boundary-Layer Meteorol.* **76**, 97-108.
- Junkermann, W., 2001: An ultralight aircraft as platform for research in the lower troposphere: System performance and first results from radiation transfer studies in stratiform aerosol layers and broken cloud conditions. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **18**, 934-946.
- Kaimal, J. C., J. J. Finnigan, 1994: Boundary layer flows - Their structure and measurement. *Oxford University Press, New York, Oxford* 285 pp.
- Kalthoff, N., U. Corsmeier, K. Schmidt, Ch. Kottmeier, F. Fiedler, M. Habram, F. Slemr, 2002: Emissions of the city of Augsburg determined using the mass balance method. *Atmos. Environ.* **1**, 19-31.
- Kalthoff, N., V. Horlacher, U. Corsmeier, A. Volz-Thomas, B. Kolahgar, H. Geiß, M. Möllmann-Coers, A. Knaps, 2000: Influence of valley winds on transport and dispersion of airborne pollutants in the Freiburg-Schauinsland area. *J. Geophys. Res.* **105**, 1585-1597.
- Kanter, H.-J., F. Slemr, V. Mohnen, U. Corsmeier, 1996: Airborne chemical and meteorological measurements made during the 1992 TRACT experiment: Quality control and assessment. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **46**, 710-724.
- Kanter, H.-J., 1998: Persönliche Mitteilungen während der Qualitätssicherungsmaßnahmen zu BERLIOZ, und EVA.
- Kanter, H.-J., V. A. Mohnen, A. Volz-Thomas, W. Junkermann, K. Glaser, C. Weitkamp, F. Slemr, 2002: Quality assurance in TFS for inorganic compounds. *J. Atmos. Chem.* **42**, 235-253.

- Karl, T., A. Guenther, A. Jordan, R. Fall, W. Lindinger, 2001: Eddy covariance measurement of biogenic oxygenated VOC emissions from hay harvesting. *Atmos. Environ.* **35**, 491-495.
- Kelly, T. J., C. W. Spicer, G. F. Ward, 1990: An assessment of the luminol chemiluminescence technique for measurement of NO₂ in ambient air. *Atmos. Environ.* **24A**, 2397-2403.
- Khelif, D., S. P. Burns, C. A. Friehe, 1999: Improved wind measurements on research aircraft. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **16**, 860-875.
- Klemm, O., I. C. Ziomas, D. Balis, P. Suppan, J. Slemr, R. Romero, L. G. Vyras, 1998: A summer air pollution study in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* **32**, 2071-2087.
- Klemm, O., I. C. Ziomas, 1997: Urban emissions measured with aircraft. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **48**, 16-25.
- Klemm, O., M. K. Hahn, H. Giehl, 1996: Airborne, continuous measurement of carbon monoxide in the lower troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 115-120.
- Klemm, O., 1996: Five years of aircraft measurements of air pollution in an industrialized region in eastern Germany. *Meteorol. Zeitschrift* **5**, 221-233.
- Klemm, O., J. Werhahn, E. Schaller, H. Schlager, M. Krautstrunk, 1995: Charakterization of ozone plumes in eastern Germany. *Geophys. Res. Letters* **22**, 2021-2024.
- Klemm, O., E. Schaller, 1994: Aircraft measurement of pollutant fluxes across the borders of eastern Germany. *Atmos. Environ.* **28**, 2847-2860.
- Kleinman, L. I., 2000: Ozone process insights from field experiments - part II: Observation-based analysis for ozone production. *Atmos. Environ.* **34**, 2023-2033.
- Kleinman, L. I., Y.-N. Lee, S. R. Springston, L. Nunnermacker, X. Zhou, R. Brown, K. Hallock, P. Klotz, D. Leahy, J. H. Lee, L. Newman, 1994: Ozone formation at a rural site in the southeastern United States. *J. Geophys. Res.* **99**, 3469-3482.
- Kleinman, L. I., 1994: Low and high NO_x tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res.* **99**, 16831-16838.

- Kliner, D. A. V., B. C. Daube, J. D. Burley, S. C. Wofsy, 1997: Laboratory investigation of the catalytic reduction technique for measurement of atmospheric NO_y . *J. Geophys. Res.* **102**, 10759-10776.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. Nakajima, M. Ieda, M. Kanada, N. Toriyama, M. Nakane, 1996: Aircraft measurements of total reactive nitrogen and ozone over the western pacific in late autumn and winter. *Atmos. Environ.* **30**, 1631-1640.
- Kok, G. L., T. P. Holler, M. B. Lopez, H. A. Nachtrieb, M. Yuan, 1978: Chemiluminescent method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1071-1076.
- Komazaki, Y., H. Shimizu, S. Tanaka, 1999: A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide. *Atmos. Environ.* **33**, 4363-4371.
- Kondo, Y., S. Kawakami, M. Koike, D. W. Fahey, H. Nakajima, Y. Zhao, N. Toriyama, M. Kanada, G. W. Sachse, G. L. Gregory, 1997: Performance of an aircraft instrument for the measurement of NO_y . *J. Geophys. Res.* **102**, 28663-28671.
- Konrad, S., 1977: Charakterisierung eines Verfahrens zur Bestimmung der O_x -Konzentration in der Atmosphäre. *Diplomarbeit am Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre des Forschungszentrums Jülich*, 72 pp.
- Koßmann, M., R. Vögtlin, U. Corsmeier, B. Vogel, F. Fiedler, H.-J. Binder, N. Kalthoff, F. Beyrich, 1998: Aspects of the convective boundary layer structure over complex terrain. *Atmos. Environ.* **32**, 1323-1348.
- Koßmann, M., 1998: Einfluß orographisch induzierter Transportprozesse auf die Struktur der atmosphärischen Grenzschicht und die Verteilung von Spurengasen. *Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)*, 197 pp.
- Koßmann, M., U. Corsmeier, S. F. J. de Wekker, F. Fiedler, R. Vögtlin, N. Kalthoff, H. Güsten, B. Neining, 1999: Observations of handover processes between the atmospheric boundary layer and the free troposphere over mountainous terrain. *Contr. Atmos. Phys.* **72**, 329-350.

- Kottmeier, Ch., U. Corsmeier, F. Fiedler, R. Hankers, 2003: Forschungsflugzeug DO128 - ein fliegendes Labor für die Umwelt- und Klimaforschung am Forschungszentrum. *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* **35**, 1-2/2003, 25-30.
- Kottmeier, Ch., N. Kalthoff, U. Corsmeier, D. Robin, J. Thürauf, T. Hofherr, M. Hasel, 2002: Air pollutant distribution and mesoscale circulation systems during ESCOMPTE. 27th General Assembly of the European Geophysical Society, Nice, France, 21-26 April 2002.
- Kottmeier, Ch., T. Reetz, P. Puppert, N. Kalthoff, 2001: A new aerological sonde for dense meteorological soundings. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **18**, 1495-1502.
- Kottmeier, Ch., N. Kalthoff, 2001: Transport of trace gases from a large urban area by shallow and deep secondary circulation systems over complex terrain, Operationsplan ESCOMPTE. Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe / Forschungszentrum Karlsruhe, 21 pp.
- Krautstrunk, M., G. Neumann-Hauf, H. Schlager, O. Klemm, F. Beyrich, U. Corsmeier, N. Kalthoff, M. Kotzian, 2000: An experimental study on the planetary boundary layer transport of air pollutants over East Germany. *Atmos. Environ.* **34**, 1247-1266.
- Kuntze, K., 2000: Vertikaler Austausch und chemische Umwandlung von Spurenstoffen über topographisch gegliedertem Gelände. Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), 161 pp.
- Lalas, P., M. Tombrou-Tsella, M. Petrakis, D. N. Asimakopoulos, C. Helmis, 1987: An experimental study of the horizontal and vertical distribution of ozone over Athens. *Atmos. Environ.* **21**, 2681-2693.
- Laubach, J., K. G. McNaughton, 1998: A spectrum-independent procedure for correcting eddy fluxes measured with separated sensors. *Boundary-Layer Meteorol.* **89**, 445-467.
- Lauscher, F., 1984: Ozonbeobachtungen in Wien von 1853 bis 1981. Zusammenhänge zwischen Ozon und Wetterlagen. *Arbeiten aus der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik*, No. 284, Wien.

- Lauscher, F., 1983: Aus der Frühzeit atmosphärischer Ozonforschung. *Wetter und Leben* **35**, 69-80.
- Lehning, M., 1998: The regional pollutant budget in the atmospheric boundary layer: Concept, interpretations and observational results. *Meteorol. Zeitschrift* **7**, 112-119.
- Lehning, M., H. Richner, G. L. Kok, B. Neininger, 1998: Vertical exchange and regional budgets of air pollutants over densely populated areas. *Atmos. Environ.* **32**, 1353-1363.
- Lehning, M., H. Richner, G. L. Kok, 1996: Pollutant transport over complex terrain: Flux and budget calculations for the pollutant field campaign. *Atmos. Environ.* **30**, 3027-3044.
- Lehning, M., 1996: Transport processes and regional pollutant budgets over topography of varying complexity. *Dissertation ETH N° 11991*, Zürich 148 pp.
- Leighton, P. A., 1961: *Photochemistry of air pollution*. Academic Press, New York, London 300 pp.
- Lenschow, D. H., P. B. Krummel, S. T. Siems, 1999: Measuring entrainment, divergence and vorticity on the mesoscale from aircraft. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **16**, 1384-1400.
- Lenschow, D. H., J. Mann, L. Kristensen, 1994: How long is long enough when measuring fluxes and other turbulent statistics. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **11**; 661-673.
- Lenschow, D. H., 1986: Aircraft measurements in the boundary layer. 40-55. In: *Probing the atmospheric boundary layer*. Edited by Lenschow D. H., American Meteorological Society, Boston, 269 pp.
- Lenschow, D. H., A. C. Delany, B. B. Stankov, D. H. Stedman, 1980: Airborne measurements of the vertical flux of ozone in the boundary layer. *Boundary-Layer Meteorol.* **19**, 249-265.
- Levaggi, D., E. L. Kothny, T. Belsky, E. de Vara, P. K. Meuller, 1974: Quantitative analysis of nitric oxide in presence of nitrogen dioxide at atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 348-350.

- Levy, H., II, 1972: Photochemistry of the lower troposphere. *Planet. Space Sci.* **20**, 919-935.
- Liebig, J., C. F. Schönbein 1853 - 1868: Briefwechsel. Herausgeber Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig Barth, 1900, 10.
- Lin, X., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, S. C. Liu, 1988: On the nonlinearity of the tropospheric ozone production. *J. Geophys. Res.* **93**, 15879-15888.
- Lipp, A., J. Speckels, S. Vieweg, 1995: Flight test results using an integrated navigation system in mountainous terrain. *ISPA 95, International Symposium on Precision Approach and Automatic Landing, 21-24 February, 1995, Braunschweig, Germany, Proceedings, Deutsche Gesellschaft für Ortung und Navigation, 205-211.*
- Liu, S. C. M., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Huebler, P. C. Murphy, 1987: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distribution. *J. Geophys. Res.* **92**, 4191-4207.
- Löffler-Mang, M., M. Kunz, M. Kößmann, 1996: Eine nächtliche Kaltfront über orographisch gegliedertem Gelände und die Veränderung der Ozonkonzentration am Boden. *Meteorol. Zeitschrift* **5**, 308-317.
- Logan, J. A., 1985: Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.* **90**, 10463-10482.
- Lueck, R., F. Wolk, 1999: An efficient method for determining the significance of covariance estimates. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **16**, 773-775.
- Mann, J., D. H. Lenschow, 1994: Errors in airborne flux measurements. *J. Geophys. Res.* **99**, 14519-14526.
- Maeda, Y., K. Aoki, M. Munemori, 1980: Chemiluminescence method for the determination of nitrogen dioxide. *Anal. Chem.* **52**, 307-311.

- Marenco, A., V. Thouret, P. Nedelec, H. Smit, M. Helten, D. Kley, F. Karcher, P. Simon, K. Law, J. Pyle, G. Poschmann, R. Von Wrede, C. Hume, T. Cook, 1998: Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, an overview. *J. Geophys. Res.* **103**, 25631-25642.
- Mazely, T. L., R. R. Friedl, S. P. Sander, 1995: The production of NO_2 from the photolysis of peroxyacetyl nitrate. *J. Phys. Chem.* **20**, 2-23.
- McKendry, I. G., D. G. Steyn, S. O'Kane, P. Zawar-Reza, D. Heuff, 1998: Lower tropospheric ozone measurements by light aircraft equipped with chemiluminescent sonde. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **15**, 136-143.
- Menut, L., R. Vautard, C. Flammant, C. Abonnel, M. Beekmann, P. Chazette, P. H. Flammant, D. Gombert, D. Guédalia, D. Kley, M. P. Lefebvre, B. Lossec, D. Martin, G. Mégie, P. Perros, M. Sicard, G. Toupance, 2000: Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area: an overview of the ESQUIF Project. *Ann. Geophys.* **18**, 1467-1481.
- Mönnich, Erbo, 1992: Ozonsonde zur Bestimmung des vertikalen Ozonflusses nach der Eddy-Korrelationsmethode und für Flugmessungen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, Primärbericht 22001003 P01A, April 1992 22 pp.
- Mohnen, V. A., 1998: Qualitätssicherung für das Meßflugzeug D-IBUF. Persönliche Mitteilungen.
- Murphy, D. M., 1989: Time offsets and power spectra of the ER-2 data set from the 1987 Airborne Antarctic Ozone Experiment. *J. Geophys. Res.* **94**, 16773-16748.
- Neininger, B., W. Fuchs, M. Baeumle, A. Volz-Thomas, A. S.H. Prévôt, J. Dommen, 2001: A small aircraft for more than just ozone: METAIR's Dimona after then years of evolving development. *Proceedings of the 11th Symp. on Meteorol. Observations and Instrumentation*. Albuquerque, NM, USA, 123-128.
- Neuman, J. A., L. G. Huey, T. B. Ryerson, D. W. Fahey, 1999: Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1133-1136.

- Nickerson, E. C., G. Sosa, H. Hochstein, P. McCaslin, W. Luke, A. Schanot, 1992: Project Aguila: In situ measurements of Mexico City air pollution by a research aircraft. *Atmos. Environ.* **26**, 445-451.
- Nikitas, C., K. C. Clemitshaw, D. W. Oram, S. A. Penkett, 1997: Measurements of PAN in the polluted boundary layer and free troposphere using a Luminol-NO₂ detector combined with a thermal converter. *J. Atmos. Chem.* **28**, 339-359.
- Nolle, M., R. Ellul, H. Güsten, 2002: Constant flux-layer approach of historical Schönbein-type ozone measurements of the Gozo series from 1884 - 1900 - comparison with present day ozone records on Gozo. In: *Proceedings of the EUROTRAC Symposium 2002*, Garmisch-Partenkirchen, Germany. Edited by P. M. Midgley & M. Reuther, Margraf Verlag, Weikersheim, 310 pp.
- Nolle, M., 1996: Modifikation und Eigenschaften von Ozonmeßgeräten für deren Einsatz auf Linienflugzeugen. Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, 76 pp.
- Nyquist, H., 1928: Certain topics in telegraph transmission theory. *AIEE Trans.* **47**, 617-644.
- Olszyna, K. J., E. M. Bailey, R. Simonaitis, J. F. Meagher, 1994: O₃ and NO_y relationships at a rural site. *J. Geophys. Res.* **99**, 14557-14563.
- Panofsky, H. A., J. A. Dutton, 1984: *Atmospheric Turbulence*. Wiley-Interscience · New York, 397 pp.
- Parrish, D. D., F. C. Fehsenfeld, 2000: Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. *Atmos. Environ.* **34**, 1921-1957.
- Perros, P. E., T. Marion, 1999: Airborne measurements of NO_y and impact of this trace gas on atmospheric chemistry. *Analisis* **27**, N^o 4, 319-325.
- Peterson, M. C., R. E. Honrath, 1999: NO_x and NO_y over the northwestern North Atlantic: Measurements and measurement accuracy. *J. Geophys. Res.* **104**, 11695-11707.

- Pisano, J. T., J. W. Drummond, D. R. Hastie, 1996: A lightweight NO₂ instrument for vertical height profiles. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **13**, 400-406.
- Plumb, I. C., P. F. Vohralik, K. R. Ryan, 1999: Normalization of correlations for atmospheric species with chemical loss. *J. Geophys. Res.* **104**, 11723-11732.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, 1992: Numerical recipes in C, the art of scientific computing, second edition. Cambridge University Press, New York, Cambridge 994 pp.
- Ridley, B. A., J. G. Walega, J. E. Dye, F. E. Grahek, 1994: Distributions of NO, NO_x, NO_y and O₃ to 12 km altitude during the summer monsoon season over New Mexico. *J. Geophys. Res.* **99**, 25519-25534.
- Ridley, B. A., F. W. Grahek, J. G. Walega, 1992: A small, high-sensitivity, medium-response, ozone detector suitable for measurements from light aircraft. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **9**, 142-148.
- Rinke, M., 1993: TT-Primärbericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, 50U109.0P01A.
- Ritter, J. A., J. D. W. Barrick, C. E. Watson, G. W. Sachse, G. K. Gregory, B. E. Anderson, M. A. Woerner, J. E. Collins Jr., 1994: Airborne boundary layer flux measurements of trace species over Canadian boreal forest and northern wetland regions. *J. Geophys. Res.* **99**, 1671-1685.
- Ryerson, T. B., E. J. Williams, F. C. Fehsenfeld, 2000: An efficient photolysis system for fast-response NO₂ measurements. *J. Geophys. Res.* **105**, 26447-26461.
- Ryerson, T. B., L. G. Huey, K. Knapp, J. A. Neumann, D. D. Parrish, D. T. Sueper, F. C. Fehsenfeld, 1999: Design and initial characterization of an inlet for gas-phase NO_y measurements from aircraft. *J. Geophys. Res.* **104**, 5483-5492.
- Ryerson, T. B., M. P. Buhr, G. J. Frost, P. D. Goldan, J. S. Holloway, G. Hübler, B. T. Jobson, W. C. Kuster, S. A. McKeen, D. D. Parrish, J. M. Roberts, D. T. Sueper, M. Trainer, J. Williams, F. C. Fehsenfeld, 1998: Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes. *J. Geophys. Res.* **103**, 22569-22583.

- Santoso, E., R. Stull, 1999: Use of synthetic data to test flight patterns for a boundary layer field experiment. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **16**, 1157-1171.
- Sahand, S., 1989: Optimierung der Oberflächen-Chemilumineszenz für Ozonmessungen in der Atmosphäre. Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, 120 pp.
- Sahand, S., 1986: Nachweis niedriger Ozonkonzentrationen durch Oberflächenchemilumineszenz. Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, 86 pp.
- Schiff, H. I., G. I. Mackay, C. Castledine, G. W. Harris, Q. Tran, 1986: Atmospheric measurement of nitrogen dioxide with a sensitive luminol instrument. *Water, Air and Soil Pollution* **30**, 105-114.
- Schmid, O., 1993: Aufbau eines Kalibriersystems zum Test eines neuartigen Ozon-Chemilumineszenzdetektors für Flugzeugmessungen. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians Universität München.
- Schmidt, K., 1999: Vertikale Ozonsondierung innerhalb und außerhalb der Abluftfahne von Berlin. Studienarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, 109 pp.
- Schmidt, R. W. H., F. Slemr, U. Schurath, 1998: Airborne peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) measurements during TRACT 1992. *Atmos. Environ.* **32**, 1203-1227.
- Schmidt, R. W. H., 1989: Eine schnelle Ozonsonde zur Messung von Ozonflüssen. Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, 121 pp.
- Schönbein, C. F., 1844: Über die Erzeugung des Ozons auf chemischen Wege. Basel, 103ff.

- Schönbein, C. F., 1840: Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch. 632. In: *Annalen der Physik und Chemie* **50**, Herausgeber: J. C. Pogendorff, Verlag J. A. Barth Leipzig.
- Schufmann, G., H. Giehl, 1989: Anforderungen an die Meßsysteme und die Flugleistungen von Umweltmeßflugzeugen in Abhängigkeit von den Aufgabenstellungen. 1-34. In: *Fluggestützte Messungen von Luftverunreinigungen*. VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf 180 pp.
- Schurath, U., W. Speuser, R. Schmidt, 1991: Principle and application of a fast sensor for atmospheric ozone. *Fresenius J. Anal. Chem.* **340**, 544-547.
- Schurath, U., 1985: Chemische Reaktionen von SO₂, NO_x und organischen Verbindungen. 59-76. In: *Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten*. Herausgeber K. H. Becker und J. Löbel, Springer Verlag Berlin · Heidelberg, 264 pp.
- Seinfeld, J. H., 1989: Urban air pollution: State of the science. *Science* **243**, 745-752.
- Slemr, F., G. Baumbach, P. Blank, U. Corsmeier, F. Fiedler, R. Friedrich, M. Habram, N. Kalthoff, D. Klemp, J. Kühlwein, K. Mannschreck, M. Mollmann-Coers, K. Nester, HJ. Panitz, P. Rabl, J. Slemr, U. Vogt, B. Wickert, 2002: Evaluation of modelled spacially and temporarily highly resolved emission inventories of photochemical precursors for the city of Augsburg: The experiment EVA and its major results. *J. Atmos. Chem.* **42**, 207-233.
- Slemr, F., R. Friedrich, 1998: Evaluierung berechneter Emissionsdatensätze einer Stadt, Operationsplan zum Projekt EVA. Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, 51 pp.
- Smid, K., 1994: Greenpeace Luft - aktuell: Ozonsmog - die Stadt als Ozonquelle. Greenpeace e.V., Hamburg, 30 pp.
- Solomon, P., E. Cowling, G. Hidy, C. Furiness, 2000: Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe. *Atmos. Environ.* **34**, 1885-1920.

- Speuser, W., 1989: *Eine Chemilumineszenzsonde zur Messung von Ozonprofilen in der Atmosphäre. Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, 148 pp.*
- Spicer, C. W., D. V. Kenny, W. J. Shaw, K. M. Busness, E. G. Chapman, 1994: *A laboratory in the sky - new frontiers in measurements aloft. Environ. Sci. Technol.* **28**, **Nº 9**, 412-420.
- Stahelin, J., J. Dommen, 1994: *Vorläufige Ergebnisse des Projekts POLUMET (Schweiz): Sommersmog aus Sicht der Atmosphärenchemie. GAIA* **3**, 157-169.
- Steidl, N., 1999: *Der Ozonhaushalt während der BERLIOZ-Mesßkampagne im Großraum Berlin am 20.07.98. Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, 73 pp.*
- Stull, R. B., 1998: *An introduction to boundary layer meteorology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 666 pp.*
- Sun, J., R. Desjardins, L. Mahrt, I. MacPerson, 1998: *Transport of carbon dioxide, water vapor and ozone by turbulence an local circulations. J. Geophys. Res.* **103**, 25873-25885.
- Talbot, R. W., J. E. Dibb, B. L. Lefer, E. M. Scheuer, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, S. Smyth, D. R. Blake, N. J. Blake, G. W. Sachse, J. E. Collins, G. L. Gregory, 1997: *Large-scale distributions of tropospheric nitric, formic, and actetic acids over the western Pacific basin during wintertime. J. Geophys. Res.* **102**, 28303-28313.
- Tangermann-Dlugi, G., F. Fiedler, 1983: *Numerische Simulation turbulenter Ausbreitungsvorgänge in der atmosphärischen Grenzschicht. Wasserwirtschaft* **73**, 411-415.
- Taylor, N. M., C. Wagner-Riddle, G. W. Thurtell, E. G. Beauchamp, 1999: *Nitric oxide fluxes from an agricultural soil using a flux-gradient method. J. Geophys. Res.* **104**, 12213-12220.

- Thürauf, J., 2002: Windsysteme und Spurenstoffausbreitung während ESCOMPTE. Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, 129 pp.
- Tilmes, S., V. Mohnen, 2001: Messungen, Meßnetze, Qualitätssicherung. *promet* **27**, 55-67.
- Trainer, M., D. D. Parrish, P. D. Goldan, J. Roberts, F. C. Fehsenfeld, 2000: Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmos. Environ.* **34**, 2045-2061.
- Trainer, M., B. A. Ridley, M. P. Buhr, G. Kok, J. Walega, G. Hübler, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, 1995: Regional ozone and urban plumes in the southeastern United States: Birmingham, a case study. *J. Geophys. Res.* **100**, 18823-18834.
- Trainer, M., D. D. Parrish, M. P. Buhr, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld, K. G. Anlauf, J. W. Bottenheim, Y. Z. Tang, H. A. Wiebe, J. M. Roberts, R. L. Tanner, L. Newman, V. C. Bowersox, J. F. Meagher, K. J. Olszyna, M. O. Rodgers, T. Wang, H. Berresheim, K. L. Demerjian, U. K. Roychowdhury, 1993: Correlations of ozone with NO_y in photochemical aged air. *J. Geophys. Res.* **98**, 2917-2925.
- Umweltministerium Baden-Württemberg, 1993: Modellversuch Neckarsulm/Heilbronn - Erste Ergebnisse und Erfahrungen. Umweltministerium Baden-Württemberg, 70029 Stuttgart, 206 pp.
- Vay, S. A., B. E. Anderson, T. J. Conway, G. W. Sachse, J. E. Collins Jr., D. R. Blake, D. J. Westberg, 1999: Airborne observations of the tropospheric CO₂ distribution and its controlling factors over the South Pacific Basin. *J. Geophys. Res.* **104**, 5663-5676.
- VDI, 1989: Fluggestützte Messungen von Luftverunreinigungen. VDI Schriftenreihe Band 9, (VDI-Kommision Reinhaltung der Luft, Düsseldorf), 180 pp.
- Vörsmann, P., 1985: Ein Beitrag zur bordautonomen Windmessung. Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Universität Braunschweig (TH), 140 pp.

- Vogel, H., M. Memmesheimer, E. Reimer, P. Winkler, F. Fiedler, 2000: Typischer zeitlicher Verlauf von Photosmog-Episoden. *promet* **26**, 112-119.
- Vogel, H., 1991: Verteilungen reaktiver Luftbeimengungen im Lee einer Stadt - numerische Untersuchungen der relevanten Prozesse. Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), 167 pp.
- Volz-Thomas, A., H. Geiß, N. Kalthoff, 2000: Schauinsland ozone precursor experiment (SLOPE96): Scientific background and main results. *J. Geophys. Res.* **105**, 1553-1561.
- Volz, A., D. Kley, 1985: A resonance-fluorescence instrument for the ins-situ measurement of atmospheric carbon monoxide. *J. Atmos. Chem.* **2**, 345-357.
- Wachs, P., U. Corsmeier, F. Fiedler, 1992: TRACT - aircraft operational plan. Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe (TH)/ Forschungszentrum Karlsruhe, 83 pp.
- Wendel, G. J., D. H. Stedman, C. A. Cantrell, 1983: Luminol-based nitrogen dioxide detector. *Anal. Chem.* **55**, 937-940.
- Wesely, M. L., B. B. Hicks, 2000: A review of the current status of the knowledge on dry deposition. *Atmos Environ.* **34**, 2261-2282.
- White, E. H., O. Zafiriou, H. H. Kagi, J. H. M. Hill, 1964: Chemiluminescence of Luminol: The chemical reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 940-941.
- White, E. H., M. M. Bursey, 1964: Chemiluminescence of Luminol and related hydrazides: The light emission step. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 941-942.
- Williams, J., J. M. Roberts, S. B. Bertman, C. A. Stroud, F. C. Fehsenfeld, K. Baumann, M. P. Buhr, K. Knapp, P. C. Murphy, M. Nowick, E. J. Williams, 2000: A method for the airborne measurement of PAN, PPM and MPAN. *J. Geophys. Res.* **105**, 28943-28960.

- Williams, E. J., K. Baumann, J. M. Roberts, S. B. Bertman, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld, S. R. Springston, L. J. Nunnermacker, L. Newman, K. Olszyna, J. Meagher, B. Hartsell, W. Edgerton, J. R. Pearson, M. O. Rodgers, 1998: Intercomparison of ground-based NO_y measurement techniques. *J. Geophys. Res.* **103**, 22261-22280.
- Williams, E. J., E. A. Davidson, 1993: An intercomparison of two chamber methods for the determination of emissions of nitric oxide from soil. *Atmos. Environ.* **27**, 2107-2113.
- Wolff, G. T., P. J. Lioy, G. D. Wight, R. E. Pasceri, 1977: Aerial investigation of the ozone plume phenomenon. *J. Air Poll. Contr. Assoc.* **27**, No 5, 460-463.
- Wyngaard, J. C., 1986: Measurement physics. 5-28. In: *Probing the atmospheric boundary layer*. Edited by Lenschow D. H., American Meteorological Society, Boston, 269 pp.
- Yasuaki, M., K. Aoki, M. Munemori, 1980: Chemiluminescence method for the determination of nitrogen dioxide. *Anal. Chem.* **52**, 307-311.
- Yushkov, V., A. Oulanovsky, N. Lechenuk, I. Roudakov, K. Arshinov, F. Tikhonov, L. Stefanutti, F. Ravegnani, U. Bonafé, T. Georgiadis, 1999: A chemiluminescent analyzer for stratospheric measurements of the ozone concentration (FOZAN). *J. Atmos. Oceanic Technol.* **16**, 1345-1350.
- Zhang, J., R. Trivikrama, 1999: The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level ozone concentrations. *J. Appl. Meteorol.* **38** 1674-1691.
- Ziereis, H., H. Schlager, P. Schulte, I. Köhler, R. Marquardt, C. Feigl, 1999: In situ measurements of the NO_x distribution and variability over the eastern North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **104**, 16021-16032.
- Zimmermann, H., 1995: Field phase report of the TRACT field measurement campaign. *EUROTRAC International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen*, 196 pp.

A Forschungsflugzeug Dornier 128-6, D-IBUF

A.1 Technische Daten

Länge:	11.7 m / 13.8 m, ohne / mit Nasenmast
Höhe:	3.9 m
Spannweite:	15.5 m
Flügelfläche:	29.0 m ²
Maximales Startgewicht:	4350 kg
Maximales Landegewicht:	4140 kg
Leergewicht:	2750 kg
Maximale Nutzlast:	800 kg
Höchstgeschwindigkeit:	77 m s ⁻¹
Messgeschwindigkeit:	65 m s ⁻¹
Mindegeschwindigkeit:	33 m s ⁻¹
Max. Flughöhe:	6100 m
Min. Flughöhe:	6.1 m / 30.5 m, über See / Land
Sink- / Steigrate:	5 m s ⁻¹
Max. Flugdauer:	6 h / 3.5 – 4 h Transfer- / Messflug
Max. Reichweite:	1200 km
Max. Kraftstoffmenge:	1150 kg
Startstrecke:	600 m (auch unbefestigt)
Triebwerke:	2 Propellerturbinen PT 6A-110 à 450 PS

A.2 Messausrüstung Dornier 128-6, D-IBUF

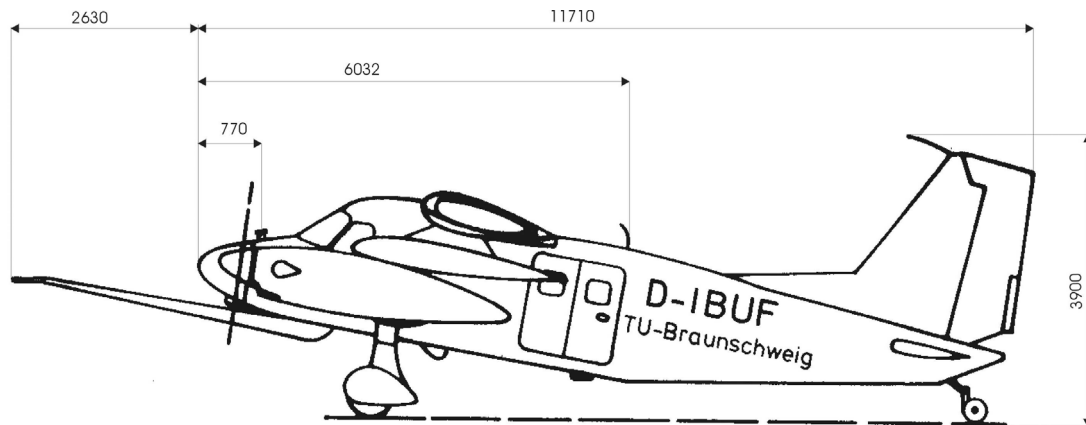


Abbildung 54: Seitenansicht der Dornier 128-6, D-IBUF mit Bemaßung.

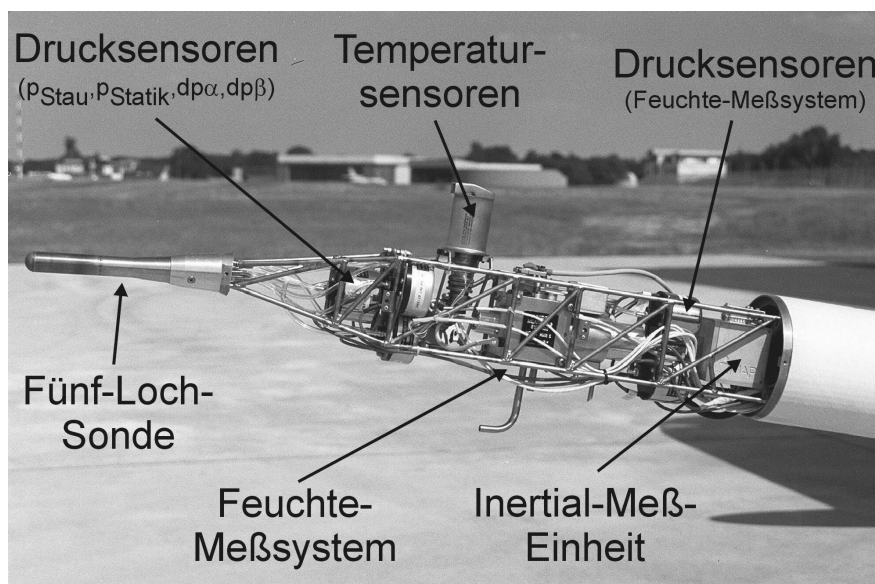


Abbildung 55: Messkopf der Dornier 128-6, D-IBUF

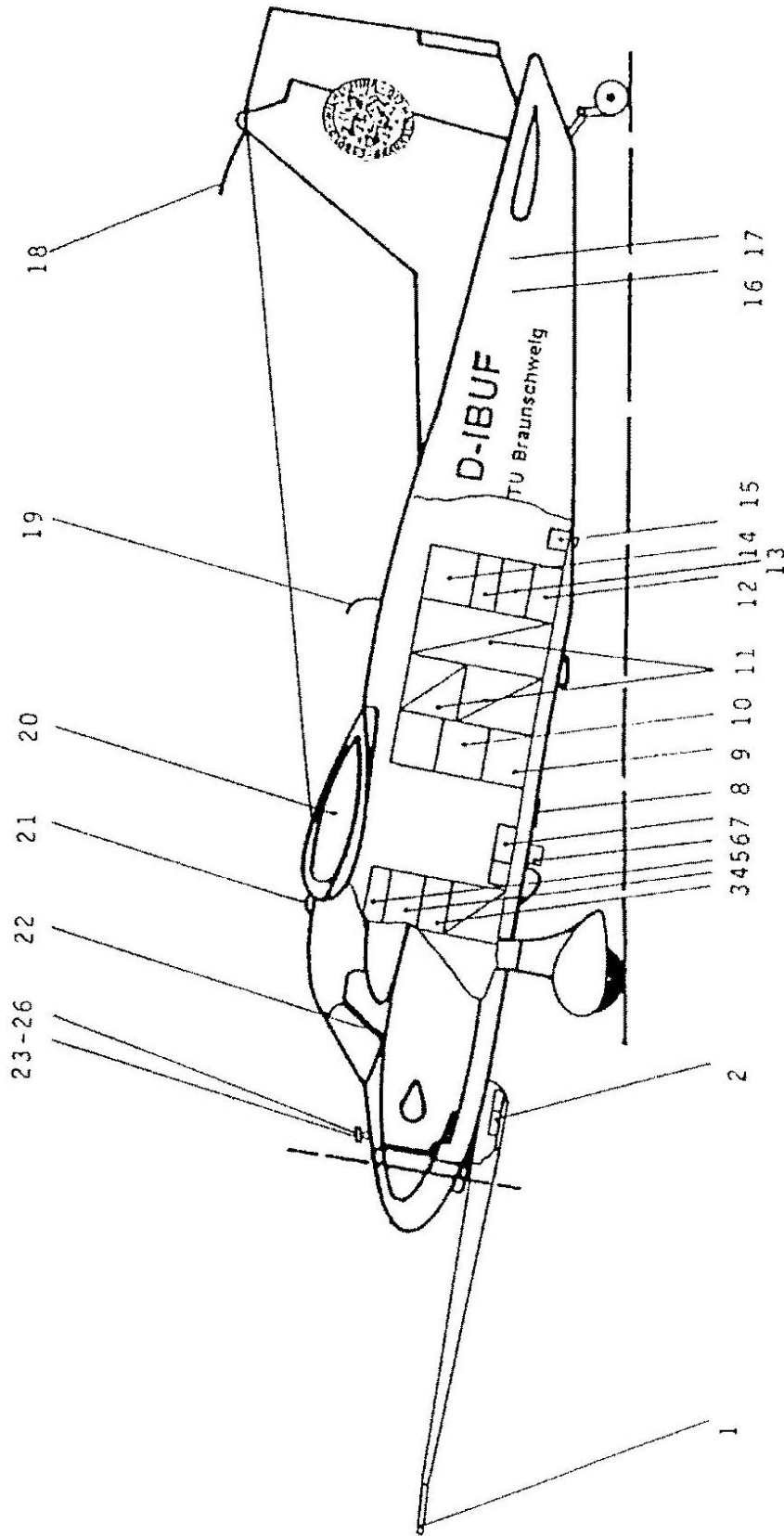


Abbildung 56: Seitenansicht der Dornier 128-6, D-IBUF mit Einbauorten der Messausrüstung (siehe Tabelle 18 und 19)

Tabelle 18: Standardmessausrüstung der Dornier 128-6, D-IBUF, des Instituts für Flugführung der Universität Braunschweig

Nr. in Abb. 56	Parameter	Instrument, Sensor, Ausrüstung,	Einheit	Bemerkungen
1	Statischer Druck, dynamischer Druck Differenzdruck	Rosemount 5-Loch-Sonde	hPa	
2	Statischer Druck, dynamischer Druck Differenzdruck	Rosemount 1221, 1201 Drucksensoren	hPa	
3		Epson Nadeldrucker		Graphik
4		Flachbildschirm		Messwertanzeige
5	Position	Novatel Differential	Grad	
	Geschwindigkeit	GPS-Empfänger	mph	
6	Flughöhe	Optech 501 Laser Höhenmesser	m	
7	Roll-, Nick-, Giergeschwindigkeit, Beschleunigungen, INS Position, Geschwindigkeit über Grund	Honeywell Lasernav	Grad mph $m s^{-1}$	
8	Radarhöhe	Sperry Radar-Höhenmesser	m	

9	Datenerfassung, Datenaufbereitung	Computer		
16	Höhenruderausschlag	P&G Potentiometer		
17	Seitenruderausschlag	P&G Potentiometer		
18	Druckmessung für Cockpitinstrumente	Pitot Rohr	hPa	
20	Querruderausschlag	P&G Potentiometer	Grad	
21	GPS Signale	GPS-Antenne	Grad, Zeit	
22	Feuchte	Lyman-alpha (schneller Sensor)	Mischungs- verhältnis	
23	Temperatur	Rosemount Temperatursensor PT100	°C	langsam
24	Temperatur	offener Rosemount Temperatur- sensor PT100	°C	schnell
25	Feuchte	Aerodata-Humicap	% rel. Feuchte	
26	Feuchte	Meteorlabor Taupunkt- spiegel TP 3	°C Taupunkt	
1, 2, 9	Wind, horizontal	5-Loch-Sonde; GPS	$m s^{-1}$	
1, 2, 9	Wind, vertikal	5-Loch-Sonde	$m s^{-1}$	

Tabelle 19: Vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrum Karlsruhe eingebracht, erweiterte Messausrüstung der Dornier 128-6, D-IBUF.

Nr. in Abb. 56	Parameter	Instrument, Sensor, Ausrüstung,	Einheit	Bemerkungen
11 - 14	Spurengase	Chemiemodul		Drei 19" Regale
15	Erdoberflächentemperatur	KT19 Sensor	$^{\circ}C$	Scanmodus austauschbar
19	Luftfeinlass für Spurengasmessungen			
19, 15	Solarstrahlung	2 Kipp & Zonen Pyranometer CM 22	$W m^{-2}$	Oberer und unterer Halbraum
19, 15	Infrarotstrahlung	2 Kipp & Zonen Pyrgeometer CG 4	$W m^{-2}$	Oberer und unterer Halbraum
11	O ₃	Environnement S.A. O3 41M	ppb	Mittelwert
11	O ₃	Schneller Ozon Sensor	ppb	Fluktuation
11	NO ₂ , NO _x , NO _x + PAN, NO _y	NOxTOy	ppb	
11	CO	Aero Laser AL5001	ppb	
11	CO ₂	LI-COR LI-6252	ppm	
11	Datenerfassung	19" Industrie PC		LabView

14	Frontend Zusatzausrüstung	Flachbildschirm, Tastatur		Laboranalyse
14	Luftprobensammlung	Bis zu 30 Kanister		Doppel-PC
14	Datenerfassung Kameras, DGPS	19" Industrie PC		spektral VIS + NIR
12	Oberflächenreflektivität	Spektraler 3-Kanal Linescanner		sichtbares Spektrum
12	Oberflächenreflektivität	CCD-Kamera		Vertikalsondierung
15	Temperatur, Feuchte, Druck, Wind	Bis zu 30 Fallsonden	°C, %, hPa , $m s^{-1}$	
22	Cockpitsicht	Videocamera		Sichtbares Spektrum

B Chemiemodul

B.1 Gasanalysatoren

B.1.1 Environnement S.A. O3 41M

<i>Hersteller:</i>	<i>Groupe Environnement S.A., Poissy, Frankreich</i>	
<i>Seriennummer:</i>	<i>282</i>	<i>1. Referenzgerät</i>
	<i>370</i>	<i>2. Referenzgerät</i>
	<i>468</i>	<i>Chemiemodul</i>
<i>Gas:</i>	<i>O₃</i>	
<i>Messverfahren:</i>	<i>UV-Absorption</i>	
<i>Messbereiche²⁸:</i>	<i>0.100, 0.200, 0.500, 1.000, 10.00 ppm</i>	
<i>Einheiten:</i>	<i>ppm, mg m⁻³</i>	
<i>Rauschen:</i>	<i>5 · 10⁻⁴ ppm</i>	<i>Mittelungszeit: 50 s</i>
<i>Nachweisgrenze (2σ):</i>	<i>10⁻³ ppm</i>	<i>bei 5 Zyklen = 50 s</i>
<i>Mittlungsintervall²⁸:</i>	<i>1 – 9 Zyklen à 10 s</i>	50 s
<i>Nullpunktdrift:</i>	<i>< 1 ppb pro 7 Tage</i>	
<i>Empfindlichkeitsdrift:</i>	<i>< 1 % pro 7 Tage</i>	
<i>Linearität:</i>	<i>±1 %</i>	
<i>Gasfluss:</i>	<i>1.6 l min⁻¹</i>	
<i>Temperaturabhängigkeit:</i>	<i>automatische Kompensation</i>	
<i>Druckabhängigkeit:</i>	<i>automatische Kompensation</i>	
<i>Ausgangssignal²⁸:</i>	<i>0 – 1 V, 0 – 10 V, 0 – 20 mA, 4 – 20 mA</i>	
<i>Betriebstemperatur:</i>	<i>15 – 35 °C</i>	

²⁸Einstellung während aller Messungen in Fettschrift

B.1.2 Chemilumineszenz-Ozonsonde

<i>Hersteller:</i>	<i>Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen</i>	
<i>Seriennummer:</i>	<i>n/a</i>	<i>Einzelstück</i>
<i>Gas:</i>	<i>O₃</i>	
<i>Messverfahren:</i>	<i>Chemilumineszenz mit Coumarin 47</i>	
<i>Trägheitszeit:</i>	<i>0.05 s</i>	
<i>Genauigkeit:</i>	<i>±2 %</i>	
<i>Gasfluss:</i>	<i>80 – 100 l_n min⁻¹</i>	
<i>Ausgangssignal</i>	<i>0 – 10 V</i>	

Tabelle 20: Herstellungsverfahren von Chemilumineszenzplättchen für Ozonsonden

	Rinke, M., 1993	Speuser W., 1989	Sahand, S., 1989	Grüsten, H. ²⁹
Trägermaterial	DC-Alufolie + Kieselgel 60	DC-Alufolie + Kieselgel 60	DC-Alufolie + Kieselgel 60	DC-Alufolie + Kieselgel 60
Vorbehandlung	Vortrocknung Siehe S. 5	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe
Trägermaterial				
Farbstofflösung	6 g Coumarin 47 + 16 g Gallussäure in 1 l Methanol + 1 l Imprägniermittel	6 g Coumarin 47 + 16 g Gallussäure 1 l Methanol + 1 l Imprägniermittel	6 g Coumarin 47 + 16 g Gallussäure 1 l Methanol + 1 l Imprägniermittel	4.64 g Coumarin 47 + 17.6 g Gallussäure 1 l Methanol + 1 l Imprägniermittel
Imprägniermittel	Silicon Imprägniermittel Roth Nr. 0027	Silicon Imprägniermittel Roth	Silicon Imprägniermittel Roth Nr. 0027	Siliconöl- emulsion Roth Nr. 5707.1
Verweildauer	300 s	120 s	300 s	keine Angabe
Behandlung nach dem Farbstoffbad	60 min bei 60 °C im Trockenschrank	90 min bei 60 °C im evakuierten Trockenschrank	90 min bei 60 °C im evakuierten Trockenschrank	60 min bei 60 °C im evakuierten Trockenschrank
Zweite	nicht immer	erfolgt	erfolgt	erfolgt

	<i>erfolgt</i>			
<i>Hydrophobierung</i>				
<i>Imprägniermittel</i>	<i>Rotisilon A flüssig, Nr. 0831</i>	<i>1 Teil Rotisilon + 10 Teile Tetra- chlorkohlenstoff</i>	<i>1 Teil Rotisilon Roth Nr. 0831 + 10 Teile Tetra- chlorkohlenstoff</i>	<i>1 Teil Rotisilon A Roth Nr. 0830.1 + 1 Teil Methanol</i>
<i>Verweildauer</i>	<i>keine Angabe</i>	<i>120 s</i>	<i>240 s</i>	<i>20 min</i>
<i>Nachbehandlung</i>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Trocknen wie oben</i>	<i>Trocknen</i>	<i>Trocknen wie oben</i>
<i>Aufbewahrung</i>	<i>Exikator</i>	<i>Exikator</i>	<i>keine Angabe</i>	<i>keine Angabe</i>

B.1.3 NO_xTO_y

Hersteller:	MetAir AG, Illnau, Schweiz Enviscope GmbH, Frankfurt Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen	
Seriennummer:	n/a	Einzelstück
Gas:	NO ₂ , NO _x NO _x + PAN, NO _y	
Messverfahren:	Chemilumineszenz mit Luminol	
Konverter:	NO: CrO ₃ PAN: thermisch NO _y : Mo + CrO ₃	
Einheiten:	n /a	individuelle Kalibrierung
Rauschen:	0.04 ppb / 0.1 ppb	NO ₂ bei 2 ppb / 12 ppb
Nachweisgrenze:	18 ppt	
Trägheitszeit:	0.28 s	NO ₂
Nullpunktdrift:	< 10 ppt pro Stunde	
Empfindlichkeitsdrift:	< 5 %	innerhalb 20 Tage
Genauigkeit:	5.5 %	NO ₂
Gasfluss:	4 · 100 ml _n min ⁻¹	
Ausgangssignal	TTL und 0 – 5 V	
Temperaturabhängigkeit:	thermostatisiert	
Betriebstemperatur:	0 – 45 °C	

B.1.4 Aero-Laser AL5001

<i>Hersteller:</i>	<i>Aero-Laser GmbH, Garmisch-Partenkirchen</i>	
<i>Seriennummer:</i>	<i>02</i>	
<i>Gas:</i>	<i>CO</i>	
<i>Messverfahren:</i>	<i>UV Resonanz-Fluoreszenz</i>	
<i>Messbereich</i>	<i>100 ppm</i>	
<i>Einheiten:</i>	<i>ppb</i>	
<i>Nachweisgrenze:</i>	<i>< 2.5 ppb, Integrationszeit: 10 s</i>	
<i>Empfindlichkeit:</i>	<i>50 – 60 counts ppb⁻¹</i>	
<i>Ansprechzeit:</i>	<i>1 s</i>	<i>Signalverzögerung: 3 s</i>
<i>Nullpunktdrift:</i>		
<i>Empfindlichkeitsdrift:</i>		
<i>Linearität:</i>		
<i>Gasfluss:</i>	<i>ml min⁻¹</i>	
<i>Temperaturabhängigkeit:</i>	<i>thermostatisiert</i>	
<i>Druckabhängigkeit:</i>	<i>keine</i>	
<i>Ausgangssignal:</i>	<i>RS 232</i>	<i>9600, 8N1</i>
<i>Betriebstemperatur:</i>	<i>15 – 40 °C</i>	

B.1.5 LI-COR LI-6252

Hersteller:	LI-COR inc.	Lincoln, Nebraska, USA
Seriennummer:	Nr. IRG2-465	Chemiemodul
Gas:	CO ₂	
Messverfahren:	IR Absorption	
Messbereich ³⁰ :	0 – 3000 ppm	0 – 1000 ppm
Einheiten:	$\mu\text{mol mol}^{-1}$ (ppm), $\mu\text{g g}^{-1}$	
Rauschen:	0.2 ppm typ., 0.4 ppm max.	
Wiederholbarkeit:	± 0.2 ppm	kurzzeitig
Nachweisgrenze	n/a	
Ansprechzeit ³⁰ :	1 – 30 s	1 s
Nullpunktdrift:	< 1 ppm pro Stunde	bei 25 °C
Empfindlichkeitsdrift:	< 1 ppm pro 24 Stunden	bei 25 °C, 350 ppm
Genauigkeit:	± 1 ppm typ., ± 2 ppm max.	bei 350 ppm
Gasfluss:	$\leq 10 \text{ l } 60 \text{ s}^{-1}$	
Temperaturabhängigkeit:	automatische Kompensation	
Querempfindlichkeit:	< 2 ppm für 0 → 100 % H ₂ O	25 °C, CO ₂ -feies Gas
Ausgangssignal ³⁰ :	0 – 100 mV, 0 – 5 V , 0 – 20 mA	
Betriebstemperatur:	0 – 50 °C	

³⁰Einstellung während aller Messungen in Fettschrift

B.1.6 Messwerterfassungssystem

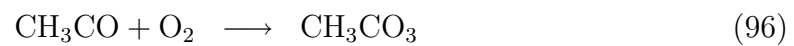
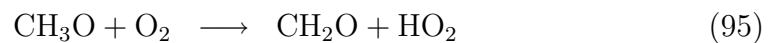
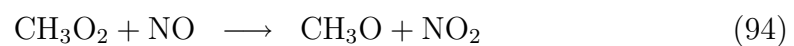
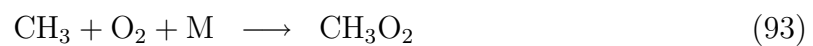
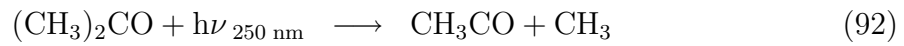
Tabelle 21: Komponenten des Messwerterfassungssystems des Chemiemoduls

Komponente	Typ	Beschreibung
Hauptplatine	IPC	All-in-One CPU-Karte auf passiver PCI-ISA Busplatine
Hauptspeicher	64 MB SD-RAM	PC-100
Festplatte	2.16 GB IDE	Samsung WA32163A
Diskettenlaufwerk	3.5 Zoll, 1.44 MB	TEAC FD 235
PCMCIA-Adapter	2-Port	
Flash DISK	64 MB	PCMCIA-Ausführung , hot-plug-fähig
A/D Wandler	NI PCI6031E	National Instruments, 32 Kanäle (differenziell), 16-bit, 0 – 10 V (unipolar), –10 – +10 V (bipolar), PCI
Zählerkarte	CIO-CTR10	Computer Boards, AMD 9513, 10 Kanäle, 16-bit, PCI
D/A Karte	PCI-6208	ADLINK, 8 Kanäle, 16-bit, $\pm 10 V$, 4 – 20 mA, PCI
Funkuhrenkarte	Hopf 6036	automatische Synchronisierung auf DCF-77, ISA
Netzwerkkarte	3C-509B Combo	3-Com Multiport (AUI, BNC, 10BaseT)
SCSI-Adapter	Adaptec 2940AU	Ultra SCSI
Betriebssystem	NT4.0 SP5	Windows NT Professional
Software	LabView 5.1	National Instruments

C Reaktionsgleichungen

C.1 PAN-Erzeugung

Erzeugung bekannter PAN-Konzentrationen in synthetischer Luft auf Basis der Photolyse von Aceton in Anwesenheit von NO. Die PAN-Konzentrationen werden über die NO-Konzentration, die zu mehr als 95 % (Konrad, 1997) in PAN überführt wird, gesteuert.



D Tabellen

D.1 Chemische Substanzen

Tabelle 22: Chemische Substanzen und ihre Zugehörigkeit zu Stoffgruppen

Substanz	Symbol	Summenformel	NO _x	NO _y	O _x
Stickstoff	N ₂	N ₂			
Stickstoffmonoxid	NO	NO	X	X	
Stickstoffdioxid	NO ₂	NO ₂	X	X	X
Nitratradikal	NO ₃	NO ₃		X	
Stickstoffpentoxid	N ₂ O ₅	N ₂ O ₅		X	
Salpetrige Säure	HONO	HNO ₂		X	
Salpetersäure	HNO ₃	HNO ₃		X	
Peroxisalpetersäure	HNO ₄	HNO ₄		X	
Peroxiacetylnitrat	PAN	CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂		X	
Chlornitrat	ClONO ₂	CrONO ₂		X	
Bromnitrat	BrONO ₂	BrONO ₂		X	
Ozon	O ₃	O ₃			X
Kohlenmonoxid	CO	CO			
Kohlendioxid	CO ₂	CO ₂			
Chromtrioxid	CrO ₃	CrO ₃			
Molybdän	Mo	Mo			

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Die Doktorandenstelle wurde im Rahmen des Troposphären Forschungsschwerpunkts vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie finanziert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Fiedler für die Ermöglichung der Dissertation im Rahmen meiner Anstellung bei der Universität Karlsruhe, für die Betreuung der Arbeit auch nach seinem Eintritt in den Ruhestand und meinem Ausscheiden aus dem Institut sowie für das mir erwiesene Vertrauen bei der Planung und Beschaffung der Komponenten des Chemiemoduls.

Herrn Prof. Dr. Ch. Kottmeier danke ich für die Übernahme des Korreferats, die Möglichkeit der Durchführung verschiedenster Test und Messflüge im Rahmen von Konvex 2000, für viele Tips und die Einführung in kyss.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Corsmeier für die Initiierung der Entwicklung des Chemiemoduls, seine stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung zu allen Zeiten sowie für die gemeinsame Planung und Durchführung der Flugmessungen.

Mein Dank gebührt ebenfalls der Mannschaft des Forschungsflugzeugs D-IBUF der Technischen Universität Braunschweig, unter Leitung von Herrn Dipl. Ing. R. Hankers, deren unermüdlicher Einsatz wesentlich zum Gelingen der Messungen beigetragen hat.

Den Mitarbeitern der Firmen Enviscope und Ansyco danke ich für die Umsetzung des Chemiemoduls und des Kalibrators mit vielen interessanten Lösungsdetails und die stets unkomplizierte und prompte Unterstützung bei Problemen und Fragen.

Ich danke den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt sowie Herrn Alfons Megerle für die Anfertigung der Ozonsonden und diverse Einsätze in letzter Minute.

Meinen Institutskolleginnen und Institutskollegen danke ich für die durch Hilfsbereitschaft geprägte Arbeitsatmosphäre, besonders Frau G. Klinck und Herrn J. Weppner.

**Wissenschaftliche Berichte des
Instituts für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe**

Bisher erschienen:

- Nr. 1 *Fiedler, F., Prenosil, T.:*
 Das MESOKLIP-Experiment.
 (Mesoskaliges Klimaprogramm im Oberrheintal). August 1980
- Nr. 2: *Tangermann-Dlugi, G.:*
 Numerische Simulationen atmosphärischer
 Grenzschichtströmungen über langgestreckten mesoskaligen
 Hügelketten bei neutraler thermischer Schichtung. August 1982
- Nr. 3: *Witte, N.:*
 Ein numerisches Modell des Wärmehaushalts fließender Gewässer
 unter Berücksichtigung thermischer Eingriffe. Dezember 1982
- Nr. 4: *Fiedler, F. und Höschele, K. (Hrsg.):*
 Prof. Dr. Max Diem zum 70. Geburtstag. Februar 1983 (vergriffen)
- Nr. 5: *Adrian, G.:*
 Ein Initialisierungsverfahren für numerische mesoskalige
 Strömungsmodelle. Juli 1985
- Nr. 6: *Dorwarth, G.:*
 Numerische Berechnung des Druckwiderstandes typischer
 Geländeformen. Januar 1986
- Nr. 7: *Vogel, B., Adrian, G., Fiedler, F.:*
 MESOKLIP-Analysen der meteorologischen Beobachtungen von
 mesoskaligen Phänomenen im Oberrheingraben. November 1987
- Nr. 8: *Hugelmann, C.-P.:*
 Differenzenverfahren zur Behandlung der Advektion. Februar 1988
- Nr. 9: *Hafner, T.:*
 Experimentelle Untersuchungen zum Druckwiderstand der Alpen.
 April 1988

- Nr. 10: Corsmeier, U.:
Analyse turbulenter Bewegungsvorgänge in der maritimen atmosphärischen Grenzschicht. Mai 1988
- Nr. 11: Walk, O. and Wieringa, J.(eds):
Tsumeb Studies of the Tropical Boundary-Layer Climate. Juli 1988
- Nr. 12: Degrazia, G. A.:
Anwendung von Ähnlichkeitsverfahren auf die turbulente Diffusion in der konvektiven und stabilen Grenzschicht. Januar 1989
- Nr. 13: Schädler, G.:
Numerische Simulationen zur Wechselwirkung zwischen Landoberflächen und atmopärischer Grenzschicht. November 1990
- Nr. 14: Heldt, K.:
Untersuchungen zur Überströmung eines mikroskaligen Hindernisses in der Atmosphäre. Juli 1991
- Nr. 15: Vogel, H.:
Verteilungen reaktiver Luftbeimengungen im Lee einer Stadt - Numerische Untersuchungen der relevanten Prozesse. Juli 1991
- Nr. 16: Höschele, K.(ed.):
Planning Applications of Urban and Building Climatology - Proceedings of the IFHP / CIB-Symposium Berlin, October 14 - 15, 1991. März 1992
- Nr. 17: Frank, H.P.:
Grenzschichtstruktur in Fronten. März 1992
- Nr. 18: Müller, A.:
Parallelisierung numerischer Verfahren zur Beschreibung von Ausbreitungs- und chemischen Umwandlungsprozessen in der atmosphärischen Grenzschicht. Februar 1996

- Nr. 19: Lenz, C.-J.:
Energieumsetzungen an der Erdoberfläche in gegliedertem Gelände. Juni 1996
- Nr. 20: Schwartz, A.:
Numerische Simulationen zur Massenbilanz chemisch reaktiver Substanzen im mesoskaligen Bereich. November 1996
- Nr. 21: Beheng, K.D.:
*Professor Dr. Franz Fiedler
zum 60. Geburtstag. Januar 1998*
- Nr. 22: Niemann, V.:
Numerische Simulation turbulenter Scherströmungen mit einem Kaskadenmodell. April 1998
- Nr. 23: Koßmann, M.:
Einfluß orographisch induzierter Transportprozesse auf die Struktur der atmosphärischen Grenzschicht und die Verteilung von Spurengasen. April 1998
- Nr. 24: Baldauf, M.:
*Die effektive Rauigkeit über komplexem Gelände
- Ein Störungstheoretischer Ansatz. Juni 1998*
- Nr. 25: Noppel, H.:
Untersuchung des vertikalen Wärmetransports durch die Hangwindzirkulation auf regionaler Skala. Dezember 1999
- Nr. 26: Kuntze, K.:
Vertikaler Austausch und chemische Umwandlung von Spurenstoffen über topographisch gegliedertem Gelände. Oktober 2001
- Nr. 27: Wilms-Grabe, W.:
Vierdimensionale Datenassimilation als Methode zur Kopplung zweier verschiedenskaliger meteorologischer Modellsysteme. Oktober 2001

- Nr. 28: Grabe, F.:
*Simulation der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre,
Vegetation und Erdoberfläche bei Verwendung unterschiedlicher
Parametrisierungsansätze. Januar 2002*
- Nr. 29: Riemer, N.:
*Numerische Simulationen zur Wirkung des Aerosols auf die
troposphärische Chemie und die Sichtweite. Mai 2002*
- Nr. 30: Braun, F. J.:
Mesoskalige Modellierung der Bodenhydrologie. Dezember 2002
- Nr. 31: Kunz, M.:
*Simulation von Starkniederschlägen mit langer Andauer
über Mittelgebirgen. März 2003*
- Nr. 32: Bäumer, D.:
*Transport und chemische Umwandlung von Luftschadstoffen im
Nahbereich von Autobahnen - numerische Simulationen. Juni 2003*
- Nr. 33: Barthlott, C.:
*Kohärente Wirbelstrukturen in der atmosphärischen Grenzschicht.
Juni 2003*
- Nr. 34: Wieser, A.:
*Messung turbulenter Spurengasflüsse vom Flugzeug aus.
Januar 2005*