

Thema der Diplomarbeit:
Entwicklung eines Verfahrens zur simultanen,
gaschromatographisch-
isotopenmassenspektrometrischen Analytik
von NO, N₂ und N₂O in Luftproben

Development of a method for a simultaneous gas chromatographic and isotope-
ratio-mass spectrometric analysis of NO, N₂ and N₂O in air samples

Erstprüfer: Herr Prof. Dr.- Ing. Günter Baumbach

Zweitprüfer: Herr Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Diplomand: Achim Haller (Matrikelnummer 2187730)

Studiengang: Umweltschutztechnik

Forschungszentrum Karlsruhe

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

Bereich Atmosphärische Umweltforschung (IMK-IFU)

Kreuzeckbahnstraße 19

82467 Garmisch Partenkirchen

Beginn der Arbeit: 15.1.09

Abgabe der Arbeit: 15.7.09

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Dr. Nicolas Brüggemann in der Abteilung Zentrum für stabile Isotope (CSI) am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Bereich atmosphärische Umweltforschung (IMK-IFU) im Zeitraum vom 15.1.09 bis 15.7.09 angefertigt.

Ich bedanke mich herzlich bei Dr. Nicolas Brüggemann, der mich bei allen Problemen freundlich unterstützt hat. Vor allem schätzte ich seine Tipps und Vorschläge.

Des Weiteren bedanke ich mich bei dem Laborleiter Rudolf Meier für die gute fachliche Betreuung.

Zu guter Letzt danke ich meiner Schwester Doris, die mich beim Schreiben meiner Arbeit immens unterstützt hat.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Achim Haller, den 15.07.09

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Stickstoff in der Atmosphäre und im Ökosystem	1
1.2	Mikrobiologische Umsetzungsprozesse, Nitrifikation und Denitrifikation und der Stickstoffkreislauf	5
1.2.1	Die Nitrifikation	5
1.2.2	Die Denitrifikation	5
1.2.3	Der Stickstoffkreislauf im Boden	7
1.3	Stand der Wissenschaft für Messverfahren von Stickstoff / Stickoxiden aus Böden	8
1.4	Zielsetzung der Diplomarbeit	9
2	Material und Methoden	11
2.1	Grundlagen der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie	11
2.1.1	ConFlo	13
2.1.2	Das IRMS	14
2.1.2.1	Die Ionenquelle	14
2.1.2.2	Der Analysator	14
2.1.2.3	Gesamtaufbau IRMS	17
2.1.3	Gesamtaufbau der Messanlage aus EA, ConFlo und IRMS zur $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisbestimmung in N_2O - und NO -Referenzgasen	17
2.2	Funktionsweise der Kryokonzentrierung	19
2.3	Versuchsdurchführungen	21
2.3.1	Versuchsaufbau zur Trennung von N_2O , N_2 und NO mit Hilfe verschiedener Materialien für Sammelfallen	21
2.3.2	Unterschiedliche Erwärmungsmöglichkeiten der Sammelfalle	23
2.3.3	Untersuchung verschiedener He/NO - und $\text{He}/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators	24
2.3.4	Versuchsaufbau für eine mögliche Reaktion von NO und O_2 zu NO_2 zur quantitativen NO -Bestimmung	25
2.3.5	Versuchsaufbau zur Messung von HNO_3	28
2.4	Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen	28
2.4.1	Messung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgas	28
2.4.2	Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgas	32
3	Ergebnisse	35
3.1	Edelstahl und Glas als Sammelfallen	35
3.1.1	Edelstahlsammelfallen	35
3.1.2	Glaskapillare	40
3.1.3	Glas-U-Rohr	41
3.2	Auswirkung der Erwärmung von Edlestahlsammelfallen auf die Trennung	44

3.3	Auswirkungen der Oxidationskatalysatoren auf Gemische aus He/NO und He/NO/O₂.....	49
3.4	Reaktion von NO und O₂ zu NO₂.....	53
3.5	HNO₃-Messungen	55
3.6	¹⁸O/¹⁶O- Isotopenverhältnisse in N₂O- und NO-Referenzgasen	57
4	Diskussion.....	61
4.1	Trennung von N₂, N₂O und NO mit Hilfe unterschiedlicher Materialien und unterschiedlicher Erwärmung von Sammelfallen	61
4.2	Die Oxidationskatalysatoren	62
4.3	Die Reaktion von NO und O₂	63
4.4	Problematik der Messung von HNO₃	63
4.5	Ausblick	64
5	Zusammenfassung	
6	Abbildungs-und Tabellenverzeichnis	
7	Abkürzungsverzeichnis	
8	Quellenverzeichnis	

1 Einleitung

1.1 Stickstoff in der Atmosphäre und im Ökosystem

Unsere Atmosphäre ist in verschiedene Atmosphärenschichten eingeteilt, die unterschiedliche Temperaturverläufe in den jeweiligen Schichten aufweisen (Abbildung 1). Je nach Höhe finden verschiedene chemisch-physikalische Prozesse statt.

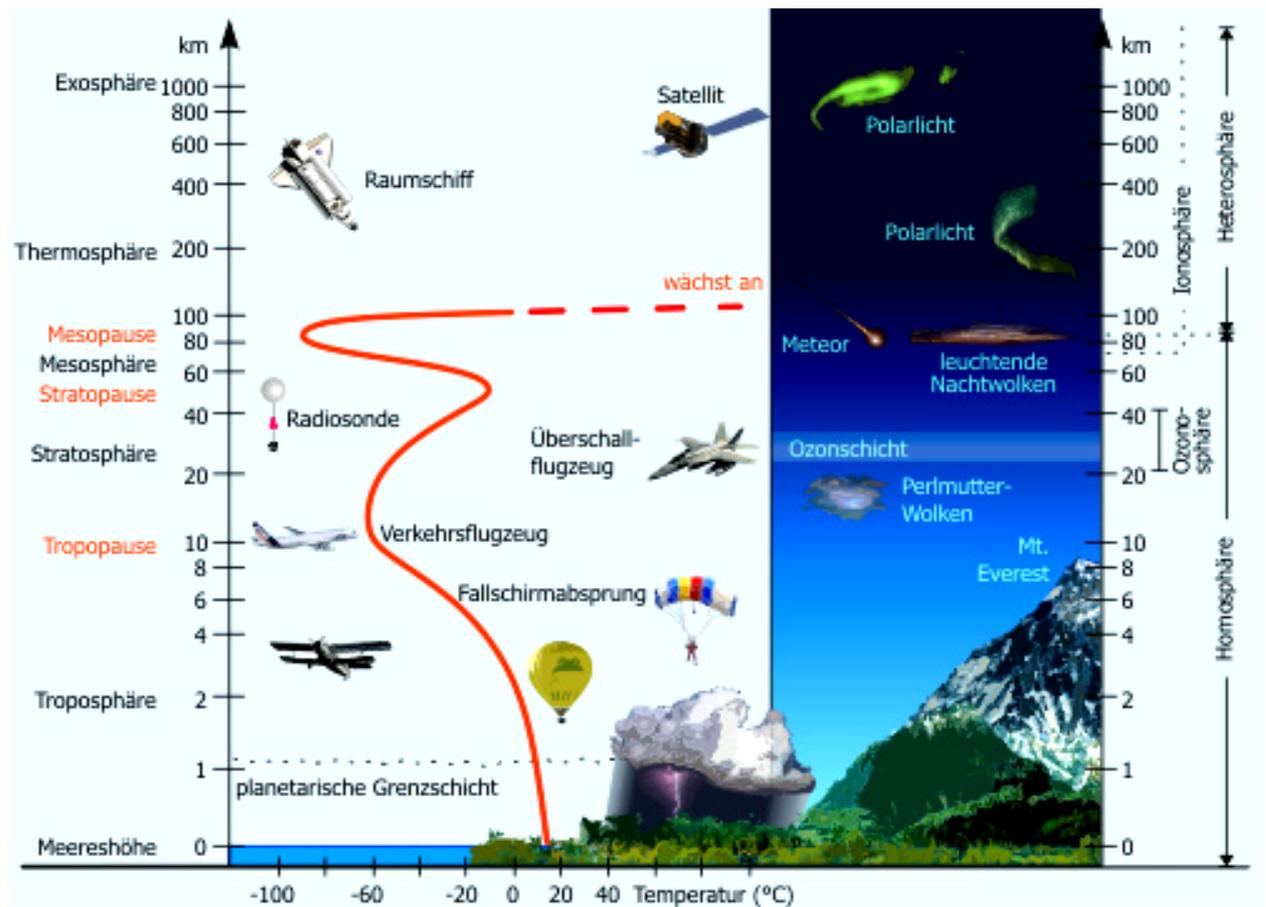


Abbildung 1: Aufbau der Atmosphäre und Temperaturänderungen mit der Höhe [2.1]

In unserer Atmosphäre befinden sich die Moleküle N_2 , N_2O und NO , jedoch treten sie in ganz unterschiedlichen Konzentrationen auf. Dabei macht Distickstoff (N_2) den großen Anteil der Gase in der Luft aus, wohingegen Distickstoffmonoxid (Lachgas, N_2O) und das instabile Stickstoffmonoxid (NO) Spurengase sind. Um eine Vorstellung von den tatsächlichen Größenordnungen zu bekommen, sind in Tabelle 1 einige Gaskonzentrationen, die in der trockenen Troposphäre gemessen wurden, aufgelistet.

1.1 Stickstoff in der Atmosphäre und im Ökosystem

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse von Spurengasen in der Troposphäre (trockene Luft) [4.1]

		Mischungsverhältnis [Vol%]	Mischungsverhältnis [ppbv]
N ₂	Stickstoff	78,08	780.800.000
O ₂	Sauerstoff	20,95	209.500.000
H ₂ O	Wasser	[ca. 0,2 - 6]	
Ar	Argon	0,93	9.300.000
CO ₂	Kohlendioxid		370.000
Ne	Neon		18.000
He	Helium		5.000
CH ₄	Methan		≥ 1.750
Kr	Krypton		1.100
H ₂	Wasserstoff		500
N ₂ O	Distickstoffmonoxid		300
CO	Kohlenmonoxid		200 - 50.000
Xe	Xenon		90
O ₃	Ozon		10 - 500
C ₂ H ₆	Ethan		≥ 2
C ₃ H ₈	Propan		≥ 0,2
C ₂ H ₄	Ethen		stark variabel
C ₂ H ₂	Acetylen		≥ 0,2
CH ₂ O	Formaldehyd		0,5 - 75
HC(O)OH	Ameisensäure		≤ 40
CH ₃ OH	Methanol		≤ 40
CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂	PAN		0,05 - 70
Isopren	Isopren		≤ 200
HCl	Salzsäure		0,05 - 0,5
NH ₃	Ammoniak		0,02 - 100
SO ₂	Schwefeldioxid		1 - 2.000
NO	Stickstoffmonoxid		0,02 - 2.000
NO ₂	Stickstoffdioxid		1 - 500
HNO ₂	salpetrige Säure		0,03 - 8
HNO ₃	Salpetersäure		0,1 - 50
CH ₃ Cl	Methylchlorid		0,5 - 1
CF ₂ Cl ₂	Dichlordifluormethan		0,54
SF ₆	Schwefelhexafluorid		0,004

Die Hauptkomponenten sind N₂ mit 780800 ppmv, O₂ 209500 ppmv und Ar 9300 ppmv. CO₂ 385 ppmv [1.1], CH₄ 1,8 ppmv [2.2] und N₂O 318 ppbv [2.2] sind Komponenten, die aufgrund anthropogener Einflüsse wie z.B. Reisanbau (CH₄), Industrieabgasen (CO₂) und intensiver Landwirtschaft (N₂O) zukünftig weiter ansteigen werden. Die NO/NO₂-Konzentration liegt zwischen 0,01 und mehreren hundert ppbv und hängt stark von der Reinheit der Luft ab. Die NO/NO₂-Konzentration ist kleiner, wenn die Luft sauberer ist, aber selbst dann lassen sich diese geringen Konzentrationen messen. In den letzten Jahrzehnten ist

die atmosphärische Konzentration von N_2O um 0,25 % pro Jahr angestiegen [3.1]. Die Konzentrationen von NO/NO_2 steigen in manchen Regionen der Erde, z.B. Ostasien sogar um bis zu 4 % pro Jahr. Beide Moleküle haben umweltrelevante Auswirkungen. Während N_2O ein starkes Treibhausgas ist hat NO wesentlichen Einfluss auf die Troposphärenchemie und die troposphärische Ozon-Produktion. Signifikante Quellen für N_2O und NO sind mikrobiologische Prozesse in Böden, von denen die meisten unmittelbar mit den N-Umsetzungen Nitrifikation und Denitrifikation verknüpft sind. Sie variieren stark in Raum und Zeit, da sie von Parametern wie Feuchte und Bodentemperatur beeinflusst werden. Böden sind global betrachtet mit 10-30% NO_x -Ausgasungen im Vergleich zu anthropogenen NO_x -Quellen ebenfalls von Bedeutung. Um biologische und geochemische Prozesse verstehen zu können, werden u.a. die unterschiedlichen Häufigkeiten von Isotopen in der Natur untersucht. Unter dem Begriff Isotop versteht man, dass sich Atome eines Elements nur in ihrer Neutronenzahl, nicht aber in ihrer Protonenzahl im Kern unterscheiden und daher eine unterschiedliche Masse aufweisen [1.2]. Einige stabile, d.h. nicht radioaktive Isotope in unserer Natur sind Wasserstoff (^1H , ^2H), Kohlenstoff (^{12}C , ^{13}C), Stickstoff (^{14}N , ^{15}N) Sauerstoff (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) und Schwefel (^{32}S , ^{34}S).

Tabelle 2: Durchschnittliche terrestrische Isotopenverteilung

Element	Isotop	Häufigkeit
Wasserstoff	^1H	99,985
	^2H	0,015
Kohlenstoff	^{12}C	98,89
	^{13}C	1,11
Stickstoff	^{14}N	99,63
	^{15}N	0,37
Sauerstoff	^{16}O	99,759
	^{17}O	0,037
	^{18}O	0,204
Schwefel	^{32}S	95,00
	^{33}S	0,76
	^{34}S	4,22
	^{36}S	0,014

In Tabelle 2 [1.3] sind die jeweiligen Isotopenhäufigkeiten aufgelistet. Bei den Tabellenwerten handelt es sich um die durchschnittliche terrestrische Isotopenhäufigkeit. Aufgrund von sehr kleinen absoluten Isotopenverhältnisänderungen durch chemische, physikalische und biochemische Prozesse können aufschlussreiche Informationen über diese Prozesse erhalten werden.

In der Praxis werden keine Konzentrationen, sondern Isotopenverhältnisse gemessen. Damit global einheitliche Messungen von Isotopenverhältnissen möglich werden gibt es internationale Standards, deren Isotopenverhältnisse sehr genau bekannt bzw. definiert

worden sind. Die Isotopenverhältniswerte der internationalen Standards werden später bei den Berechnungen der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ näher vorgestellt (2.4).

Der Vorteil der stabilen Isotope besteht darin, dass diese nicht radioaktiv sind. Die schwereren Isotope haben gegenüber den leichteren Isotopen aufgrund ihrer höheren Masse leicht veränderte physikalische Eigenschaften, die bei vielen physikalischen und chemischen Vorgängen eine so genannte Fraktionierung bewirken, d.h. eine messbare Veränderung von Isotopenverhältnissen, z.B. einer Anreicherung von Wassermolekülen mit leichten Sauerstoffisotopen im Wasserdampf und von Wassermolekülen mit schweren Sauerstoffisotopen im verbleibenden flüssigen Wasser. Durch Messung dieser Isotopenverhältnisse sind Rückschlüsse auf die einzelnen physikalischen und chemischen Reaktionsprozesse möglich. Verteilungen von stabilen Isotopen innerhalb eines Systems können ebenfalls Aufschluss über die Quellen und Senken geben. Substanzen die mit selteneren Isotopen angereichert sind, können in ein System eingeführt werden, um Prozesse zu charakterisieren und deren Verlauf zu bestimmen (z.B. Bestimmung der Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers in inhomogenen Böden, Stickstoffaufnahme in Pflanzen und Mikroorganismen, Kohlenstoffflüsse von der Kohlendioxidaufnahme über die Photosynthese bis zur Speicherung von organischer Substanz im Boden).

Stabile Isotope in der Ökologie geben uns Aufschluss über:

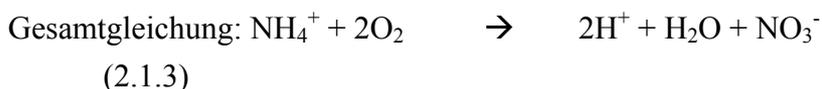
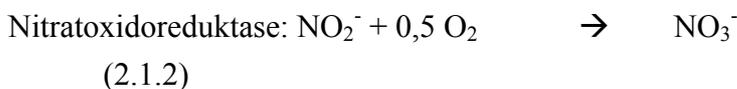
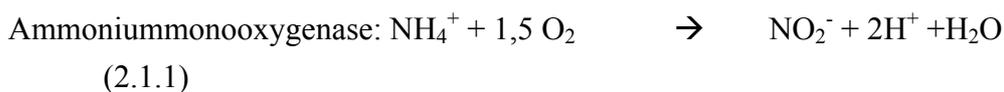
1. Ökosystemare Stoffflüsse, z.B. N-Aufnahme in Pflanzen und Mikroorganismen, CO_2 -Quellen und -Senken oder verschiedene Arten der Photosynthese in C_3 - bzw. C_4 -Pflanzen,
2. die Zerlegung von Stoffflüssen in ihre einzelnen Komponenten (z.B. Evatranspiration in Transpiration und Evaporation oder ökosystemare Kohlenstoffaufnahme in Assimilation und Respiration) und
3. die Herkunft von Substanzen, da bestimmte Isotopenverhältnisse ähnlich wie Fingerabdrücke für bestimmte Regionen einzigartig sind. Dies gilt jedoch nur für H und O, nicht aber für C und N [4.2].

1.2 Mikrobiologische Umsetzungsprozesse, Nitrifikation und Denitrifikation und der Stickstoffkreislauf

1.2.1 Die Nitrifikation

Bei der Nitrifikation wird Ammonium von Nitrifikanten (nitrifizierenden Bakterien) zu Nitrat umgesetzt. Die Reaktionskette $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ [1.4] zeigt, wie aus Ammonium NH_4^+ das Nitrat NO_3^- entsteht. Die Nitrifikation läuft unter Sauerstoffverbrauch aerob ab und wird im Zusammenspiel mit der Denitrifikation in der Behandlung stickstoffhaltiger Abwässer eingesetzt.

In diesem Fall wird unter oxidischen Bedingungen (in Anwesenheit von Sauerstoff) Biomasse mit Hilfe von Nitrifizierern zu Nitrat oxidiert, das anschließend im anoxischen Denitrifikationsprozess (in Abwesenheit von Sauerstoff) zu Stickstoff reduziert, der an die Atmosphäre abgegeben wird. Die Nitrifikation verläuft wie in Gleichung 2.1.1 bis 2.1.3 dargestellt. Vor der Reaktionsgleichung steht das nötige Enzym, das für die Reaktion benötigt wird.



Im Nitrifikationsschritt entsteht NO_3^- . Hierbei können auch N_2O und NO entstehen, die in einer Gesamtanalytik von N_2O , NO und N_2 der Nitrifikation- und Denitrifikationsprozesse miteinbezogen werden müssen [1.5].

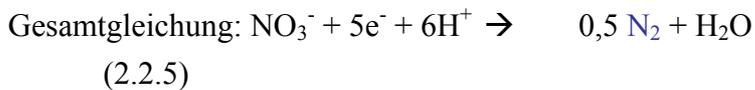
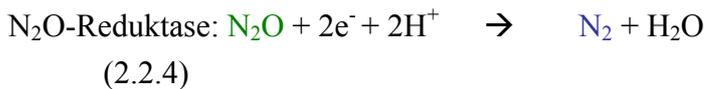
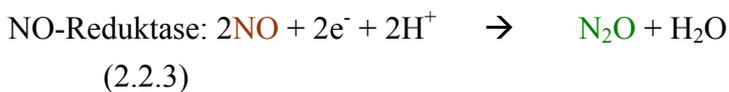
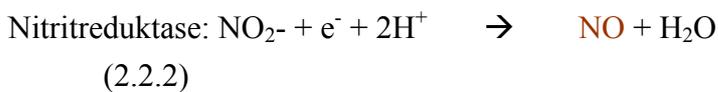
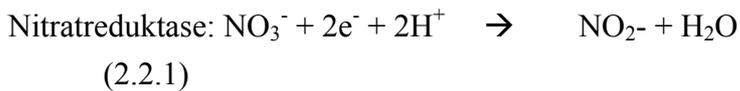
1.2.2 Die Denitrifikation

Der wichtigste Prozess in der Natur, bei dem gebundener Stickstoff in gasförmigen molekularen Stickstoff überführt wird, heißt Denitrifikation. Diesem Prozess wird sowohl im globalen Stickstoffkreislauf als auch im kleineren Maßstab sehr große ökologische und praktische Bedeutung zugeschrieben. Jährlich kommt es durch die Denitrifizierung zu einer Ausgasung von 0,25 Gt Stickstoff [1.6].

Einerseits sind die denitrifizierenden Bakterien für die Stickstoffentfernung bei der Abwasserbehandlung verantwortlich, andererseits setzen sie unerwünscht Stickstoff aus landwirtschaftlich genutzten Böden frei. Nach Nitratdüngung kann es somit zu großen

Stickstoffverlusten kommen, besonders wenn der Boden durch stehende Nässe anaerob wird [1.5].

Folgende Reaktionsgleichungen geben einen Überblick über Reaktionen, die bei der Denitrifikation in Böden stattfinden. In den Gleichungen 2.2.1 bis 2.2.5 sind die drei entstehenden Gase farblich markiert, die simultan bestimmt werden sollen. Die für den Reaktionsablauf benötigten Enzyme sind vor den Reaktionsgleichungen aufgeführt.



[1.5]

1.2.3 Der Stickstoffkreislauf im Boden

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, handelt es sich bei dem Stickstoffkreislauf im Boden um ein sehr komplexes Zusammenspiel vieler Reaktionen. Außer Nitrifikation und Denitrifikation treten noch viele andere Teilreaktionen auf, die nicht weiter erläutert werden. Farblich hervorgerufen sind die Nitrifikation und die Denitrifikation, die Schlüsselprozesse des Stickstoffkreislaufs darstellen. Im Stickstoffkreislauf sind aerobe und anaerobe Prozesse gekennzeichnet, die beschreiben, dass gewisse Reaktionen nur unter bestimmten Bedingungen stattfinden. Bei aeroben oder oxischen Bedingungen ist immer Sauerstoff vorhanden, wohingegen bei anaeroben oder anoxischen Bedingungen Sauerstoff abwesend ist.

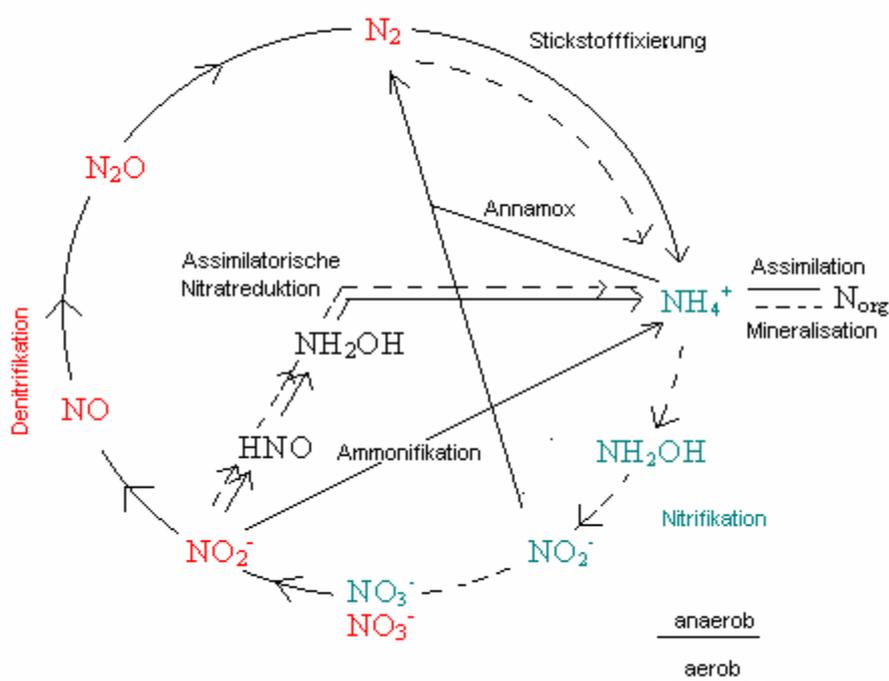


Abbildung 2: Stickstoffkreislauf mit seinen einzelnen Teilschritten im Kreislaufprozess

Die jeweiligen aeroben oder anaeroben Reaktionen sind durch gestrichelte bzw. durchgehende Linien gekennzeichnet [1.7]. Es gibt auch Reaktionen, wie die assimilatorischer Nitratreduktion, Stickstofffixierung, Assimilation und Mineralisation, die unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen ablaufen können. Ein isotopenspezifisches Messverfahren für N_2 , N_2O und NO ist deshalb von hohem wissenschaftlichen Interesse, da man mit $^{15}N/^{14}N$ -Isotopenverhältnismessungen die an der Bildung dieser Gase beteiligten chemischen Reaktionsprozesse besser charakterisieren und quantifizieren kann. Diese Prozesse gehen mit einer Isotopenfraktionierung einher, durch welche das leichtere Stickstoffisotop (^{14}N) im Reaktionsprodukt, das schwerere Isotop (^{15}N) im verbleibenden Substrat angereichert ist.

1.3 Stand der Wissenschaft für Messverfahren von Stickstoff / Stickoxiden aus Böden

Zur simultanen Bestimmung von N_2O und N_2 gibt es bereits Messverfahren, jedoch noch keine zur simultanen Bestimmung von N_2O , N_2 und NO . Zur Untersuchung mikrobiologischer Prozesse, wie Denitrifikation oder Nitrifikation, bei denen auch NO entsteht, ist die Entwicklung eines derartigen Verfahrens notwendig. Die Produkte der Denitrifikation zu messen ist mitunter sehr schwierig. Hier gibt es mehrere Methoden:

1. Die Acetylen-Hemmungsmethode
2. Die ^{15}N -Markierungsmethode
3. Die direkte Messung von N_2 und N_2O mit Gaschromatographie
4. Stabile Isotopenhäufigkeitsmethode, mit der die Isotopenverhältnisse ($^{15}N/^{14}N$) und ($^{18}O/^{16}O$) in Bodenproben bestimmt werden können.

Die einzelnen Verfahren sind unter [5.1] näher erläutert. Die simultane Messung von N_2O und N_2 wird wie folgt beschrieben:

Die direkte Quantifizierung der N_2 -Freisetzung aus terrestrischen Systemen ist eine wissenschaftlich bedeutende Aufgabe und eine analytische Herausforderung. Die vergleichsweise geringen N_2 -Mengen, die im Boden gebildet werden, sind aufgrund der hohen N_2 -Hintergrundkonzentration in der Bodenluft über klassische gaschromatographische Messverfahren nicht messbar. Um N_2 dennoch messen zu können, wurde ein spezielles Messverfahren entwickelt [5.2]. Bei diesem Messverfahren werden von einer beliebigen Versuchsfläche intakte Bodensäulen entnommen. Sie werden z.B. mit einer definierten Menge mineralischen Stickstoffs oder Gülle gedüngt. Als Referenz werden auch mehrere nicht gedüngte Bodensäulen gemessen. Die Bodensäulen können noch angefeuchtet werden, um einerseits ein schnelleres Eindringen des Düngers in die Bodensäule zu gewährleisten und um andererseits eine definierte Bodenfeuchte einzustellen. Die Stahlzylinder, in denen die Bodensäulen eingelassen sind werden gasdicht verschlossen und 48 Stunden mit einem Helium-Sauerstoff-Gemisch (80:20) gespült, um eine N_2 -freie Atmosphäre in der Bodensäule und in der Zone zwischen Bodennarbe und Stahlzylinderdeckel herzustellen. Anschließend ruhen die Bodensäulen für einige Stunden, so dass eine natürliche Einstellung des natürlichen Gaskonzentrationsgradienten innerhalb der Bodensäulen stattfinden kann. Um die Zunahme der N_2 - und N_2O -Konzentrationen im Gasraum zu quantifizieren, werden Gasproben angesaugt und zu einem Gaschromatographen transferiert, mit dem der Anstieg der N_2O - und N_2 -Konzentrationen gemessen wird. Hierbei handelt sich allerdings um keine Isotopenverhältnismessung.

1.4 Zielsetzung der Diplomarbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens zur quantitativen simultanen Konzentrations- und Isotopenverhältnisbestimmung für die Gase N_2 , N_2O und NO im Konzentrationsbereich von wenigen ppmv in einem Helium/Sauerstoff-Gemisch (80:20 % v:v) mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS). Zu Testzwecken wurde ein Prüfgas (PG) verwendet, das N_2 (20 ppmv), N_2O (10 ppmv) und NO (5 ppmv) in Helium enthielt. Vor einer Analyse mit dem IRMS mussten die Gase zunächst durch Kryokonzentrierung angereichert werden, da das IRMS erst ab einer gewissen Stoffmenge verwertbare Messsignale lieferte. Zur Anreicherung der in diesen geringen Konzentrationen im PG vorhandenen Gase wurden unterschiedliche Sammelfallen aus Edelstahl bzw. Glas, die in flüssigem Stickstoff (LN_2) eingetaucht waren, geprüft. Die Trennung von N_2 , N_2O und NO sollte anhand ihrer unterschiedlichen Siedepunkte und chemischen Eigenschaften erfolgen. Siedepunkte und andere Stoffeigenschaften sind in der Tabelle 3 aufgelistet [2.3], [2.4]. Es wurde die Annahme überprüft, ob die Siedepunkte der einzelnen Gase N_2 , N_2O und NO entscheidend für das Erscheinen der Gase nach dem Erwärmen der Sammelfallen im IRMS, d.h. ob Gase mit einem niedrigeren Siedepunkt bei Erwärmen der Sammelfalle früher im IRMS zu erkennen sein würden. Bei Richtigkeit dieser Annahme würde zurückgehaltener Stickstoff (Siedepunkt (Sdp.) $-196^\circ C$) nach dem Erwärmen der in LN_2 eingetauchten Sammelfalle als erstes sichtbar werden, gefolgt von NO (Sdp. $-151,8^\circ C$) und N_2O (Sdp. von $-88,5^\circ C$).

Tabelle 3: Stoffeigenschaften wichtiger Gase, die für die Trennung von N_2 , N_2O und NO relevant sind

	N_2	N_2O	NO	O_2	HNO_3	He	NO_2
Siedepunkt [$^\circ C$]	-196	-88,5	-151,8	-183	87	-269	21,1
Molare Masse [g/mol]	28	44	30	32	63	4	46
Dichte [kg/m^3]	1,17	1,85	1,25	1,34	1,42	0,167	1,95
Konz. in der Atmosphäre [ppbv]	$7,808 \cdot 10^8$	320	0,02 - 2000	$2,095 \cdot 10^8$	0,1- 50	5000	1- 500

Da NO einerseits sehr reaktiv ist und mit vielen Materialien reagiert, andererseits dessen Siedepunkt verhältnismäßig nahe bei dem von N_2 liegt, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit zu untersuchen, ob NO nach Oxidation zu NO_2 von N_2 und N_2O getrennt und analysiert werden könnte. Hierzu wurde die Reaktion von NO zu NO_2 mit flüssigem Sauerstoff sowie zwei unterschiedlichen Oxidationskatalysatoren untersucht.

Da für Isotopenverhältnismessungen standardmäßig Referenzgase bekannter Isotopenzusammensetzung verwendet werden, diese aber für N_2O und NO nicht kommerziell erhältlich sind, war die abschließende Aufgabe dieser Arbeit, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die Bestimmung der N- und O-Isotopenverhältnisse in reinem NO und N_2O über einen Elementaranalysator bzw. über einen Hochtemperaturpyrolyseanalysator möglich sein sollte. Hierfür wurde eine Apparatur zur Gasinjektion in die an das IRMS gekoppelten

Analysatoren entwickelt und aufgebaut, die eine automatisierte Messung von N- und O-Isotopenverhältnissen in N₂O- und NO-Referenzstandards ermöglichte.

2 Material und Methoden

2.1 Grundlagen der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie

Bevor eine Probe mit einem IRMS gemessen werden kann, muss sie gegebenenfalls je nach Aggregatzustand auf unterschiedliche Weise aufbereitet werden. Zur Bestimmung von Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnissen in Festproben werden diese in Kapseln aus Zinnfolie vollständig unter Sauerstoffüberschuss (Oxidation) bei Temperaturen von ca. 1000°C in einem Elementanalysator (EA) zu Kohlendioxid, Wasser und Stickoxiden verbrannt, die anschließend durch Kupfer zu molekularem Stickstoff reduziert werden. Im Anschluss werden die im Heliumstrom enthaltenen Verbrennungsprodukte über eine wasserabsorbierende Substanz geleitet, bevor Kohlendioxid und Stickstoff in einer Trennsäule gaschromatographisch getrennt werden. Schließlich werden die beiden Gase im Heliumstrom in das IRMS überführt. Anhand der Massenverhältnisse 29/28 für N₂ und 45/44 für CO₂ werden die ^{15/14}N- bzw. ^{13/12}C-Isotopenverhältnisse in der Probe bestimmt. In Abbildung 3 ist ein derartiger Aufbau für ^{13/12}C- und ^{15/14}N-Bestimmungen zu sehen.

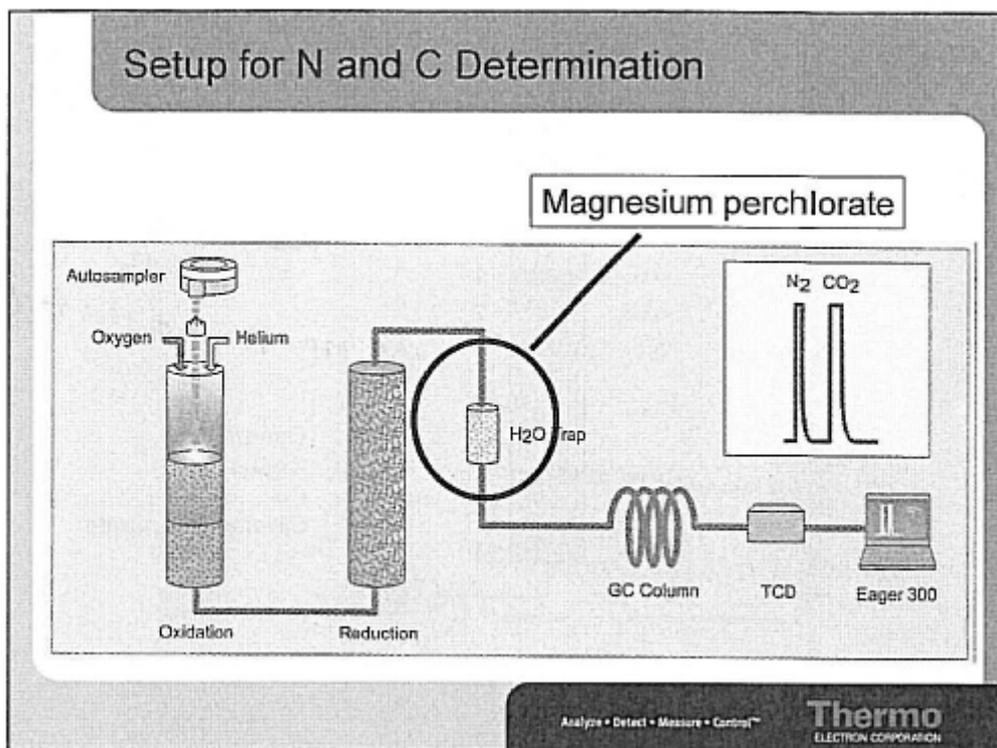


Abbildung 3: Aufbau für die Stickstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisbestimmung [3.1]

Zur Bestimmung von ^{2/1}H- und ^{18/16}O-Isotopenverhältnissen in organischen und anorganischen Proben wird die Hochtemperaturpyrolyse unter Sauerstoffausschluss angewendet (Abbildung 4). Die Probe wird in Kapseln aus Silberfolie bei Temperaturen um

2.1 Grundlagen der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie

ca. 1400 °C in einen mit glasartigem Kohlenstoff gefüllten Reaktor überführt, in dem Kohlenstoffüberschuss herrscht. Bei dieser Temperatur zerfällt die Probe zunächst in die Elemente. Der Sauerstoff der Probe verbindet sich dann mit dem Kohlenstoff des Reaktors zu Kohlenmonoxid (CO), der Wasserstoff verlässt den Reaktor als H₂. Anschließend durchläuft die Probe eine Trennsäule, in der H₂ und CO voneinander gaschromatographisch getrennt werden, um dann über den Heliumstrom in das IRMS überführt zu werden. Dort wird das Wasserstoffisotopenverhältnis ²H über das Massenverhältnis 3/2 des H₂ und das Sauerstoffisotopenverhältnis ¹⁸/¹⁶O über das Massenverhältnis 30/28 des CO gemessen.

Die Bestimmung von Isotopenverhältnissen in gasförmigen Proben ist prinzipiell wesentlich einfacher als in festen bzw. flüssigen Proben. Gasförmige Proben können direkt mit dem ins EA führenden Helium aufgegeben werden. Handelt es sich bei den zu analysierenden Gasen um H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, N₂O oder SO₂, so ist in der Regel außer einer gaschromatographischen Trennung und eventuell einer Aufkonzentrierung keine weitere Vorbehandlung nötig. Bei Gasen wie CH₄ oder NH₃ ist allerdings eine vorherige Überführung, z.B. in CO₂, N₂ oder H₂ notwendig, da die direkte Messung von CH₄ oder NH₃ aufgrund der Uneindeutigkeit ihrer Massenverhältnisse (z.B. ¹³C¹H₄ = ¹²C¹H₃²H) keine verwertbaren Ergebnisse liefert.

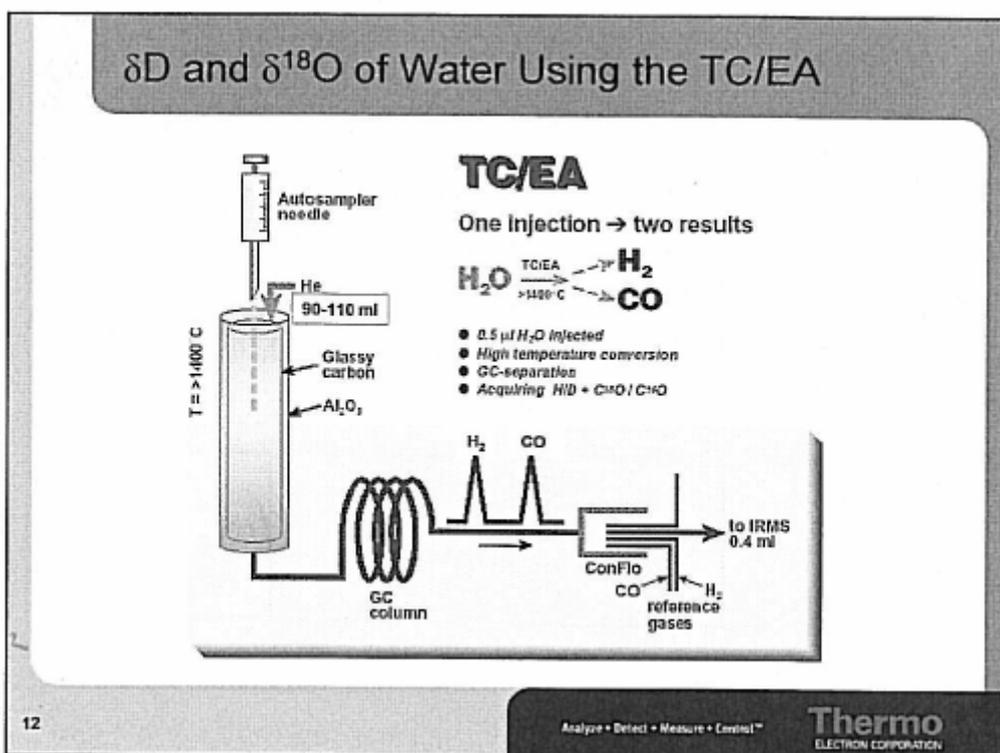


Abbildung 4: Aufbau zur Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisbestimmung [3.2]

2.1.1 ConFlo

Das ConFlo (Namensgeber: Firma Thermo Fisher Scientific, Bremen) ist eine Kopplungsstelle von EA und IRMS. Die Probengase im Heliumstrom werden über diese Kopplungsstelle (Abbildung 5) über so genannte „open splits“ in das IRMS überführt. Im ConFlo besteht ein „open split“ aus einem nach oben offenen kleinen Glasröhrchen, durch das der Heliumstrom mit den Probengasen über eine Glaskapillare von oben einströmt. Im „open split“ befindet sich eine zweite, wesentlich dünnere Glaskapillare, die ebenfalls von oben in den „open split“ hineinreicht. Über diese dünnere Kapillare wird ein kleiner Teilstrom aufgrund des Druckgefälles (Atmosphärendruck im „open split“, Hochvakuum im IRMS) in das IRMS überführt. Neben dem „open split“ für die Probe steht noch ein weiterer „open split“ für maximal zwei Referenzgase zur Verfügung. Der Fluss aus dem EA in den „open split“ beträgt ca. 80-100 ml/min, wovon lediglich ca. 0,5 ml/min ins IRMS überführt werden. Trotz dieses großen Splitverhältnisses wird es zeitweilig nötig, die Probengase teilweise zu verdünnen, insbesondere wenn mehrere Komponenten (z.B. C und N), die in stark unterschiedlichen Konzentrationen in der Probe vorkommen, simultan bestimmt werden sollen. Um das Splitverhältnis zu vergrößern, besitzt das ConFlo eine Verdünnungseinrichtung, mit der zusätzliches Helium über eine dritte Kapillare in den „open split“ geleitet werden kann. Der geeignete Heliumfluss für die Verdünnung kann über den Heliumvordruck geregelt werden und muss durch Ausprobieren ermittelt werden. Bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist die Messung von Referenzgasen mit bekannten Isotopenverhältnissen als Bezugspunkt zur Berechnung der Isotopenverhältnisse der Probe unerlässlich.

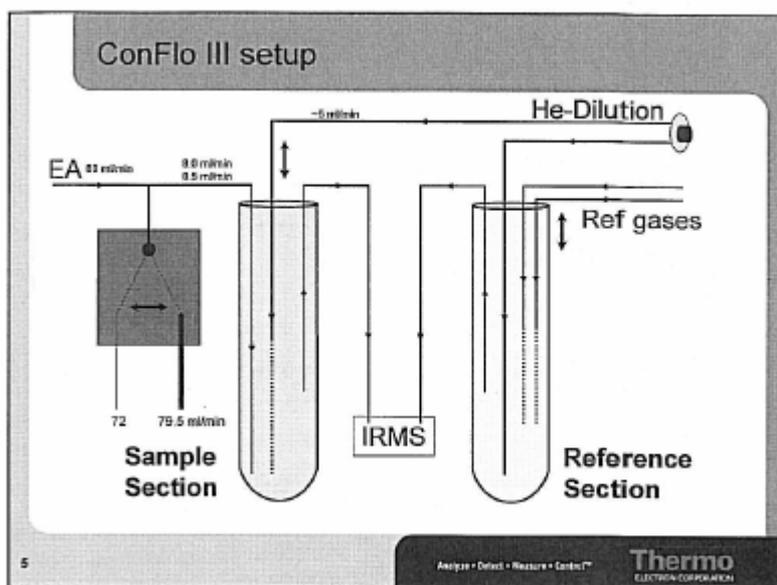


Abbildung 5: Referenzgas- und Probenaufgabe im ConFlo [3.3]

2.1.2 Das IRMS

2.1.2.1 Die Ionenquelle

Ein Atom bzw. ein Molekül kann auf unterschiedliche Weise ionisiert werden. Es gibt Feldionisation, chemische Ionisation und Elektronenstoßionisation. In dieser Arbeit wird nur auf die Elektronenstoßionisation eingegangen. Die Elektronenstoßionisation findet durch Beschuss eines Atoms bzw. eines Moleküls mit beschleunigten Elektronen statt. Elektronenquellen sind z.B. Wolframdrähte, an die eine Spannung angelegt wird. Die dabei entstehenden ionisierten Atome und Moleküle werden mit Hilfe von Extraktions- und Fokussierungsplatten durch Anlegen geeigneter Spannung als gebündelter Ionenstrahl ausgerichtet. In Abbildung 6 ist die Spannung 70 Volt (V) angegeben. Sie liefert die nötige Elektronenenergie für die Ionisierung. Der Beschuss der gasförmigen Probe findet im Hochvakuum bei etwa 10^{-6} mbar statt [1.8].

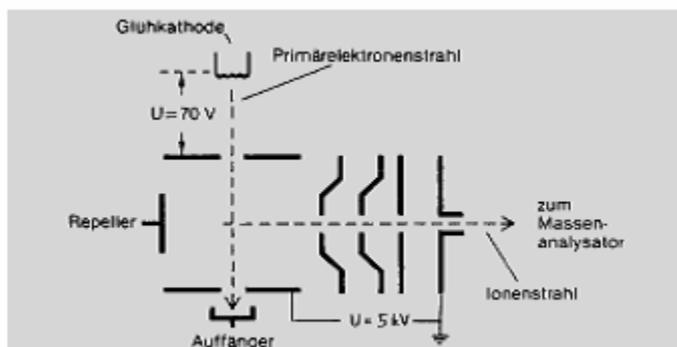


Abbildung 6: Funktionsprinzip einer Ionenquelle [2.5]

2.1.2.2 Der Analysator

Der Analysator besteht aus einem Magnetfeldsektor und den Faraday-Detektoren. Die ionisierten Atome bzw. Moleküle der Probe werden in der Ionenquelle beschleunigt, ausgerichtet und anschließend im Magnetfeld abgelenkt. Die Trennung der Atome bzw. Moleküle erfolgt aufgrund ihres Masse/Ladungsverhältnisses (m/z) [2.6]. Faraday-Becher sind die üblichen Detektoreinheiten im IRMS. Die Anordnung der Faraday-Becher erfolgt gemäß dem m/z der Atome bzw. Moleküle. Üblicherweise wird mit drei Faraday-Bechern detektiert. Neuere IRMS-Modelle besitzen bis zu acht Faraday-Becher und haben somit die Möglichkeit, acht m/z -Signale gleichzeitig zu detektieren. Die Faraday-Becher erzeugen durch Entladung der Ionen ein elektrisches Signal. Die Verstärkung erfolgt anschließend über geeignete Widerstände und Kondensatoren und kann entweder stark oder schwach eingestellt werden. Das Messsignal wird mit einem Rechner erfasst und als Chromatogramm dargestellt. Die Einheiten der x- und y-Achsen des Chromatogramms sind veränderbar. Die Flächeneinheit eines Peaks im Chromatogramm für die übliche Einstellung Zeit (x-Achse)

und Spannung (y-Achse) wird in Millivolt·Sekunde (mVs) angegeben. Sie ist ein Äquivalent zur Probenmenge. Die Anzahl der detektierbaren m/z-Signale hängt von der Anzahl der Faraday-Becher ab. Die simultane Messung für N₂, N₂O und NO wird mit acht Faraday-Bechern durchgeführt. Die zu detektierenden m/z-Signale können durch Variation der Magnetfeldstärke verändert werden. Der Ionenstrahl muss jedoch entsprechend zentriert werden, damit die jeweiligen Faraday-Becher exakt im Zielbereich der jeweiligen m/z-Signale liegen.

Der Großteil der zu analysierenden Moleküle wird mit Elektronen beschossen und erhält somit eine positive Ladung. Es entsteht ein positiv geladenes Radikalion M^{+•}.



Abhängig von der Analytik und der Primärelektronenenergie können auch zwei- und dreifach geladene Ionen beobachtet werden. Die Häufigkeit solcher Reaktionen ist jedoch sehr gering.



[1.9]

Eine doppelt positive Ladung wird im IRMS als halbe Masse detektiert, da im Magnetfeld eine Auftrennung nach dem Verhältnis Masse/Ladung stattfindet. Das bedeutet ein zweifach positives N₂⁺⁺ erscheint bei m/z 14. Bei Betrachtung der Gleichungen (2.1.3.3.4) und (2.1.3.3.5) wird deutlich, dass das Signal des molekularen Stickstoffes bei m/z 28 (¹⁴N₂⁺) und 29 (¹⁴N¹⁵N⁺) detektierbar ist. Die relativen Intensitäten belaufen sich auf 99,2688% (¹⁴N₂⁺), auf 0,7299% (¹⁴N¹⁵N⁺) und auf 0,0013% (¹⁵N₂⁺) [1.10]. Das m/z-Signal 30 ist jedoch vernachlässigbar klein, da ¹⁵N₂ sehr selten ist. Allerdings muss ein Signalanstieg bei m/z 28 (¹⁴N¹⁴N) und 29 (¹⁵N¹⁴N) nicht unbedingt N₂ sein, da Kohlenmonoxid (CO) ebenfalls ein Signal bei m/z 28 (¹²C¹⁶O) und 29 (¹³C¹⁶O) erzeugt.



Das Stickstoffmonoxidmolekül besteht entweder aus einem ¹⁴N- oder ¹⁵N-Atom sowie entweder aus einem ¹⁶O-, ¹⁷O- oder ¹⁸O-Atom. Das m/z-Signal 30 wird beim Stickstoffmonoxidmolekül mit einer relativen Intensität von 99,3933% vom ¹⁴N¹⁶O⁺-Ion verursacht. Das m/z-Signal bei 31 wird vom ¹⁴N¹⁷O⁺-Ion mit einer relativen Intensität von 0,0373% bzw. vom ¹⁵N¹⁶O⁺-Ion mit einer relativen Intensität von 0,3654% verursacht[1.10].

Da die natürlichen Häufigkeiten von ^{14}N und ^{16}O am höchsten sind, ist die relative Intensität von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ am größten. Was mit dem NO nach dem Beschuss mit Elektronen geschieht, ist in den folgenden Gleichungen zu erkennen:



Analog zu N_2 ist es möglich, dass mit dem Signalanstieg des m/z 30 oder 31 nicht nur NO detektiert wird, sondern auch andere Moleküle, wie z.B. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (CO).

Bei dem N_2O -Molekül sind drei Atome in einem Molekül verbunden. Daher ergeben sich mehrere Kombinationen für N_2O -Isotopenzusammensetzungen. N_2O hat die Kombinationsmöglichkeiten mit ^{14}N , ^{15}N und ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Es besteht entweder aus $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ oder $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ und aus einem ^{16}O -, ^{17}O - und ^{18}O -Atom. Prinzipiell sind die m/z -Signale von 44, 45 und 46 interessant. Die drei wichtigsten Kombinationen für 44, 45 und 46 lauten: $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$ mit einer relativen Intensität von 99,0292%, $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}^+$ mit einer relativen Intensität von 0,0371% und $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ mit einer relativen Intensität von 0,7282% [1.10]. $^{14}\text{N}^+$ und $^{16}\text{O}^+$ sind sehr häufig vorkommende Isotope, weshalb die relative Intensität des $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$ am größten ist. Um herauszufinden welche m/z -Signale bei der Detektion von N_2O ansteigen, wird das N_2O während des Elektronenbeschusses betrachtet.



Die Gleichung 2.1.3.3.8 zeigt die Entstehung von NO^+ , wodurch die Signale der m/z 30 und 31 ansteigen. In Gleichung 2.1.3.3.9 entsteht N_2^+ , wodurch die Signale der m/z 28 und 29 ansteigen. Gleichung 2.1.3.3.10 zeigt das einfach positiv geladene N_2O^+ . Hier steigen die m/z -Signale bei 44,45 und 46 an. Daraus folgt, dass bei der N_2O -Detektion die Signalintensitäten der m/z 28, 29, 30, 31, 44, 45 und 46 ansteigen.

Das Signal von NO_2^+ kann bei einem m/z von 46 detektiert werden ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$). Gleichung 2.1.3.3.11 zeigt die Ionisation.



In der Ionenquelle selbst treten zusätzliche Reaktionen auf, die im Folgenden noch kurz erwähnt werden sollen.



Zum Teil haben die Primärfragmente noch genügend innere Energie um weiter zu zerfallen. Daher finden gleichzeitig Konkurrenz- und Folgereaktionen in der Ionenquelle statt [1.9].

2.1.2.3 Gesamtaufbau IRMS

In Abbildung 7 ist der gesamte Aufbau des IRMS dargestellt. Ionenquelle, Elektromagnet und Detektionseinheit sind miteinander verbunden. Das Flugrohr (Vakuum bei ca. 10^{-6} mbar) stellt die Verbindung zwischen Ionenquelle und Detektionseinheit her.

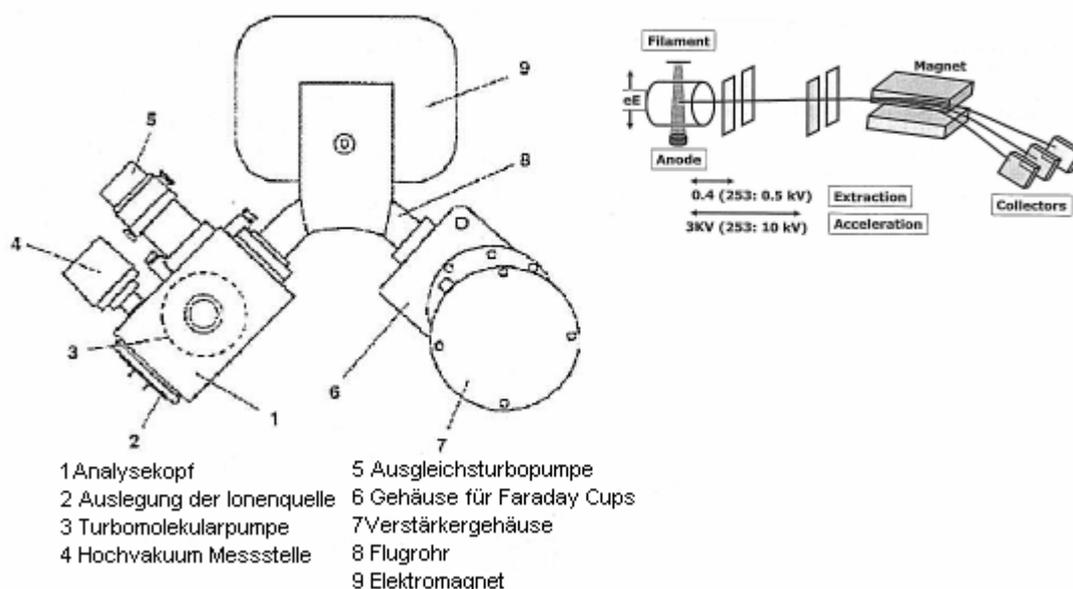


Abbildung 7: Gesamtaufbau IRMS [3.4, 3.5]

2.1.3 Gesamtaufbau der Messanlage aus EA, ConFlo und IRMS zur $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisbestimmung in N_2O - und NO -Referenzgasen

Im Gesamtaufbau der Messanlage für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissbestimmungen (vgl. Abbildung 8) sind nun alle drei weiter oben beschriebenen Einheiten miteinander verbunden, die Probenaufbereitung, die Proben- und Referenzgasentnahme und das IRMS. Um das $^{18}/^{16}\text{O}$ -

Isotopenverhältnis in reinem N_2O und NO zu bestimmen, wird das zu messende Probegas über eine Probenschleife mit festgelegtem Volumen über ein pneumatisch reguliertes Probenaufgabeventil in den Heliumstrom injiziert und dann über den Hochtemperaturpyrolyseanalysator ins IRMS geleitet. Als Referenzgas für $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenverhältnisbestimmungen wird CO verwendet. Die Beprobung des Referenzgases wird über das ConFlo (Abbildung 5) gesteuert.

Zuerst geht die Probe über einen mit glasartigem Kohlenstoff gefüllten Reaktor im Hochtemperaturpyrolyseanalysator. Da sich mit der Zeit die chromatographisch aktive Trennsäule (GC-Column) mit H_2O belegt und sich somit ihre Trennwirkung wesentlich verschlechtert, sollte die Probe völlig wasser- und kohlendioxidfrei sein. CO_2 erzeugt unerwünschte Peaks, da CO_2 in der Ionenquelle zum Teil zu CO zerfällt, wodurch es zu Störungen der eigentlichen CO -Messung kommt. Die Peaks treten nach CO_2 -Abtrennung nicht mehr auf. Deshalb verwendet man eine H_2O -Falle und anschließend eine CO_2/H_2O -Falle, um komplett H_2O und CO_2 zu entfernen. Die H_2O -Falle besteht aus einem mit Magnesiumperchlorat ($Mg(ClO_4)_2$) befülltem Glasrohr. Die Füllung innerhalb der Falle ist mit Quarzwolle verschlossen. Die CO_2/H_2O -Falle besteht ebenfalls aus einem Glasrohr, in dem die erste Hälfte des Glasrohrs mit $NaOH$ auf einem inerten Trägermaterial und die zweite Hälfte mit $Mg(ClO_4)_2$ gefüllt ist. Das $NaOH$ bindet unter Wasserfreisetzung CO_2 , das eine weitere H_2O -Falle nötig macht.

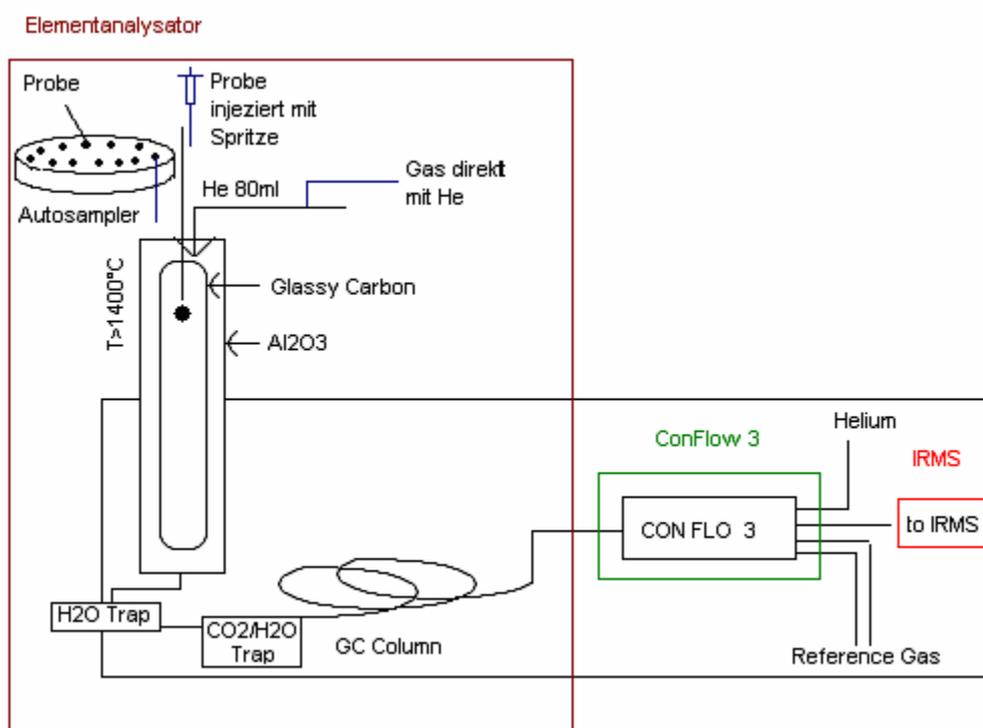


Abbildung 8: Gesamtaufbau für $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenverhältnismessungen

2.2 Funktionsweise der Kryokonzentrierung

Bei der Verwendung der Kryotechnik wird häufig flüssiger Stickstoff (LN_2) verwendet, der bei Normaldruck eine Siedetemperatur von -196 °C hat. Der LN_2 ist in einem Isolierbehälter aufzubewahren, damit dieser nicht sofort wieder gasförmig wird und der LN_2 -Verbrauch geringer bleibt. Die Aufkonzentrierung mit Hilfe der Kryotechnik ist erforderlich, weil die Konzentrationen von NO und N_2O in der Atmosphäre zu gering sind, um mit dem IRMS direkt gemessen werden zu können. Alternativ können auch andere Kühlmedien, wie z.B. flüssiges Helium oder Trockeneis verwendet werden.

Vor der Messung wird eine Sammelfalle, die aus Glas bzw. Edelstahl besteht, in das gesamte Messsystem integriert und in LN_2 auf etwa -196 °C herabgekühlt. Da He einen niedrigeren Siedepunkt von -269 °C besitzt, kondensiert es nicht. Gase, die einen höheren Siedepunkt als -196 °C besitzen, kondensieren nur dann vollständig in der Sammelfalle, wenn deren Siedepunktdifferenz zu -196 °C mindestens 30 °C beträgt. Erwärmt sich die Sammelfalle nach dem Herausnehmen aus dem LN_2 , so werden die gesammelten Gase wieder frei. Bevor die Sammelfalle entnommen wird, können mit dem warmen Heliumfluss Gase, die einen Siedepunkt nahe dem des Stickstoffs haben, ausgetrieben werden. Ein derartiges Gas ist z.B. Sauerstoff (O_2), der einen Siedepunkt von -183 °C hat.

Weil Sauerstoff das Filament des IRMS, einen glühenden Wolframdraht, durch Oxidation vorzeitig altern lässt, ist es ratsam, vor der Überführung der zu messenden Gase den flüssigen Sauerstoff in der Sammelfalle mit Hilfe von He auszutreiben. Die Erwärmung der Sammelfalle kann auf verschiedene Weisen stattfinden. Sie kann bei verschiedenen Lufttemperaturen in unterschiedlich warmen Wasserbädern oder mit Hilfe anderer Medien stattfinden.

Problematisch ist der Unterdruck, der beim Eintauchen von Sammelfallen in den LN_2 entsteht, da es aufgrund der niedrigen Temperatur zu einer Kontraktion des Heliumgases in der Sammelfalle kommt. Je nach Sammelfallengröße und Material stellt sich der Normalzustand erst nach einer bestimmten Zeit (Sammelfalle außerhalb des flüssigen Stickstoffs) ein. Das Messsystem darf in diesem Fall nur He zum Druckausgleich bekommen, niemals Umgebungsluft, da sich sonst auch atmosphärische Luft (78 % N_2 , 21 % O_2 , 1% Ar) in der Sammelfalle ansammelt, was sich in der Messung nach Herausnahme der Sammelfalle in einem sehr großen N_2 -Peak im Chromatogramm widerspiegelt. Nach dem Druckausgleich mit Heliumgas kann die Messung gestartet werden. Der Unterdruck kann durch Messung bestimmt werden. Bei einem geschlossenen System gibt es zwei Zustände, die in Abbildung 9 dargestellt sind. Bei einer Sammelfalle mit bekanntem Durchmesser und bekannter Länge kann der entstandene Druck mit Hilfe des idealen Gasgesetzes bestimmt und mit dem gemessenen Wert zur Kontrolle verglichen werden. Volumen und Stoffmenge sind hier konstant.

Weitere Anwendungen und Techniken der Kryokonzentrierung lassen sich in [1.11 und 1.12] nachschlagen.

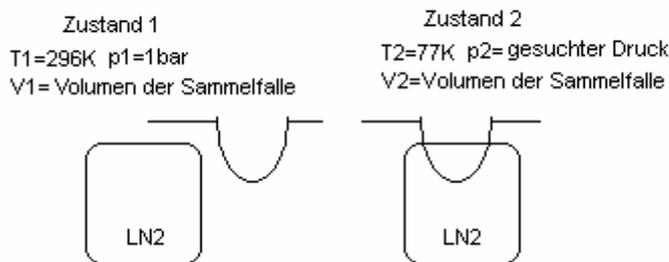


Abbildung 9: Zustände von Sammelfallen vor und nach dem Eintauchen in den LN_2

Ideale Gasgleichung:

$$p V = n R T \quad (2.2.1)$$

[1.13]

p = Druck

V = Volumen

n = Stoffmenge

R = universelle Gaskonstante

T = Temperatur

Der Druck nimmt beim Eintauchen der Sammelfalle in LN_2 anfangs stark ab und baut sich dann bei Zufuhr von Helium langsam wieder auf. Zuerst wird der Anfangsdruck (Sammelfalle nicht in LN_2 eingetaucht) und anschließend der Druck für die in LN_2 eingetauchte Sammelfalle bestimmt. Die Zeit, die benötigt wird, bis sich der Anfangsdruck nach dem Eintauchen der Sammelfalle in LN_2 wieder eingestellt hat, muss vor jeder Messung abgewartet werden.

Beim Herausnehmen der Sammelfalle, entsteht ein kurzer Überdruck, der die Messung jedoch nicht relevant beeinflusst.

2.3 Versuchsdurchführungen

2.3.1 Versuchsaufbau zur Trennung von N_2O , N_2 und NO mit Hilfe verschiedener Materialien für Sammelfallen

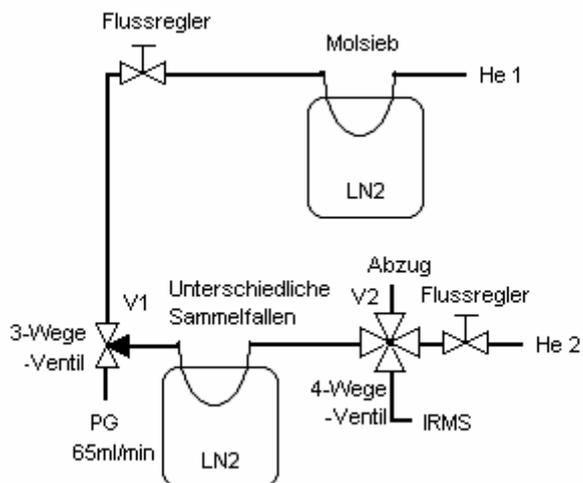


Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Trennung von N_2 , N_2O und NO aufgrund von Materialeigenschaften von Sammelfallen

In Abbildung 10 ist der Versuchsaufbau zur Untersuchung unterschiedlicher Materialien auf ihre Eignung als Sammelfallen für N_2O , N_2 und NO dargestellt. Einer der beiden Heliumflüsse (He1) wurde durch ein in LN_2 getauchtes Molsieb (5 \AA) geleitet, um dort Verunreinigungen, die sich in dem Heliumgas befanden, zurückzuhalten. Der Reinheitsgrad von Helium der Reinheitsstufe 4.6 (99,996 %) konnte auf diese Weise mindestens auf die Reinheitsstufe 6.0 (99,9999 %) verbessert werden. Über einen Flussregler wurde der gewünschte Heliumfluss eingestellt. In unserem Fall betragen beide Heliumflüsse etwa 10 ml/min. Über ein 4-Wege-Ventil wurde der permanente Heliumfluss ins IRMS gewährleistet. Das verwendete PG bestand aus einer Zusammensetzung von 5 ppmv NO , 10 ppmv N_2O und 20 ppmv N_2 in Helium. Der Prüfgasfluss betrug 65 ml/min bei 1,5 min Sammelzeit.

Schaltfolge der Ventile:

1. Während der Heliumfluss (He1) durch das Ventil 1 (V1) in Richtung Sammelfalle strömte, wurde Ventil 2 (V2) so geschaltet, dass der Heliumfluss 2 (He2) in Richtung des IRMS zeigte.
2. Das V2 blieb unverändert und die Entlüftung (Abzug) wurde verschlossen, damit während des Eintauchens der Sammelfalle nur He zum Druckausgleich vorhanden ist und keine Umgebungsluft über die Entlüftung in die Sammelfalle gelangen konnte.

2.3 Versuchsdurchführungen

Nachdem die Sammelfalle in den LN₂ eingetaucht wurde, konnte die Entlüftung nach Unterdruckausgleich geöffnet werden.

3. Das PG floss über das umgeschaltete V1 durch die Sammelfalle und konnte so zur Entlüftung geleitet werden. Deshalb sammelten sich die Prüfgaskomponenten N₂, N₂O und NO in der in LN₂ eingetauchten Sammelfalle an.
4. Nach Rückschaltung von V1 strömte He1 wieder über die Sammelfalle. Das V2 wurde umgeschaltet und He1 floss über die Sammelfalle ins IRMS. Nach Herausnahme der Sammelfalle aus dem LN₂ konnten die Gase N₂, N₂O und NO im IRMS detektiert werden.

Im Versuch wurden mehrere Sammelfallen untersucht. Alle sechs Sammelfallen bestanden aus Edelstahl, von denen drei jeweils einen Außendurchmesser von 1/8 Zoll und Längen von 1,20 m, 2,40 m und 6,30 m hatten. Die anderen drei Sammelfallen mit einem Außendurchmesser von 1/16 Zoll hatten die Längen 0,60 m, 2,00 m und 2,40 m. Der Prüfgasfluss betrug 65 ml/min bei einer Sammelzeit von 1,5 min. Im Weiteren wurden eine 2,30 m lange Glaskapillare mit Außendurchmesser von 0,008 m und ein 0,20 m langes Glas-U-Rohr mit dem Außendurchmesser von 0,01 m geprüft. Der Versuchsablauf verlief wie in Abbildung 10 beschrieben. Die Sammelzeit für beide Versuche mit Glaskapillare und Glas-U-Rohr lag bei 10 min bei einem Prüfgasfluss von 65 ml/min.

Ob die Edelstahlsammelfallen 100 % des Prüfgases auffangen konnten, wurde mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 11 getestet.

1. Beide Edelstahlsammelfallen (ESF1 und ESF2) waren in LN₂ eingetaucht. Über V1 floss PG durch die Edelstahlsammelfallen und durch V2 zur Entlüftung (Abzug).
2. Anschließend wurden beide Ventile umgeschaltet.
3. Zuerst wurde ESF2 und dann ESF1 entnommen. Nach beiden Vorgängen wurden die Prüfgaskomponenten N₂, N₂O und NO analysiert.

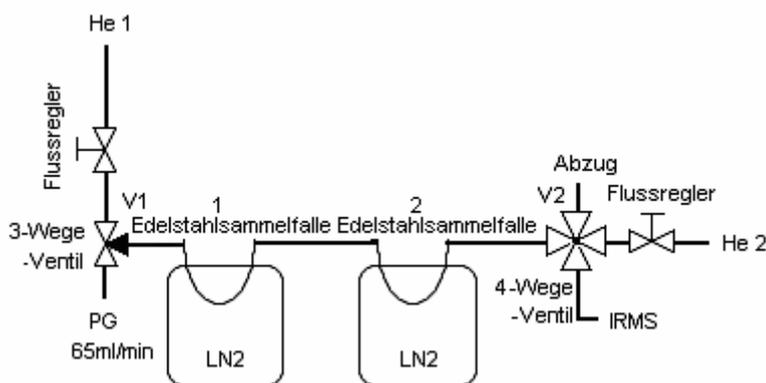


Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Auffangkapazität von Edelstahlsammelfallen

2.3.2 Unterschiedliche Erwärmungsmöglichkeiten der Sammelfalle

In diesem Versuch wurde zunächst PG mit einem Fluss von 65 ml/min für 1,5 min auf einer in LN₂ eingetauchten ESF (Außendurchmesser 1/16 Zoll; Länge 2,00 m) gesammelt. Die erste Art der Erwärmung der ESF nach dem Sammeln des Prüfgases erfolgte nach Herausnahme aus dem LN₂ an der Luft bei Raumtemperatur. Die zweite Art der Erwärmung der ESF (Außendurchmesser 1/16 Zoll; Länge 2,00 m) bestand darin, die ESF nach Herausnahme aus dem LN₂ in verschiedenen temperierte Wasserbäder (0 °C, 15 °C, 45 °C und 80 °C) zu tauchen. Im Versuch mit Eiswasser und Luft wurde eine zusätzliche 0,1 ml-Injektion eines 1000 ppmv He/NO-Gemisches vorgenommen, um einen zusätzlichen NO-Anstieg beobachten zu können. So konnte verglichen werden, zu welcher Zeit das NO des Prüfgases im IRMS erscheinen sollte. Alternativ wurde die ESF mit Hilfe von elektrischem Strom erwärmt. Dabei wurde eine ESF mit dem Außendurchmesser 1/16-Zoll mit 60 cm Länge gleichmäßig mit einem isolierten Kupferdraht umwickelt, der an die beiden elektrischen Pole eines Netzgerätes angeschlossen war. Die Kupferumwicklung mit einem Widerstand von 15 Ohm war in LN₂ eingetaucht. Über Spannung und Strom konnte die Leistung definiert werden, die zur Erwärmung der Kupferdrahtwickelungen führte. Je höher die elektrische Leistung, desto wärmer die Kupferdrahtwickelungen, die die ESF erhitzen. Die Spannung konnte an einem Netzgerät reguliert werden und wurde ab einem Volt jede Minute um ein weiteres Volt erhöht. Die Temperaturen der Kupferdrahtwickelungen lagen bei Spannungen zwischen drei und fünf Volt zwischen 25 °C und 30 °C. Dies wurde mit einem Temperaturfühler außerhalb des flüssigen Stickstoffs, der unter die Wickelungen eingeklemmt war, gemessen. Während der stufenartigen Erwärmung durch Steigerung der elektrischen Leistung konnte im IRMS beobachtet werden, ob NO, N₂O oder N₂ aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte nacheinander aus der Sammelfalle ausgetrieben worden sind.

2.3.3 Untersuchung verschiedener He/NO- und He/O₂/NO-Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators

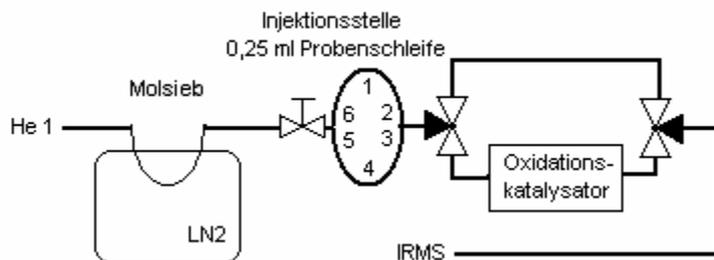


Abbildung 12: Versuchsaufbau zur Messung von He/NO- und Helium/O₂/NO-Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators

Mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 12 konnte die Auswirkung von Oxidationskatalysatoren auf He/NO- und He/O₂/NO-Gemische untersucht werden. Da NO bei schneller Erwärmung von Sammelfallen nur teilweise oder gar nicht zu detektieren war, wurde untersucht, ob NO mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren quantitativ über NO₂ zu bestimmen war. NO₂ ist stabiler und dürfte bei schneller Erwärmung der Sammelfalle nicht so schnell zerstört werden. Der Oxidationskatalysator hatte hier die Aufgabe, dass NO quantitativ zu NO₂ zu oxidieren. Die Oxidationskatalysatoren waren austauschbar. Der Versuch wurde mit den Oxidationskatalysatoren Sofnocat (Palladium, Platin und Zinnoxid) und 1 % Palladium auf γ -Aluminiumoxid durchgeführt.

Über das 6-Wegeventil (Injektionsstelle) wurden 0,25 ml Probegas aufgegeben. Die Mischungsverhältnisse in den Spritzen betragen 0,125 ml NO und 9,875 ml He bzw. 0,125 ml NO, 0,375 ml O₂ und 9,5 ml He, d.h. dass das Probegas jeweils 1,25 % reines NO enthielt. Folgende Schritte wurden für die Messung der Probe ohne den Oxidationskatalysator durchgeführt:

1. Zur Messung der Gemische mit dem Oxidationskatalysator im Messsystem mussten V1 und V2 so geschaltet werden, dass die Probe über den Oxidationskatalysator geleitet wurde.
2. He1 floss über die Injektionsstelle über den Oxidationskatalysator zum IRMS. An der Injektionsstelle wurde das entsprechende Gemisch auf die 0,25 ml Probenschleife aufgegeben (load) und anschließend in den Heliumfluss injiziert (inject).
3. Zur Messung der Gemische ohne Oxidationskatalysator im Messsystem wurden V1 und V2 so umgeschaltet, dass die Probe ohne Oxidationskatalysator ins IRMS geleitet wurde.
4. Die Probe wurde im IRMS detektiert.

2.3.4 Versuchsaufbau für eine mögliche Reaktion von NO und O₂ zu NO₂ zur quantitativen NO-Bestimmung

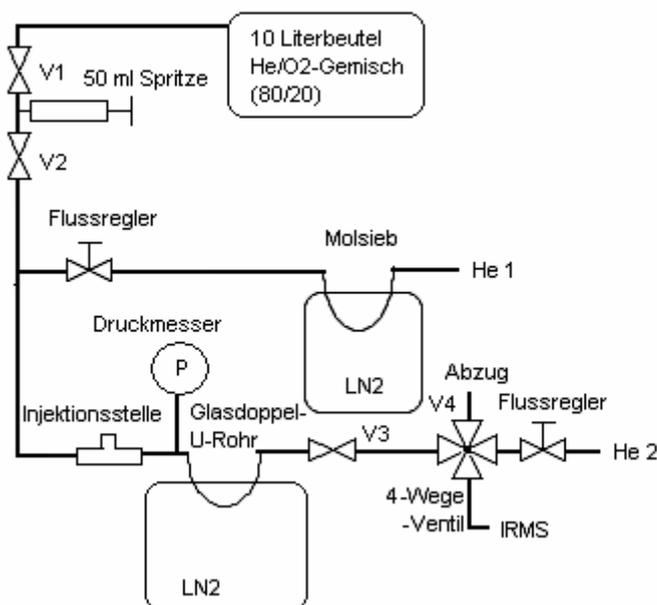


Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Messung von NO₂ aus der Reaktion von NO mit O₂

Abbildung 13 zeigt den Versuchsaufbau, mit dem die quantitative NO-Bestimmung über NO₂ durchgeführt werden sollte. Dabei sammelte sich flüssiger Sauerstoff in dem Glasdoppel-U-Rohr (Außendurchmesser 1,0 cm; 1,00 m Länge), der aufgrund der Gleichung 2.3.4.1 mit dem injizierten NO-Gas zu NO₂ reagieren sollte. Ein größeres Glasdoppel-U-Rohr wurde deshalb verwendet, um über die Heliumkontraktion während des Eintauchens des Glasdoppel-U-Rohrs in LN₂ die gesamte Füllmenge (50 ml) der Spritze einzuziehen. Mit dem kleineren Glas-U-Rohr (Außendurchmesser 1,0 cm 0,2 m Länge) war dies nicht möglich.



Hier wurden zunächst 0,01 ml reines NO aufgegeben und die m/z-Signale von 28, 29, 30, 31, 32, 44, 45, und 46 aufgezeichnet. Bei einem zweiten Versuch wurde die gleiche Menge an NO aufgegeben, mit dem Unterschied, dass diesmal das m/z-Signal für Salpetersäure (HNO₃) detektiert wurde, um zu überprüfen, ob möglicherweise ein Teil des gebildeten NO₂ zu HNO₃ weiterreagiert hatte (2.3.5). Das m/z für HNO₃ ergab sich aus ¹H¹⁴N¹⁶O₃. Die m/z für die Moleküle mit den schwereren Isotopen wurden hierbei vernachlässigt. Für die Versuchsdurchführung waren folgenden Ventilschaltungen nötig:

2.3 Versuchsdurchführungen

-
1. Nach Öffnung von V1 wurden 50 ml mit Hilfe einer Spritze aus dem 10-Liter-Beutel (Plastigas, Hersteller: Linde) mit einem Helium/Sauerstoffgemisch von 80 %/20 % entnommen, wobei V2 geschlossen und V3 geöffnet sein mussten. Über V4 strömte He₂ zum IRMS. Die Sammelfalle (Glasdoppel-U-Rohr) befand sich während dieser Zeit außerhalb des LN₂.
 2. Im nächsten Schritt wurden V1 geschlossen und V2 geöffnet. Die Ventile V3 und V4 blieben unverändert. Die Leitungen wurden mit 50 ml He/O₂-Gemisch gespült.
 3. Um die Spritze erneut zu füllen musste Schritt 1 wiederholt werden.
 4. Damit vor dem Eintauchen der Sammelfalle das System abgeschlossen war, wurden V1 und V3 geschlossen. Um die Spritze mit dem He/O₂-Gemisch zu entleeren, wurde V2 geöffnet, die Sammelfalle in LN₂ eingetaucht und das Probengas der Spritze konnte durch den Unterdruck, der aufgrund des Eintauchens der Sammelfalle (Heliumkontraktion) entstand, eingezogen werden. Die Ventile V2 und V3 blieben geschlossen, bis der Druck wieder Umgebungsdruck erreicht hatte. In der Sammelfalle (Glasdoppel-U-Rohr) befand sich nun flüssiger Sauerstoff.
 5. Im Anschluss wurde NO injiziert, das mit flüssigem Sauerstoff in der Sammelfalle zu NO₂ reagieren sollte. Falls NO₂ entstehen sollte, würde dieses in der Sammelfalle aufgefangen.
 6. Die Ventile V1 und V2 blieben unverändert, während V3 geöffnet wurde, um den überschüssigen Sauerstoff mit He aus der Sammelfalle auszutreiben.
 7. Nach dem Austreiben des Sauerstoffs mit He₁ wurde V4 so umgeschaltet, dass He₁ zum IRMS floss und die in der Sammelfalle aufgefangene Probe nach dem Herausnehmen der Sammelfalle ins IRMS gelangen konnte.

2.3 Versuchsdurchführungen

Der Versuchsaufbau in Abbildung 14 war Grundlage für eine weitere Untersuchung. Zur Injektion wurde in diesem Versuch ein Gemisch aus 0,125 ml NO und 9,875 ml He verwendet. Das Injektionsvolumen war durch die Probenschleife vorgegeben und betrug 0,25 ml. Die ESF hatte einen Außendurchmesser von 1/16 Zoll, die Länge betrug 1,20 m.

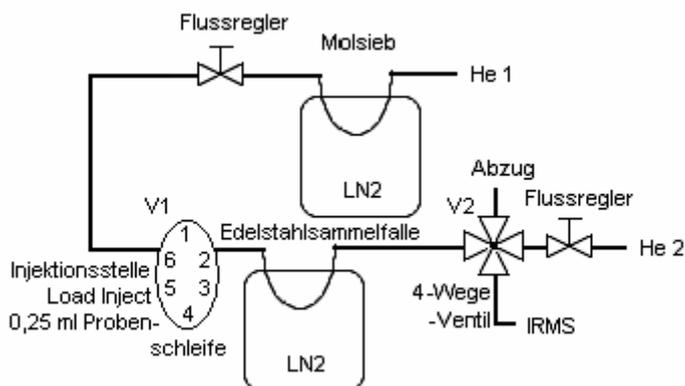


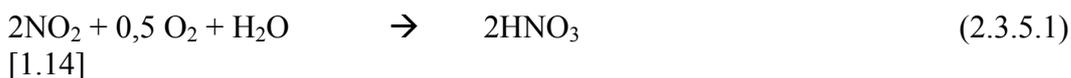
Abbildung 14: Messaufbau für NO₂-Messungen nach Aufgabe von 1,0 ml Sauerstoff und 0,25 ml eines NO/ He-Gemischs (0,125 ml / 0,9875 ml)

Verlauf der Versuchsdurchführung:

1. Über Injektionsstelle (V1) und V2 floss He1 zur Entlüftung (Abzug)
2. Die Entlüftung wurde geschlossen, damit beim Eintauchen der ESF (Kontraktion von He) nur He zum Druckausgleich vorhanden war und keine Umgebungsluft über die Entlüftung in die ESF gelangen konnte. Nach dem Druckausgleich konnte die Entlüftung geöffnet, Sauerstoff (4 Injektionen mit je 0,25 ml) und darauf folgend das NO/He-Gemisch injiziert werden. In der ESF sollten NO und flüssiger Sauerstoff zu NO₂ reagieren. Der überschüssige Sauerstoff wurde mit He1 über die Entlüftung angetrieben.
3. V2 wurde umgeschaltet und nach Entnahme der ESF wurden die in der ESF gesammelten Gaskomponenten mit dem IRMS analysiert.

2.3.5 Versuchsaufbau zur Messung von HNO_3

In den Versuchsreihen (2.3.4) konnte kein oder nur wenig NO_2 detektiert werden. Vermutlich blieb NO_2 in den Leitungen hängen oder reagierte zusammen mit H_2O in den Leitungen weiter zu HNO_3 . Messungen des Signals auf m/z 18 ergaben einen erhöhten Wert, der darauf schließen ließ, dass sich ein Wasserfilm in den Leitungen gebildet hatte. Deshalb wurde folgender Versuchsaufbau (Abbildung 15) aufgrund der Gleichung 2.3.5.1 getestet:



Diesmal wurde die Sammelfalle nicht in LN_2 eingetaucht, sondern das Gas direkt über die Leitung in das IRMS geleitet. V1 war offen und V2 war auf das IRMS geschaltet. Nun wurde eine Gasprobe aus dem Luftraum einer Flasche mit konzentrierter Salpetersäure (65 % HNO_3) entnommen und injiziert, um festzustellen, ob HNO_3 bei einem m/z -Signal von 63 detektiert werden konnte. Das Volumen der Injektion betrug 0,1 ml.

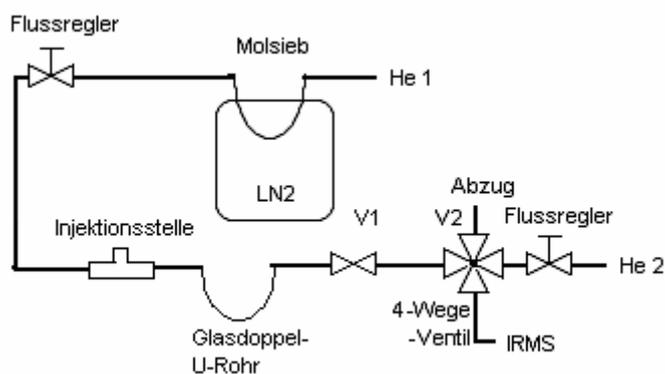


Abbildung 15: Aufbau für die direkte Injektion von HNO_3 in das IRMS

Um festzustellen, ob bzw. wie viel HNO_3 bei dem Versuchablauf nach Abbildung 13 (2.3.4) entstanden war, wurde dieser erneut durchgeführt. Der Versuchablauf blieb gleich, mit dem Unterschied, dass die Sammelfalle und die Leitungen während des siebten Schrittes mit einem Heißluftgebläse auf über $100\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurden und im IRMS das m/z -Signal 63 (HNO_3) statt 46 (NO_2) gemessen wurde.

2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen

2.4.1 Messung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgas

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur (Box) gebaut, mit der eine vollautomatische Aufgabe von reinen Referenzgasen durchgeführt werden konnte. Hierfür wurden einige

2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen

unterschiedliche Ventile benötigt. In Abbildung 16 sind einige Ventilarten dargestellt. Sie haben unterschiedliche Schaltschemen und konnten dementsprechend für den Bau der Box verwendet werden.

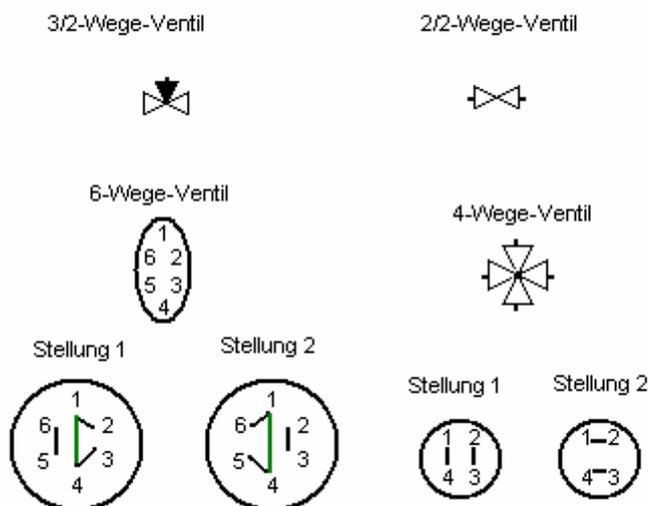


Abbildung 16: Verschiedene Ventiltypen und deren Schaltwege für die unterschiedlichen Stellungen

Für die Messung von Stickstoffmonoxid ist ein Ventil mit sehr resistentem Material für Gehäuse und Dichtung zu verwenden. Spezialisten raten zu Edelstahlgehäusen bzw. Teflondichtungen, da Messing/Kunststoffe von NO durch Korrosion zerstört werden und die Ventile nach einer gewissen Zeit undicht werden würden. Die Öl- und Fettfreiheit der Ventile ist Grundvoraussetzung, da Fette mit reinem Sauerstoff und Stickstoffmonoxid explosionsartig reagieren [2.7], [2.8], [2.9], [2.10].

In der Box gibt es zwei Schaltzustände des Probenaufgabeventils. Im Lademodus (load) wird die Probe auf die Trägerschleife zwischen Ventileingang 1 und 4 gegeben. Diese hatte ein Volumen von $100\ \mu\text{l}$, es könnten aber auch größere oder kleinere verwendet werden. Im Injektionsmodus (inject) wird die Probe vom Helium zur Messung mitgeführt. Der Ventilkopf hat sechs Anschlüsse. Ein Hubkolben, der mit Hilfe von Ventilen, die an Druckluft angeschlossen sind, gesteuert werden kann, regelt die Stellung der Verbindungen zwischen den Ventilanschlüssen (load oder inject). Der auf den Hubkolben ausgeübte Druck sollte nicht kleiner als 2,5 bar sein, da sonst die Kraft für die Bewegung des Kolbens nicht ausreichen würde. Die Stellung der Verbindungen zwischen den Ventilanschlüssen 1-6 ändern sich für den jeweils gewünschten Zustand (vgl. Abbildung 17).

2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen

Um die Schaltungen der Ventile zu automatisieren, werden Relaismodule (7060D, 7067D) verwendet, an die alle Ventile angeschlossen sind (Abbildung 18). Diese sind für die Steuerung der Ventile zuständig. Für die Datenerfassung ist ein Datenerfassungsmodul (In Abbildung 18 nicht dargestellt) zuständig. Die Hubkolbenbewegung, die die Stellung der Verbindungen zwischen den Ventilanschlüssen 1-6 steuert, erfolgt über Druckluft. Diese Druckluft wird über Ventile geregelt, die an den NO_1 - und NO_2 -Stellen des Relais 7060D angeschlossen sind. Weiter werden Ventile zur Gasabgabe von NO , N_2O , N_2 , CO und He gesteuert. Sie sind an die Relaisstellen 7060D NO_3 (He), NO_4 (CO) und 7067D NO_1 (NO), NO_2 (N_2) und NO_3 (N_2O) angeschlossen. Das elektrische Schaltbild kann Abbildung 18 entnommen werden. Die einzelnen Pluspole der Ventile sind über die NO -Stellen miteinander verbunden. Die COM-Stellen sind über die Pluspole der Relais miteinander verbunden. In Abbildung 18 sind diese Verbindungen rot eingezeichnet. Die Datenübertragung erfolgt über einen RS-485-Bus, dessen Plus- bzw. Minuspole grün bzw. gelb gekennzeichnet sind. Der zeitliche Ablauf für die gewünschten Schaltzustände der Ventile sind dem Gesamtablauf entsprechend zu programmieren. Über eine RS-232-Schnittstelle werden die Relais an den Computer gekoppelt. Über den Minuspol sind sowohl alle Relais-Minuspole (GND^-), als auch die Minuspole aller Ventile verbunden.

Vor den ersten Messungen wurden sämtliche Gasleitungen auf Leckstellen getestet. Hierzu wurde Argongas an mögliche undichte Stellen geleitet und im IRMS der Signalverlauf bei m/z 40 (Argon) beobachtet. Bei Vorhandensein von Leckstellen an den Leitungsverbindungen dringt Argon ein, wird vom Heliumstrom zum IRMS transportiert und dort als Masse 40 angezeigt. Bleibt ein Signalanstieg aus, kann mit den Messungen begonnen werden, da die Leitungen des Messsystems gasdicht sind. Totvolumina, undichte Ventile, Leitungen, zu hoher Druck, zu geringer bzw. zu hoher Heliumfluss sind zu vermeiden, da Störsignale erzeugt werden können und es so zu Beeinflussungen der Messungen kommt [2.11].

2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen

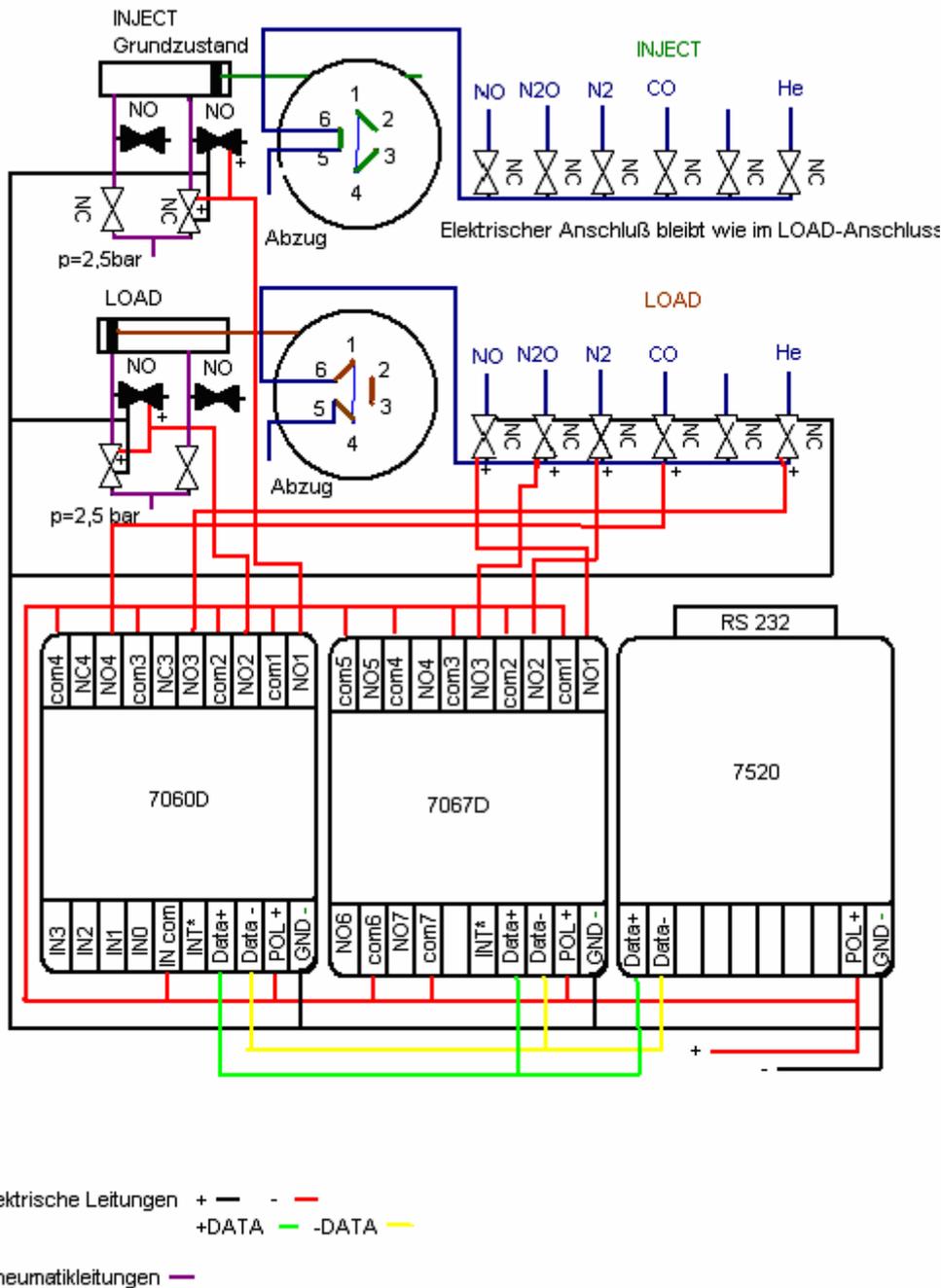


Abbildung 18: Elektrisches Schaltbild der Relais- und Ventilanschlüsse

2.4.2 Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgas

Isotopenverhältnisse in beliebigen Proben werden auf internationale Referenzstandards bezogen. In Routinelabormessungen werden diese allerdings nicht ständig mit den Proben zusammen gemessen, sondern es werden Arbeitsstandards im Labor verwendet, die gegen die internationalen Referenzstandards kalibriert sind. Als Arbeitsstandard für die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -

2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen

Isotopenverhältnismessung dient CO . Vor Beginn einer Messung werden mit Hilfe des CO -Referenzgases jeweils zehn Standardpeaks erzeugt, deren Standardabweichung nicht mehr als 0,06 ‰ betragen sollte. Erst dann konnte eine Probenmessung stattfinden.

Die Isotopenverhältnisse werden in delta-Werten angegeben. Sie errechnen sich gemäß folgender Formel:

$$\delta R \text{ in } \text{‰} = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \cdot 1000 \quad (2.5.1)$$

[1.16]

$$\delta^{18}\text{O} = ([^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}}] / [^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standard}}] - 1) \cdot 1000 \quad (2.5.2)$$

δ = Isotopenverhältnis angegeben als delta-Wert

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}}$ = Isotopenverhältnis der gemessenen Probe

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standard}}$ = Isotopenverhältnis des internationalen Referenzstandards

Für das Isotopenverhältnis von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel gilt die gleiche Formel wie für das Isotopenverhältnis von Sauerstoff. Für sie ist allerdings der internationale Standard ein anderer. Eine Übersicht über die internationalen Isotopenreferenzstandards ist in Tabelle 4 aufgeführt [1.17].

Tabelle 4: Internationale Referenzstandards für Isotopenverhältnisse

Isotope	Isotopenverhältnis	Standard	Häufigkeitsverhältnis des Referenzstandards
^2H	$^2\text{H}/^1\text{H}$	Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)	$1,5576 \cdot 10^{-4}$
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Vienna PeeDeeBelemnite (V-PDB)	$1,12372 \cdot 10^{-2}$
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N_2 (atmospheric gas)	$3,6765 \cdot 10^{-3}$
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW /V-PDB	$2,00520 \cdot 10^{-3}$
^{34}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	A troilite (FeS) from the Canyon Diablo meteorite (CDT)	$4,5005 \cdot 10^{-2}$

2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in N_2O - und NO -Referenzgasen

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis) werden für CO -Arbeitsgas, N_2O -Referenzgas und NO -Referenzgas bestimmt. Der genaue Messablauf wird durch Tabelle 5 verdeutlicht. Bei Messungswechsel von N_2O zu CO bzw. CO zu N_2O musste die Probenschleife (100 μl) mit mindestens einem ml Helium gespült werden, was dem zehnfachen der Probenschleife entspricht.

Tabelle 5: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von N_2O -Referenzgas

Art der Messungen	N_2O	Spülung mit He	CO	Spülung mit He	N_2O	Spülung mit He	CO	Spülung mit He	N_2O	Spülung mit He	CO	Spülung mit He
Anzahl der Messungen	20		20		20		20		20		20	

Im Anschluss an die N_2O -Werteberechnung wurden die NO -Ergebnisse ermittelt. Der genaue Messablauf wird durch Tabelle 6 verdeutlicht. Bei Wechsel von NO zu CO bzw. CO zu NO musste die Probenschleife ebenfalls mit mindestens einem ml Helium gespült werden.

Tabelle 6: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von NO -Referenzgas

Art der Messungen	NO	Spülung mit He	CO	Spülung mit He	NO	Spülung mit He	CO	Spülung mit He	NO	Spülung mit He	CO	Spülung mit He
Anzahl der Messungen	20		20		20		20		20		20	

3 Ergebnisse

3.1 Edelstahl und Glas als Sammelfallen

3.1.1 Edelstahlsammelfallen

Die Fläche der im IRMS detektierten Peaks und Stoffmengen von N_2 , N_2O und NO standen in direkt proportionalem (linearem) Zusammenhang mit Prüfgasfluss und Sammelzeit. Die Peak-Fläche von N_2O errechnete sich additiv aus den einzelnen Teilflächen der m/z -Signale von 28, 29, 30, 31, 44, 45 und 46. Bei Errechnung des N_2 -Flächenwertes wurden alle Teilflächen der m/z -Signale 28 und 29 und bei NO alle Teilflächen der m/z -Signale 30 und 31 summiert. Die Verstärkung der jeweiligen m/z -Signale differierte aufgrund der verschiedenen Widerstände, die den unterschiedlichen Faraday-Detektoren nachgeschaltet waren. Bei der Aufsummierung der einzelnen Teilflächen von N_2 , N_2O und NO der m/z -Signale mussten die Verstärkungen, die von den Widerständen der Faraday-Becher abhingen, mit berücksichtigt werden. Diese sind in Tabelle 7 aufgelistet. Spalte 1 zeigt die Widerstände für hohe, Spalte zwei für niedrige Verstärkungen an.

Tabelle 7: Verschiedene Verstärkungen der Faraday-Becher aufgrund der unterschiedlichen Widerstände

Indicate the installed cups.
Indicate cups for peak center.
Select the resistors attached.

			Resistor [Ohm]	Resistor 2 [Ohm]
Cup 1	✓	✓	1e+009	3e+008
Cup 2	✓	✓	1e+011	1e+010
Cup 3	✓		1e+009	3e+008
Cup 4	✓		1e+011	1e+010
Cup 5	✓	✓	1e+010	1e+009
Cup 6	✓		3e+008	0e+000
Cup 7	✓	✓	3e+011	3e+010
Cup 8	✓		1e+011	1e+010
Cup 9			0e+000	0e+000
Cup 10			0e+000	0e+000

OK

Hieraus ergaben sich folgende Verstärkungsfaktoren (f) in Bezug zu m/z-Signal 28 (Cup 1) und m/z-Signal 30 (Cup 3):

m/z-Signal 28: $f = 1$

m/z-Signal 29: $f = 100$

m/z-Signal 30: $f = 1$

m/z-Signal 31: $f = 100$

m/z-Signal 44: $f = 0,3$

m/z-Signal 45: $f = 30$

m/z-Signal 46: $f = 100$

Erläuterung anhand einer Beispielrechnung:

Das Messsystem zeichnete während einer Messung fünf Werte/Sekunde auf, wobei für jede Sekunde ein Mittelwert berechnet werden konnte. Aus der Summe aller Mittelwerte ergab sich ein Flächenwert mit der Einheit mVs (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8: Beispielberechnung einer Peakfläche anhand der Messdaten

Sekunden	Masse	Mittelwert	Summe der Mittelwerte
	28		
131	83,467839		
131	145,353786		
131	226,518992		
131	284,828306		
131	287,829394	205,599663	
132	241,477064		
132	177,748958		
132	124,134008		
132	90,397534		
132	73,230015	141,397516	
133	65,502444		
133	62,246929		
133	61,888250		
133	64,391.653		
133	68,413.008	64,488457	411,485636

3.1 Edelstahl und Glas als Sammelfallen

Abbildung 19 zeigt die Trennung von N_2 , NO und N_2O aus dem PG mit einer ESF (Außendurchmesser von 1/8 Zoll Länge 1,20 m). In folgender Reihenfolge konnten Peaks detektiert werden:

1. N_2 (m/z-Signal 28 und 29 stiegen an)
2. N_2O (alle m/z-Signale außer 32 stiegen an)
3. NO (m/z-Signal 30 und 31 stiegen an)

Die Trennung der einzelnen Peaks wurde mit der Länge der Edelstahlsammelfalle besser. Die Reihenfolge in der Moleküle im IRMS detektiert werden konnten, blieb jedoch gleich. Aufgrund der Siedepunkte hätte eigentlich NO vor dem N_2O im Chromatogramm erscheinen sollen. Eine Analyse dieses Phänomens erfolgt unter 4.1.

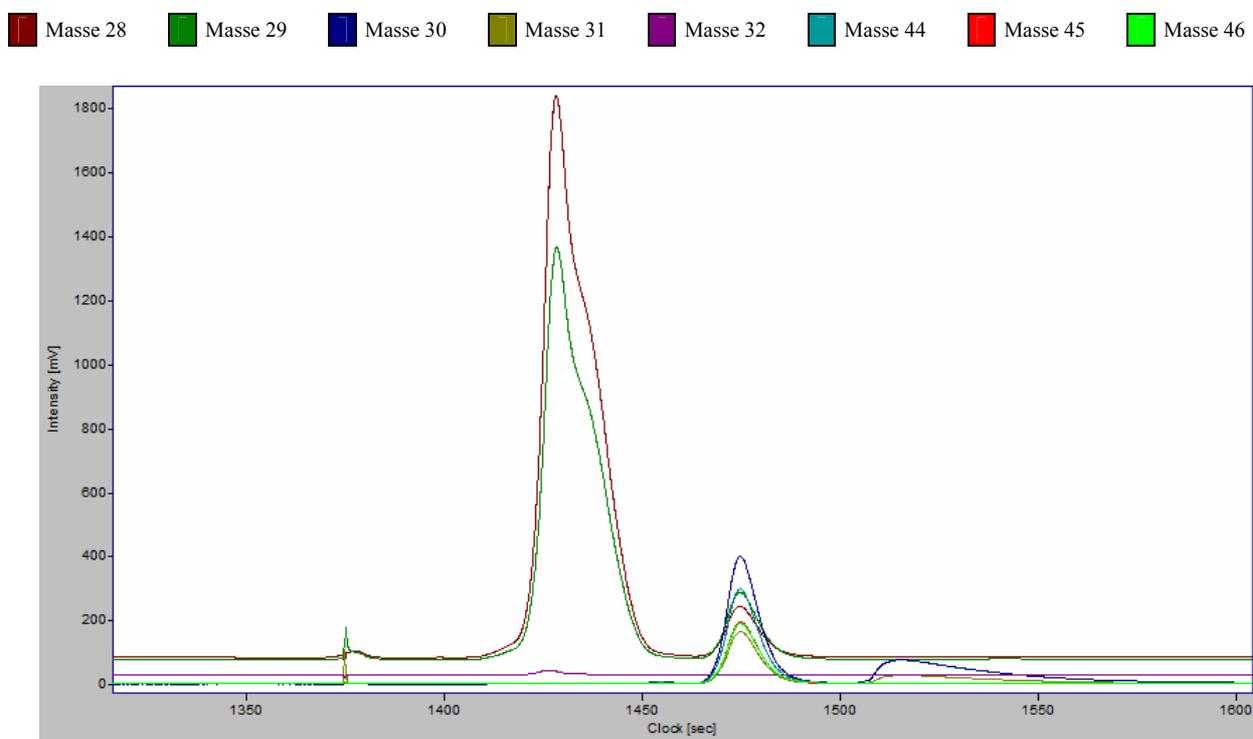


Abbildung 19: Auftrennung der Moleküle N_2 , N_2O und NO aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/8 Zoll, Länge 1,20m)

3.1 Edelstahl und Glas als Sammelfallen

Bei einer Aufgabe von $V = 0,0975$ l PG, einem Umgebungsdruck von 940 mbar und der Raumtemperatur von 296 K ergab sich über das ideale Gasgesetz eine Stoffmenge für N_2O von $3,7 \cdot 10^{-8}$ mol (Laborumgebungsbedingungen). Diese errechnete sich aus dem N_2O -Anteil des Prüfgases. NO hatte mit $1,85 \cdot 10^{-8}$ mol die Hälfte und N_2 mit $7,4 \cdot 10^{-8}$ mol das Doppelte der Stoffmenge von N_2O . Für N_2 , N_2O und NO ergaben sich die Flächen:

$$N_2: (m/z\text{-Signal } 28) 29079,5 + (m/z\text{-Signal } 29) 0,01 \cdot 22478,6 = 29304,3 \text{ mVs}$$

$$N_2O: (m/z\text{-Signal } 28) 3754,0 + (m/z\text{-Signal } 29) 4038,2 \cdot 0,01 + (m/z\text{-Signal } 30) 3802,0 + (m/z\text{-Signal } 31) 1584,1 \cdot 0,01 + (m/z\text{-Signal } 44) 2845,4 \cdot 3,33 + (m/z\text{-Signal } 45) 1872,8 \cdot 0,0033 + (m/z\text{-Signal } 46) 1842,0 \cdot 0,01 = 17112,0 \text{ mVs}$$

$$NO: (m/z\text{-Signal } 30) 2498,9 + (m/z\text{-Signal } 31) 0,01 \cdot 1005,51 = 2509,0 \text{ mVs.}$$

Falls das detektierte NO aus dem Prüfgas stammen würde, wäre die NO-Fläche mit 2509,0 mVs (bezogen auf die halbe N_2O -Fläche $[17112/2]$ mit 100% Sammeleffizienz (Versuch Abbildung 11) um den Faktor 3,4 zu klein. Die N_2 -Fläche war um den Faktor 1,2 zu klein.

Die Trennung von N_2 , N_2O und NO aus dem PG mit Hilfe der ESF (Außendurchmesser 1/8 Zoll bzw. 1/16 Zoll) unterschieden sich in der Peakreihenfolge der einzelnen Prüfgaskomponenten. Bei Anwendung der ESF mit 1/16 Zoll Außendurchmesser (Länge 2,40 m) konnten die Prüfgaskomponenten nach der Reihenfolge ihrer Siedepunkte getrennt werden:

1. NO (m/z 30 und 31 stiegen an)
2. N_2O (alle m/z außer 32 stiegen an)

In dem Chromatogramm in Abbildung 20 betrug die Sammelzeit des Prüfgases 1,5 min bei einem Prüfgasfluss von 65 ml/min. Die Stoffmenge der Prüfgaskomponenten blieb wegen des gleichen Prüfgasflusses und der gleichen Sammelzeit bei $3,7 \cdot 10^{-8}$ mol für N_2O und $1,85 \cdot 10^{-8}$ mol für NO. Analog zum Rechenbeispiel in Tabelle 8 wurden die Flächen von N_2O und NO bestimmt.

3.1 Edelstahl und Glas als Sammelfallen

■ Masse 28
 ■ Masse 29
 ■ Masse 30
 ■ Masse 31
 ■ Masse 32
 ■ Masse 44
 ■ Masse 45
 ■ Masse 46

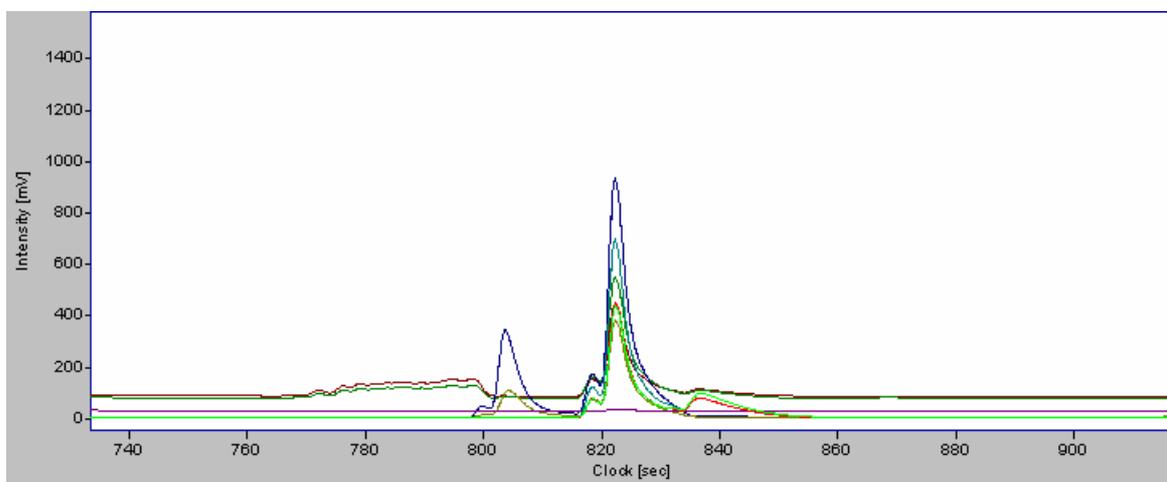


Abbildung 20: Auftrennung von N_2 , N_2O und NO aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 2,40 m)

Unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren (siehe Auswertung von Tabelle 7) ergaben sich zu Abbildung 20 folgende Flächenberechnungen:

N_2O : 17317,9 mVs

NO : 1569,7 mVs

Da 100% (Versuch Abbildung 11) des PG von der ESF in LN_2 gesammelt wurden, hätte die Fläche des NO -Peaks genau halb so groß sein müssen wie die des N_2O , war jedoch um etwa den Faktor 5,5 kleiner ($[17317,9/2]/1568,7 = 5,5$). N_2 war nicht detektierbar.

Tabelle 9: Unterschiedliche Reihenfolge der Molekülpeaks bei Verwendung unterschiedlicher Edelstahlsammelfallen

Material	Spulenlänge/U-Rohrlänge [cm]	Durchmesser [Zoll]	Peakfolge
Edelstahl	60	1/8	$N_2 \rightarrow N_2O \rightarrow NO$
Edelstahl	120	1/8	$N_2 \rightarrow N_2O \rightarrow NO$
Edelstahl	630	1/8	$N_2 \rightarrow N_2O \rightarrow NO$
Edelstahl	60	1/16	$NO \rightarrow N_2O$
Edelstahl	200	1/16	$NO \rightarrow N_2O$
Edelstahl	240	1/16	$NO \rightarrow N_2O$

3.1 Edelstahl und Glas als Sammelfallen

Der Grund für das Erscheinen des NO-Peaks bei Verwendung der ESF mit 1/8 Zoll Außendurchmesser immer nach dem N₂O wurde durch folgenden Versuch untersucht:

Nach der Zugabe von 2 µl reinem NO zum bereits mit der ESF gesammelten PG konnte das Erscheinen eines NO-Peaks vor dem N₂O-Peak beobachtet werden (Abbildung 21). Somit konnte gezeigt werden, dass das hinter dem N₂O erscheinende NO bei der Anwendung der ESF mit 1/8 Zoll Außendurchmesser nicht aus dem PG, sondern möglicherweise aus dem Zerfall von N₂O stammte.

■ Masse 28
 ■ Masse 29
 ■ Masse 30
 ■ Masse 31
 ■ Masse 32
 ■ Masse 44
 ■ Masse 45
 ■ Masse 46

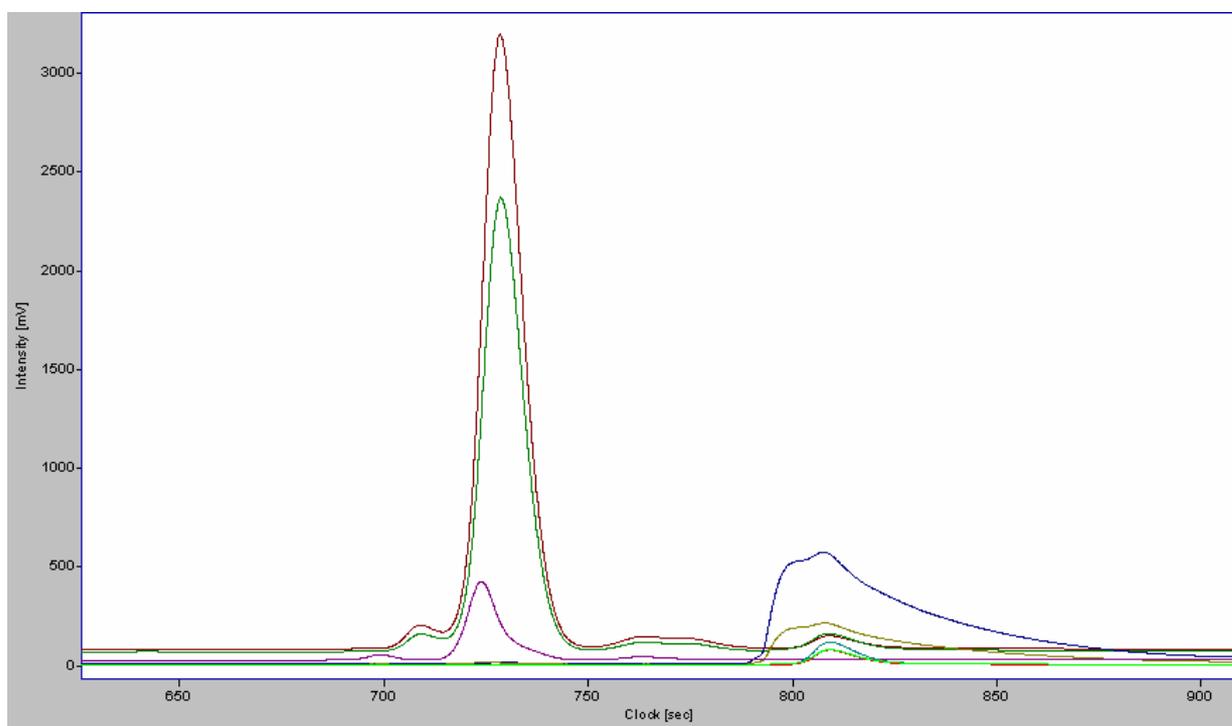


Abbildung 21: Erscheinen eines NO-Peaks vor dem N₂O-Peak nach Prüfgasaufgabe und zusätzlicher NO-Injektion

3.1.2 Glaskapillare

Analog zum Versuchsaufbau zur Trennung von N₂O, N₂ und NO (vgl. Abbildung 10) wurden statt der ESF eine 2,30 m lange Glaskapillare mit einem Außendurchmesser von **0,008 m** verwendet. Bei einem Prüfgasfluss von 65 ml/min betrug die Sammelzeit in diesem Fall 10 min. Mit Hilfe der idealen Gasgleichung und einem Prüfgasvolumen von 0,65 l errechnete sich die N₂O-Stoffmenge zu $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol für die Laborbedingungen. Da im Chromatogramm (Abbildung 22) nur ein Doppelpeak von N₂O zu erkennen war, konnte nur eine unzureichende Trennwirkung von N₂, N₂O und NO festgestellt werden. Separate NO- und N₂-

Peaks konnten nicht detektiert werden. Eine Berechnung der beiden N_2O -Peaks ergab, wie viel N_2O die Glaskapillare von dem PG sammeln konnte. Die N_2O -Flächenberechnung erfolgte analog dem Rechenschema in Tabelle 8 und unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren (siehe Auswertung Tabelle 7) ergab sich eine Peakfläche von 13893,2 mVs. Aufgrund der 6,67-fachen Sammelzeit hätte die N_2O -Fläche der Glaskapillare aber auch 6,67-mal so groß sein müssen wie die mit den ESF erzielten N_2O -Flächen. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit den ESF (Außendurchmesser 1/16 Zoll; Länge 2,40 m, $6,67 \cdot 17317,9 = 115510,4$) war die Fläche des N_2O -Peaks der Glaskapillare um den Faktor 8,3 kleiner. Somit waren erhebliche Sammelverluste festzustellen.

■ Masse 28
 ■ Masse 29
 ■ Masse 30
 ■ Masse 31
 ■ Masse 32
 ■ Masse 44
 ■ Masse 45
 ■ Masse 46

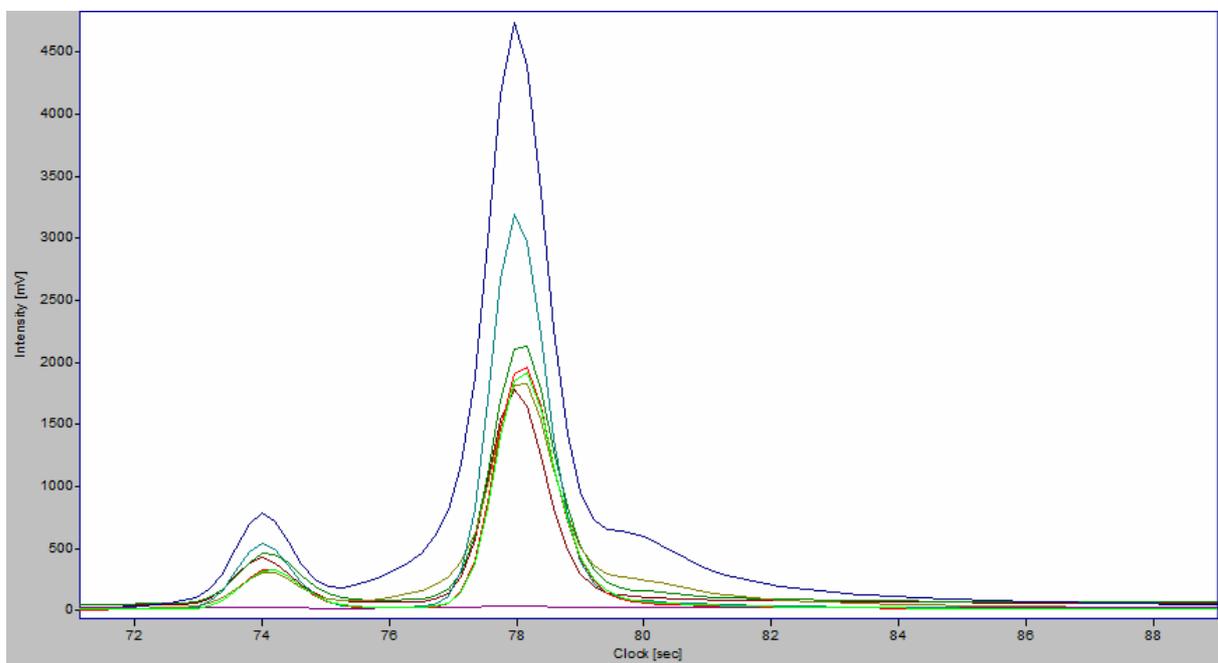


Abbildung 22: Trennung des PG mit einer Glaskapillare (Außendurchmesser 0,008 m, Länge 2,3 m)

3.1.3 Glas-U-Rohr

Der Versuchsaufbau erfolgte wiederum gemäß Abbildung 10, mit dem Unterschied, dass statt der ESF ein Glas-U-Rohr verwendet wurde. Die Sammelzeit betrug bei einem Prüfgasfluss von 65 ml/min 10 min, woraus sich eine N_2O -Stoffmenge von $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol ergab. Im Chromatogramm (Abbildung 23) scheint ein N_2 -Peak zu sehen zu sein. Der Peak resultierte jedoch aus einem Schaltvorgang. Außerdem sind ein N_2O -Peak und zwei NO-Peaks zu sehen, wobei der erste nicht eindeutig vom N_2O -Peak getrennt ist. Es konnte also eine Trennung von N_2O und NO festgestellt werden. Eine Berechnung der beiden N_2O -Peaks ergab, wie viel N_2O

aus dem PG im Glas-U-Rohr gesammelt werden konnte. Die N_2O -Flächenberechnung erfolgte analog zum Rechenschema in Tabelle 8 und unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren (siehe Auswertung zu Tabelle 7).

3.1 Edelstahl und Glas als Sammelfallen

■ Masse 28
 ■ Masse 29
 ■ Masse 30
 ■ Masse 31
 ■ Masse 32
 ■ Masse 44
 ■ Masse 45
 ■ Masse 46

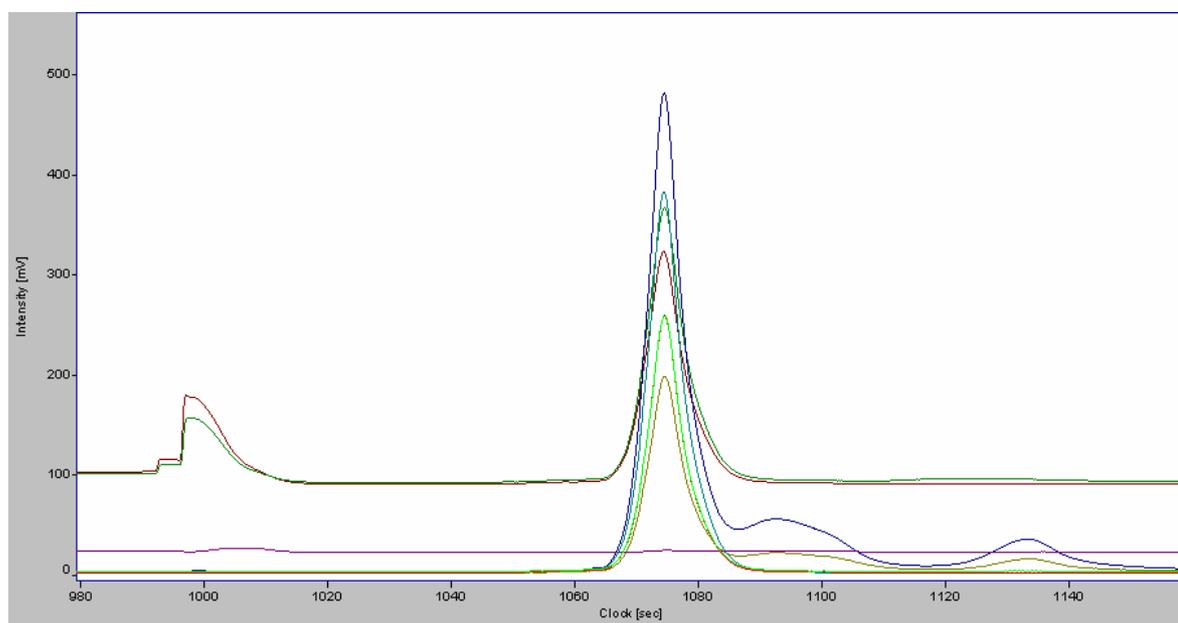


Abbildung 23: Trennung des PG mit einem 20cm Glas-U-Rohr

Die Berechnungen der N_2O -Peakfläche ergab 15692,3 mVs. Die Berechnungen der Peakflächen der beiden NO -Peaks konnte aufgrund zu kleiner Peakflächen nicht durchgeführt werden.

Die Berechnungen zeigten, dass die Sammeleffektivität der Glaskapillare trotz des wesentlich höheren N_2O -Peaks schlechter war als die des Glas-U-Rohrs. Die stark unterschiedlichen Peakhöhen wurden durch die unterschiedlichen Peakbreiten der beiden N_2O -Peaks verursacht. Der N_2O -Peak mit der Fläche 13893,2 mVs (Glaskapillare) war zwar kurzzeitig sehr hoch (4500 mVs), dauerte aber nur ca. 2-3 s an (Retentionszeit). Der N_2O -Peak (Glas-U-Rohr) war im Vergleich dazu wesentlich niedriger (430 mVs), aber aufgrund der zehnfachen Peakbreite mit einer N_2O -Fläche von 15692,3 mVs letztendlich größer.

Die Prüfgastrennung mit Glaskapillare bzw. mit Glas-U-Rohr erwies sich als nicht effektiv, da im Fall der Glaskapillare keine, im Fall des Glas-U-Rohrs eine ungenügende Trennung der drei Gase N_2 , N_2O und NO erfolgte. Im Vergleich zu dem Glas-U-Rohr konnte die Glaskapillare weniger PG einsammeln, als das Glas-U-Rohr. Im Vergleich mit den ESF, bei denen die Sammelverluste 0% betragen, waren die Glassammelfallen für eine Konzentrierung und für eine Trennung der Gaskomponenten des Prüfgases nicht geeignet. Tabelle 10 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 10: Trennung des PG mit unterschiedlichen Glasteilen

Material	Länge [cm]	Durchmesser [mm]	Trennung
Glaskapillare	400	0,8	N_2O Doppelpeak
Glas-U-Rohr	20	10	$N_2O \rightarrow NO$ Doppelpeak

3.2 Auswirkung der Erwärmung von Edelstahlsammelfallen auf die Trennung

Die Trennungen der drei Gase N_2 , N_2O und NO aus dem PG erwies sich als abhängig von der Art der Erwärmung der ESF (Außendurchmesser 1/16, Länge 2,00 m) nach Herausziehen aus dem LN_2 , die unter verschiedenen Bedingungen (an der Luft bei Raumtemperatur- und in Wasserbädern unterschiedlicher Temperaturen 0 °C, 15 °C, 45 °C und 80 °C) erfolgte (Abbildung 24 - Abbildung 28). Der Prüfgasfluss lag bei 65 ml/min bei einer Sammelzeit von 1,5 min und ergab über das ideale Gasgesetz eine N_2O -Stoffmenge von $3,7 \cdot 10^{-8}$ mol (Laborumgebungsbedingungen). Eine zusätzliche Injektion von 0,1 ml eines Gasgemisches von 1000 ppmv NO in He bei der Erwärmung in Luft und in Eiswasser sollte Aufschluss über die Herkunft des NO in den Chromatogrammen geben, da bei Erwärmung der ESF an der Luft der NO -Peak eindeutig vor dem N_2O -Peak und bei der Erwärmung der ESF im Eisbad der NO -Peak eindeutig nach dem N_2O -Peak kam. Die Auswirkungen der zusätzlichen Injektion von 1000 ppmv NO in He konnte in beiden Fällen in den Chromatogrammen nicht erkannt werden. Das NO in der Stahlkugel mit einem 1000 ppmv He/ NO -Gemisch hatte sich vor der Entnahme mit der Injektionspritze höchstwahrscheinlich schon zersetzt. Im Folgenden sind die einzelnen Chromatogramme dargestellt.

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

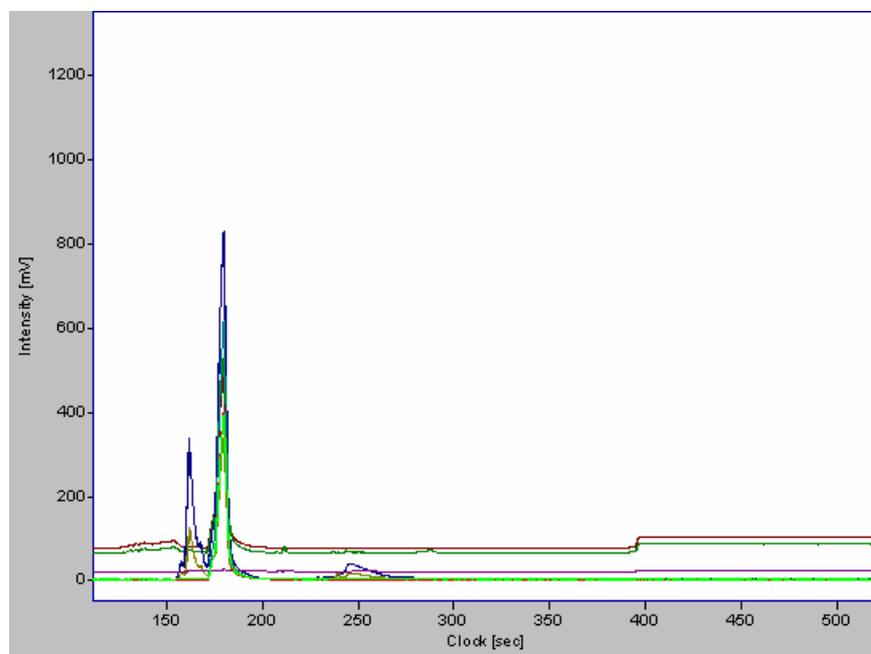


Abbildung 24: Ergebnis der Erwärmung ESF bei 20°C Raumlufttemperatur

3.2 Auswirkung der Erwärmung von Edelstahlsammelfallen auf die Trennung

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

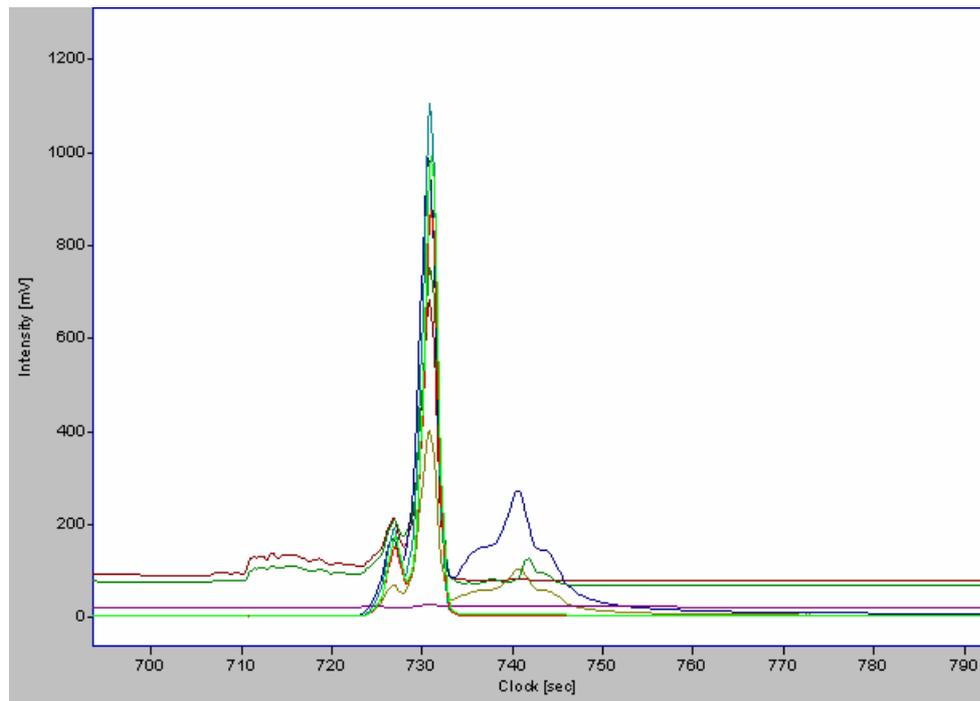


Abbildung 25: Ergebnis der Erwärmung der ESF in Eiswasser bei etwa 0 °C

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

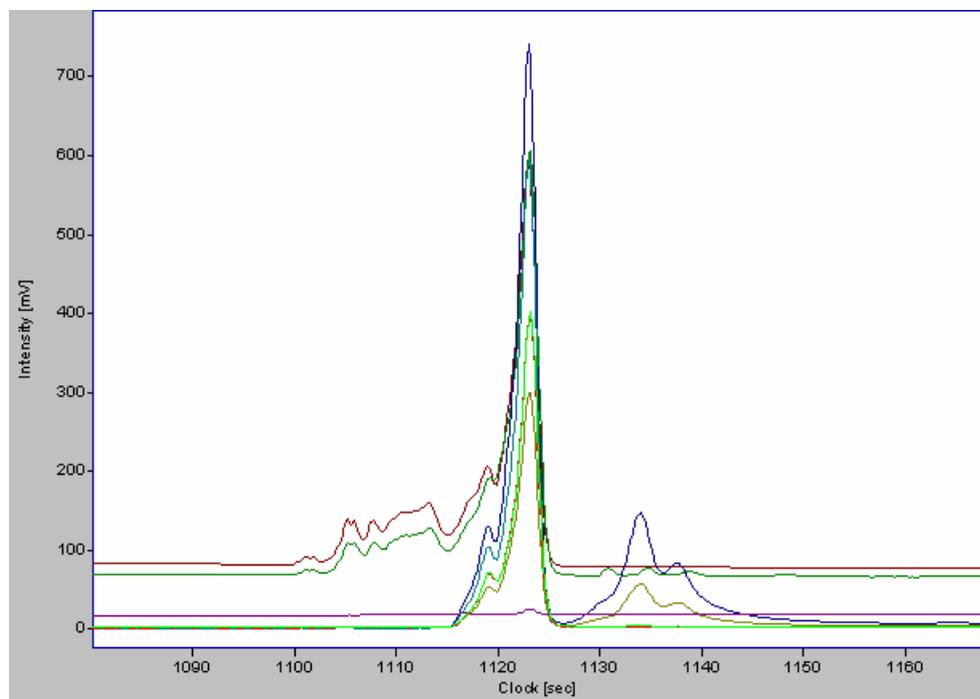


Abbildung 26: Ergebnis der Erwärmung der ESF in kaltem Wasser bei 15 °C

3.2 Auswirkung der Erwärmung von Edelstahlsammelfallen auf die Trennung

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

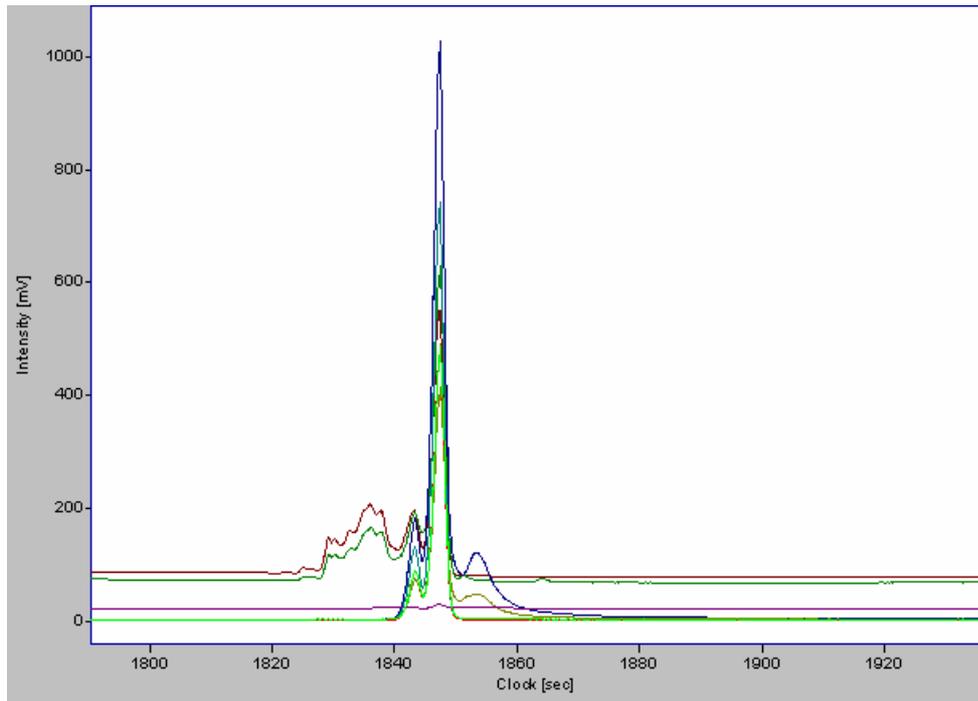


Abbildung 27: Ergebnis der Erwärmung der ESF in 45 °C warmem Wasser

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

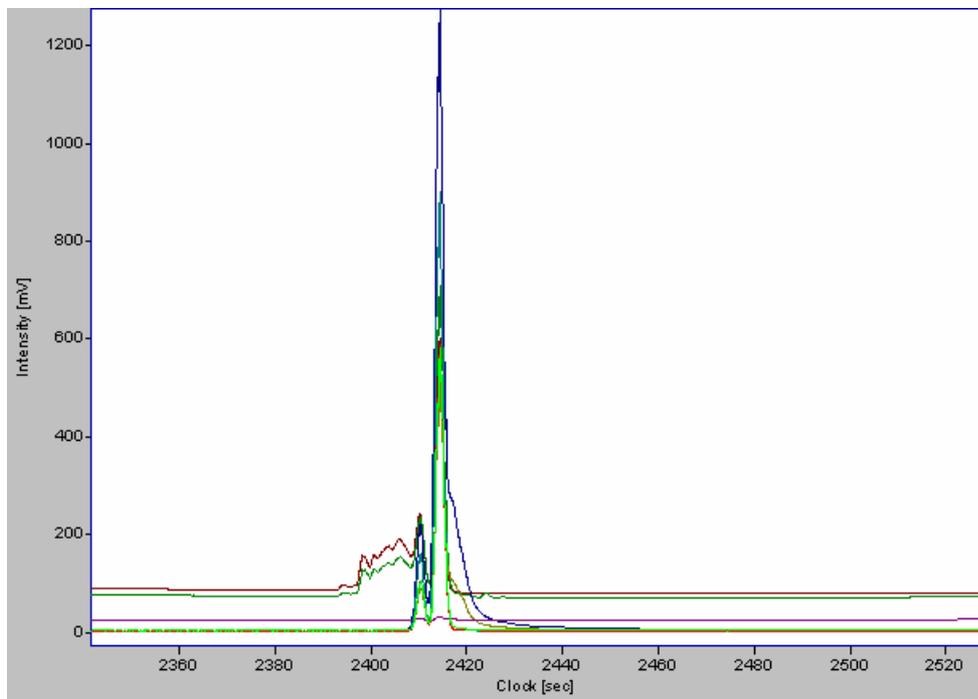


Abbildung 28: Ergebnis der Erwärmung der ESF in heißem Wasser bei einer Temperatur von 80 °C

Wie in Abbildung 24 - Abbildung 28 erkennbar, entstanden durch die unterschiedlichen Arten der Erwärmungen der ESF unterschiedliche N_2O - und NO -Peaks. Die Peakflächen

unterschieden sich bei Erwärmung an Luft (NO-Peakfläche 1425,3 mVs, N₂O-Peakfläche 16580,3 mV), bei Erwärmung im 0 °C warmen Wasserbad (N₂O-Peakfläche 16653,3 mVs, NO-Peakfläche 1804,5 mVs), bei Erwärmung in dem 15 °C warmen Wasserbad (N₂O-Peakfläche 16009,6 mVs, und die NO-Peakfläche 1064,2 mVs), bei Erwärmung im Wasserbad bei 45 °C (N₂O-Peakfläche zu 16771,4 mVs, NO-Peakfläche 645,3 mVs) und bei der Erwärmungsvariante mit einem 80 °C warmen Wasserbad (N₂O-Peakfläche von 17148,9 mVs, NO-Peakfläche aufgrund fehlender Trennung nicht berechenbar). Bei allen Erwärmungsvarianten konnte N₂ nur ansatzweise detektiert werden, was darauf hindeutete, dass ein Großteil des N₂ durch die ESF hindurch geströmt war, ohne aufgefangen zu werden. Die Ergebnisse der fünf Erwärmungsvarianten verdeutlichten, dass sich die Detektionsreihenfolgen der auftretenden N₂O- bzw. NO-Peaks und die Entstehung von Doppelpeaks im IRMS verändert hatten. Folgende Resultate (vgl. Tabelle 11) konnten zusammengefasst werden:

1. Die NO-Flächen waren bei der Erwärmung an Luft (1425,3 mVs), im Wasserbad bei 0 °C (1804,46 mVs) und im Wasserbad bei 15 °C (1064,19 mVs) am größten. Bei der Erwärmung an Luft wurde NO vor dem N₂O und bei der Erwärmung im 0 °C-Wasserbad und 15 °C-Wasserbad erst nach N₂O detektiert.
2. Eine weitere Erhöhung der Wassertemperaturen auf 45 °C führte dazu, dass der NO-Peak fast zeitgleich mit dem N₂O-Peak (16771,4 mVs, 645,3 mVs) im IRMS erschien.
3. Im Wasserbad bei 80 °C war der NO-Peak fast nicht mehr detektierbar bzw. mit dem N₂O-Peak verschmolzen (17148,9 mVs).

Tabelle 11 Ergebnisse die bei der Trennung von N₂, N₂O und NO aus Prüfgas mit Hilfe unterschiedlicher Erwärmungsvarianten

Material	Spulenlänge [cm]	Durchmesser [Zoll]	Erwärmung an Medium	Trennung
Edelstahl	240	1/16	Luft	NO→N ₂ O
Edelstahl	240	1/16	Eiswasser (0°C)	N ₂ O Doppelpeak→NO
Edelstahl	240	1/16	kaltes Wasser (15°C)	N ₂ O Doppelpeak→NO Doppelpeak
Edelstahl	240	1/16	warmes Wasser (45°C)	N ₂ O Doppelpeak→NO
Edelstahl	240	1/16	heißes Wasser (80°C)	N ₂ O Doppelpeak→(NO)

Im Anschluss an die Erwärmungen der ESF (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 60 cm) an der Luft und in Wasserbädern mit unterschiedlicher Temperaturen, erfolgte die Erwärmung der in LN₂ eingetauchten ESF mit elektrischem Strom. Der Prüfgasfluss betrug bei einer Sammelzeit von 10 min 65 ml/min. Die berechnete N₂O-Stoffmenge betrug $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol (Laborumgebungsbedingungen). Bei zu gering elektrischer Leistung, die aus der Multiplikation von Spannung und Stromstärke resultiert (Spannung 1 V, 2 V, 3 V Stromstärke 0,24 A, 0,5 A, 0,7 A → 0,24 W, 1,0 W, 2,1 W), war es nicht möglich, die auf der ESF

3.2 Auswirkung der Erwärmung von Edelstahlsammelfallen auf die Trennung

gesammelten Gase auszutreiben. Wie in Abbildung 29 zu sehen, konnten N_2O und NO erst aus der in LN_2 gekühlten Sammelfalle gelöst werden, nachdem die Spannung auf 4 V erhöht worden war. Wurde die Spannung auf über 5 V erhöht, konnten weder N_2O noch NO detektiert werden (Tabelle 12).

Tabelle 12 Trennung von N_2 , N_2O und NO aus Prüfgas nach elektrischer Erwärmung der ESF in LN_2

PG Sammelzeit 10 min

Material	Länge [cm]	Durchmesser [Zoll]	Stromstärke [A]	Spannung [V]	Trennung	Wartezeit [min]
Edelstahl	60	1/16	0,24	1	keine	1
Edelstahl	60	1/16	0,5	2	keine	1
Edelstahl	60	1/16	0,7	3	keine	1
Edelstahl	60	1/16	0,88	4	$N_2O \rightarrow NO$ Doppelpeak	1
Edelstahl	60	1/16	1,13	5	Doppelpeaks	9
Edelstahl	60	1/16	1,3	5,5	keine	6

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

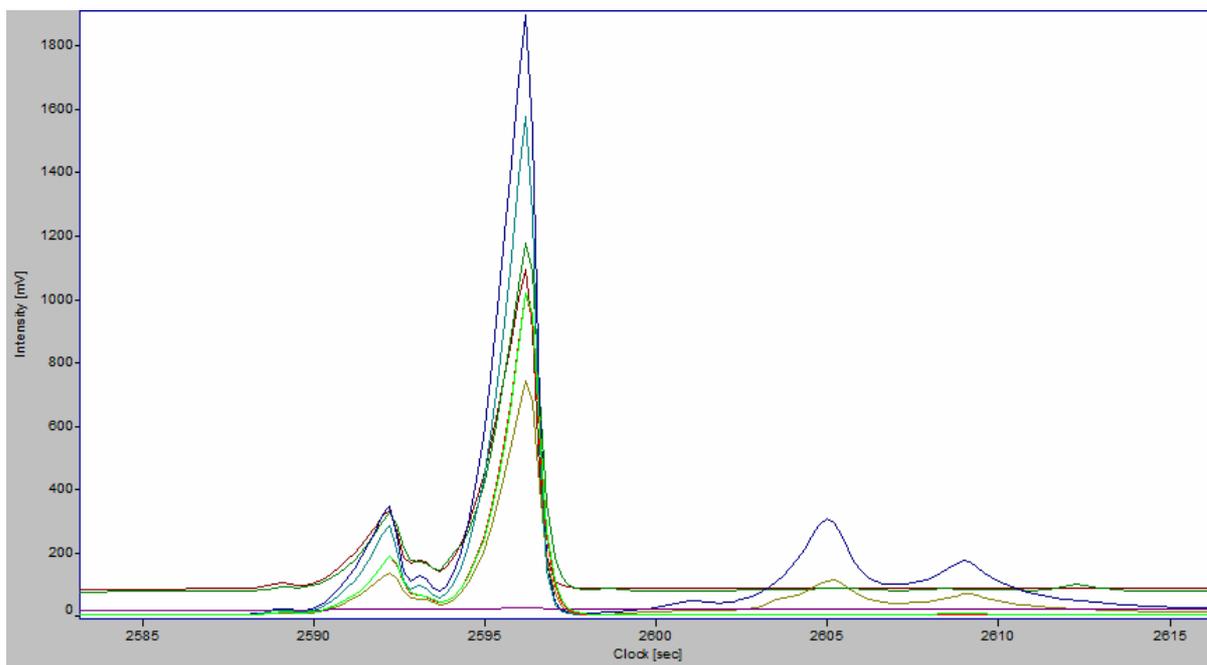


Abbildung 29: Ergebnis der Erwärmung der Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 60 cm) mit elektrischem Strom (4 Volt, 0,88 Ampere)

Die Flächen der nach der elektrischen Erwärmung der ESF entstandenen N_2O - und NO -Peaks wurden nach dem Rechsenschema in Tabelle 8 und unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren (siehe Auswertung Tabelle 7) berechnet. Für N_2O wurde ein Flächenwert von 13308,8 mVs, für NO ein Flächenwert von 1468,9 mVs errechnet. Bezogen

auf die gesammelte Stoffmenge der Prüfgaskomponenten ($6,67 \cdot 17317,9 \text{ mVs} = 115510,4 \text{ mVs}$) konnten starke Verluste bei elektrischer Erwärmung der ESF festgestellt werden. Die N₂O-Peakfläche aus dem Versuch der elektrischen Erwärmung war im Vergleich zur N₂O-Peakfläche der ESF um den Faktor 8,7 kleiner.

Die Tabelle 13 zeigt eine Auflistung der aufgegebenen Prüfgasvolumina und die daraus resultierenden Flächen und Stoffmengen aller Untersuchungen.

Tabelle 13: Flächenvergleich der detektierten Prüfgaskomponenten

	Fläche NO [mVs]	Fläche N ₂ O [mVs]	Fläche N ₂ [mVs]	Stoffmenge PG (N ₂ O) [mol]	Volumen PG [L]
1/8-Zoll-ESF, Länge 1,20 m (Erwärmung an Luft)	2509	17112	29304,3	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
1/16-Zoll-ESF, Länge 2,40 m (Erwärmung an Luft)	1569,7	17317,9	/	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
1/16-Zoll-ESF, Länge 2,00 m (Erwärmung 0 °C Wasserbad)	1806,5	16653,3	/	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
1/16-Zoll-ESF, Länge 2,00 m (Erwärmung 15 °C Wasserbad)	1064,2	16009,6	/	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
1/16-Zoll-ESF, Länge 2,00 m (Erwärmung 45 °C Wasserbad)	/	16771,4	/	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
1/16-Zoll-ESF, Länge 2,00 m (Erwärmung 80 °C Wasserbad)	/	17148,9	/	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
Glaskapillare (Erwärmung an Luft)	/	13893,2	/	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,65
Glas-U-Rohr (Erwärmung an Luft)	/	15692,3	/	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,65
1/16-Zoll-ESF, Länge 2,00 m (Erwärmung Luft)	1425,3	16580,3	/	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,0975
Erwärmung Wärmedraht	1468,9	13308,8	/	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,65

3.3 Auswirkungen der Oxidationskatalysatoren auf Gemische aus He/NO und He/NO/O₂

Der Versuchsaufbau zur Messung von He/NO- und Helium/O₂/NO-Gemischen mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators (vgl. Abbildung 12) sollte Aufschluss über eine mögliche Oxidation von NO zu NO₂ geben.

Durch die Injektion von 0,25 ml eines He/NO-Gemisches (0,125 ml/9,875 ml) zu He1 wurde die Auswirkung der Oxidationskatalysatoren Sofnocat (Platin, Palladium und Zinnoxid) und 1 % Palladium auf Aluminiumoxid auf NO untersucht. Durch Zugabe des He/NO-Gemischs mit der Stoffmenge $1,2 \cdot 10^{-7}$ mol (Laborumgebungsbedingungen) entstanden nach Überleitung des Gemisches über Sofnocat die Komponenten N₂ und N₂O (vgl. Abbildung 30). In zeitlich versetzten Abständen (zwei Injektionen nacheinander und dann zwei Injektion 150 Sekunden später) wurden weitere Injektionen vorgenommen, in deren Verlauf die Stoffmengen von N₂ und N₂O, die das IRMS erreichten, anstiegen.

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

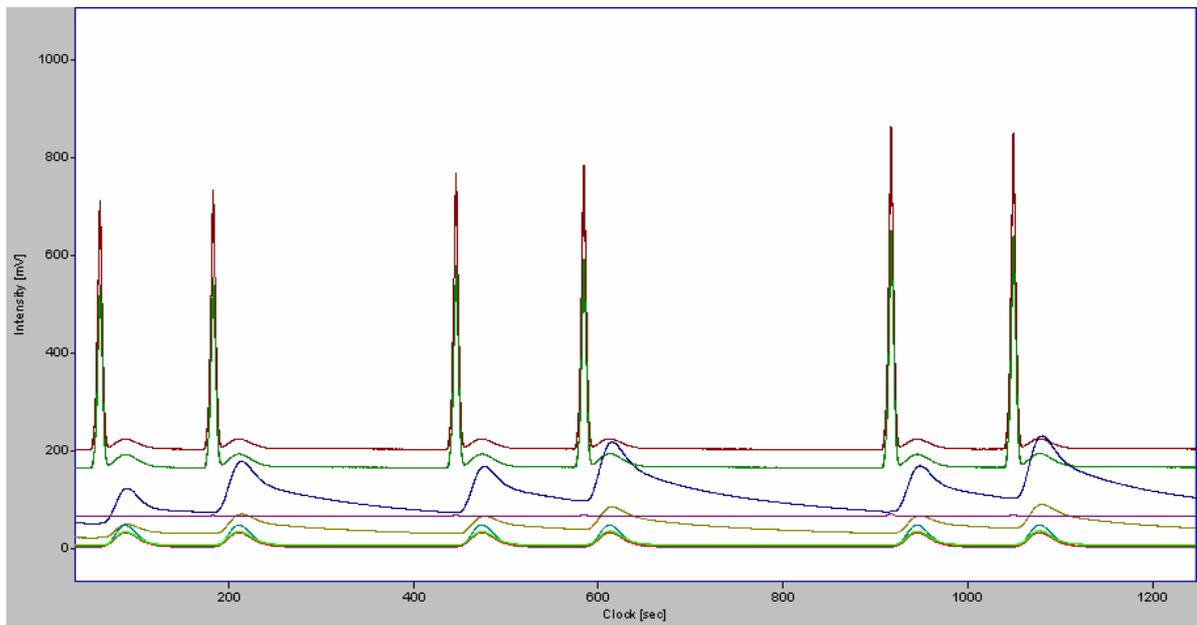


Abbildung 30: Auswirkung des Oxidationskatalysators Sofnocat auf ein NO/He-Gemisch

Um oxidativ wirken zu können, benötigt der Oxidationskatalysator Sofnocat Sauerstoff. Die Injektion von 0,25 ml eines Gasgemischs aus 1 ml O₂, 1 ml NO und 8 ml He mit einer NO-Stoffmenge von $9,5 \cdot 10^{-7}$ mol resultierte in folgenden Ergebnissen:

1. **Ohne Oxidationskatalysator:** Nach Probengasinjektionen ohne Oxidationskatalysator waren Doppelpeaks zu erkennen, die aus einem O₂-Peak (m/z 32) und einem überlagerten O₂-/NO₂-Peak (m/z 32 und 46) bestanden (Abbildung 31).

3.3 Auswirkungen der Oxidationskatalysatoren auf Gemische aus He/NO und He/NO/O₂

■ Masse 28
 ■ Masse 29
 ■ Masse 30
 ■ Masse 31
 ■ Masse 32
 ■ Masse 44
 ■ Masse 45
 ■ Masse 46

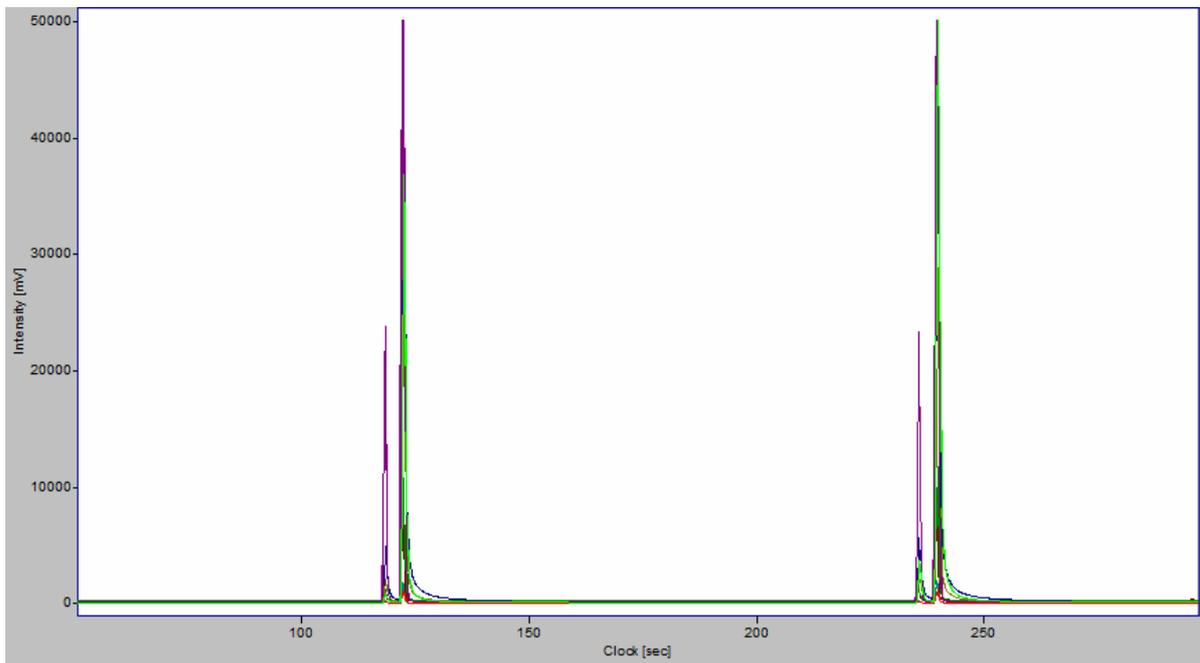


Abbildung 31: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches aus 1,0 ml NO, 1,0 ml O₂ und 8,0 ml He-Gemisch ohne Oxidationskatalysator

2. **Mit Oxidationskatalysator:** Wurde das Gemisch über den Oxidationskatalysator geleitet, waren nur O₂-Peaks aber keine NO₂-Peaks mehr detektierbar.

■ Masse 28
 ■ Masse 29
 ■ Masse 30
 ■ Masse 31
 ■ Masse 32
 ■ Masse 44
 ■ Masse 45
 ■ Masse 46

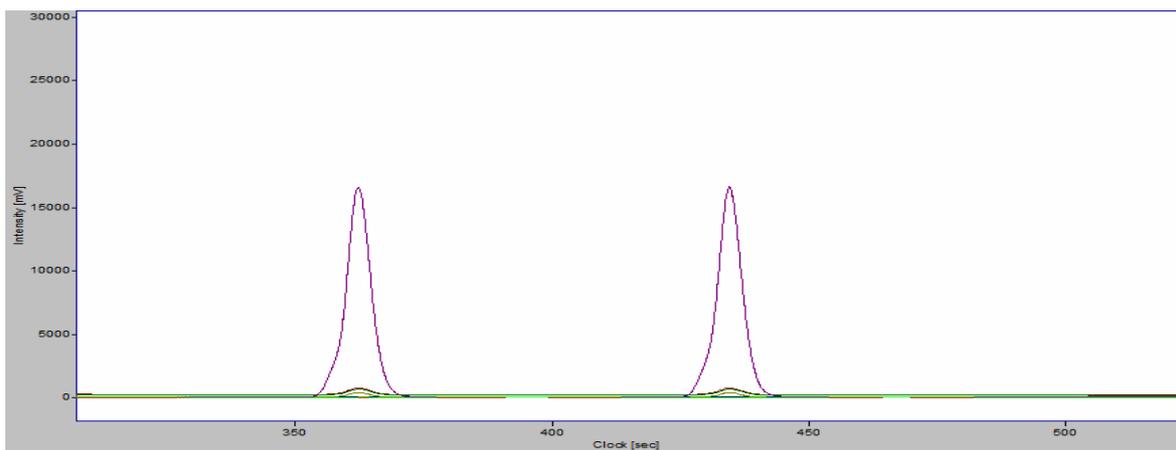


Abbildung 32: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 1,0 ml NO, 1,0 ml O₂ und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat

Die kleinen Peaks unter dem O₂-Peak (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 34) hatten annähernd die gleichen Flächen wie die Peaks einer O₂/He-Injektion (2ml O₂ und 8ml He) nur mit dem Unterschied, dass sowohl das m/z-Signal 31 und das m/z-Signal 29 bei dem He/O₂-

Gemisch und das m/z-Signal 28 bei dem He/O₂/NO-Gemisch geringfügig, aber vernachlässigbar größer war. NO wurde also nicht zu N₂ umgewandelt.

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

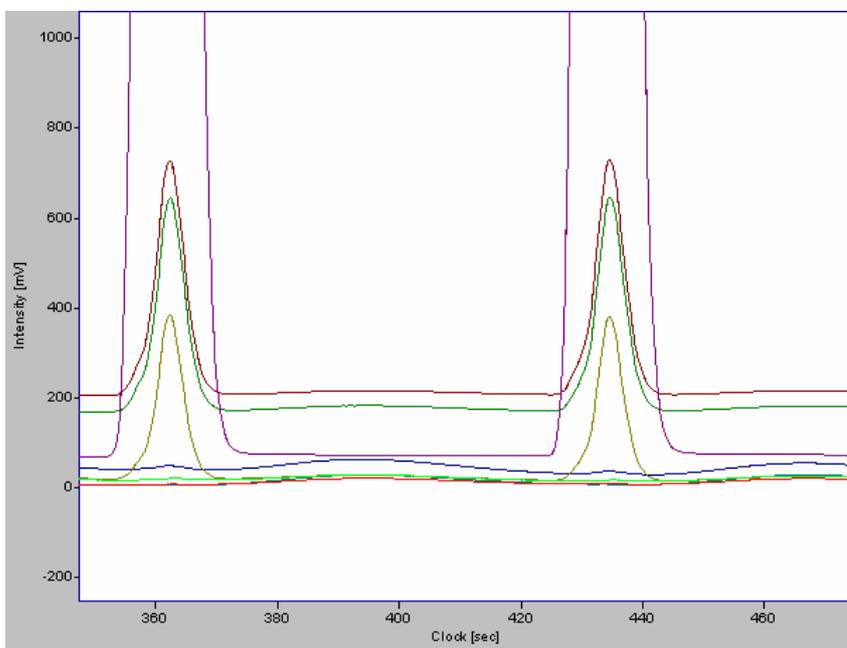


Abbildung 33: Vergrößerte Darstellung der beiden kleinen Peaks unter den O₂-Peaks aus Abbildung 32

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

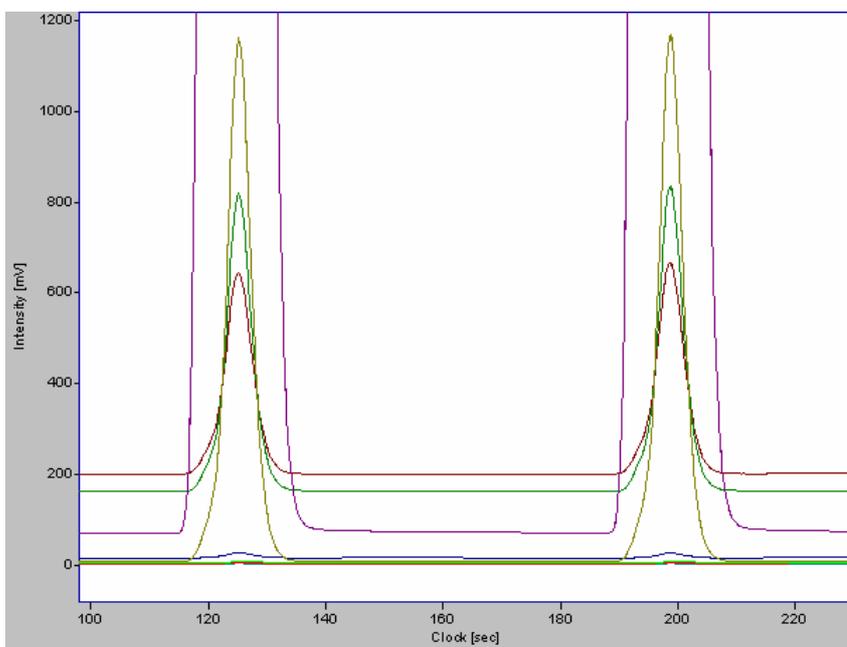


Abbildung 34: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 2,0 ml O₂ und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat

3.4 Reaktion von NO und O₂ zu NO₂

Bei Durchführung des Versuches zur Reaktion von NO und O₂ zu NO₂ gemäß 2.3.4 (Abbildung 13) konnte keine Umsetzung von NO mit O₂ zu NO₂ beobachtet werden. Nach Zugabe von 0,1 ml eines Gasgemischs von 1 ml NO und 9 ml He, bei Laborbedingungen gemäß dem idealen Gasgesetz einer NO-Stoffmenge von $3,8 \cdot 10^{-7}$ mol entsprechend, konnte nur NO detektiert werden (Abbildung 35).

Nach dem Rechenschema in Tabelle 8 und unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren (siehe Auswertung Tabelle 7) wurde eine Peakfläche für NO von 46355,4 mVs ermittelt. Entgegen den Erwartungen konnte NO₂ überhaupt nicht detektiert werden.

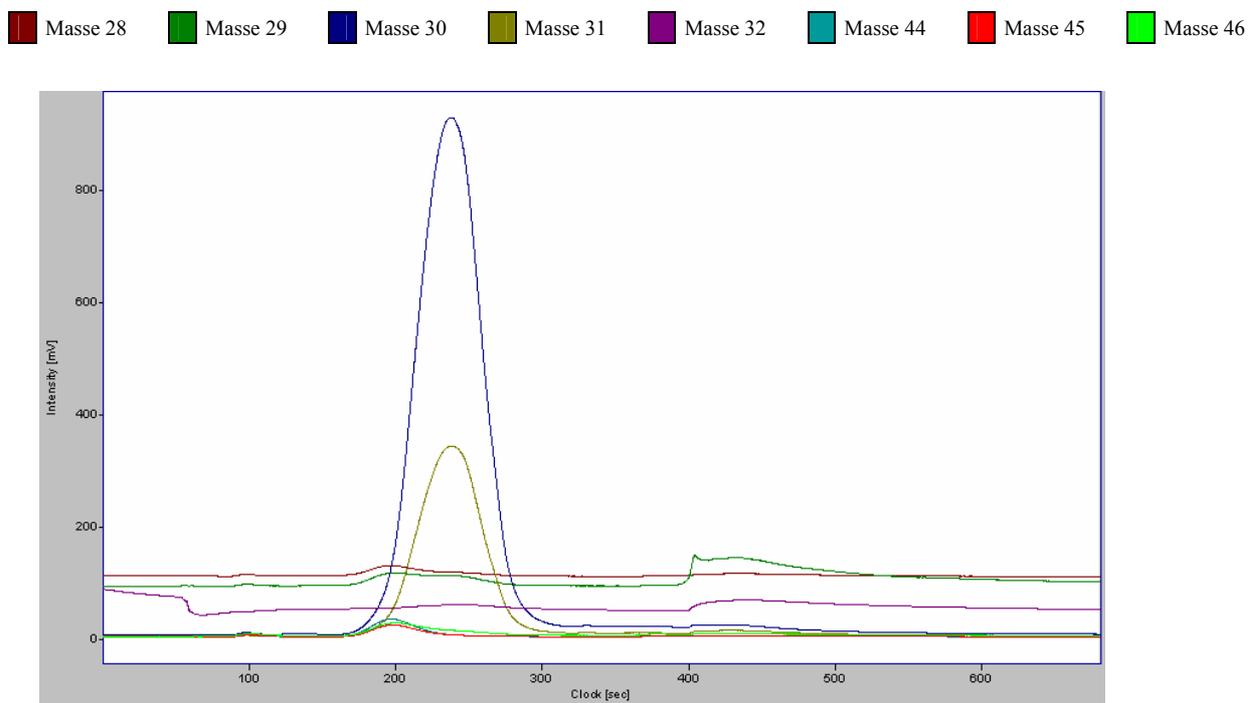


Abbildung 35: NO-Detektion nach NO-Aufgabe zu flüssigem Sauerstoff

Mit Hilfe des Versuchsablaufs gemäß 2.3.4 (Abbildung 14) (ESF, Außendurchmesser 1/16-Zoll, Länge 1,20 m) und der Verwendung eines Gasgemischs aus 0,125 ml NO und 9,875 ml He mit vorhergehender Injektion von O₂ (1,0 ml) waren sowohl NO₂ (m/z 46) als auch NO (m/z 30 und 31) in erheblichem Maße sichtbar (Abbildung 36). 0,25 ml dieses Gasgemischs enthielten bei Laborumgebungsbedingungen gemäß dem idealen Gasgesetz eine NO-Stoffmenge von $1,2 \cdot 10^{-7}$ mol. Mit jeder weiteren Injektion stieg die Signalintensität des NO₂ an, obwohl die injizierten Stoffmengen von NO und O₂ konstant blieben (Abbildung 36).

3.4 Reaktion von NO und O₂ zu NO₂

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

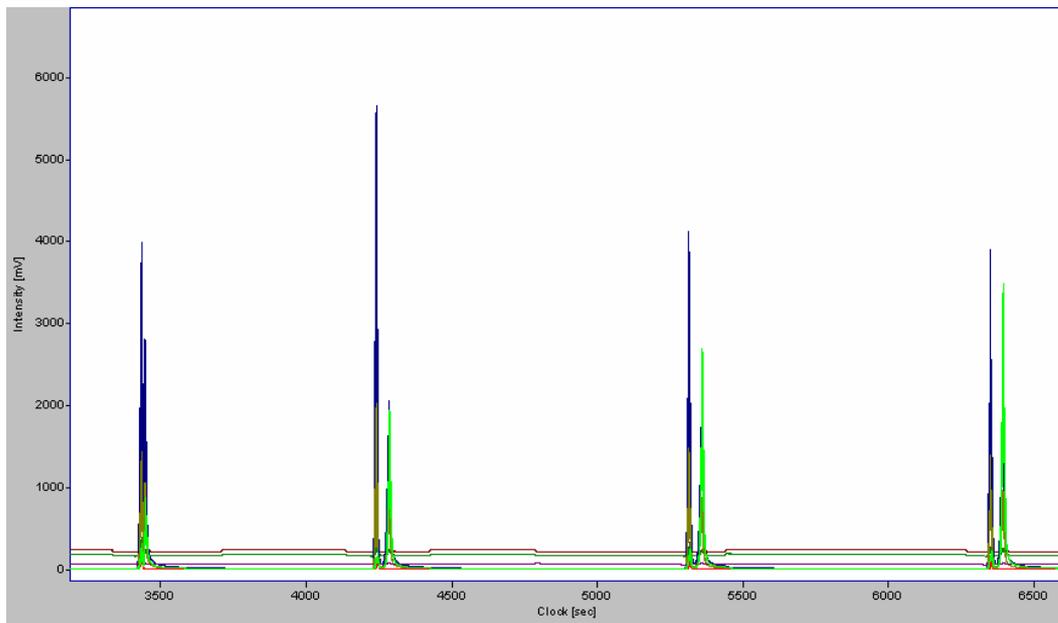


Abbildung 36: Zunehmende Konzentration von NO₂ bei Zugabe von 1,0 ml O₂ und 0,25 ml eines He/NO-Gemisches

In Abbildung 37 ist der vierte Peak aus Abbildung 36 zur näheren Betrachtung vergrößert dargestellt. Zu sehen sind zwei NO-Peaks, wobei sich unter dem zweiten NO₂ befindet. Allerdings wird aus der Abbildung ersichtlich, dass die Umsetzung nicht quantitativ war, weil nicht nur NO₂, sondern auch NO detektiert wurde.

■ Masse 28 ■ Masse 29 ■ Masse 30 ■ Masse 31 ■ Masse 32 ■ Masse 44 ■ Masse 45 ■ Masse 46

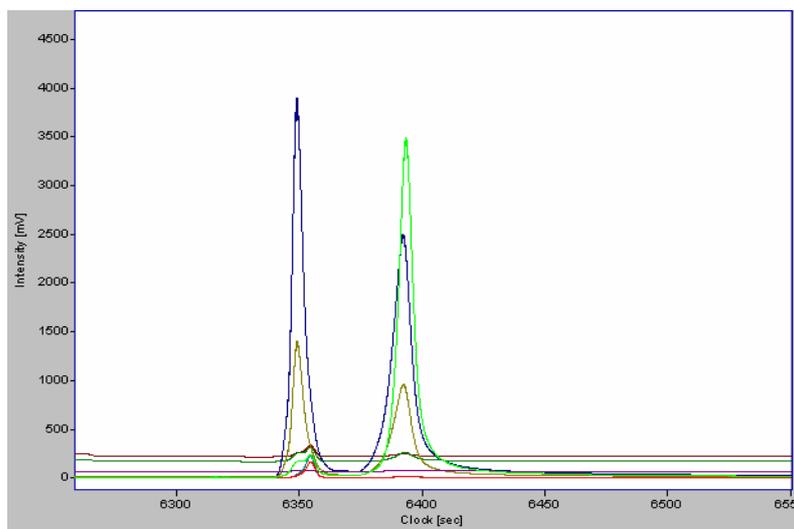


Abbildung 37: Vergrößerte Peakgruppe aus Abbildung 36

3.5 HNO₃-Messungen

Die Messung von HNO₃ mit Hilfe des m/z-Signal 63 wurde mit zwei verschiedenen Versuchsaufbauten durchgeführt. Ergebnisse konnten einmal mit Hilfe des Versuchsaufbaus gemäß Abbildung 15 und mit Hilfe des Versuchsaufbaus gemäß Abbildung 13 erzielt werden.

1. Versuchsaufbau (vgl. Abbildung 15): In diesem Fall wurden 0,1 ml HNO₃-haltige Luft aufgegeben. Unter der Annahme, dass sich bei der Injektion 100 % HNO₃-Moleküle in der Spritze befanden, entsprach die Stoffmenge bei Laborbedingungen $3,8 \cdot 10^{-6}$ mol HNO₃. Da der Dampfdruck von HNO₃ bei Raumtemperatur allerdings deutlich unter dem Umgebungsdruck liegt (Sdp. 86 °C), befanden sich noch weitere Gase in dem Gasraum der Salpetersäureflasche und somit war die HNO₃-Stoffmenge geringer. Wie groß genau die Stoffmenge war, konnte nicht berechnet werden. Nach Injektion von gasförmigem HNO₃ war zunächst ein größerer und danach ein kleinerer Peak bei m/z 63 im Chromatogramm zu beobachten (Abbildung 38). Somit konnte gezeigt werden, dass HNO₃ bei m/z 63 mit dem IRMS detektiert werden konnte. Der HNO₃-Flächenpeak war 30847 mVs groß.

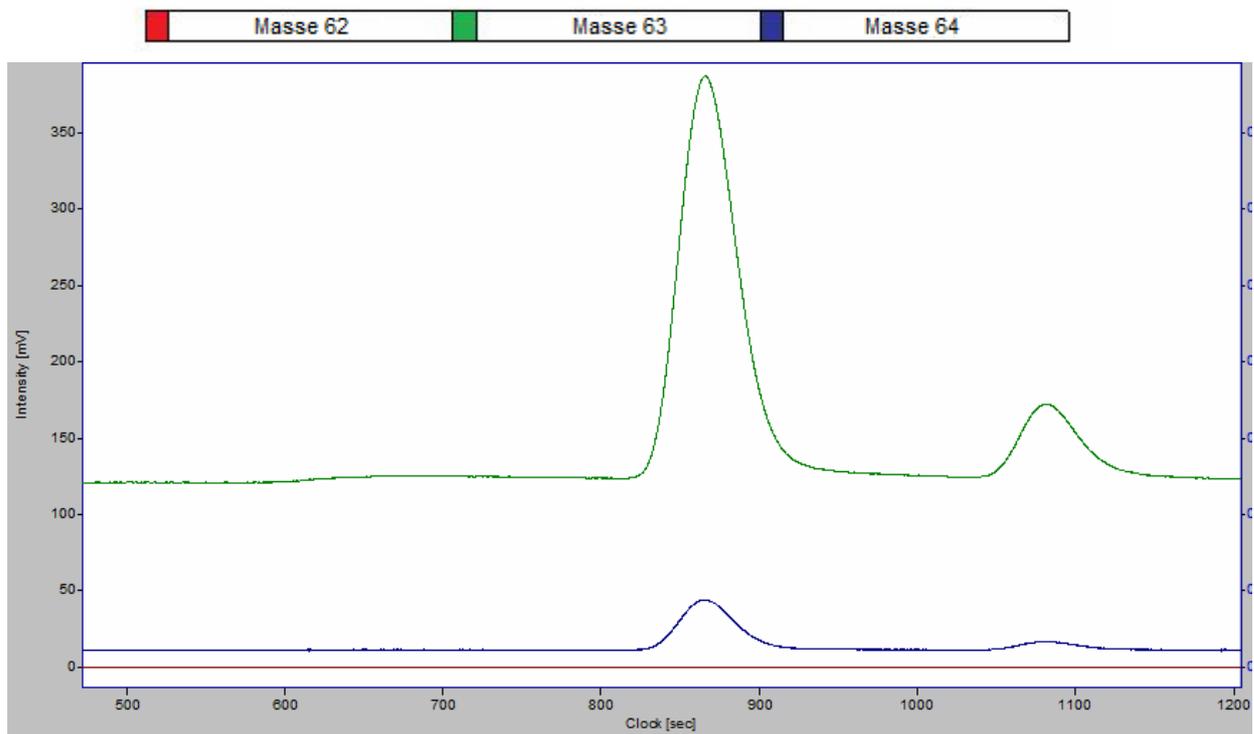


Abbildung 38: Messung von HNO₃ mit dem IRMS (Entnahme aus dem Gasraum einer 65%iger HNO₃)

2. Versuchsaufbau (entsprechend Abbildung 13): In diesem Fall ergab 0,01 ml eines NO bei Laborbedingungen eine Stoffmengen von $3,8 \cdot 10^{-7}$ mol. Es wurden 0,01 ml reines NO zu dem flüssigen O₂ im Glasdoppel-U-Rohr injiziert. Der Versuch wurde mit einer Messung des m/z-Signals 63 durchgeführt. Wie in Abbildung 39 erkennbar, war ein Anstieg des m/z-Signals 63

3.5 HNO₃-Messungen

zu verzeichnen, der auf HNO₃ schließen ließ. Die errechnete HNO₃-Peakfläche ergab 21376 mVs.

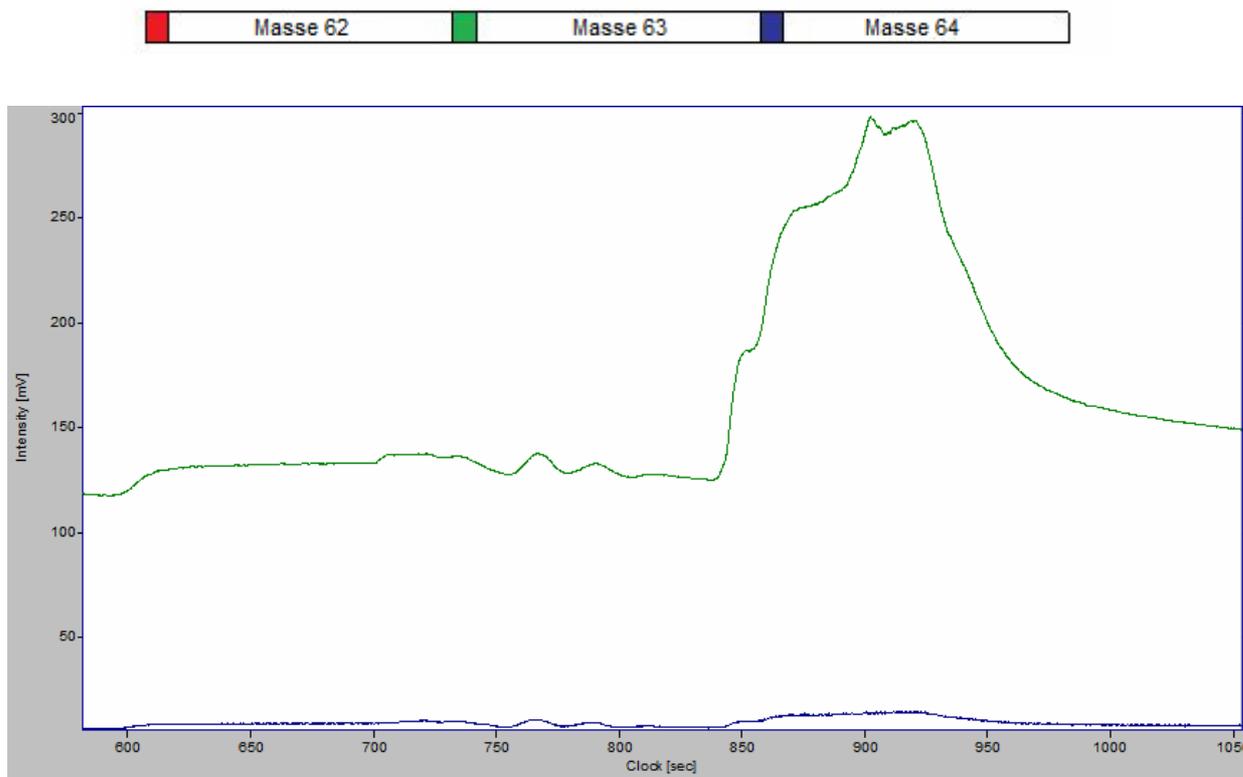


Abbildung 39: Zunahme des HNO₃-Signals nach Erwärmen der Kühlfalle mit einem Heißluftgebläse

Eine Quantifizierung der HNO₃-Stoffmengen über die Peakflächen konnte nicht durchgeführt werden, da kein reines HNO₃-Gas zur Verfügung stand. Anhand der Signalintensität des HNO₃ kann aber abgeschätzt werden, dass nur ein vernachlässigbar geringer Teil des NO zu HNO₃ umgewandelt worden war.

Zu erwähnen sind noch die zwei völlig unterschiedlichen Formen von HNO₃-Peakflächen. Das zugegebene HNO₃ aus der Salpetersäureflasche ergab einen gleichmäßigen Flächenpeak. Der HNO₃-Flächenpeak in dem Versuch entsprechend Abbildung 13 war hingegen aufgrund der Erwärmung der Leitungen mit dem Heißluftgebläse zackig und ungleichmäßig.

3.6 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - Isotopenverhältnisse in N_2O - und NO -Referenzgasen

Betrachtung der N_2O -Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung aller 60 $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für N_2O betrug 1,62 ‰. Eine Standardabweichung dieser Größe war jedoch nicht akzeptabel. In Abbildung 40 wird deutlich, dass die ersten Messwerte nach einem Gaswechsel von den anderen abweichen (vgl. Abbildung 40). In jeder Messreihe der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisse des N_2O -Referenzgases wurden die ersten fünf Werte verworfen und für jede Messreihe Mittelwert und Standardabweichung (SD) bestimmt.

Messreihe 1 (N_2O): SD = 0,10 ‰, Mittelwert = 35,14 ‰

Messreihe 2 (N_2O): SD = 0,15 ‰, Mittelwert = 35,03 ‰

Messreihe 3 (N_2O): SD = 0,09 ‰, Mittelwert = 35,20 ‰

Gesamte Messreihe (N_2O): Mittelwert der SD = 0,11 ‰

Durchschnitt der Mittelwerte (N_2O): 35,13 ‰

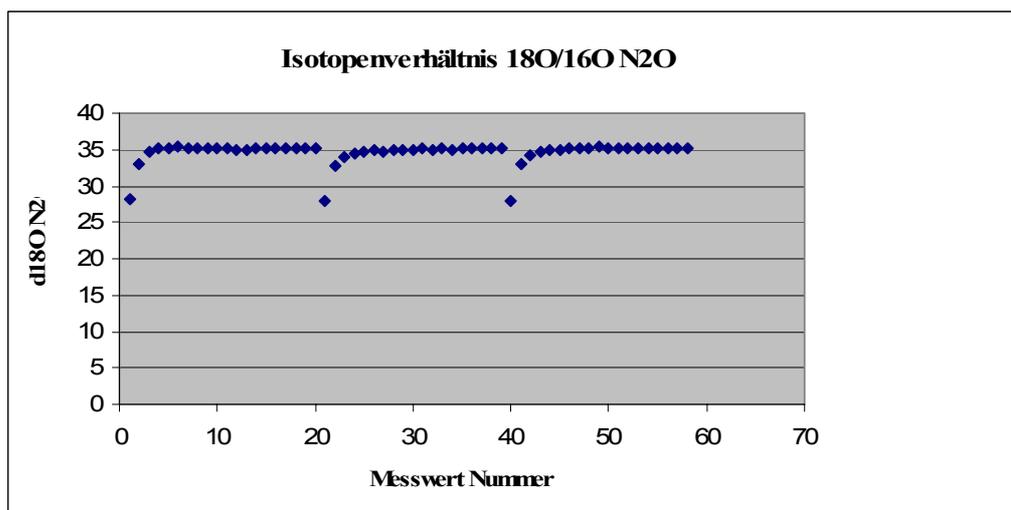


Abbildung 40: Ergebnisse der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse des N_2O -Referenzgases

Betrachtung der CO -Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung mit allen 60 $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für CO betrug 0,34 ‰. Die Werte können Abbildung 41 entnommen werden. Nach anfänglicher Abweichung der Messwerte stellte sich in der Regel ein konstanter Wert ein. Bei jeder Messreihe von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissen des CO -Arbeitsgases wurden die ersten zehn Werte verworfen und der Mittelwert und die Standardabweichung der verbleibenden Werte bestimmt. Mit Hilfe dieser Messungen wurde der Korrekturwert $K(\text{CO})$ (Offset) bestimmt. Dieser lieferte ein Maß für die Abweichung der tatsächlich gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte des Standardarbeitsgases CO von dessen vom Hersteller angegebenen Wert von -6,80 ‰

Messreihe 1 (CO): SD = 0,10 ‰, Mittelwert = -7,94 ‰

Messreihe 2 (CO): SD = 0,08‰ , Mittelwert = -7,83 ‰

Messreihe 3 (CO): SD = 0,09 ‰, Mittelwert = -7,48 ‰

Gesamte Messreihe (CO): Mittelwert der SD = 0,09 ‰

Durchschnitt der Mittelwerte (CO) = -7,75 ‰

Der Offset errechnete sich aus dem Ergebnismittelwert von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen von CO und aus -6,80 ‰ (vom Hersteller angegebener Wert):

$$\mathbf{K(\text{CO})} = -7,75 \text{ ‰} - (-6,80) \text{ ‰} = -0,95 \text{ ‰}$$

Um das genaue $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis des N_2O -Referenzgases zu bestimmen, wurde der Offset zum Durchschnitt der Mittelwerte (N_2O) addiert:

$$35,13 \text{ ‰} + (-0,95 \text{ ‰}) = \mathbf{34,18 \text{ ‰}}$$

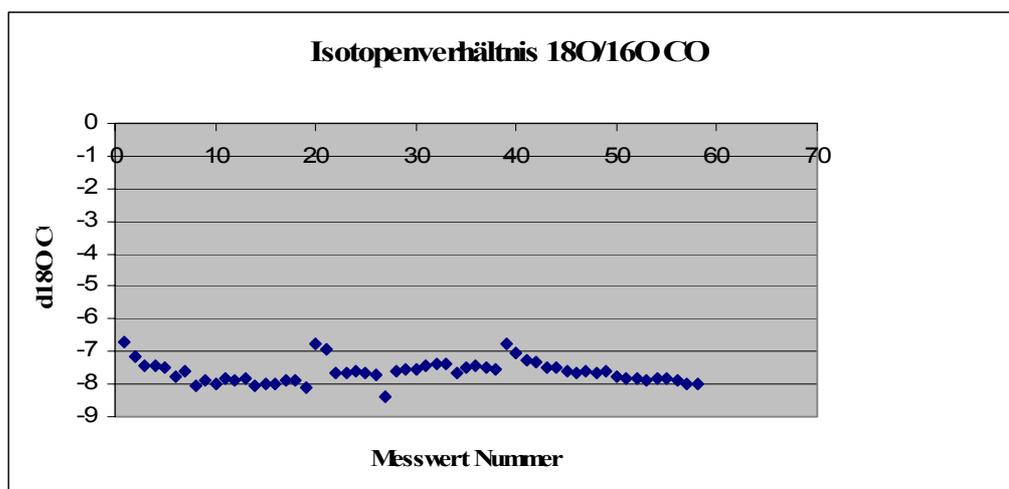


Abbildung 41: Ergebnisse der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases

Im Anschluss an die Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für N_2O wurden die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für NO bestimmt.

Betrachtung der NO-Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung aller 60 $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für NO betrug 0,64 ‰. Dieser Wert war jedoch, obwohl kleiner als bei N_2O , noch deutlich zu hoch. Auch hier wichen die ersten Messwerte nach einem Gaswechsel von den folgenden ab (vgl. Abbildung 42). Nach separater Betrachtung der Messreihen (20 Messungen NO) wurde folgende Auswertung vorgenommen:

In jeder Messreihe von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissen des NO -Referenzgases wurden die ersten fünf Werte verworfen und für jede Messreihe Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

Messreihe 1 (NO): SD = 0,15 ‰, Mittelwert = 20,33 ‰

Messreihe 2 (NO): SD = 0,08 ‰, Mittelwert = 19,94 ‰

Messreihe 3 (NO): SD = 0,09 ‰, Mittelwert = 19,81 ‰

Gesamte Messreihe (NO): Mittelwert aller SD = 0,11 ‰

Durchschnitt aller Mittelwerte (NO) = 20,03 ‰

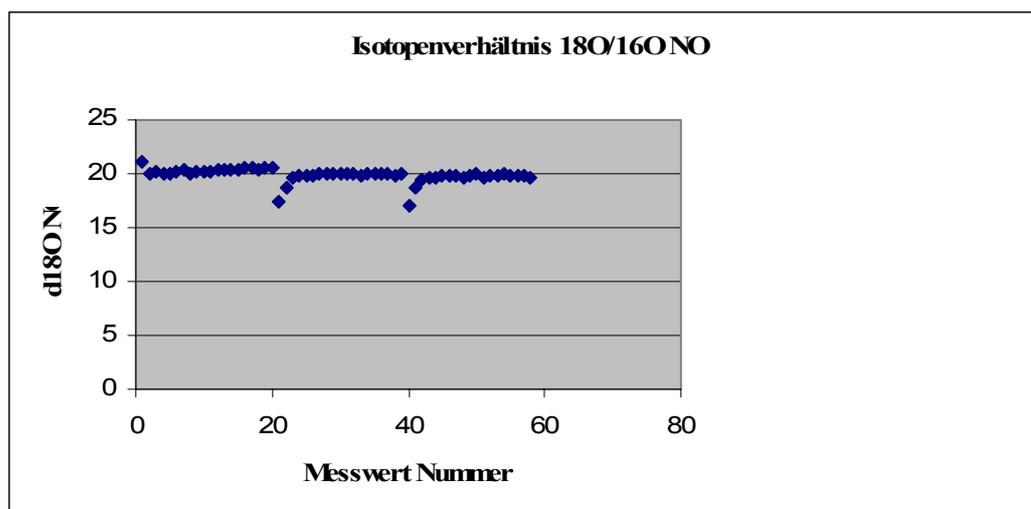


Abbildung 42: Ergebnisse der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen des NO -Referenzgases

Betrachtung der CO-Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung aller 60 $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für CO betrug 0,27 ‰. Mit Hilfe dieser Messungen wurde auch hier der Korrekturwert $K(\text{CO})$ (Offset) bestimmt. Die Werte können Abbildung 43 entnommen werden. Nach Anfangsmessungen stellte sich ein konstanter Wert ein. Die Messreihen wurden auch hier separat untersucht. Bei jeder Messreihe von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissen des CO-Arbeitsgases wurden die ersten zehn Werte verworfen und der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt.

Messreihe 1 (CO): SD = 0,06 ‰, Mittelwert = -5,83 ‰

Messreihe 2 (CO): SD = 0,07 ‰, Mittelwert = -5,95 ‰

Messreihe 3 (CO): SD = 0,05 ‰, Mittelwert = -6,04 ‰

Gesamte Messreihe (CO): Mittelwert der SD = 0,06 ‰

Durchschnitt der Mittelwerte = -5,94 ‰

Der Offset errechnete sich aus dem Ergebnismittelwert von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen von CO und aus -6,80 ‰:

$$K(\text{CO}) = -5,94 \text{ ‰} - (-6,80 \text{ ‰}) = 0,86 \text{ ‰}$$

Um das genaue $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis des NO-Referenzgases zu bestimmen, wurde der Offset zum Durchschnitt der Mittelwerte (NO) addiert:

$$20,03 \text{ ‰} + 0,86 \text{ ‰} = \mathbf{20,89 \text{ ‰}}$$

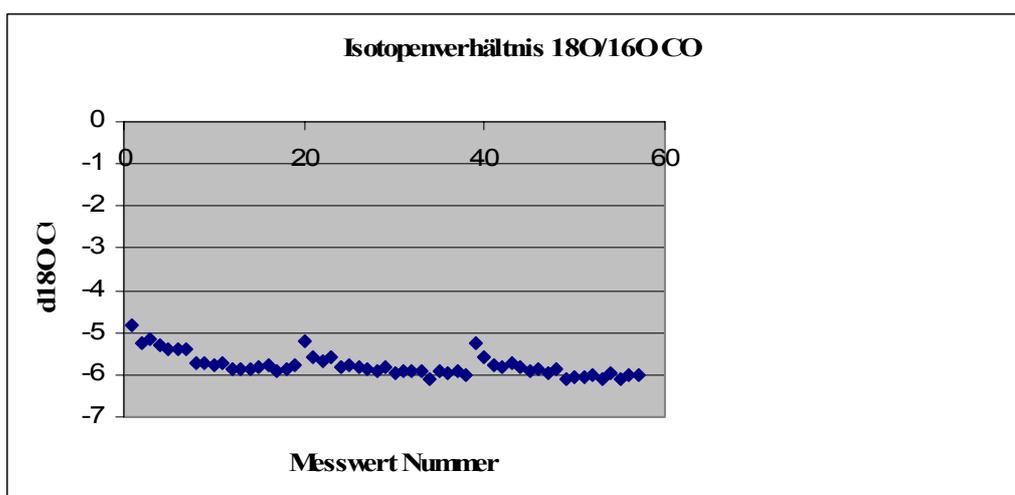


Abbildung 43 : Ergebnisse der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases

4 Diskussion

4.1 Trennung von N₂, N₂O und NO mit Hilfe unterschiedlicher Materialien und unterschiedlicher Erwärmung von Sammelfallen

Die verwendeten Materialien hatten sehr unterschiedliche chromatographische Einflüsse auf die Gase N₂, N₂O und NO. Bei keinem der durchgeführten Versuche konnte eine quantitative Bestimmung bzw. eine eindeutige Trennung mit Hilfe von Sammelfallen (Glas und Edelstahl) erreicht werden. Bei den Versuchen mit unterschiedlichen ESF konnten mit der ESF (1/16 Zoll Außendurchmesser mit der Länge 2,40 m) die besten Ergebnisse erzielt werden. Diese war für die Konzentrierung der PG-Komponenten NO und N₂O gut geeignet, allerdings konnte im Verhältnis Probenaufgabe/Detektion im IRMS zu wenig NO nachgewiesen werden. Die Trennreihenfolge der PG-Komponenten N₂O und NO war ihren Siedepunkten entsprechend in der erwarteten Reihenfolge. N₂ konnte allerdings nicht detektiert werden.

Eine Trennung von N₂, N₂O und NO mit der ESF (1/8 Zoll Außendurchmesser) war ebenfalls möglich. Zuerst erschien der N₂-Peak im IRMS dann der N₂O-Peak, wohingegen NO zuletzt im Chromatogramm erschien. Die Trennung erfolgte nicht nach den Siedepunkten der Gase N₂, N₂O und NO, da der NO-Peak erst nach dem N₂O-Peak erschien. Die berechnete NO-Peakfläche war, bezogen auf das gesammelte PG-Volumen, um den Faktor 3,4 zu klein. NO-Injektionen während des Versuchsablaufs (3.1.1; Abbildung 21) zeigten, dass der eigentliche NO-Peak aus dem PG dem Siedepunkt entsprechend vor dem N₂O hätte erscheinen müssen. Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre die mögliche Entstehung von NO aus N₂O. Es könnte aber auch sein, dass die ESF (1/8 Zoll Außendurchmesser) eine sehr starke chromatographische Wirkung auf das NO hatte und die Detektion von NO aufgrund dessen erst sehr spät erfolgte. Bei PG-Sammelzeiten von 1,5 min war die Konzentrierung der PG-Komponenten in der ESF (1/8 Zoll Außendurchmesser) sehr effektiv (100 %). In diesem Fall war die Trennung der Prüfgaskomponenten N₂ und N₂O und die detektierte N₂-Menge (bezogen auf 100% Sammeleffektivität von N₂O) mit 86 % Wiederfindungsrate gut, da normalerweise der N₂ mit einem Sdp. von -196 °C durch die ESF hindurchgeht. NO konnte zwar detektiert werden, war aber dem PG bzw. dem N₂O-Zerfall nicht eindeutig zuzuordnen, wobei die Fläche des NO-Peaks, die zum PG-Fluss und Sammelzeit direkt proportional sein sollte, um den Faktor 3,4 zu klein.

Ein unbefriedigendes Ergebnis lieferten die Versuche mit Glassammelfallen (Glaskapillare, Glas-U-Rohr). Hierbei fand bei der Glaskapillare keine Trennung der Prüfgaskomponenten statt und die Konzentrierung der Prüfgaskomponenten war ungenügend. Bei dem Glas-U-Rohr war lediglich eine vernachlässigbare Menge an NO zu sehen und die Konzentrierung der Prüfgaskomponenten war ebenfalls schlecht. Die Glasoberfläche der Glaskapillare hatte keine Auswirkung auf die Trennung der PG-Komponenten das Adsorptionsverhalten von NO wurde überhaupt nicht und das von N₂O nur gering beeinflusst. Die Glasoberfläche des Glas-U-

Rohrs hatte nur eine geringe Auswirkung auf die Trennung der PG-Komponenten. Die Adsorption von NO war minimal und die von N₂O nur gering.

Ein entscheidender Faktor für das Trennverhalten des Prüfgases war die Erwärmung der ESF mit 1/16 Zoll Außendurchmesser (Raumluft- und Wasserbadtemperatur). Um eine Zersetzung der NO-Moleküle zu vermeiden durfte die Erwärmung nicht zu schnell erfolgen. Damit die Erwärmung über elektrischen Strom mit Erfolg durchgeführt werden konnte, mussten die Drahtwickelungen um die ESF sehr gleichmäßig sein. Aufgrund ungleichmäßiger Kupferdrahtwicklungen kam es immer wieder zu unkonstanter Erwärmung von Teilen der ESF, die sich in einem Doppelpeak widerspiegelten. Der N₂O-Doppelpeak und das "Nachschmierer" der beiden NO-Peaks in 3.2 (vgl. Abbildung 29) machten deutlich, dass die Erwärmung der ESF nicht homogen genug war. Die entstandenen Doppelpeaks wiesen daraufhin, dass die gesammelte Probe nicht auf einmal ausgetrieben werden konnte. Das nach dem N₂O detektierte NO entstand möglicherweise aus N₂O durch Erhitzen. Eventuell wurde der N₂O-Zerfall auch durch Erhitzen der ESF unterstützt. Die Verluste des gesammelten PG waren bei elektrischer Erhitzung der Sammelfalle in allen Fällen sehr groß.

Durch die Erwärmung mit Hilfe unterschiedlich temperierter Wasserbäder wurden die ESF sehr schnell von 77 K auf Temperaturen über 273 K erwärmt. Im Vergleich zur Erwärmung an Luft fand die Erwärmung in den unterschiedlich temperierten Wasserbädern schneller statt. In Luft konnten 8 % NO, in 0 °C warmen Wasserbad 11 %, in 15 °C warmen Wasserbad 7 % und in 45 °C warmen Wasserbad 4 % an NO wieder gefunden werden. Bei Erwärmung mit Wasserbädern war jedoch nicht klar, ob das NO nicht auch aus dem N₂O-Zerfall stammen könnte, da NO immer nach N₂O detektiert wurde. Somit erschien die Erwärmung der Sammelfalle an Luft am geeignetsten. Bei einer Wasserbadtemperatur von 80 °C lag die Wiederfindungsrate für NO bei null. Ob das NO bei solch schnellen Temperaturänderungen zerfiel, konnte nicht geklärt werden.

4.2 Die Oxidationskatalysatoren

In den Versuchen mit Oxidationskatalysatoren (Sofnocat, 1% Palladium auf γ -Aluminiumoxid) konnte gezeigt werden, dass beide Oxidationskatalysatoren die gleichen Eigenschaften aufwiesen. Ohne Sauerstoff konnte keine vollständige Oxidation von NO zu NO₂ festgestellt werden. Die Zunahme von N₂ und N₂O nach jeder weiteren Probeninjektion deutete darauf hin, dass die Oberfläche des Oxidationskatalysators mit jeder weiteren Injektion stärker an Sauerstoff verarmte, NO verstärkt zu N₂ und N₂O umgesetzt wurde und somit die Signalintensitäten von N₂ und N₂O im IRMS zunehmend größer wurden.

Um den Oxidationskatalysator mit Sauerstoff zu versorgen, wurde ein O₂/NO/He-Gemisch zugegeben. Dieses Gemisch führte jedoch schon in der Spritze zu einer Reaktion von NO zu NO₂. Anhand der typisch braunen Gasfarbe konnte das NO₂-Gas in der Spritze erkannt

werden. Bei einer Zugabe des O₂/NO/He-Gemisches über einen der Oxidationskatalysatoren konnte keine Reaktion von NO zu NO₂ festgestellt werden. Wahrscheinlich wurden NO und NO₂ durch den Oxidationskatalysator in andere Gasmoleküle (N₂O₃ und HNO₃) umgewandelt. Zu welchen Gasen sich NO bzw. NO₂ umwandeln, müsste in einer weiteren Versuchsreihe untersucht werden.

4.3 Die Reaktion von NO und O₂

Da in diesem Versuch die Reaktion von NO und O₂ bei 77 K stattfinden sollte, mussten die ungeklärten Fragen, ob die Reaktion von NO und O₂ zu NO₂ bei diesen niedrigen Temperaturen ablaufen kann und eine ausreichende Umsatzrate hat, geklärt werden. Eine vollständige Umsetzung von NO zu NO₂ wäre die Grundvoraussetzung für eine quantitative Analyse von NO über NO₂. Prinzipiell sollte das Oxidationsmittel im Überschuss vorhanden sein, so dass alle NO-Moleküle umgesetzt werden können. Auch in diesem Fall war die ESF besser geeignet als die Glassammelfalle. Als Injektionsmethode hatte sich die Probeninjektion über ein Probenaufgabeventil mit Probenschleife bewährt. Somit konnten konstante Probenmengen aufgegeben werden. Bei Probeninjektion mit einer Spritze konnte dies nicht gewährleistet werden, da NO-Verluste bei Probeentnahmen und anschließender Injektion zu groß waren.

Im Vergleich zum Messsystem in Abbildung 13 konnte mit dem Versuchsaufbau mit der ESF aus Abbildung 14 NO₂ nachgewiesen werden. Wurden weitere Messungen durchgeführt, so stieg die NO₂-Konzentration an. Warum die NO₂-Konzentration anstieg konnte nicht geklärt werden.

4.4 Problematik der Messung von HNO₃

Falls NO₂ als Messäquivalent für NO dienen sollte, müsste auch HNO₃ bei einer quantitativen Analyse von NO betrachtet werden. Zwar war die Bildung von HNO₃ aus NO/NO₂ unter den hier angewendeten Bedingungen sehr gering. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass unter anderen Bedingungen deutlich mehr HNO₃ gebildet werden könnte. Aufgrund seines hohen Siedepunkts blieb im hier verwendeten Versuchsaufbau das HNO₃ in den Leitungen des Messsystems haften. Um die Bildung von HNO₃ aus NO₂ zu unterdrücken, muss möglichst sämtliches Wasser aus den Leitungen des Messsystems entfernt werden. Dazu müssten die Leitungen auf eine konstante Temperatur, die höher als der Siedepunkt von H₂O (> 100 °C) liegt, erhitzt werden. Somit wäre gewährleistet, dass keine NO₂-Verluste durch HNO₃-Bildung mehr stattfinden.

4.5 Ausblick

Die NO-Messung über NO₂ erwies sich als die vielversprechendste Möglichkeit, NO quantitativ zu bestimmen. Um eine vollständige Oxidation von NO zu NO₂ zu erreichen, muss der ideale Oxidationspartner allerdings noch ermittelt werden. Nur so kann eine quantitative Analyse von NO über NO₂ gewährleistet werden.

Anstatt O₂ in flüssiger Form in einer ESF könnte auch gasförmiges Ozon (O₃) als Oxidationsmittel verwendet werden. Vielleicht wäre hierdurch die vollständige Umsetzung von NO zu NO₂ gewährleistet. Der Siedepunkt von O₃ liegt bei -111,5°C [2.11] und könnte flüssig in einer auf -150 °C gekühlten Sammelfalle aufgefangen werden. Die Reaktion von O₃ und NO ist eine bekannte Reaktion, die in unserer Atmosphäre stattfindet. Auch dem Nachweis von NO mit Hilfe von Chemilumineszenz liegt die Reaktion von NO mit O₃ zugrunde. Die Reaktion läuft wie folgt ab:



[1.18]

Aus den in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen lässt sich ein neuer Versuchsaufbau (Abbildung 44) entwickeln, der für eine simultane N₂-, N₂O- und NO-Messung geeignet erscheint. Im Folgenden wird der Versuchsablauf näher erläutert:

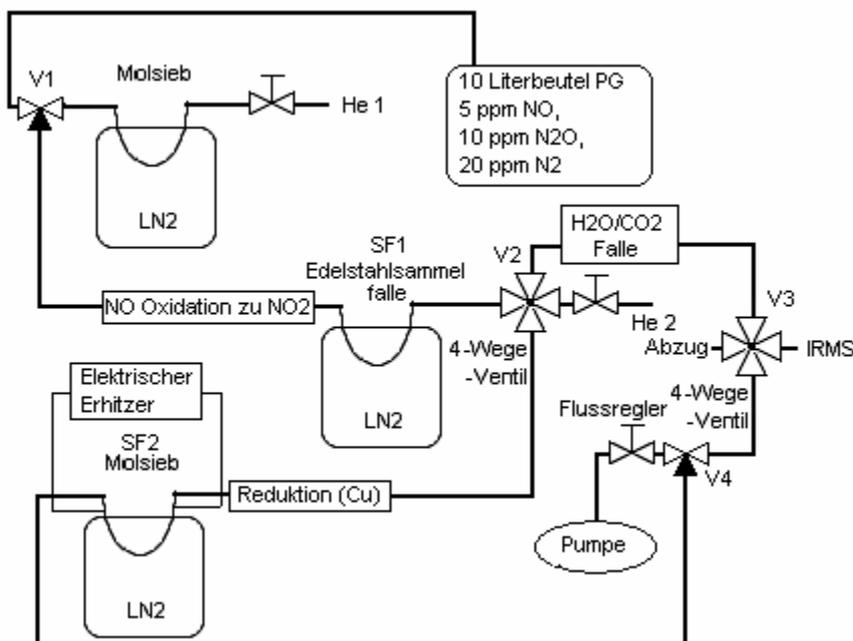


Abbildung 44: Alternativer Versuchsaufbau für die simultane Trennung von N₂, N₂O und NO

N₂-Messung:

1. Die ESF (1/16 Zoll Außendurchmesser Länge 1,20 m) und die Molekularsiebfalle (MSF) werden in LN₂ eingetaucht. V1 wird so geschaltet, dass das PG über das Oxidationsmodul, in dem NO zu NO₂ oxidiert wird, geleitet wird. V2 schaltet von der ESF ausgehend den Weg zum auf 500 °C geheizten Kupferrohr frei. V3 öffnet den Weg über die H₂O/CO₂-Falle zum IRMS. V4 steht von der MSF kommend zur Pumpe offen.
2. Die Pumpe wird angeschaltet und zieht aus einem 10-Liter-Beutel eine Prüfgasprobe von 500 ml. Die Laufzeit der Pumpe bei einem Fluss von 50 ml/min beträgt zehn Minuten. Daraufhin sammelt sich die Probe in der ESF an. Dort befinden sich nun H₂O, CO₂, N₂O, NO₂. Daraufhin strömt N₂ weiter durch die ESF und wird anschließend in der MSF aufgefangen.
3. Die ESF und MSF verbleiben im LN₂. V4 wird umgeschaltet und bis zur neuen Messung nicht mehr betätigt. V1 wird so geschaltet, dass das He1 zum Oxidationsmodul (NO zu NO₂) fließen kann. V2 bleibt unverändert. V3 wird so geschaltet, dass der in der MSF gesammelte N₂ nach dem Erhitzen der MSF mit einem elektrischen Erhitzer im IRMS detektiert werden kann. H₂O und CO₂ sollten in der MSF zurückbleiben.

N₂O-Messung:

1. Damit He1 über die H₂O/CO₂-Falle zum IRMS fließen kann werden V2 und V3 umgestellt.
2. Die ESF wird in ein Eiswasserbad überführt, um dort das NO₂ und HNO₃ weiterhin zu halten, während H₂O und CO₂ in der H₂O/CO₂-Falle aufgefangen werden. Somit wird nur das N₂O im IRMS detektiert.

NO Messung aus NO₂, HNO₂ und HNO₃:

1. Abschließend fließt He1 über die ESF und das erhitze Kupferrohr (500 °C) zum IRMS, indem V2 und V3 umgeschaltet werden.
2. Die ESF wird nach Entnahme aus dem Eisbad mit einem Heißluftgebläse auf 100 °C erwärmt. Aufgrund ihrer Siedepunkte entweichen die gesammelten Substanzen NO₂, HNO₂ und HNO₃ aus der ESF über das erhitze Kupferrohr und werden zu N₂ reduziert, welches in der MSF aufgefangen wird.
3. Die MSF wird anschließend elektrisch erhitzt und N₂ entweicht aus der MSF. Das NO wird als N₂ im IRMS gemessen.

Wie unter 4.4 beschrieben, müssen die Leitungen des Messsystems auf über 100 °C erhitzt werden, damit absolute Trockenheit gewährleistet ist. Die Reduktion zu N₂ im

Kupferreduktionsrohr ist dann nur noch für NO_2 und eventuell andere Moleküle, die aus NO entstehen können, aber bislang nicht detektiert werden konnten, relevant.

Beim möglichen Oxidationsmittel Ozon (O_3) [2.12] könnten allerdings ebenfalls Probleme auftreten. Um O_3 aus der ESF austreiben zu können, muss eine neue Technik entwickelt werden, da bei einem Siedepunkt von $-111,5\text{ °C}$ ein Austreiben des O_3 mit He (wie bei Sauerstoff) nicht mehr möglich ist. Außerdem würde das O_3 bei niedrigen Temperaturen ab $-192,7\text{ °C}$ fest und könnte so zu Verstopfungen der Leitungen führen. Die Kühlfalle mit LN_2 sollte deshalb durch eine Kühlfalle mit einer Temperatur von ca. -150 °C ersetzt werden. Somit könnte das O_3 ohne Probleme ausgetrieben werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Experimente durchgeführt. Zu Beginn wurden verschiedene Sammelfallen (Edelstahl und Glas) auf ihre Konzentrierungs- und Trennfähigkeiten mit einem Prüfgas, das 20 ppmv N_2 , 10 ppmv N_2O und 5 ppmv NO enthielt, getestet, wobei viele unterschiedliche Ergebnisse erlangt wurden. Die besten Trennungsergebnisse lieferten die Versuche mit Edelstahlsammelfallen (ESF), speziell mit einer ESF mit 1/16 Zoll Außendurchmesser und einer Länge von 2,40 m. In diesem Fall erfolgte die Trennung der Prüfgaskomponenten in der richtigen Siedepunktreihenfolge und die Wiederfindungsrate für N_2O betrug 100 %. Jedoch war die Wiederfindungsrate für NO 18,2 % und für N_2 0%, da das N_2 vollkommen durch die ESF hindurchging. Die Glassammelfallen hatten auf die Prüfgaskomponenten N_2 , N_2O und NO keine auftrennende Wirkung und lieferten schlechte Wiederfindungsraten.

Sowohl eine Trennung wie eine Quantifizierung von N_2 , N_2O und NO nur mit einer Sammelfalle erwies sich als unmöglich. Aus diesem Grunde waren weitere Untersuchungen nötig, in denen NO nach Oxidation als NO_2 gemessen wurde. Hierzu wurde einerseits die Umwandlung von NO zu NO_2 mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die verwendeten Oxidationskatalysatoren in Abwesenheit von Sauerstoff eine zersetzende Wirkung auf NO hatten und dieses zu N_2 und N_2O umwandelten. In Anwesenheit von Sauerstoff waren weder N_2 , N_2O noch NO in nennenswerten Mengen nachweisbar. Andererseits wurde O_2 sowohl in einer Glassammelfalle (Glasdoppel-U-Rohr), als auch in einer ESF (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 1,2 m) verflüssigt und NO in unterschiedlichen Konzentrationen injiziert. Eine Reaktion zu NO_2 fand nur in der ESF statt. Trotz des großen Sauerstoffüberschusses wurde das NO jedoch nicht quantitativ zu NO_2 umgesetzt.

Weiterhin zeigten die Versuchsergebnisse im Rahmen dieser Arbeit, dass auch Reaktionen von NO_2 zu anderen Molekülen wie HNO_3 , N_2O_3 ($NO + NO_2$) und N_2O_4 ($NO_2 + NO_2$) [2.13] für eine quantitative Analyse von NO über NO_2 berücksichtigt werden müssen.

Als Ergebnis dieser Arbeit konnte ein möglicher Lösungsansatz entwickelt werden, mit dem N_2 , N_2O und N_2 getrennt und vollständig quantifiziert werden könnten.

6 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Atmosphäre und Temperaturänderungen mit der Höhe [2.1]	1
Abbildung 2: Stickstoffkreislauf mit seinen einzelnen Teilschritten im Kreislaufprozess	7
Abbildung 3: Aufbau für die Stickstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisbestimmung [3.1]	11
Abbildung 4: Aufbau zur Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisbestimmung [3.2] ..	12
Abbildung 5: Referenzgas- und Probenaufgabe im ConFlo [3.3]	13
Abbildung 6: Funktionsprinzip einer Ionenquelle [2.5]	14
Abbildung 7: Gesamtaufbau IRMS [3.4, 3.5]	17
Abbildung 8: Gesamtaufbau für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen	18
Abbildung 9: Zustände von Sammelfallen vor und nach dem Eintauchen in den LN_2	20
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Trennung von N_2 , N_2O und NO aufgrund von Materialeigenschaften von Sammelfallen.....	21
Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Auffangkapazität von Edelstahlsammelfallen	22
Abbildung 12: Versuchsaufbau zur Messung von He/NO - und Helium/ O_2/NO -Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators	24
Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Messung von NO_2 aus der Reaktion von NO mit O_2	25
Abbildung 14: Messaufbau für NO_2 -Messungen nach Aufgabe von 1,0 ml Sauerstoff und 0,25 ml eines NO/He -Gemischs (0,125 ml /0,9875 ml)	27
Abbildung 15: Aufbau für die direkte Injektion von HNO_3 in das IRMS.....	28
Abbildung 16: Verschiedene Ventiltypen und deren Schaltwege für die unterschiedlichen Stellungen	29
Abbildung 17: Lade-(load) und Injektionsmodus (inject) zur Probenaufgabe von Gasen.....	30
Abbildung 18: Elektrisches Schaltbild der Relais- und Ventilanschlüsse.....	32
Abbildung 19: Auftrennung der Moleküle N_2 , N_2O und NO aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/8 Zoll, Länge 1,20m).....	37
Abbildung 20: Auftrennung von N_2 , N_2O und NO aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 2,40 m).....	39
Abbildung 21: Erscheinen eines NO -Peaks vor dem N_2O -Peak nach Prüfgasaufgabe und zusätzlicher NO -Injektion.....	40
Abbildung 22: Trennung des PG mit einer Glaskapillare (Außendurchmesser 0,008 m, Länge 2,3 m)	41
Abbildung 23: Trennung des PG mit einem 20cm Glas-U-Rohr	43
Abbildung 24: Ergebnis der Erwärmung ESF bei 20°C Raumlufttemperatur	44
Abbildung 25: Ergebnis der Erwärmung der ESF in Eiswasser bei etwa 0 °C	45
Abbildung 26: Ergebnis der Erwärmung der ESF in kaltem Wasser bei 15 °C.....	45
Abbildung 27: Ergebnis der Erwärmung der ESF in 45 °C warmem Wasser.....	46
Abbildung 28: Ergebnis der Erwärmung der ESF in heißem Wasser bei einer Temperatur von 80 °C	46
Abbildung 29: Ergebnis der Erwärmung der Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 60 cm) mit elektrischem Strom (4 Volt , 0,88 Amper)	48
Abbildung 30: Auswirkung des Oxidationskatalysators Sofnocat auf ein NO/He -Gemisch...	50
Abbildung 31: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches aus 1,0 ml NO , 1,0 ml O_2 und 8,0 ml He -Gemisch ohne Oxidationskatalysator	51
Abbildung 32: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 1,0 ml NO , 1,0 ml O_2 und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat	51
Abbildung 33: Vergrößerte Darstellung der beiden kleinen Peaks unter den O_2 -Peaks aus Abbildung 32	52

Abbildung 34: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 2,0 ml O ₂ und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat	52
Abbildung 35: NO-Detektion nach NO-Aufgabe zu flüssigem Sauerstoff.....	53
Abbildung 36: Zunehmende Konzentration von NO ₂ bei Zugabe von 1,0 ml O ₂ und 0,25 ml eines He/NO-Gemisches	54
Abbildung 37: Vergrößerte Peakgruppe aus Abbildung 36	54
Abbildung 38: Messung von HNO ₃ mit dem IRMS (Entnahme aus dem Gasraum einer 65%iger HNO ₃).....	55
Abbildung 39: Zunahme des HNO ₃ -Signals nach Erwärmen der Kühlfalle mit einem Heißluftgebläse	56
Abbildung 40: Ergebnisse der ¹⁸ O/ ¹⁶ O Isotopenverhältnisse des N ₂ O-Referenzgases	57
Abbildung 41: Ergebnisse der ¹⁸ O/ ¹⁶ O-Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases.....	58
Abbildung 42: Ergebnisse der ¹⁸ O/ ¹⁶ O-Isotopenverhältnismessungen des NO-Referenzgases	59
Abbildung 43 : Ergebnisse der ¹⁸ O/ ¹⁶ O-Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases	60
Abbildung 44: Alternativer Versuchsaufbau für die simultane Trennung von N ₂ , N ₂ O und NO	64
Tabelle 1: Mischungsverhältnisse von Spurengasen in der Troposphäre (trockene Luft) [4.1].2	
Tabelle 2: Durchschnittliche terrestrische Isotopenverteilung	3
Tabelle 3: Stoffeigenschaften wichtiger Gase, die für die Trennung von N ₂ , N ₂ O und NO relevant sind	9
Tabelle 4: Internationale Referenzstandards für Isotopenverhältnisse.....	33
Tabelle 5: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von N ₂ O-Referenzgas	34
Tabelle 6: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von NO-Referenzgas.....	34
Tabelle 7: Verschiedene Verstärkungen der Faraday-Becher aufgrund der unterschiedlichen Widerstände	35
Tabelle 8: Beispielberechnung einer Peakfläche anhand der Messdaten	36
Tabelle 9: Unterschiedliche Reihenfolge der Molekülpeaks bei Verwendung unterschiedlicher Edelstahlsammelfallen	39
Tabelle 10: Trennung des PG mit unterschiedlichen Glasteilen	43
Tabelle 11 Ergebnisse die bei der Trennung von N ₂ , N ₂ O und NO aus Prüfgas mit Hilfe unterschiedlicher Erwärmungsvarianten.....	47
Tabelle 12 Trennung von N ₂ , N ₂ O und NO aus Prüfgas nach elektrischer Erwärmung der ESF in LN ₂	48
Tabelle 13: Flächenvergleich der detektierten Prüfgaskomponenten.....	49

7 Abkürzungsverzeichnis

A: Ampere

EA: Elementaranalysator

ESF: Edeltstahlsammelfalle

ESF1: Edeltstahlsammelfalle 1

ESF2: Edeltstahlsammelfalle 2

Gt: Gigatonne

He: Helium

He1: Helium 1

He2: Helium 2

IRMS: Isotopenverhältnis-Massenspektrometer

HNO₃: Salpetersäure

K: Kelvin

Konz.: Konzentration

l: Liter

LN₂: Flüssiger Stickstoff

m/z: Masse/Ladungsverhältnis

min: Minuten

ml: Milliliter

mbar: Millibar

Molsieb: Molekularsieb

MSF: Molekularsiebsammelfalle

mVs: Millivolt Sekunde

n: Stoffmenge in mol

NO: Stickstoffmonoxid

N₂O: Distickstoffmonoxid Lachgas

N₂: molekularer Stickstoff (Distickstoff)

NO₂: Stickstoffdioxid

N₂O₃: Distickstofftrioxid

N₂O₄: Distickstofftetroxid

O₂: Sauerstoff

O₃: Ozon

ppbv: parts per billion volume = 1 Milliardstel des Gesamtvolumens

ppmv: parts per million volume = 1 Millionstel des Gesamtvolumens

PG: Prüfgas

Sdp.: Siedepunkt

V: Volt

V: Volumen

V1: Ventil 1

V2: Ventil 2

V3: Ventil 3

V4: Ventil 4

8 Quellenverzeichnis

Bücher [1]:

[1.1] T. Volk. **CO₂ rising: the world's greatest environmental challenge**. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2008

[1.2] F. Kohlschreiber. **Praktische Physik**. Band 1. H. Ebert, E. Justi (Hrsg.), 21. Auflage, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1987

[1.3] R. Bock. **Methoden der analytischen Chemie Eine Einführung**. Band 2: Nachweis und Bestimmungsmethoden, Teil 2. VCH, Weinheim, 1987

[1.4] H.L. Golterman. **Denitrification in the Nitrogen Cycle**. Plenum Press, New York, 1978

[1.5] G. Fuchs, T. Eiting, H.G. Schlegel. **Allgemeine Mikrobiologie**. G. Fuchs, H.G. Schlegel (Hrsg.), 8.Auflage, Georg Thieme, Stuttgart, 2007

[1.6] M. Kramer, M. Urbaniec, L. Möller. **Internationales Umweltmanagement**. Band 1: Interdisziplinäre Rahmenbedingungen einer umweltorientierten Unternehmensführung. Gabler, Wiesbaden, 2003

[1.7] A. Steinbüchel, F.B. Oppermann-Sanio. **Mikrobiologisches Praktikum**. 1. Aufl., Springer, Heidelberg, 2003

[1.8] F. Kohlschreiber: **Praktische Physik**. Band 2. H. Ebert, E. Justi (Hrsg.), 21.Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, 1987

[1.9] J.H. Gross. **Mass Spectrometry**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004

[1.10] H. Birkenfeld, G. Haase, H. Zahn. **Massenspektrometrische Isotopenanalyse**. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960

[1.11] W.J. Moore, D.O. Hummel. **Physikalische Chemie**. 4. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1986

[1.12] S. Dick. **Industriearmaturen 2000**. S. Dick, Hans Joachim Kecke (Hrsg.), Vulkan, Essen, 2000

[1.13] H. Daniel. **Physik 1. Mechanik, Wellen und Wärme**. Walter de Gruyter, Berlin, 1997

[1.14] H.P. Latscha, H.A. Klein. **Anorganische Chemie**. 9. Ausg., Springer, Berlin, Heidelberg, 2007

[1.15] R.M. Harrison, S.J. de Mora. **Introductory chemistry for the environmental science**. R.M. Harrison, S.J. de Mora (Hrsg.), Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996

[1.16] R.A. Bailey, H.M. Clark, J.P. Ferris, S. Krause, R.L. Strong. **Isotope ratio chemistry of the environment**. R.A. Bailey (Hrsg.), 2. Ausg., Academic Press, 2002

[1.17] T.W. Button, S. Yamasaki. **Mass spectrometry of soils**. T.W. Button, S. Yamasaki (Hrsg.), Marcel Dekker, New York, Basel, 1996

[1.18] S.M. Khopkar. **Environmental pollution. Monitoring and control**. New Age International, Neu Delhi, 2004

Internetadressen[2]:

[2.1] http://www.kowoma.de/gps/zusatzerklaerungen/Atmosphaere_02.jpg

[2.2] http://student.ccbcmd.edu/envproj/BTH/GHG_ppt_slides.pdf

[2.3] <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/>

[2.4] http://www.referate.de/Salpetersaeure_rd-103418.htm

[2.5] <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~b15> J.H. Gross

[2.6] http://www.ivv.fhg.de/load.html?/mainframes/germany/ms-pages/ms_einfuehrung.html

[2.7] <http://www.buerkert.de/>

[2.8] <http://www.buschjostventile.de/>

[2.9] <http://www.medchrom.de/webupchurch/hochdruckventile/manuelle%20hochdruckventile.htm>

[2.10] <http://www.duratec.de/Support/Katalog/anwendung.pdf>

[2.11] http://chromatographie.ntk-landau.de/fehlerquellen_hplc.htm

[2.12] http://www.tu-dresden.de/erzwibf/CT/Examensarbeiten/Bastian/str_eig.htm

[2.13]

http://www.chemgapedia.de/vsengine/supplement/Vlu/vsc/de/ch/16/ac/elemente/vlu/7.vlu/Page/vsc/de/ch/16/ac/elemente/stickstoffgruppe/stickstoff/n05_sauerstoff.vscml/Fragment/e47270ff21a9bfd924eeab8221f0a58f-39a.html (N₂O₃)

Firmenveröffentlichungen und Bedienungsanleitungen[3]:

[3.1] Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft
Jubiläumsausgabe zum 50jährigen Bestehen, 2006

[3.2] Thermo Fisher Scientific Training course Gas Isotopes EA and GasBench Elemental Analyser

[3.3] Thermo Fisher Scientific Training course Gas Isotopes EA and GasBench

[3.4] Thermo Fisher Scientific Training course Gas Isotopes EA and GasBench

[3.5] Thermo Fisher Scientific Training course Gas Isotopes EA and GasBench

[3.6] Thermo Fisher Scientific Training course Gas Isotopes EA and GasBench

Lehrveranstaltungsunterlagen und Seminarvorträge[4]:

[4.1] Professor Dr. Friedhelm Zabel, Universität Stuttgart, Institut für physikalische Chemie,
Lehrveranstaltung: Chemie der Erdatmosphäre, Pfaffenwaldring 55 70569 Stuttgart

[4.2] Dr. Vicky Temperton, Forschungszentrum Jülich,
Blockseminar am 16. und 23. Januar 2004, Max Planck Institut für Geochemie in Mainz

Veröffentlichungen[5]:

[5.1] M.P.Groffman, A.M. Altabet, J.K. Böhlke, 2006. **Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem.** *Ecological Applications* 16, 2091–2122.

[5.2] K. Butterbach-Bahl, G. Willibald, H. Papen, 2002. **Soil core method for direct simultaneous determination of N₂ and N₂O emissions from forest soils.** *Plant and Soil* 240, 105–116.

D. Scholefield, J.M.B. Hawkins, S.M. Jackson, 1997. **Use of a flowing helium atmosphere incubation technique to measure the effects of denitrification controls applied to intact cores of a clay soil.** *Soil Biology and Biochemistry* 29, 1337–1344.