

Thema der Diplomarbeit:  
Entwicklung eines Verfahrens zur simultanen,  
gaschromatographisch-  
isotopenmassenspektrometrischen Analytik  
von NO, N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O in Luftproben

Development of a method for a simultaneous gas chromatographic and isotope-  
ratio-mass spectrometric analysis of NO, N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O 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

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
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
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>11</b>
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 $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgasen .....	17
2.2	Funktionsweise der Kryokonzentrierung.....	19
2.3	Versuchsdurchführungen .....	21
2.3.1	Versuchsaufbau zur Trennung von $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$ und $\text{NO}$ mit Hilfe verschiedener Materialien für Sammelfallen .....	21
2.3.2	Unterschiedliche Erwärmungsmöglichkeiten der Sammelfalle .....	23
2.3.3	Untersuchung verschiedener $\text{He}/\text{NO}$ - 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 $\text{NO}$ und $\text{O}_2$ zu $\text{NO}_2$ zur quantitativen $\text{NO}$ -Bestimmung .....	25
2.3.5	Versuchsaufbau zur Messung von $\text{HNO}_3$ .....	28
2.4	Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgasen.....	28
2.4.1	Messung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgas.....	28
2.4.2	Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgas .....	32
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>35</b>
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	<b>Auswirkungen der Oxidationskatalysatoren auf Gemische aus He/NO und He/NO/O<sub>2</sub>.....</b>	<b>49</b>
3.4	<b>Reaktion von NO und O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>53</b>
3.5	<b>HNO<sub>3</sub>-Messungen .....</b>	<b>55</b>
3.6	<b><sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O- Isotopenverhältnisse in N<sub>2</sub>O- und NO-Referenzgasen .....</b>	<b>57</b>
4	<b>Diskussion.....</b>	<b>61</b>
4.1	<b>Trennung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO mit Hilfe unterschiedlicher Materialien und unterschiedlicher Erwärmung von Sammelfallen .....</b>	<b>61</b>
4.2	<b>Die Oxidationskatalysatoren .....</b>	<b>62</b>
4.3	<b>Die Reaktion von NO und O<sub>2</sub> .....</b>	<b>63</b>
4.4	<b>Problematik der Messung von HNO<sub>3</sub> .....</b>	<b>63</b>
4.5	<b>Ausblick .....</b>	<b>64</b>
5	<b>Zusammenfassung</b>	
6	<b>Abbildungs-und Tabellenverzeichnis</b>	
7	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	
8	<b>Quellenverzeichnis</b>	

## 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.

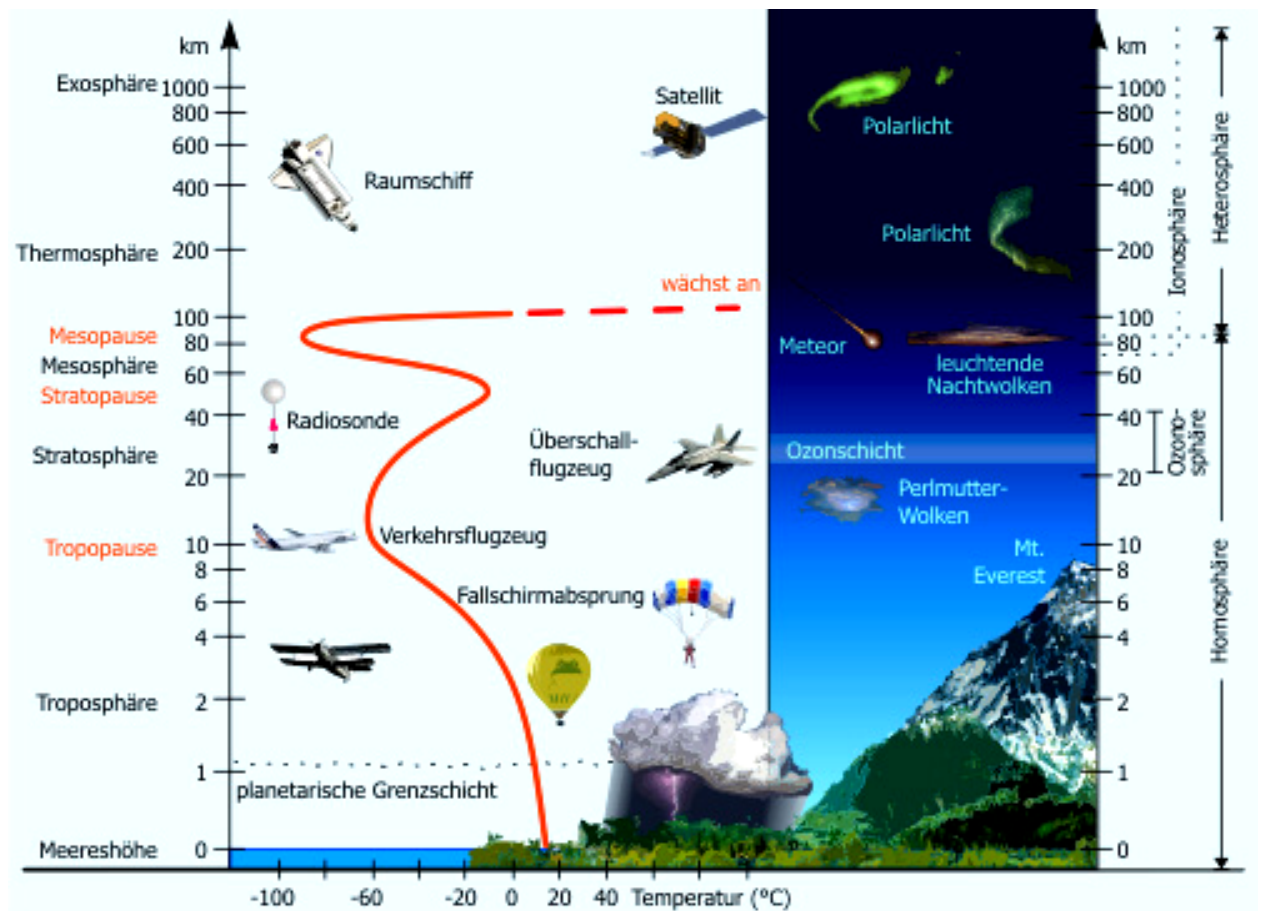


Abbildung 1: Aufbau der Atmosphäre und Temperaturänderungen mit der Höhe [2.1]

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

Die Hauptkomponenten sind N<sub>2</sub> mit 780800 ppmv, O<sub>2</sub> 209500 ppmv und Ar 9300 ppmv. CO<sub>2</sub> 385 ppmv [1.1], CH<sub>4</sub> 1,8 ppmv [2.2] und N<sub>2</sub>O 318 ppbv [2.2] sind Komponenten, die aufgrund anthropogener Einflüsse wie z.B. Reisanbau (CH<sub>4</sub>), Industrieabgasen (CO<sub>2</sub>) und intensiver Landwirtschaft (N<sub>2</sub>O) zukünftig weiter ansteigen werden. Die NO/NO<sub>2</sub>-Konzentration liegt zwischen 0,01 und mehreren hundert ppbv und hängt stark von der Reinheit der Luft ab. Die NO/NO<sub>2</sub>-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  $\text{N}_2\text{O}$  um 0,25 % pro Jahr angestiegen [3.1]. Die Konzentrationen von  $\text{NO}/\text{NO}_2$  steigen in manchen Regionen der Erde, z.B. Ostasien sogar um bis zu 4 % pro Jahr. Beide Moleküle haben umweltrelevante Auswirkungen. Während  $\text{N}_2\text{O}$  ein starkes Treibhausgas ist hat  $\text{NO}$  wesentlichen Einfluss auf die Troposphärenchemie und die troposphärische Ozon-Produktion. Signifikante Quellen für  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  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%  $\text{NO}_x$ -Ausgasungen im Vergleich zu anthropogenen  $\text{NO}_x$ -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 ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ), Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), Stickstoff ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) Sauerstoff ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) und Schwefel ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ).

Tabelle 2: Durchschnittliche terrestrische Isotopenverteilung

Element	Isotop	Häufigkeit
Wasserstoff	$^1\text{H}$	99,985
	$^2\text{H}$	0,015
Kohlenstoff	$^{12}\text{C}$	98,89
	$^{13}\text{C}$	1,11
Stickstoff	$^{14}\text{N}$	99,63
	$^{15}\text{N}$	0,37
Sauerstoff	$^{16}\text{O}$	99,759
	$^{17}\text{O}$	0,037
	$^{18}\text{O}$	0,204
Schwefel	$^{32}\text{S}$	95,00
	$^{33}\text{S}$	0,76
	$^{34}\text{S}$	4,22
	$^{36}\text{S}$	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,  $\text{CO}_2$ -Quellen und -Senken oder verschiedene Arten der Photosynthese in  $\text{C}_3$ - bzw.  $\text{C}_4$ -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].



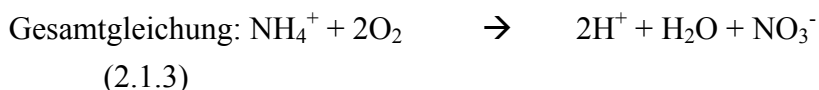
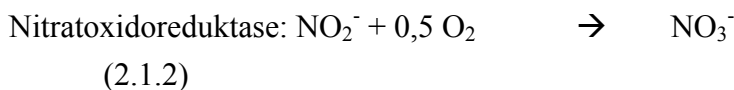
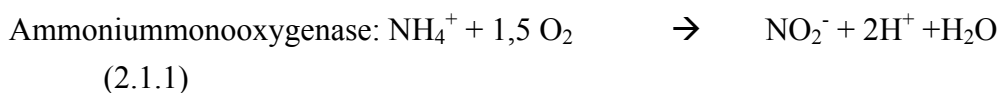
---

## 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  $\text{NH}_4^+$  das Nitrat  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$ . Hierbei können auch  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  entstehen, die in einer Gesamtanalytik von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2$  der Nitrifikation- und Denitrifikationsprozesse miteinbezogen werden müssen [1.5].

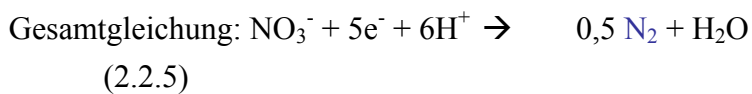
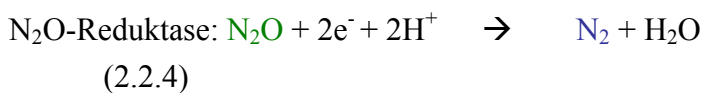
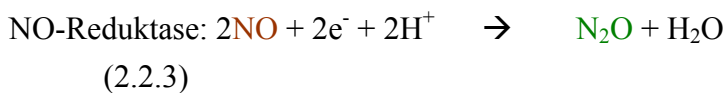
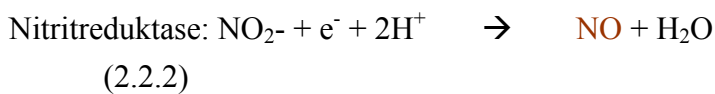
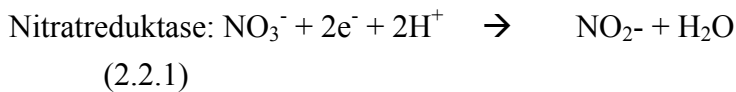
### 1.2.2 Die Denitrifikation

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.

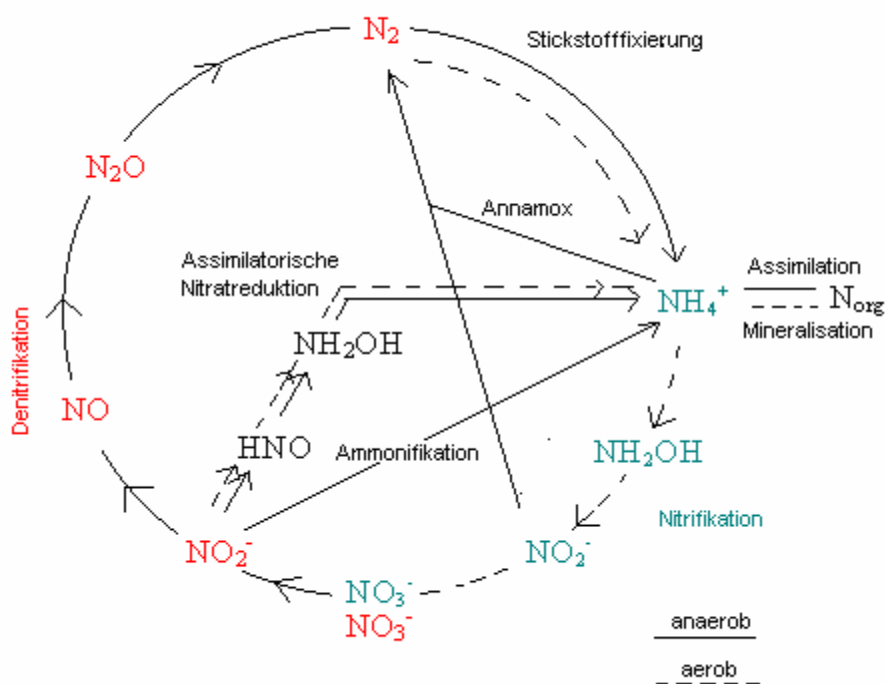


Abbildung 2: Stickstoffkreislauf mit seinen einzelnen Teilschritten im Kreislaufprozess

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 N<sub>2</sub>O- 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 N<sub>2</sub> und 45/44 für CO<sub>2</sub> werden die <sup>15/14</sup>N- bzw. <sup>13/12</sup>C-Isotopenverhältnisse in der Probe bestimmt. In Abbildung 3 ist ein derartiger Aufbau für <sup>13/12</sup>C- und <sup>15/14</sup>N-Bestimmungen zu sehen.

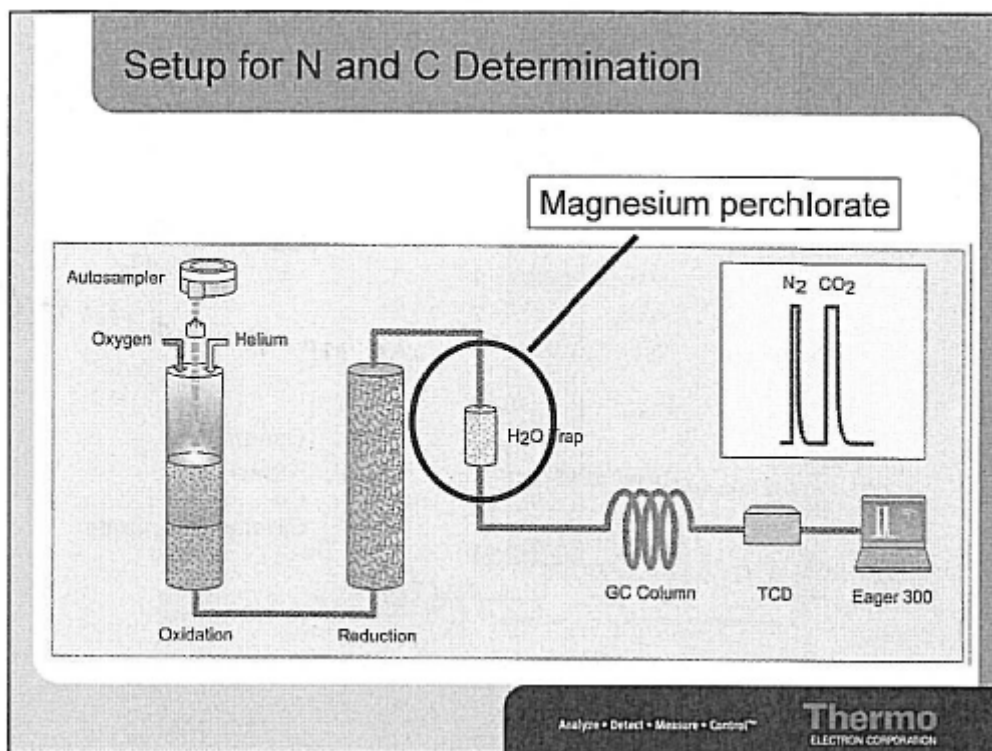


Abbildung 3: Aufbau für die Stickstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisbestimmung [3.1]

Zur Bestimmung von <sup>2/1</sup>H- und <sup>18/16</sup>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 H<sub>2</sub>. Anschließend durchläuft die Probe eine Trennsäule, in der H<sub>2</sub> und CO voneinander gaschromatographisch getrennt werden, um dann über den Heliumstrom in das IRMS überführt zu werden. Dort wird das Wasserstoffisotopenverhältnis <sup>2</sup>H über das Massenverhältnis 3/2 des H<sub>2</sub> und das Sauerstoffisotopenverhältnis <sup>18</sup>/<sup>16</sup>O 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 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O oder SO<sub>2</sub>, so ist in der Regel außer einer gaschromatographischen Trennung und eventuell einer Aufkonzentrierung keine weitere Vorbehandlung nötig. Bei Gasen wie CH<sub>4</sub> oder NH<sub>3</sub> ist allerdings eine vorherige Überführung, z.B. in CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> notwendig, da die direkte Messung von CH<sub>4</sub> oder NH<sub>3</sub> aufgrund der Uneindeutigkeit ihrer Massenverhältnisse (z.B. <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H<sub>4</sub> = <sup>12</sup>C<sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>2</sup>H) keine verwertbaren Ergebnisse liefert.

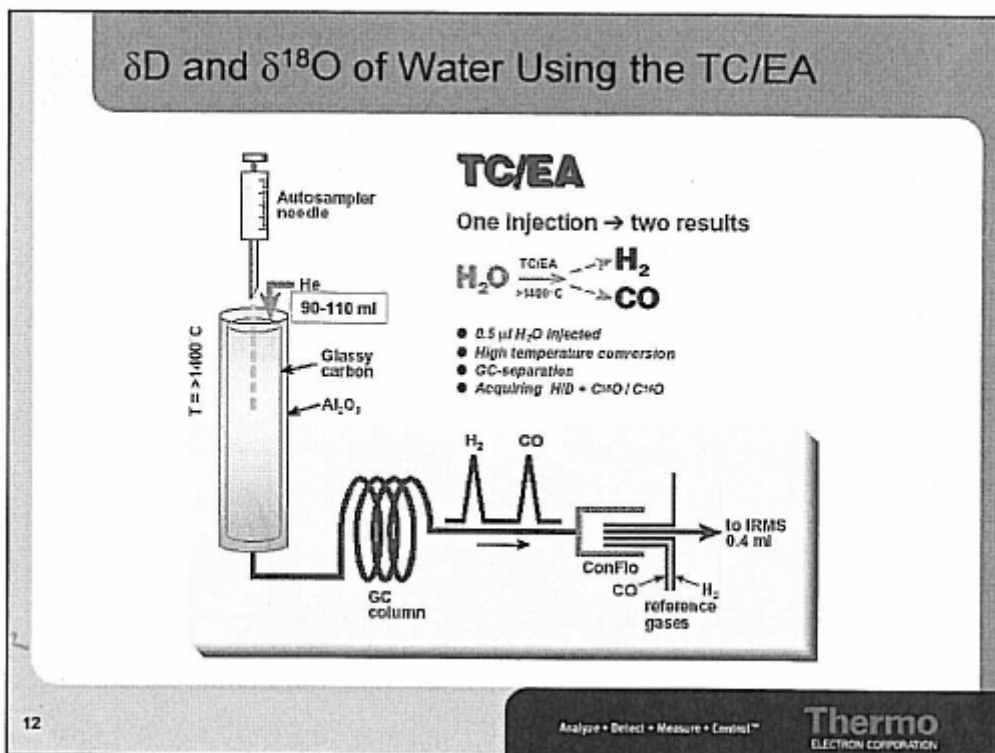


Abbildung 4: Aufbau zur Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisbestimmung [3.2]



### 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.

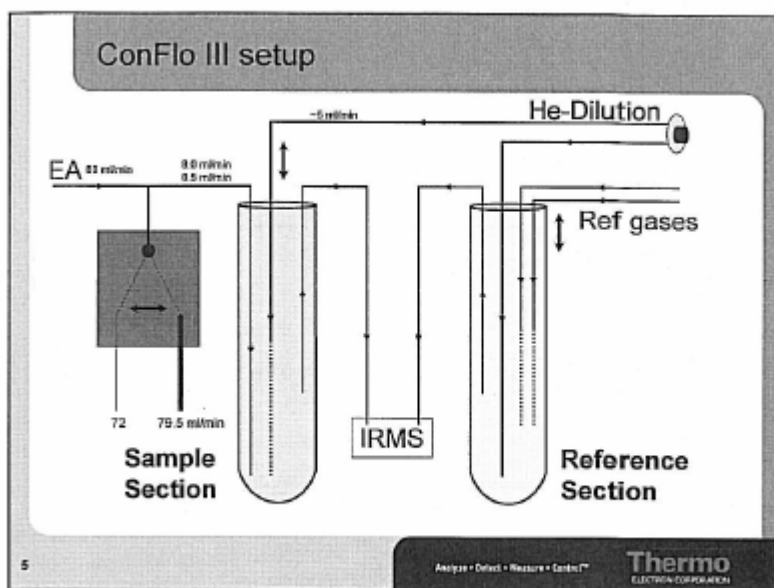


Abbildung 5: Referenzgas- und Probenaufgabe im ConFlo [3.3]

## 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].

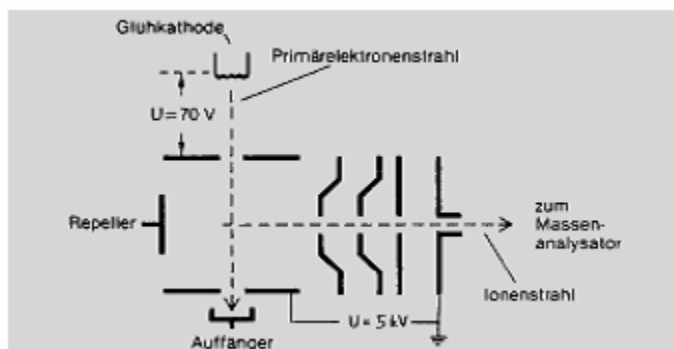


Abbildung 6: Funktionsprinzip einer Ionenquelle [2.5]

### 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 N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 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<sup>+•</sup>.



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 N<sub>2</sub><sup>++</sup> 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 (<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>) und 29 (<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>+</sup>) detektierbar ist. Die relativen Intensitäten belaufen sich auf 99,2688% (<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), auf 0,7299% (<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>+</sup>) und auf 0,0013% (<sup>15</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>) [1.10]. Das m/z-Signal 30 ist jedoch vernachlässigbar klein, da <sup>15</sup>N<sub>2</sub> sehr selten ist. Allerdings muss ein Signalanstieg bei m/z 28 (<sup>14</sup>N<sup>14</sup>N) und 29 (<sup>15</sup>N<sup>14</sup>N) nicht unbedingt N<sub>2</sub> sein, da Kohlenmonoxid (CO) ebenfalls ein Signal bei m/z 28 (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O) und 29 (<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O) erzeugt.



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

Da die natürlichen Häufigkeiten von  $^{14}\text{N}$  und  $^{16}\text{O}$  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  $\text{N}_2$  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  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül sind drei Atome in einem Molekül verbunden. Daher ergeben sich mehrere Kombinationen für  $\text{N}_2\text{O}$ -Isotopenzusammensetzungen.  $\text{N}_2\text{O}$  hat die Kombinationsmöglichkeiten mit  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ . 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  $^{16}\text{O}$ -,  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -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  $\text{N}_2\text{O}$  ansteigen, wird das  $\text{N}_2\text{O}$  während des Elektronenbeschusses betrachtet.



Die Gleichung 2.1.3.3.8 zeigt die Entstehung von  $\text{NO}^+$ , wodurch die Signale der  $m/z$  30 und 31 ansteigen. In Gleichung 2.1.3.3.9 entsteht  $\text{N}_2^+$ , wodurch die Signale der  $m/z$  28 und 29 ansteigen. Gleichung 2.1.3.3.10 zeigt das einfach positiv geladene  $\text{N}_2\text{O}^+$ . Hier steigen die  $m/z$ -Signale bei 44,45 und 46 an. Daraus folgt, dass bei der  $\text{N}_2\text{O}$ -Detektion die Signalintensitäten der  $m/z$  28, 29, 30, 31, 44, 45 und 46 ansteigen.

Das Signal von  $\text{NO}_2^+$  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.

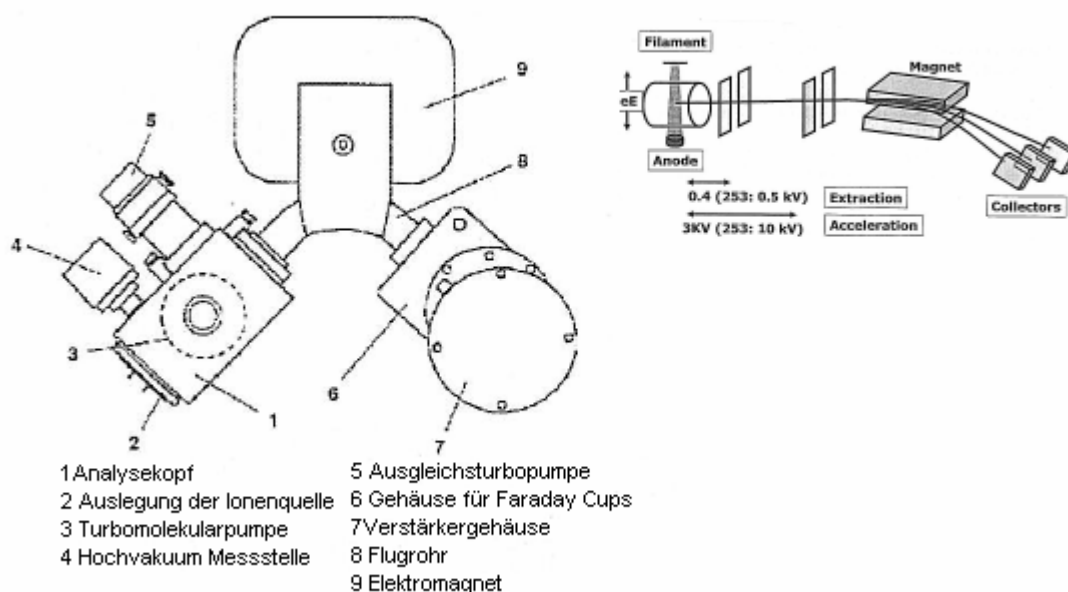


Abbildung 7: Gesamtaufbau IRMS [3.4, 3.5]

### 2.1.3 Gesamtaufbau der Messanlage aus EA, ConFlo und IRMS zur $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisbestimmung in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -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  $^{18}/^{16}O$ -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.

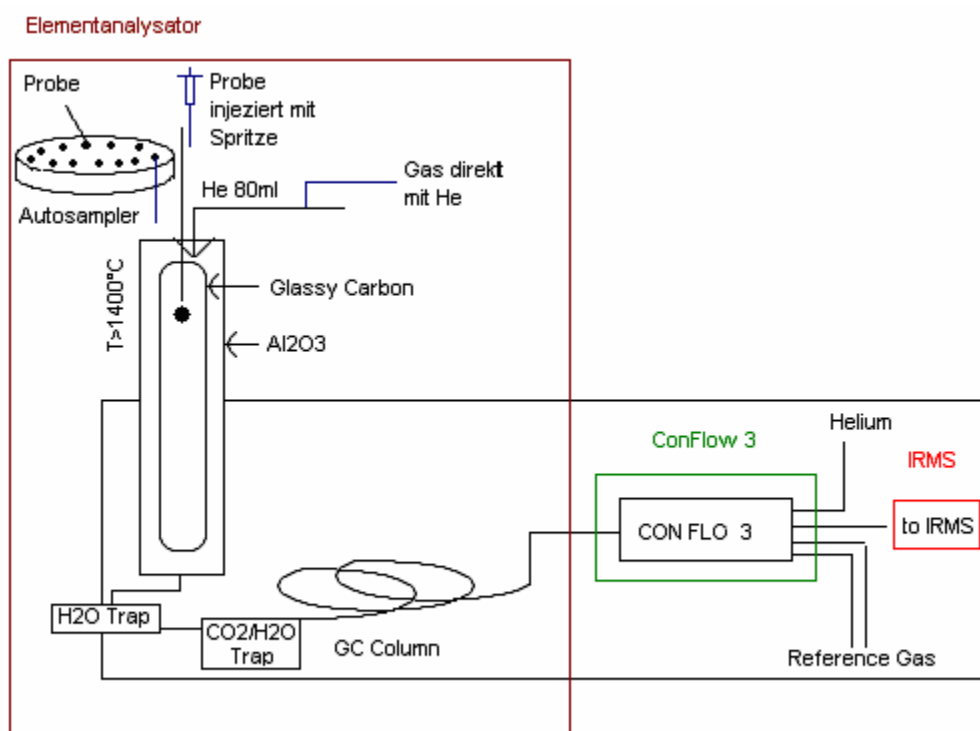


Abbildung 8: Gesamtaufbau für  $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenverhältnismessungen

## 2.2 Funktionsweise der Kryokonzentrierung

Bei der Verwendung der Kryotechnik wird häufig flüssiger Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) verwendet, der bei Normaldruck eine Siedetemperatur von  $-196\text{ °C}$  hat. Der  $\text{LN}_2$  ist in einem Isolierbehälter aufzubewahren, damit dieser nicht sofort wieder gasförmig wird und der  $\text{LN}_2$ -Verbrauch geringer bleibt. Die Aufkonzentrierung mit Hilfe der Kryotechnik ist erforderlich, weil die Konzentrationen von  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  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  $\text{LN}_2$  auf etwa  $-196\text{ °C}$  herabgekühlt. Da He einen niedrigeren Siedepunkt von  $-269\text{ °C}$  besitzt, kondensiert es nicht. Gase, die einen höheren Siedepunkt als  $-196\text{ °C}$  besitzen, kondensieren nur dann vollständig in der Sammelfalle, wenn deren Siedepunktdifferenz zu  $-196\text{ °C}$  mindestens  $30\text{ °C}$  beträgt. Erwärmt sich die Sammelfalle nach dem Herausnehmen aus dem  $\text{LN}_2$ , so werden die gesammelten Gase wieder frei. Bevor die Sammelfalle entnommen wird, können mit dem warmem Heliumfluss Gase, die einen Siedepunkt nahe dem des Stickstoffs haben, ausgetrieben werden. Ein derartiges Gas ist z.B. Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), der einen Siedepunkt von  $-183\text{ °C}$  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  $\text{LN}_2$  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 %  $\text{N}_2$ , 21 %  $\text{O}_2$ , 1% Ar) in der Sammelfalle ansammelt, was sich in der Messung nach Herausnahme der Sammelfalle in einem sehr großen  $\text{N}_2$ -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.

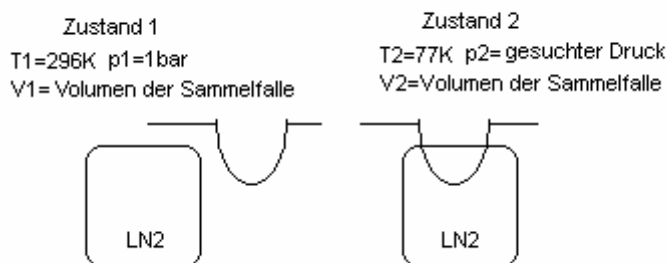


Abbildung 9: Zustände von Sammelfallen vor und nach dem Eintauchen in den  $\text{LN}_2$

### 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  $\text{LN}_2$  anfangs stark ab und baut sich dann bei Zufuhr von Helium langsam wieder auf. Zuerst wird der Anfangsdruck (Sammelfalle nicht in  $\text{LN}_2$  eingetaucht) und anschließend der Druck für die in  $\text{LN}_2$  eingetauchte Sammelfalle bestimmt. Die Zeit, die benötigt wird, bis sich der Anfangsdruck nach dem Eintauchen der Sammelfalle in  $\text{LN}_2$  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

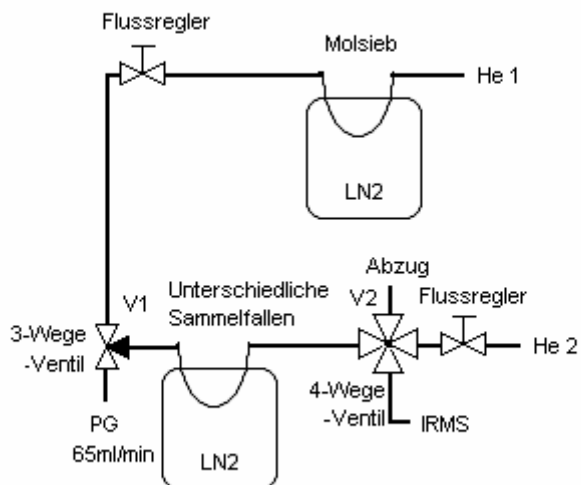


Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Trennung von  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $NO$  aufgrund von Materialeigenschaften von Sammelfallen

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 ( $5 \text{ \AA}$ ) 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 LN<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO in der in LN<sub>2</sub> 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 LN<sub>2</sub> konnten die Gase N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 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 LN<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO analysiert.

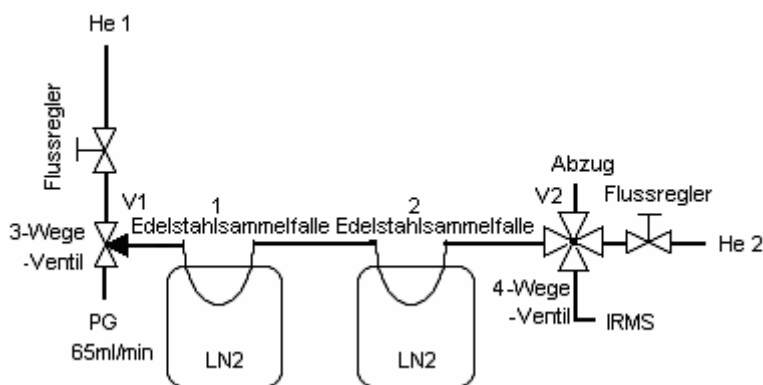


Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Auffangkapazität von Edelstahlsammelfallen

### 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 LN<sub>2</sub> 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 LN<sub>2</sub> 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 LN<sub>2</sub> 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 LN<sub>2</sub> 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, N<sub>2</sub>O oder N<sub>2</sub> aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte nacheinander aus der Sammelfalle ausgetrieben worden sind.

### 2.3.3 Untersuchung verschiedener He/NO- und He/O<sub>2</sub>/NO-Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators

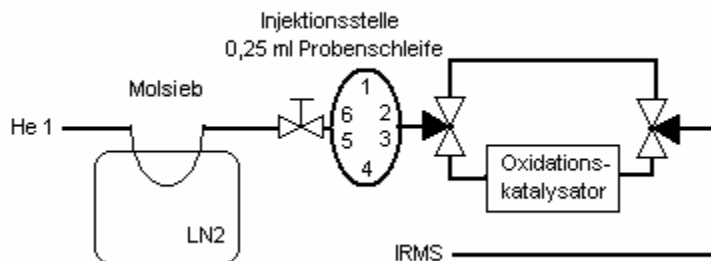


Abbildung 12: Versuchsaufbau zur Messung von He/NO- und Helium/O<sub>2</sub>/NO-Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators

Mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 12 konnte die Auswirkung von Oxidationskatalysatoren auf He/NO- und He/O<sub>2</sub>/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 NO<sub>2</sub> zu bestimmen war. NO<sub>2</sub> ist stabiler und dürfte bei schneller Erwärmung der Sammelfalle nicht so schnell zerstört werden. Der Oxidationskatalysator hatte hier die Aufgabe, dass NO quantitativ zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren. Die Oxidationskatalysatoren waren austauschbar. Der Versuch wurde mit den Oxidationskatalysatoren Sofnocat (Palladium, Platin und Zinnoxid) und 1 % Palladium auf  $\gamma$ -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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> zur quantitativen NO-Bestimmung

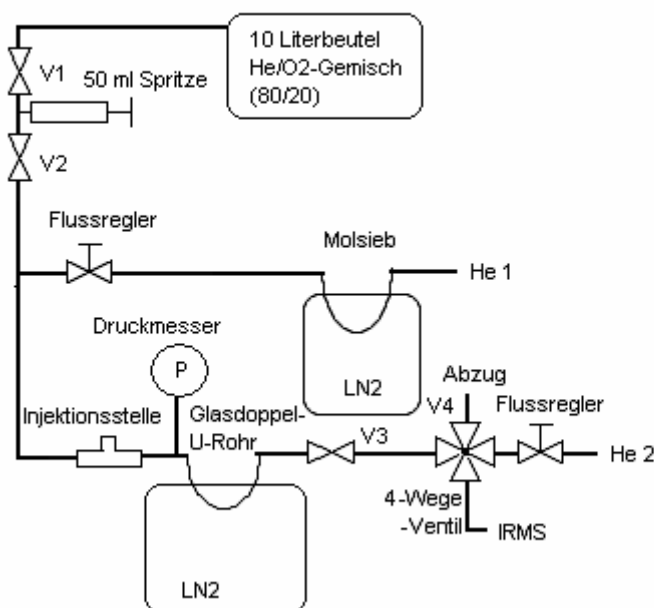


Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Messung von NO<sub>2</sub> aus der Reaktion von NO mit O<sub>2</sub>

Abbildung 13 zeigt den Versuchsaufbau, mit dem die quantitative NO-Bestimmung über NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> reagieren sollte. Ein größeres Glasdoppel-U-Rohr wurde deshalb verwendet, um über die Heliumkontraktion während des Eintauchens des Glasdoppel-U-Rohrs in LN<sub>2</sub> 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 (HNO<sub>3</sub>) detektiert wurde, um zu überprüfen, ob möglicherweise ein Teil des gebildeten NO<sub>2</sub> zu HNO<sub>3</sub> weiterreagiert hatte (2.3.5). Das m/z für HNO<sub>3</sub> ergab sich aus <sup>1</sup>H<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sub>3</sub>. 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 He<sub>2</sub> zum IRMS. Die Sammelfalle (Glasdoppel-U-Rohr) befand sich während dieser Zeit außerhalb des LN<sub>2</sub>.
  2. Im nächsten Schritt wurden V1 geschlossen und V2 geöffnet. Die Ventile V3 und V4 blieben unverändert. Die Leitungen wurden mit 50 ml He/O<sub>2</sub>-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/O<sub>2</sub>-Gemisch zu entleeren, wurde V2 geöffnet, die Sammelfalle in LN<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> reagieren sollte. Falls NO<sub>2</sub> 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 He<sub>1</sub> wurde V4 so umgeschaltet, dass He<sub>1</sub> 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.

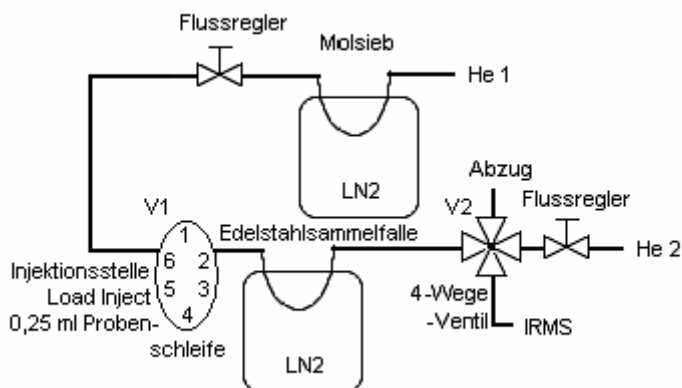


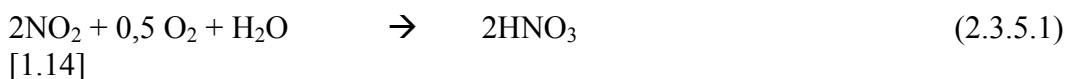
Abbildung 14: Messaufbau für NO<sub>2</sub>-Messungen nach Aufgabe von 1,0 ml Sauerstoff und 0,25 ml eines NO/ He-Gemischs (0,125 ml / 0,9875 ml)

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 NO<sub>2</sub> 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 $\text{HNO}_3$

In den Versuchsreihen (2.3.4) konnte kein oder nur wenig  $\text{NO}_2$  detektiert werden. Vermutlich blieb  $\text{NO}_2$  in den Leitungen hängen oder reagierte zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in den Leitungen weiter zu  $\text{HNO}_3$ . 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  $\text{LN}_2$  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 %  $\text{HNO}_3$ ) entnommen und injiziert, um festzustellen, ob  $\text{HNO}_3$  bei einem  $m/z$ -Signal von 63 detektiert werden konnte. Das Volumen der Injektion betrug 0,1 ml.

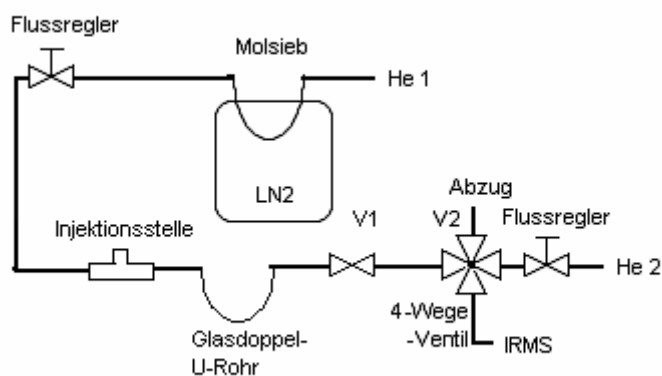


Abbildung 15: Aufbau für die direkte Injektion von  $\text{HNO}_3$  in das IRMS

Um festzustellen, ob bzw. wie viel  $\text{HNO}_3$  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 ( $\text{HNO}_3$ ) statt 46 ( $\text{NO}_2$ ) gemessen wurde.

## 2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgasen

### 2.4.1 Messung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -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 $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -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.

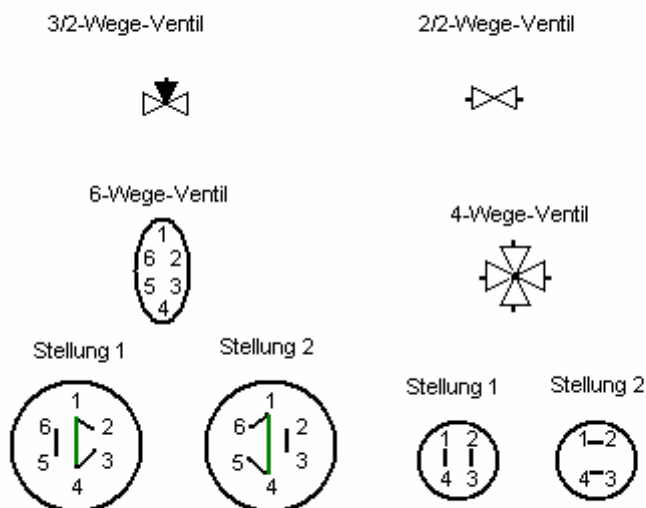


Abbildung 16: Verschiedene Ventiltypen und deren Schaltwege für die unterschiedlichen Stellungen

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  $\text{NO}$  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).

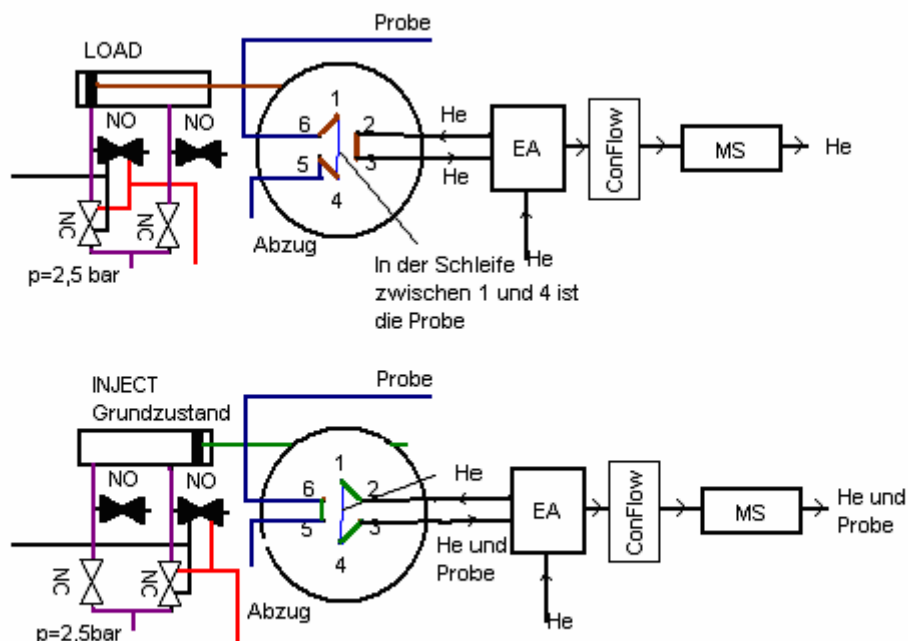
2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{NO}$ -Referenzgasen

Abbildung 17: Lade-(load) und Injektionsmodus (inject) zur Probenahme von Gasen

**Im Lademodus** sind die Verbindungen braun markiert. Die Probe kann aufgegeben werden und läuft über die Verbindung 6-1 über 1-4 nach 4-5, wobei überschüssiges Probengas über die Entlüftung (Abzug) entweichen kann. Die Probenschleife wird idealerweise mit dem zehnfachen Volumen gespült, damit sich nur noch das Probengas in der Schleife befindet. He fließt in dieser Ventilstellung über 2-3 in das IRMS.

**Im Injektionsmodus** wird das 6-Wege-Ventile umgeschaltet (inject). Somit kann die Probe nicht weiter aufgeben werden und strömt über 6-5 zur Entlüftung. Die Probe auf der Probenschleife wird über den Heliumfluss von 2-1, 1-4 und 4-3 mitgeführt und über EA und ConFlo bis zum IRMS transferiert, wo die Probe analysiert wird.

## 2.4 Messung und Berechnung der Isotopenverhältnisse von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -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  $\text{NO}_1$ - und  $\text{NO}_2$ -Stellen des Relais 7060D angeschlossen sind. Weiter werden Ventile zur Gasabgabe von  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{He}$  gesteuert. Sie sind an die Relaisstellen 7060D  $\text{NO}_3$  ( $\text{He}$ ),  $\text{NO}_4$  ( $\text{CO}$ ) und 7067D  $\text{NO}_1$  ( $\text{NO}$ ),  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}_2$ ) und  $\text{NO}_3$  ( $\text{N}_2\text{O}$ ) angeschlossen. Das elektrische Schaltbild kann Abbildung 18 entnommen werden. Die einzelnen Pluspole der Ventile sind über die  $\text{NO}$ -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 ( $\text{GND}^-$ ), 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  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{NO}$ -Referenzgasen

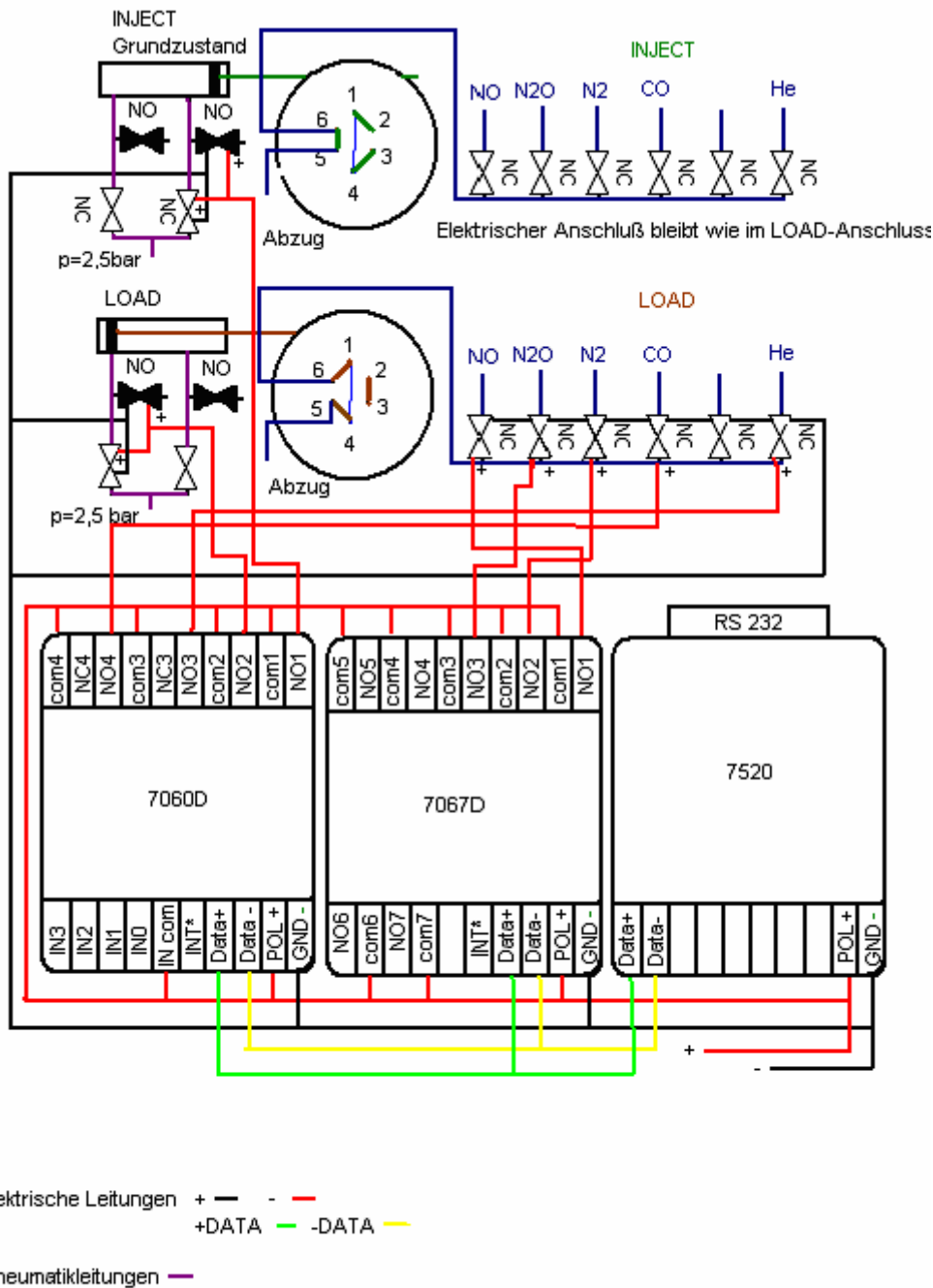


Abbildung 18: Elektrisches Schaltbild der Relais- und Ventilanschlüsse

2.4.2 Berechnung der Isotopenverhältnisse von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{NO}$ -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 $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgasen

Isotopenverhältnismessung dient  $\text{CO}$ . Vor Beginn einer Messung werden mit Hilfe des  $\text{CO}$ -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]

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

$\delta$  = 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
$^2\text{H}$	$^2\text{H}/^1\text{H}$	Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)	$1,5576 \cdot 10^{-4}$
$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Vienna PeeDeeBelemnite (V-PDB)	$1,12372 \cdot 10^{-2}$
$^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	$\text{N}_2$ (atmospheric gas)	$3,6765 \cdot 10^{-3}$
$^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW /V-PDB	$2,00520 \cdot 10^{-3}$
$^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	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 $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgasen

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis) werden für  $\text{CO}$ -Arbeitsgas,  $\text{N}_2\text{O}$ -Referenzgas und  $\text{NO}$ -Referenzgas bestimmt. Der genaue Messablauf wird durch Tabelle 5 verdeutlicht. Bei Messungswechsel von  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  musste die Probenschleife (100  $\mu\text{l}$ ) mit mindestens einem ml Helium gespült werden, was dem zehnfachen der Probenschleife entspricht.

Tabelle 5: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von  $\text{N}_2\text{O}$ -Referenzgas

Art der Messungen	$\text{N}_2\text{O}$	Spülung mit He	$\text{CO}$	Spülung mit He	$\text{N}_2\text{O}$	Spülung mit He	$\text{CO}$	Spülung mit He	$\text{N}_2\text{O}$	Spülung mit He	$\text{CO}$	Spülung mit He
Anzahl der Messungen	20		20		20		20		20		20	

Im Anschluss an die  $\text{N}_2\text{O}$ -Werteberechnung wurden die  $\text{NO}$ -Ergebnisse ermittelt. Der genaue Messablauf wird durch Tabelle 6 verdeutlicht. Bei Wechsel von  $\text{NO}$  zu  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}$  zu  $\text{NO}$  musste die Probenschleife ebenfalls mit mindestens einem ml Helium gespült werden.

Tabelle 6: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von  $\text{NO}$ -Referenzgas

Art der Messungen	$\text{NO}$	Spülung mit He	$\text{CO}$	Spülung mit He	$\text{NO}$	Spülung mit He	$\text{CO}$	Spülung mit He	$\text{NO}$	Spülung mit He	$\text{CO}$	Spülung mit He
Anzahl der Messungen	20		20		20		20		20		20	

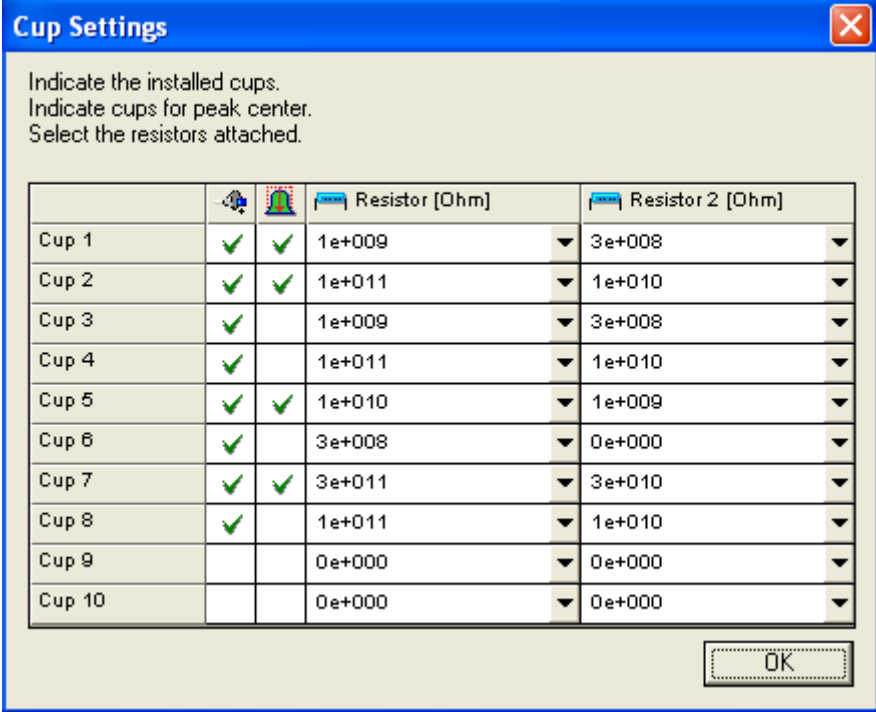
## 3 Ergebnisse



### 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



			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

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.

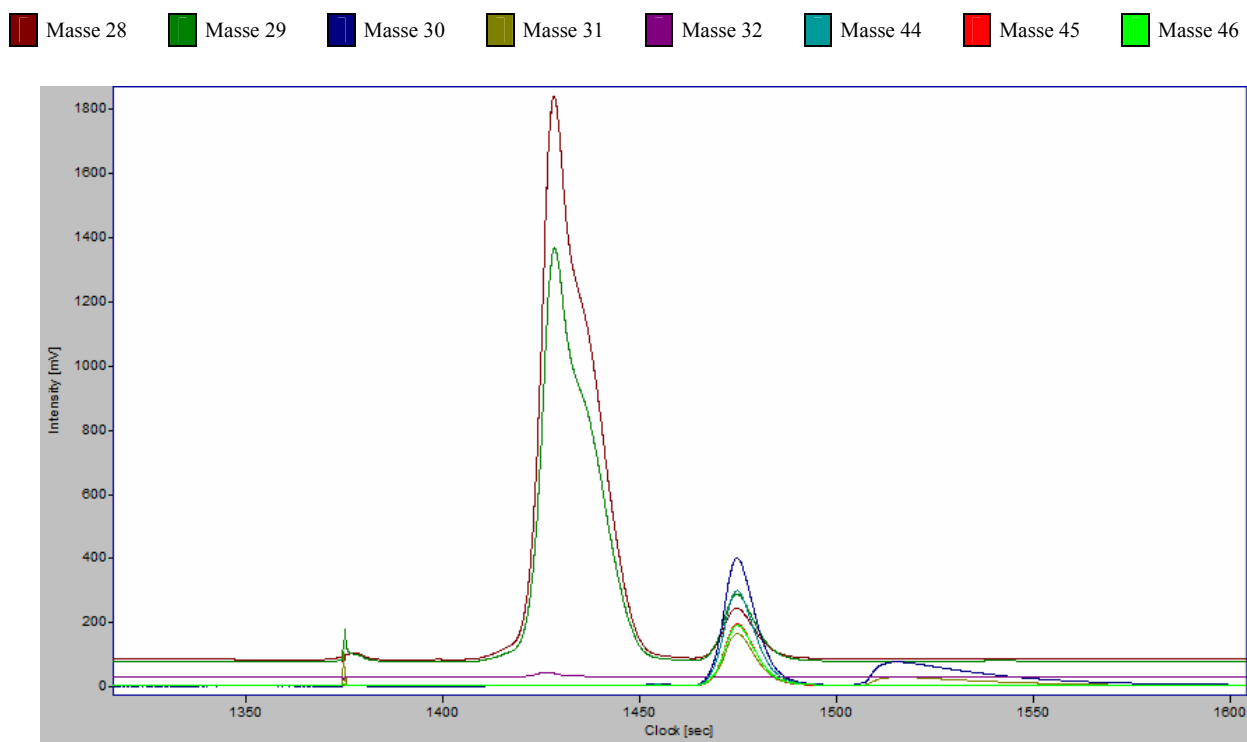


Abbildung 19: Auftrennung der Moleküle  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $NO$  aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/8 Zoll, Länge 1,20m)

## 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

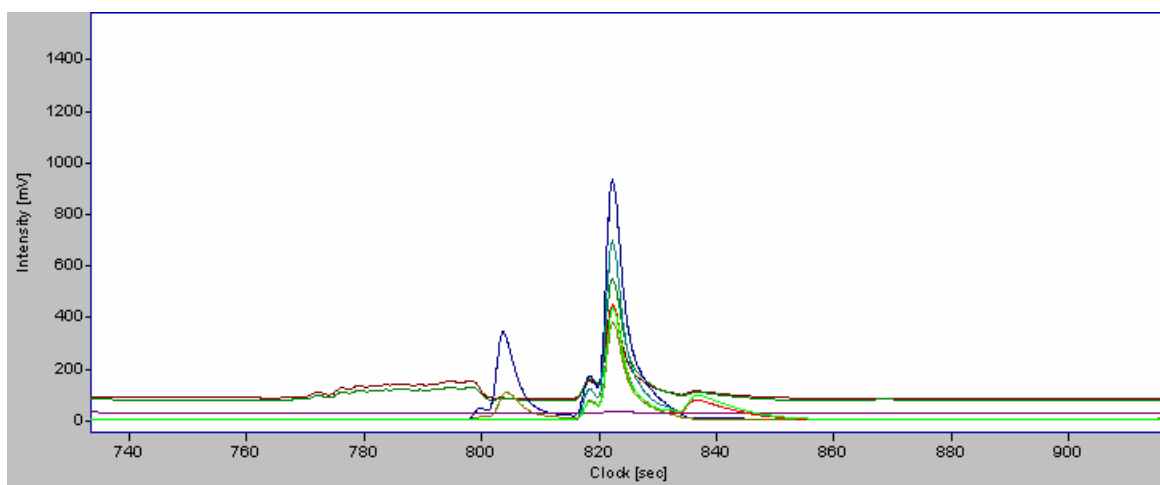


Abbildung 20: Auftrennung von  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $NO$  aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 2,40 m)

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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O-Peak beobachtet werden (Abbildung 21). Somit konnte gezeigt werden, dass das hinter dem N<sub>2</sub>O erscheinende NO bei der Anwendung der ESF mit 1/8 Zoll Außendurchmesser nicht aus dem PG, sondern möglicherweise aus dem Zerfall von N<sub>2</sub>O stammte.

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

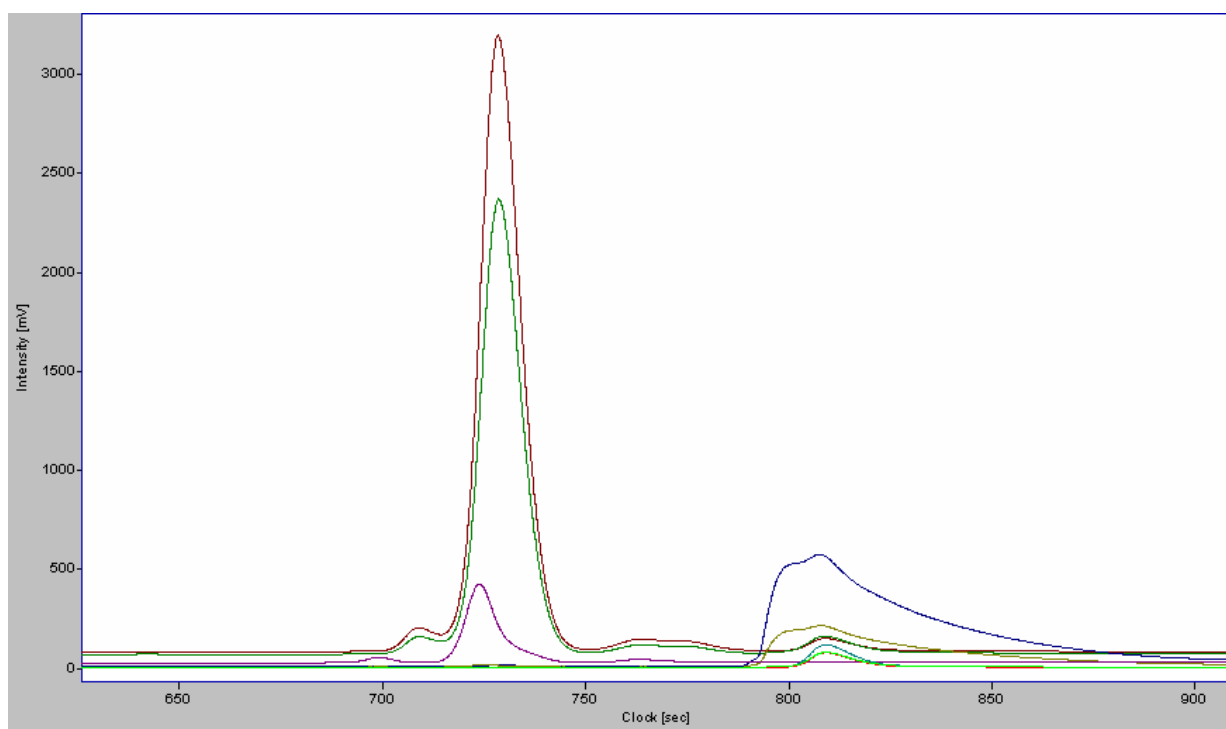


Abbildung 21: Erscheinen eines NO-Peaks vor dem N<sub>2</sub>O-Peak nach Prüfgasaufgabe und zusätzlicher NO-Injektion

### 3.1.2 Glaskapillare

Analog zum Versuchsaufbau zur Trennung von N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O-Stoffmenge zu  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol für die Laborbedingungen. Da im Chromatogramm (Abbildung 22) nur ein Doppelpeak von N<sub>2</sub>O zu erkennen war, konnte nur eine unzureichende Trennwirkung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO festgestellt werden. Separate NO- und N<sub>2</sub>-

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

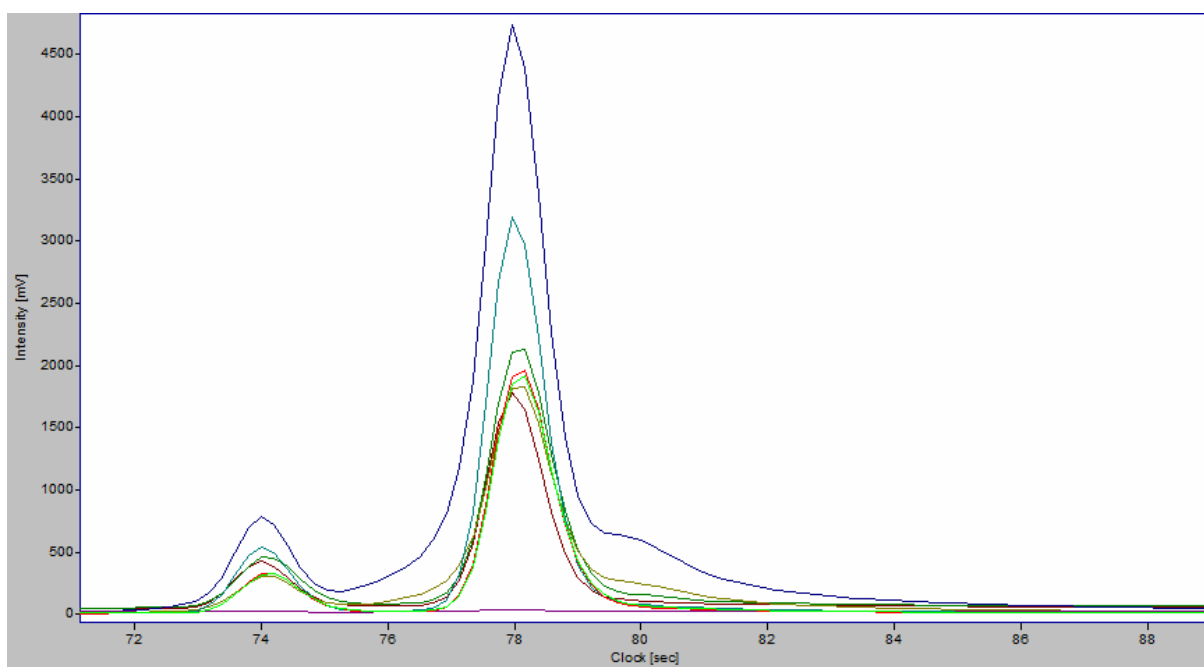


Abbildung 22: Trennung des PG mit einer Glaskapillare (Außendurchmesser 0,008 m, Länge 2,3 m)

### 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  $\text{N}_2\text{O}$ -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

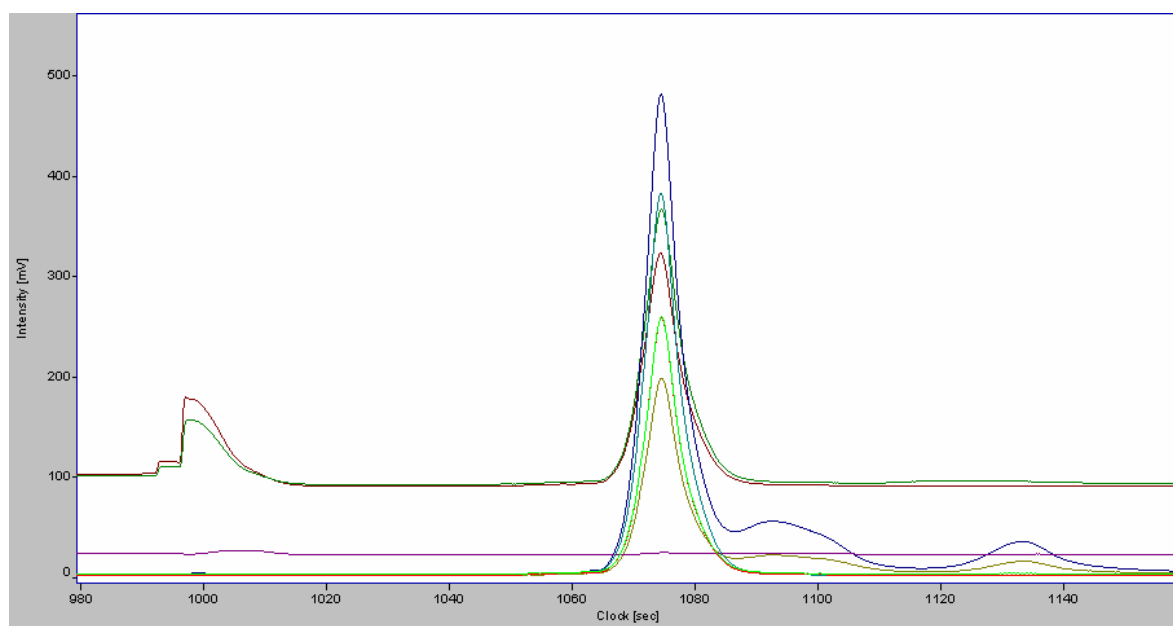


Abbildung 23: Trennung des PG mit einem 20cm Glas-U-Rohr

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 Edstahlsammelfallen 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 Injektionsspritze 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

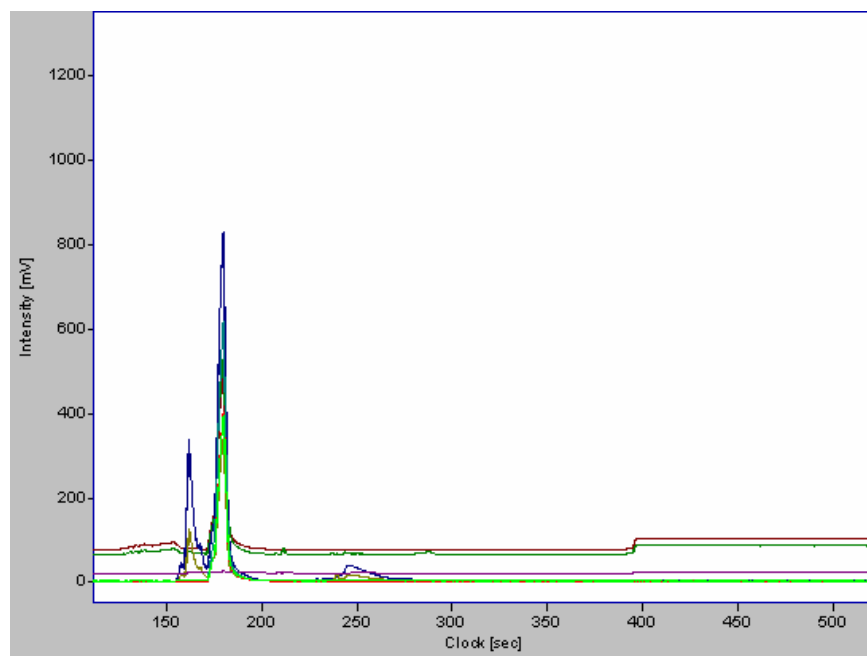


Abbildung 24: Ergebnis der Erwärmung ESF bei 20°C Raumlufttemperatur



## 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

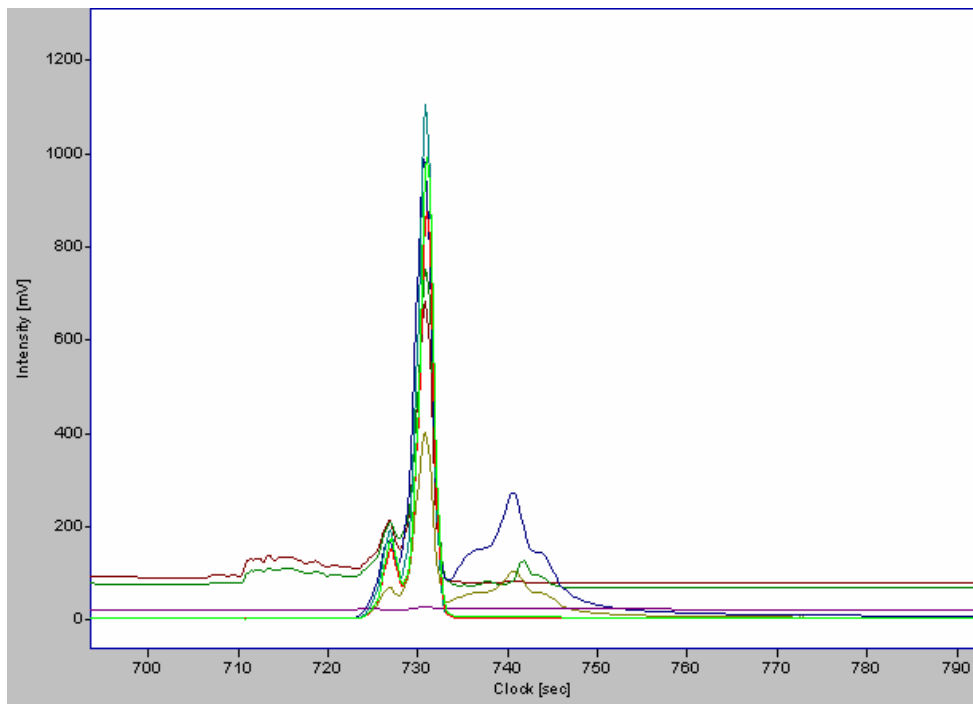


Abbildung 25: Ergebnis der Erwärmung der ESF in Eiswasser bei etwa 0 °C

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

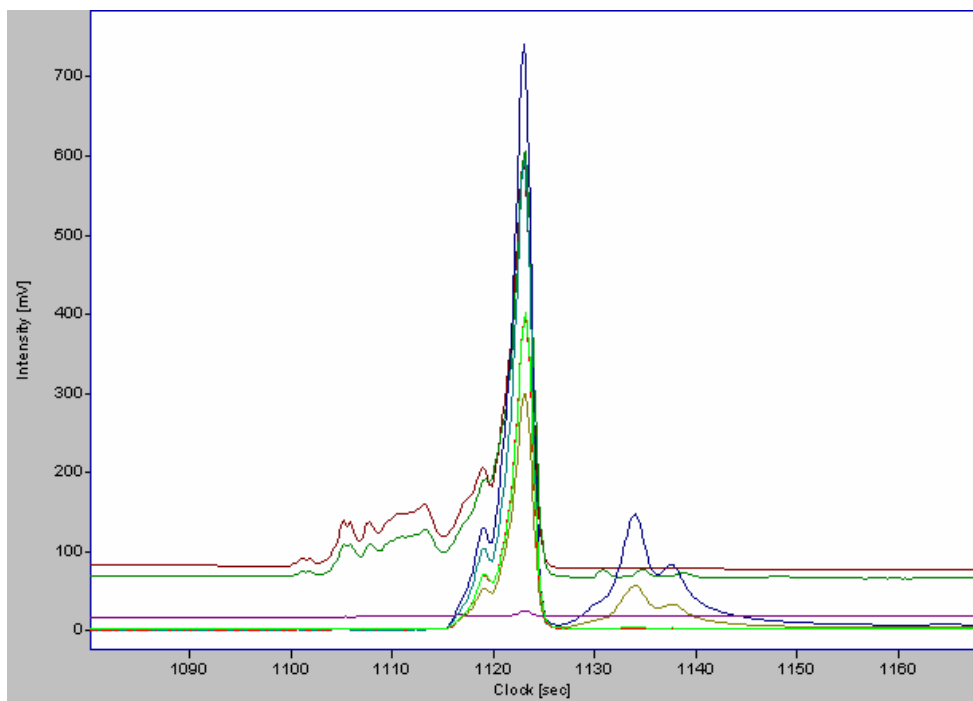


Abbildung 26: Ergebnis der Erwärmung der ESF in kaltem Wasser bei 15 °C

## 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

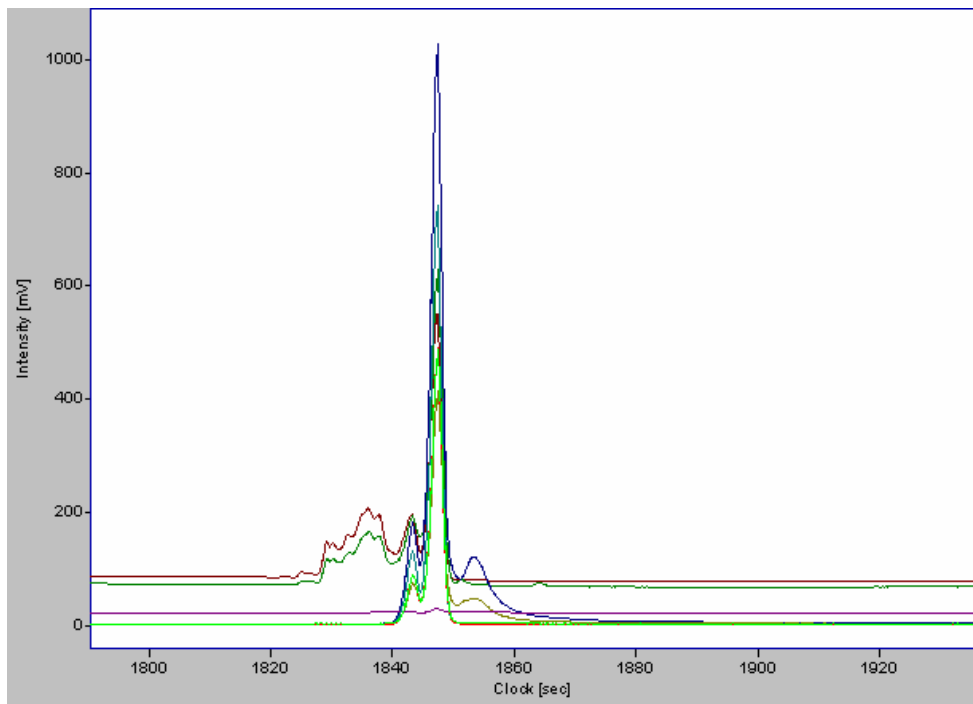


Abbildung 27: Ergebnis der Erwärmung der ESF in 45 °C warmem Wasser

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

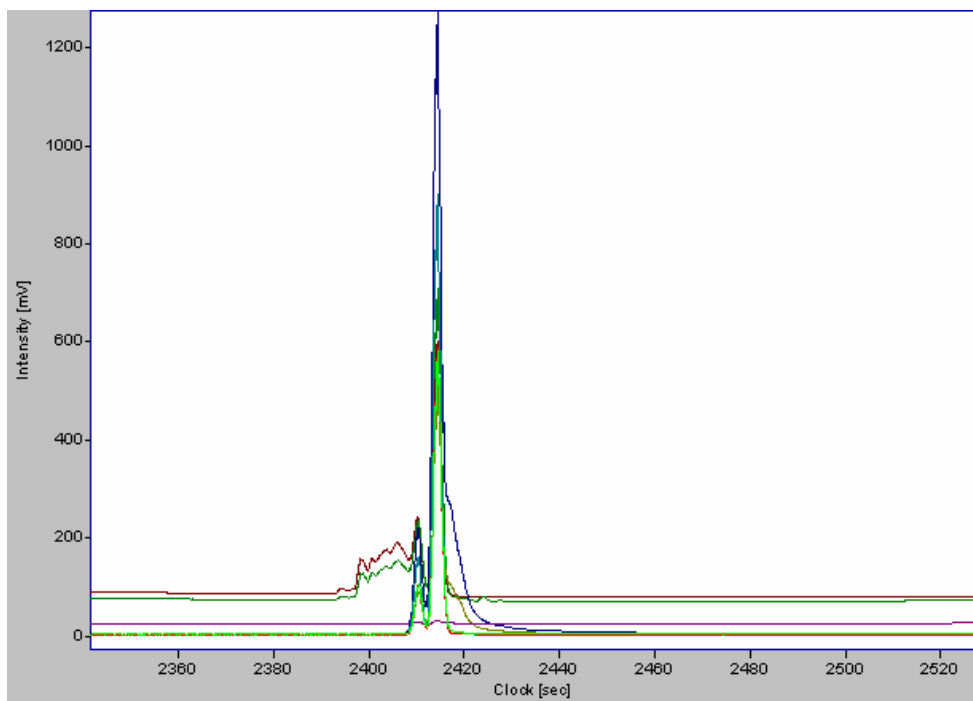


Abbildung 28: Ergebnis der Erwärmung der ESF in heißem Wasser bei einer Temperatur von 80 °C

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, N<sub>2</sub>O-Peakfläche 16580,3 mV), bei Erwärmung im 0 °C warmen Wasserbad (N<sub>2</sub>O-Peakfläche 16653,3 mVs, NO-Peakfläche 1804,5 mVs), bei Erwärmung in dem 15 °C warmen Wasserbad (N<sub>2</sub>O-Peakfläche 16009,6 mVs, und die NO-Peakfläche 1064,2 mVs), bei Erwärmung im Wasserbad bei 45 °C (N<sub>2</sub>O-Peakfläche zu 16771,4 mVs, NO-Peakfläche 645,3 mVs) und bei der Erwärmungsvariante mit einem 80 °C warmen Wasserbad (N<sub>2</sub>O-Peakfläche von 17148,9 mVs, NO-Peakfläche aufgrund fehlender Trennung nicht berechenbar). Bei allen Erwärmungsvarianten konnte N<sub>2</sub> nur ansatzweise detektiert werden, was darauf hindeutete, dass ein Großteil des N<sub>2</sub> durch die ESF hindurch geströmt war, ohne aufgefangen zu werden. Die Ergebnisse der fünf Erwärmungsvarianten verdeutlichten, dass sich die Detektionsreihenfolgen der auftretenden N<sub>2</sub>O- 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 N<sub>2</sub>O und bei der Erwärmung im 0 °C-Wasserbad und 15 °C-Wasserbad erst nach N<sub>2</sub>O detektiert.
2. Eine weitere Erhöhung der Wassertemperaturen auf 45 °C führte dazu, dass der NO-Peak fast zeitgleich mit dem N<sub>2</sub>O-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 N<sub>2</sub>O-Peak verschmolzen (17148,9 mVs).

Tabelle 11 Ergebnisse die bei der Trennung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO aus Prüfgas mit Hilfe unterschiedlicher Erwärmungsvarianten

Material	Spulenlänge [cm]	Durchmesser [Zoll]	Erwärmung an Medium	Trennung
Edelstahl	240	1/16	Luft	NO→N <sub>2</sub> O
Edelstahl	240	1/16	Eiswasser (0°C)	N <sub>2</sub> O Doppelpeak→NO
Edelstahl	240	1/16	kaltes Wasser (15°C)	N <sub>2</sub> O Doppelpeak→NO Doppelpeak
Edelstahl	240	1/16	warmes Wasser (45°C)	N <sub>2</sub> O Doppelpeak→NO
Edelstahl	240	1/16	heißes Wasser (80°C)	N <sub>2</sub> 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 LN<sub>2</sub> eingetauchten ESF mit elektrischem Strom. Der Prüfgasfluss betrug bei einer Sammelzeit von 10 min 65 ml/min. Die berechnete N<sub>2</sub>O-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  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  erst aus der in  $\text{LN}_2$  gekühlten Sammelfalle gelöst werden, nachdem die Spannung auf 4 V erhöht worden war. Wurde die Spannung auf über 5 V erhöht, konnten weder  $\text{N}_2\text{O}$  noch  $\text{NO}$  detektiert werden (Tabelle 12).

Tabelle 12 Trennung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  aus Prüfgas nach elektrischer Erwärmung der ESF in  $\text{LN}_2$ 

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	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}$ 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

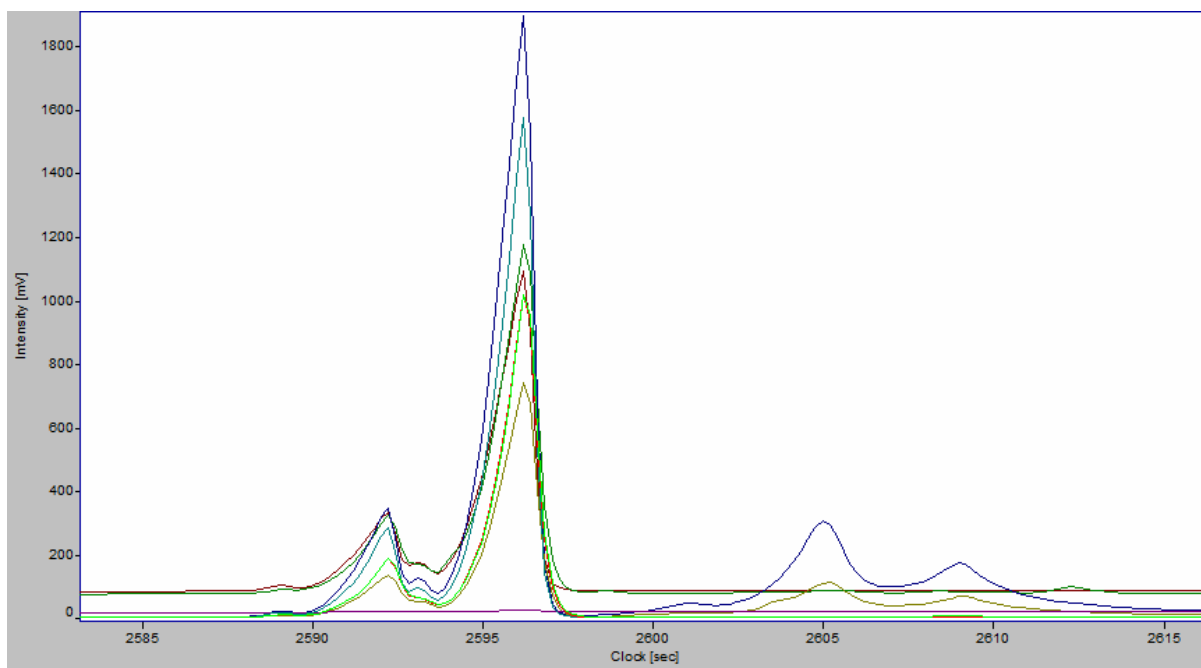


Abbildung 29: Ergebnis der Erwärmung der Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 60 cm) mit elektrischem Strom (4 Volt, 0,88 Ampere)

Die Flächen der nach der elektrischen Erwärmung der ESF entstandenen  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{NO}$ -Peaks wurden nach dem Rechsenschema in Tabelle 8 und unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren (siehe Auswertung Tabelle 7) berechnet. Für  $\text{N}_2\text{O}$  wurde ein Flächenwert von 13308,8 mVs, für  $\text{NO}$  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 N<sub>2</sub>O-Peakfläche aus dem Versuch der elektrischen Erwärmung war im Vergleich zur N<sub>2</sub>O-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 <sub>2</sub> O [mVs]	Fläche N <sub>2</sub> [mVs]	Stoffmenge PG (N <sub>2</sub> 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/O<sub>2</sub>

Der Versuchsaufbau zur Messung von He/NO- und Helium/O<sub>2</sub>/NO-Gemischen mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators (vgl. Abbildung 12) sollte Aufschluss über eine mögliche Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O (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 N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O, die das IRMS erreichten, anstiegen.

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

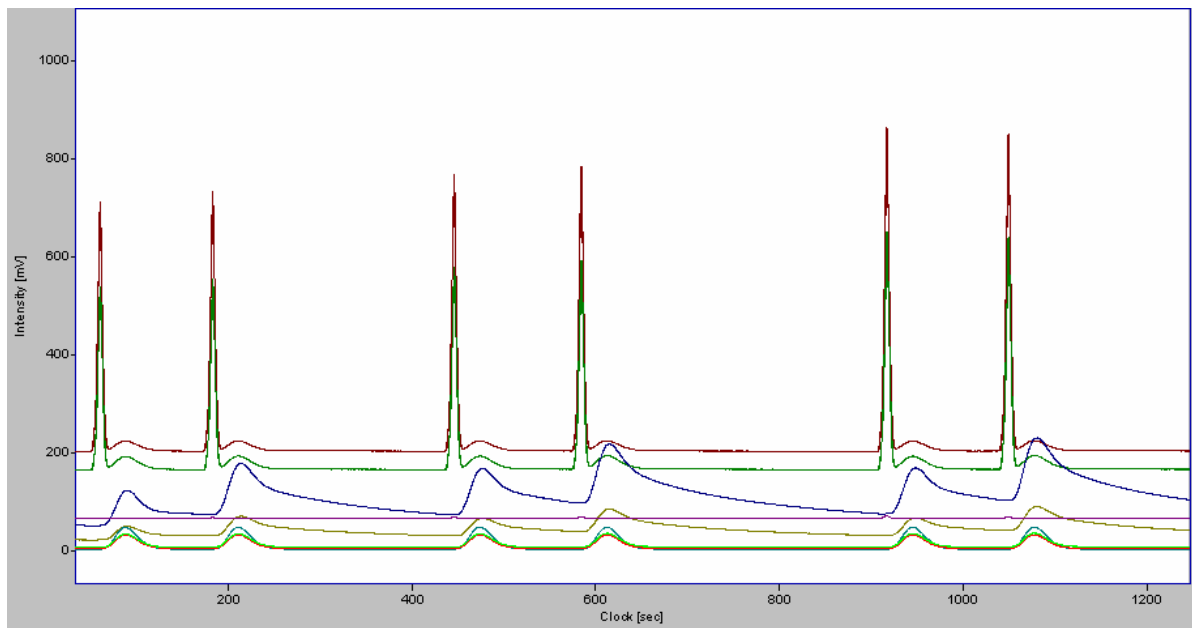


Abbildung 30: Auswirkung des Oxidationskatalysators Sofnocat auf ein NO/He-Gemisch

Um oxidativ wirken zu können, benötigt der Oxidationskatalysator Sofnocat Sauerstoff. Die Injektion von 0,25 ml eines Gasgemischs aus 1 ml O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>-Peak (m/z 32) und einem überlagerten O<sub>2</sub>-/NO<sub>2</sub>-Peak (m/z 32 und 46) bestanden (Abbildung 31).

3.3 Auswirkungen der Oxidationskatalysatoren auf Gemische aus He/NO und He/NO/O<sub>2</sub>

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

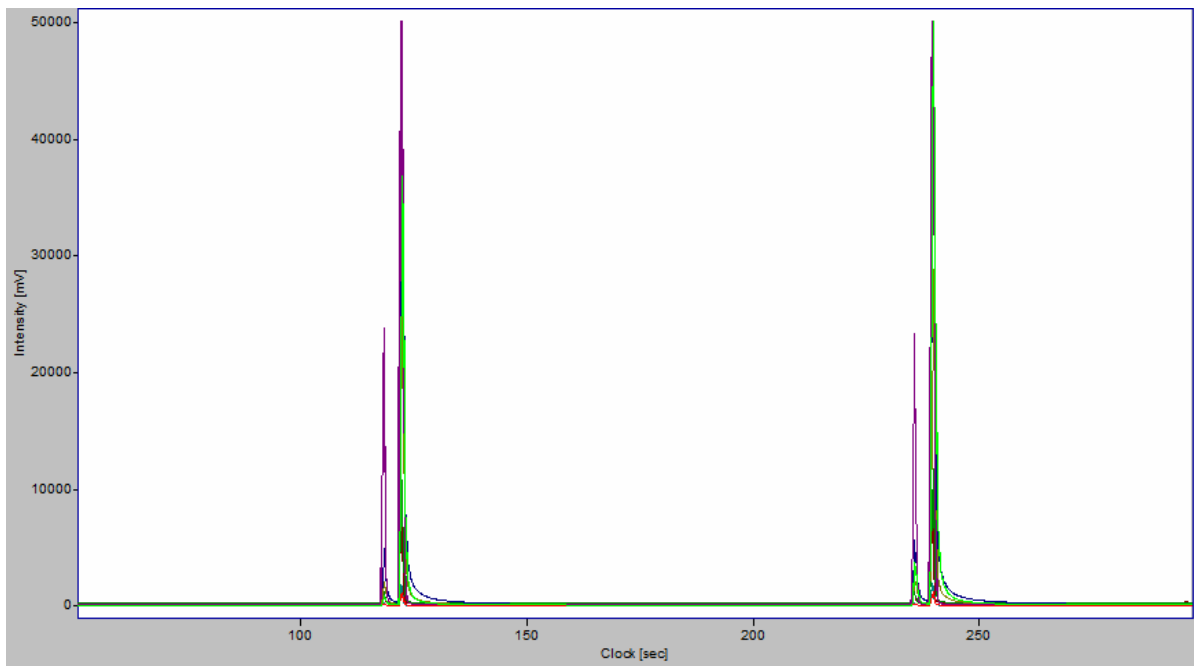


Abbildung 31: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches aus 1,0 ml NO, 1,0 ml O<sub>2</sub> und 8,0 ml He-Gemisch ohne Oxidationskatalysator

2. **Mit Oxidationskatalysator:** Wurde das Gemisch über den Oxidationskatalysator geleitet, waren nur O<sub>2</sub>-Peaks aber keine NO<sub>2</sub>-Peaks mehr detektierbar.

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

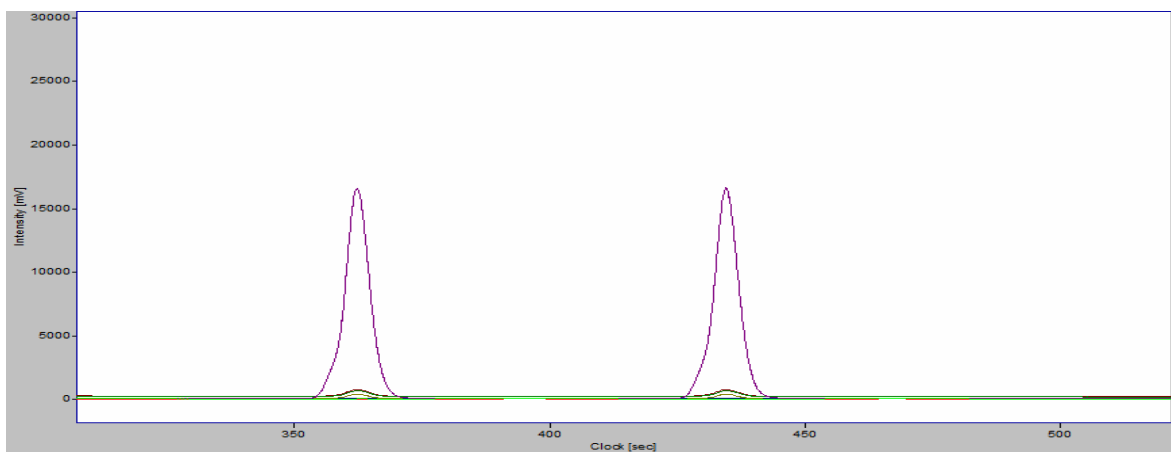


Abbildung 32: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 1,0 ml NO, 1,0 ml O<sub>2</sub> und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat

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

Gemisch und das m/z-Signal 28 bei dem He/O<sub>2</sub>/NO-Gemisch geringfügig, aber vernachlässigbar größer war. NO wurde also nicht zu N<sub>2</sub> umgewandelt.

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

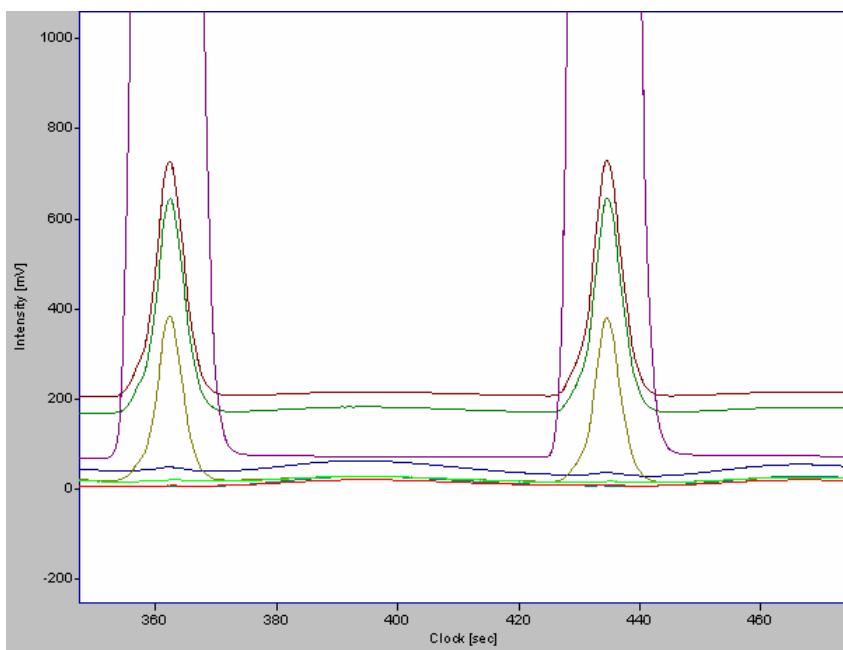


Abbildung 33: Vergrößerte Darstellung der beiden kleinen Peaks unter den O<sub>2</sub>-Peaks aus Abbildung 32

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

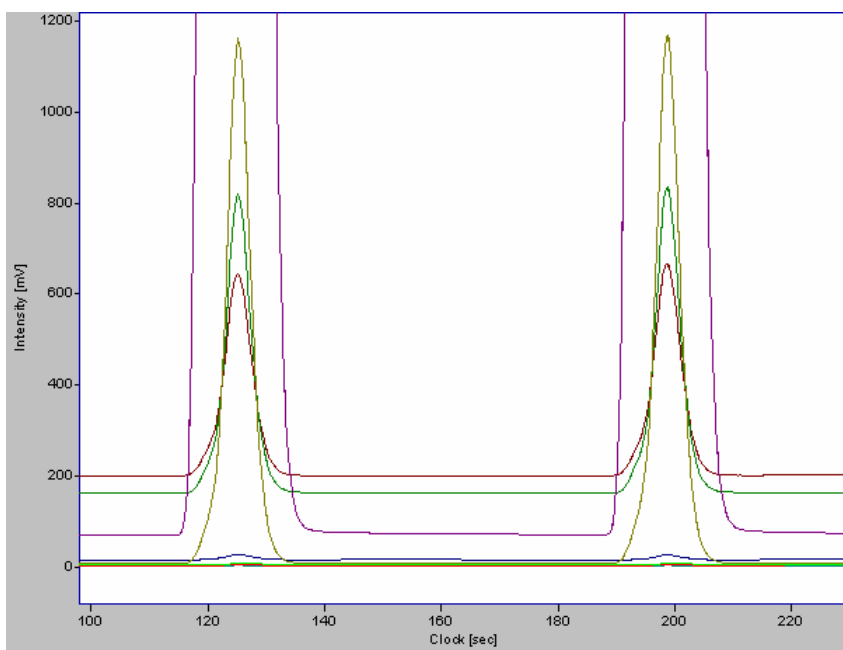


Abbildung 34: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 2,0 ml O<sub>2</sub> und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat



### 3.4 Reaktion von NO und O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub>

Bei Durchführung des Versuches zur Reaktion von NO und O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> gemäß 2.3.4 (Abbildung 13) konnte keine Umsetzung von NO mit O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> überhaupt nicht detektiert werden.

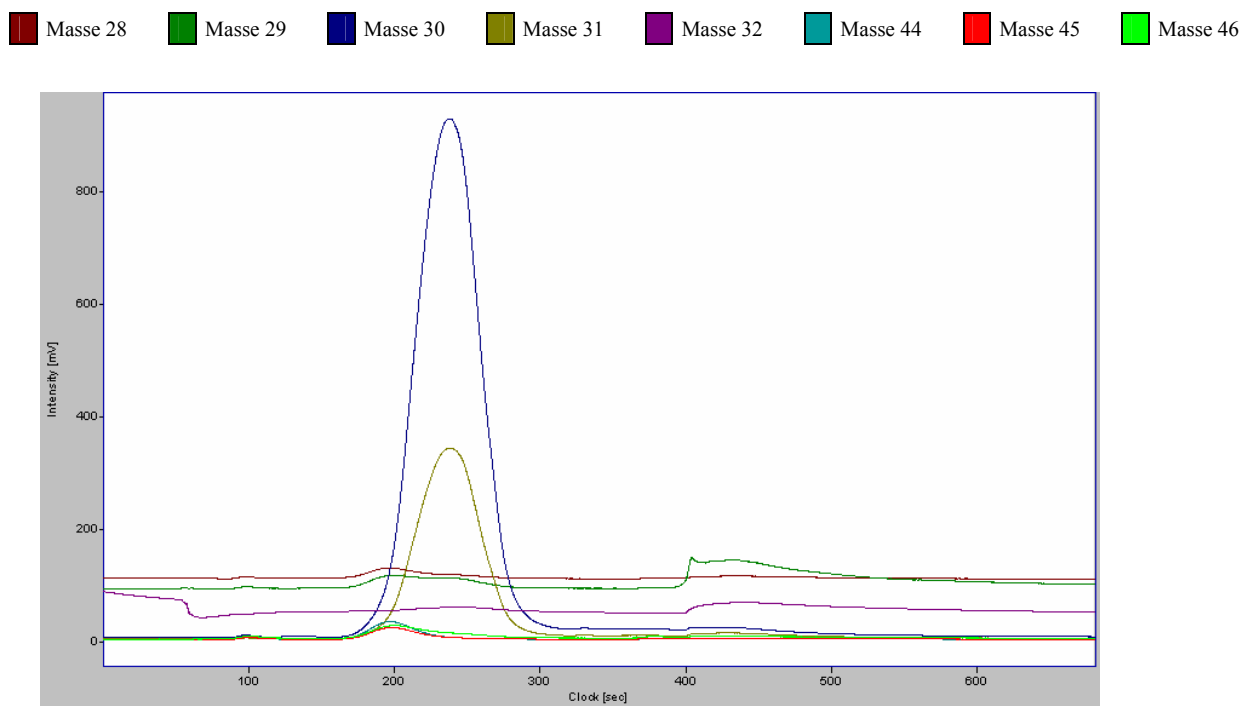


Abbildung 35: NO-Detektion nach NO-Aufgabe zu flüssigem Sauerstoff

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 O<sub>2</sub> (1,0 ml) waren sowohl NO<sub>2</sub> (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 NO<sub>2</sub> an, obwohl die injizierten Stoffmengen von NO und O<sub>2</sub> konstant blieben (Abbildung 36).

3.4 Reaktion von NO und O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub>

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

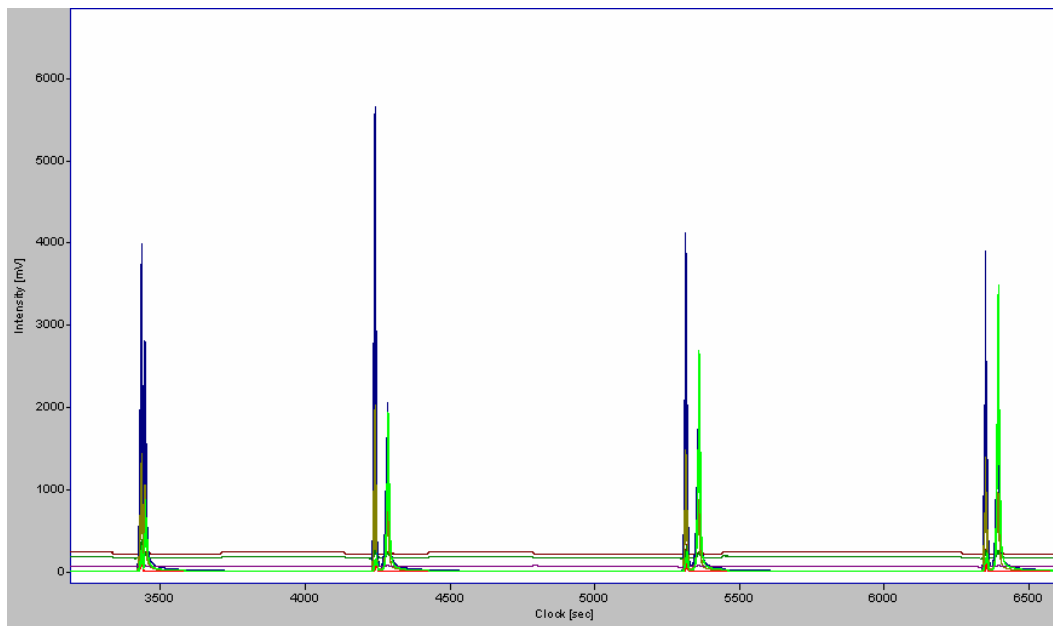


Abbildung 36: Zunehmende Konzentration von NO<sub>2</sub> bei Zugabe von 1,0 ml O<sub>2</sub> und 0,25 ml eines He/NO-Gemisches

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 NO<sub>2</sub> befindet. Allerdings wird aus der Abbildung ersichtlich, dass die Umsetzung nicht quantitativ war, weil nicht nur NO<sub>2</sub>, sondern auch NO detektiert wurde.

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

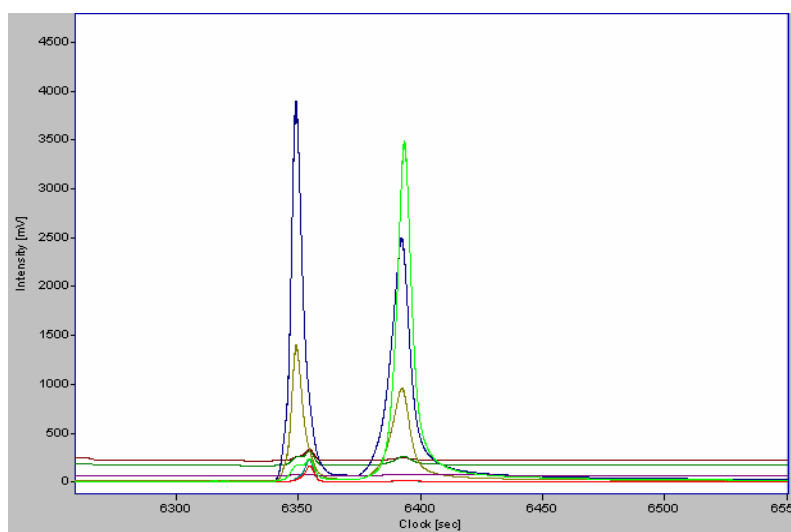


Abbildung 37: Vergrößerte Peakgruppe aus Abbildung 36

### 3.5 HNO<sub>3</sub>-Messungen

Die Messung von HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub>-haltige Luft aufgegeben. Unter der Annahme, dass sich bei der Injektion 100 % HNO<sub>3</sub>-Moleküle in der Spritze befanden, entsprach die Stoffmenge bei Laborbedingungen  $3,8 \cdot 10^{-6}$  mol HNO<sub>3</sub>. Da der Dampfdruck von HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub>-Stoffmenge geringer. Wie groß genau die Stoffmenge war, konnte nicht berechnet werden. Nach Injektion von gasförmigem HNO<sub>3</sub> war zunächst ein größerer und danach ein kleinerer Peak bei m/z 63 im Chromatogramm zu beobachten (Abbildung 38). Somit konnte gezeigt werden, dass HNO<sub>3</sub> bei m/z 63 mit dem IRMS detektiert werden konnte. Der HNO<sub>3</sub>-Flächenpeak war 30847 mVs groß.

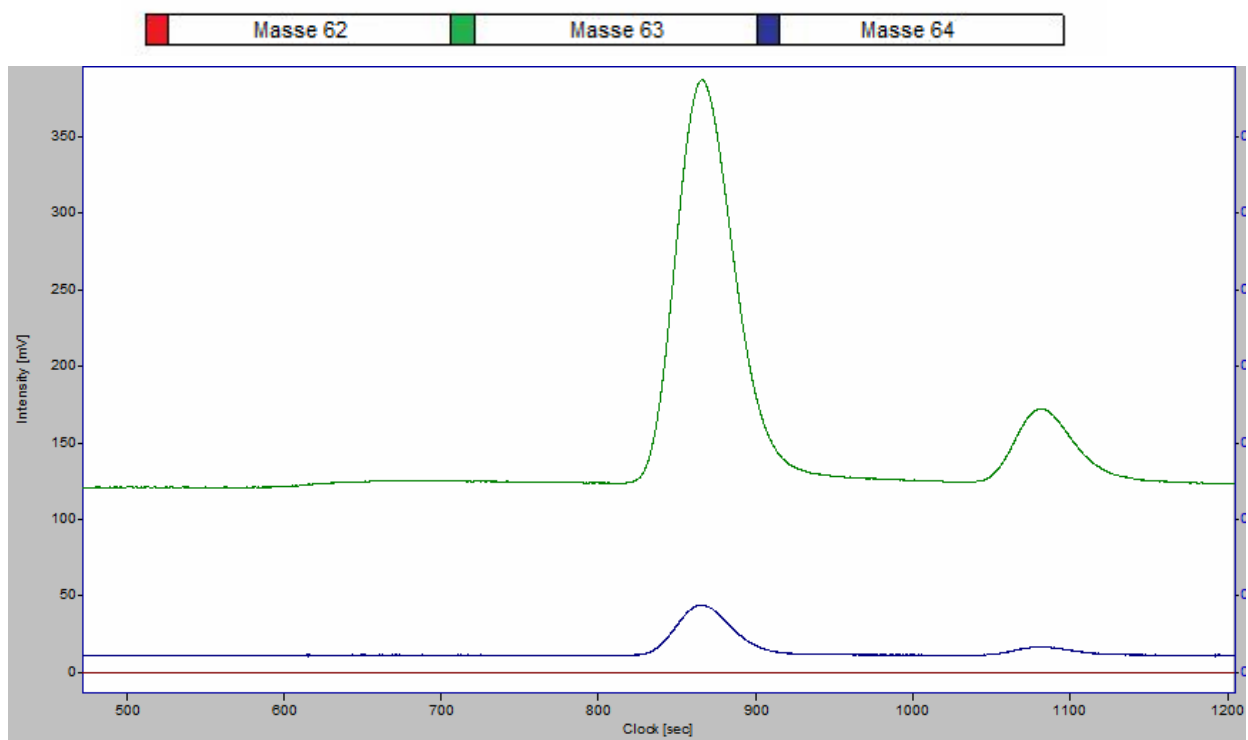


Abbildung 38: Messung von HNO<sub>3</sub> mit dem IRMS (Entnahme aus dem Gasraum einer 65%iger HNO<sub>3</sub>)

2. Versuchsaufbau (entsprechend Abbildung 13): In diesem Fall ergab 0,01 ml eines NO bei Laborbedingungen eine Stoffmenge von  $3,8 \cdot 10^{-7}$  mol. Es wurden 0,01 ml reines NO zu dem flüssigen O<sub>2</sub> 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 HNO<sub>3</sub>-Messungen

zu verzeichnen, der auf HNO<sub>3</sub> schließen ließ. Die errechnete HNO<sub>3</sub>-Peakfläche ergab 21376 mVs.

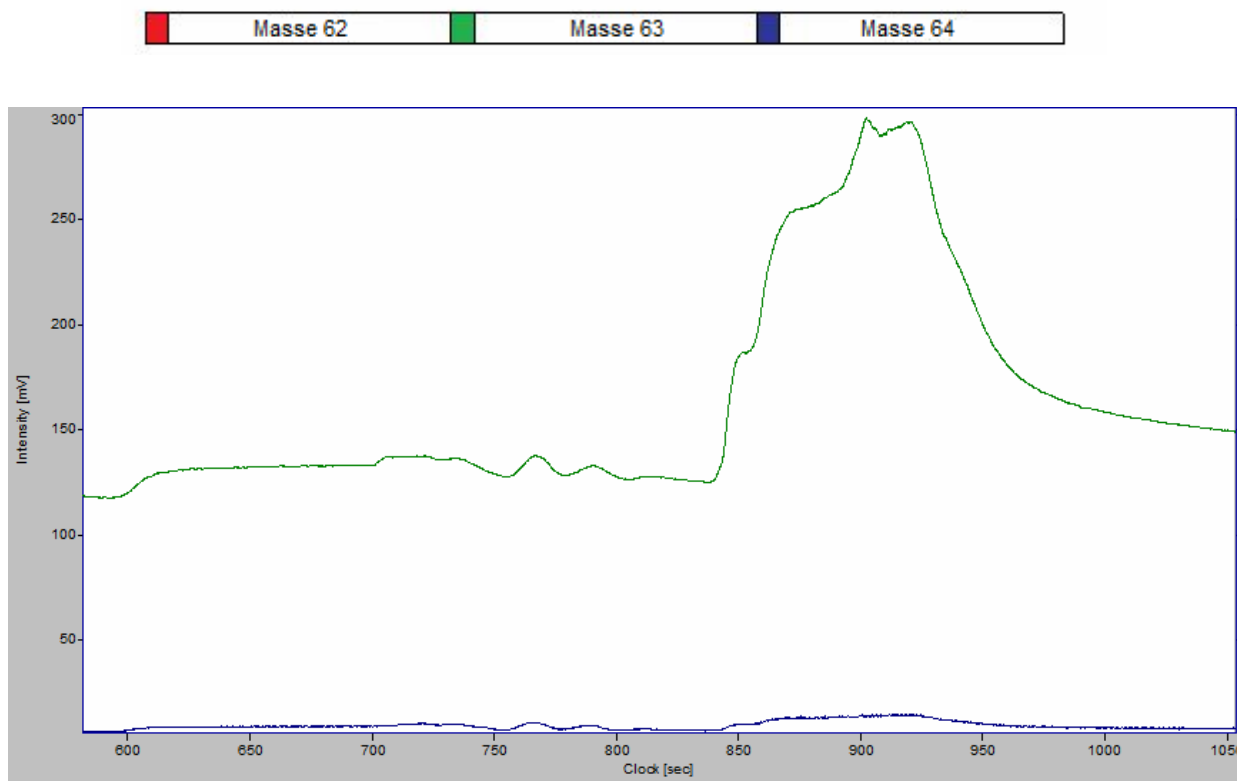


Abbildung 39: Zunahme des HNO<sub>3</sub>-Signals nach Erwärmen der Kühlfalle mit einem Heißluftgebläse

Eine Quantifizierung der HNO<sub>3</sub>-Stoffmengen über die Peakflächen konnte nicht durchgeführt werden, da kein reines HNO<sub>3</sub>-Gas zur Verfügung stand. Anhand der Signalintensität des HNO<sub>3</sub> kann aber abgeschätzt werden, dass nur ein vernachlässigbar geringer Teil des NO zu HNO<sub>3</sub> umgewandelt worden war.

Zu erwähnen sind noch die zwei völlig unterschiedlichen Formen von HNO<sub>3</sub>-Peakflächen. Das zugegebene HNO<sub>3</sub> aus der Salpetersäureflasche ergab einen gleichmäßigen Flächenpeak. Der HNO<sub>3</sub>-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 $\text{N}_2\text{O}$ - und $\text{NO}$ -Referenzgasen

Betrachtung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung aller 60  $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für  $\text{N}_2\text{O}$  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  $\text{N}_2\text{O}$ -Referenzgases wurden die ersten fünf Werte verworfen und für jede Messreihe Mittelwert und Standardabweichung (SD) bestimmt.

**Messreihe 1 ( $\text{N}_2\text{O}$ ):** SD = 0,10 ‰, Mittelwert = 35,14 ‰

**Messreihe 2 ( $\text{N}_2\text{O}$ ):** SD = 0,15 ‰, Mittelwert = 35,03 ‰

**Messreihe 3 ( $\text{N}_2\text{O}$ ):** SD = 0,09 ‰, Mittelwert = 35,20 ‰

**Gesamte Messreihe ( $\text{N}_2\text{O}$ ):** Mittelwert der SD = 0,11 ‰

**Durchschnitt der Mittelwerte ( $\text{N}_2\text{O}$ ):** 35,13 ‰

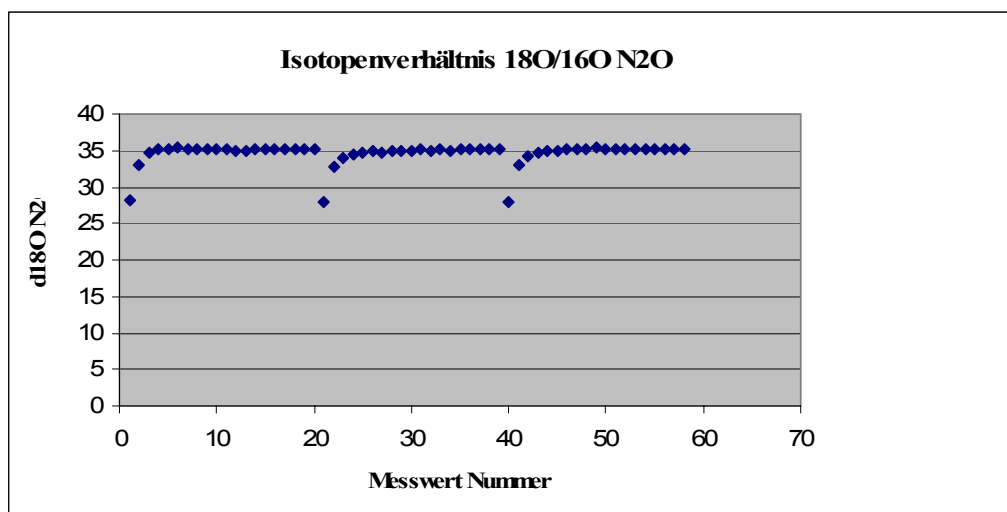


Abbildung 40: Ergebnisse der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Isotopenverhältnisse des  $\text{N}_2\text{O}$ -Referenzgases

Betrachtung der  $\text{CO}$ -Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung mit allen 60  $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für  $\text{CO}$  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  $\text{CO}$ -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  $\text{CO}$  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  $\text{N}_2\text{O}$ -Referenzgases zu bestimmen, wurde der Offset zum Durchschnitt der Mittelwerte ( $\text{N}_2\text{O}$ ) addiert:

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

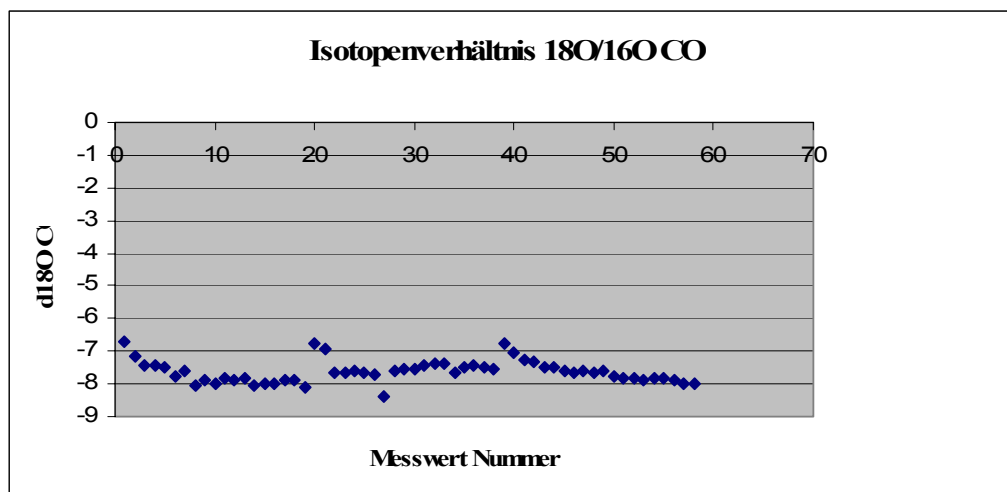


Abbildung 41: Ergebnisse der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases

Im Anschluss an die Bestimmung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für  $\text{N}_2\text{O}$  wurden die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für NO bestimmt.

Betrachtung der  $\text{NO}$ -Ergebnisse: Die berechnete Standardabweichung aller 60  $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte für  $\text{NO}$  betrug 0,64 ‰. Dieser Wert war jedoch, obwohl kleiner als bei  $\text{N}_2\text{O}$ , 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  $\text{NO}$ ) wurde folgende Auswertung vorgenommen:

In jeder Messreihe von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissen des  $\text{NO}$ -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 ‰**

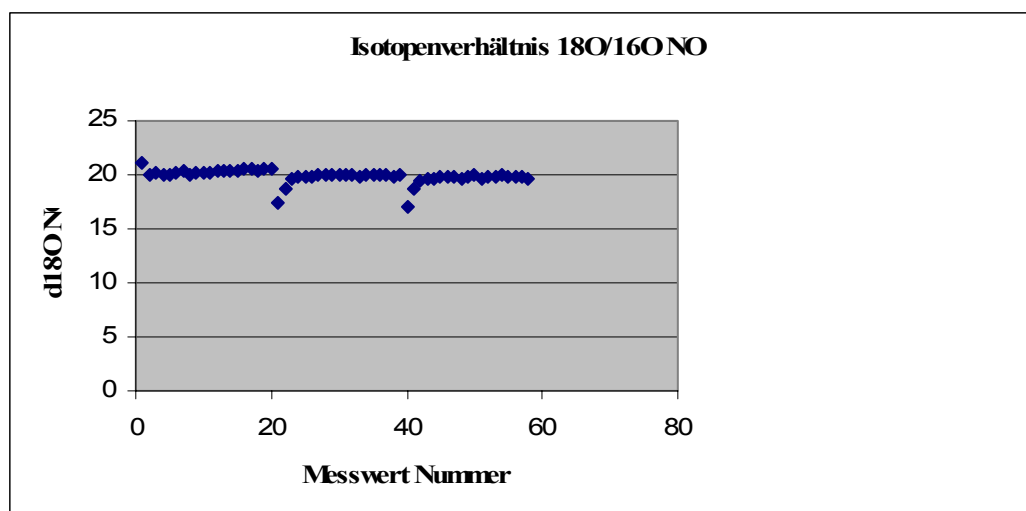


Abbildung 42: Ergebnisse der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen des  $\text{NO}$ -Referenzgases

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:

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

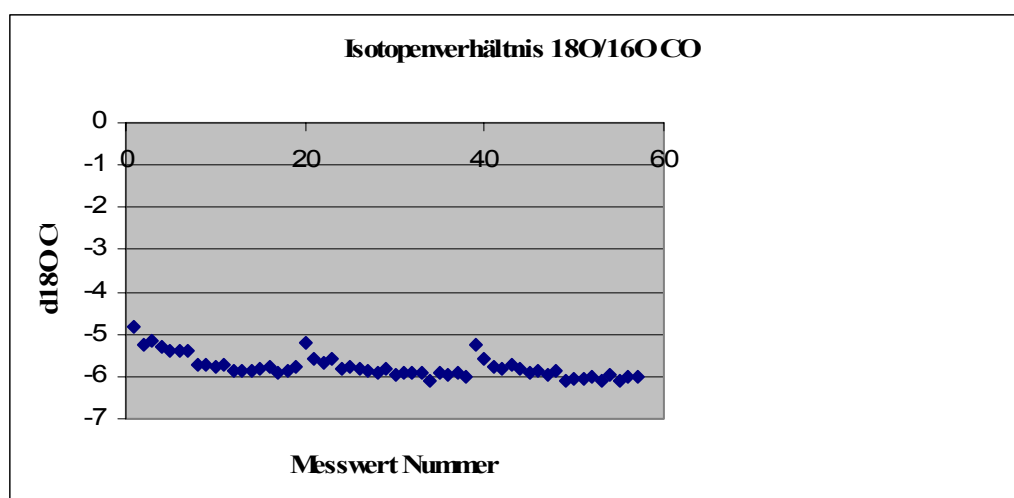


Abbildung 43 : Ergebnisse der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases



## 4 Diskussion

### 4.1 Trennung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO mit Hilfe unterschiedlicher Materialien und unterschiedlicher Erwärmung von Sammelfallen

Die verwendeten Materialien hatten sehr unterschiedliche chromatographische Einflüsse auf die Gase N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O gut geeignet, allerdings konnte im Verhältnis Probenaufgabe/Detektion im IRMS zu wenig NO nachgewiesen werden. Die Trennreihenfolge der PG-Komponenten N<sub>2</sub>O und NO war ihren Siedepunkten entsprechend in der erwarteten Reihenfolge. N<sub>2</sub> konnte allerdings nicht detektiert werden.

Eine Trennung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO mit der ESF (1/8 Zoll Außendurchmesser) war ebenfalls möglich. Zuerst erschien der N<sub>2</sub>-Peak im IRMS dann der N<sub>2</sub>O-Peak, wohingegen NO zuletzt im Chromatogramm erschien. Die Trennung erfolgte nicht nach den Siedepunkten der Gase N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO, da der NO-Peak erst nach dem N<sub>2</sub>O-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 N<sub>2</sub>O hätte erscheinen müssen. Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre die mögliche Entstehung von NO aus N<sub>2</sub>O. 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 N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O und die detektierte N<sub>2</sub>-Menge (bezogen auf 100% Sammeleffektivität von N<sub>2</sub>O) mit 86 % Wiederfindungsrate gut, da normalerweise der N<sub>2</sub> mit einem Sdp. von -196 °C durch die ESF hindurchgeht. NO konnte zwar detektiert werden, war aber dem PG bzw. dem N<sub>2</sub>O-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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O-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 N<sub>2</sub>O detektierte NO entstand möglicherweise aus N<sub>2</sub>O durch Erhitzen. Eventuell wurde der N<sub>2</sub>O-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 N<sub>2</sub>O-Zerfall stammen könnte, da NO immer nach N<sub>2</sub>O 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  $\gamma$ -Aluminiumoxid) konnte gezeigt werden, dass beide Oxidationskatalysatoren die gleichen Eigenschaften aufwiesen. Ohne Sauerstoff konnte keine vollständige Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> festgestellt werden. Die Zunahme von N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O nach jeder weiteren Probeninjektion deutete darauf hin, dass die Oberfläche des Oxidationskatalysators mit jeder weiteren Injektion stärker an Sauerstoff verarmte, NO verstärkt zu N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O umgesetzt wurde und somit die Signalintensitäten von N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O im IRMS zunehmend größer wurden.

Um den Oxidationskatalysator mit Sauerstoff zu versorgen, wurde ein O<sub>2</sub>/NO/He-Gemisch zugegeben. Dieses Gemisch führte jedoch schon in der Spritze zu einer Reaktion von NO zu NO<sub>2</sub>. Anhand der typisch braunen Gasfarbe konnte das NO<sub>2</sub>-Gas in der Spritze erkannt

werden. Bei einer Zugabe des O<sub>2</sub>/NO/He-Gemisches über einen der Oxidationskatalysatoren konnte keine Reaktion von NO zu NO<sub>2</sub> festgestellt werden. Wahrscheinlich wurden NO und NO<sub>2</sub> durch den Oxidationskatalysator in andere Gasmoleküle (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub>) umgewandelt. Zu welchen Gasen sich NO bzw. NO<sub>2</sub> umwandeln, müsste in einer weiteren Versuchsreihe untersucht werden.

### 4.3 Die Reaktion von NO und O<sub>2</sub>

Da in diesem Versuch die Reaktion von NO und O<sub>2</sub> bei 77 K stattfinden sollte, mussten die ungeklärten Fragen, ob die Reaktion von NO und O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> bei diesen niedrigen Temperaturen ablaufen kann und eine ausreichende Umsatzrate hat, geklärt werden. Eine vollständige Umsetzung von NO zu NO<sub>2</sub> wäre die Grundvoraussetzung für eine quantitative Analyse von NO über NO<sub>2</sub>. 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 NO<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Wurden weitere Messungen durchgeführt, so stieg die NO<sub>2</sub>-Konzentration an. Warum die NO<sub>2</sub>-Konzentration anstieg konnte nicht geklärt werden.

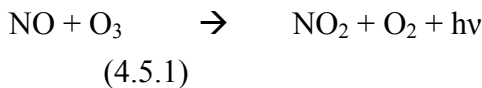
### 4.4 Problematik der Messung von HNO<sub>3</sub>

Falls NO<sub>2</sub> als Messäquivalent für NO dienen sollte, müsste auch HNO<sub>3</sub> bei einer quantitativen Analyse von NO betrachtet werden. Zwar war die Bildung von HNO<sub>3</sub> aus NO/NO<sub>2</sub> unter den hier angewendeten Bedingungen sehr gering. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass unter anderen Bedingungen deutlich mehr HNO<sub>3</sub> gebildet werden könnte. Aufgrund seines hohen Siedepunkts blieb im hier verwendeten Versuchsaufbau das HNO<sub>3</sub> in den Leitungen des Messsystems haften. Um die Bildung von HNO<sub>3</sub> aus NO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O (> 100 °C) liegt, erhitzt werden. Somit wäre gewährleistet, dass keine NO<sub>2</sub>-Verluste durch HNO<sub>3</sub>-Bildung mehr stattfinden.

## 4.5 Ausblick

Die NO-Messung über NO<sub>2</sub> erwies sich als die vielversprechendste Möglichkeit, NO quantitativ zu bestimmen. Um eine vollständige Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> zu erreichen, muss der ideale Oxidationspartner allerdings noch ermittelt werden. Nur so kann eine quantitative Analyse von NO über NO<sub>2</sub> gewährleistet werden.

Anstatt O<sub>2</sub> in flüssiger Form in einer ESF könnte auch gasförmiges Ozon (O<sub>3</sub>) als Oxidationsmittel verwendet werden. Vielleicht wäre hierdurch die vollständige Umsetzung von NO zu NO<sub>2</sub> gewährleistet. Der Siedepunkt von O<sub>3</sub> liegt bei -111,5°C [2.11] und könnte flüssig in einer auf -150 °C gekühlten Sammelfalle aufgefangen werden. Die Reaktion von O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 N<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>O- und NO-Messung geeignet erscheint. Im Folgenden wird der Versuchsablauf näher erläutert:

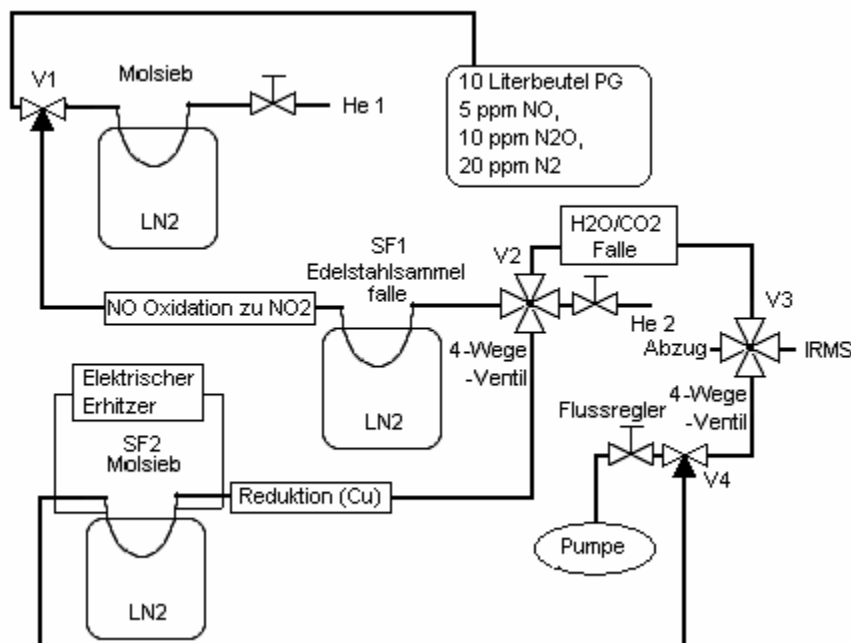


Abbildung 44: Alternativer Versuchsaufbau für die simultane Trennung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NO

N<sub>2</sub>-Messung:

1. Die ESF (1/16 Zoll Außendurchmesser Länge 1,20 m) und die Molekularsiebfalle (MSF) werden in LN<sub>2</sub> eingetaucht. V1 wird so geschaltet, dass das PG über das Oxidationsmodul, in dem NO zu NO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>. Daraufhin strömt N<sub>2</sub> weiter durch die ESF und wird anschließend in der MSF aufgefangen.
3. Die ESF und MSF verbleiben im LN<sub>2</sub>. V4 wird umgeschaltet und bis zur neuen Messung nicht mehr betätigt. V1 wird so geschaltet, dass das He1 zum Oxidationsmodul (NO zu NO<sub>2</sub>) fließen kann. V2 bleibt unverändert. V3 wird so geschaltet, dass der in der MSF gesammelte N<sub>2</sub> nach dem Erhitzen der MSF mit einem elektrischen Erhitzer im IRMS detektiert werden kann. H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sollten in der MSF zurückbleiben.

N<sub>2</sub>O-Messung:

1. Damit He1 über die H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Falle zum IRMS fließen kann werden V2 und V3 umgestellt.
2. Die ESF wird in ein Eiswasserbad überführt, um dort das NO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> weiterhin zu halten, während H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in der H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Falle aufgefangen werden. Somit wird nur das N<sub>2</sub>O im IRMS detektiert.

NO Messung aus NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>:

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 NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> aus der ESF über das erhitze Kupferrohr und werden zu N<sub>2</sub> reduziert, welches in der MSF aufgefangen wird.
3. Die MSF wird anschließend elektrisch erhitzt und N<sub>2</sub> entweicht aus der MSF. Das NO wird als N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> im

Kupferreduktionsrohr ist dann nur noch für  $\text{NO}_2$  und eventuell andere Moleküle, die aus  $\text{NO}$  entstehen können, aber bislang nicht detektiert werden konnten, relevant.

Beim möglichen Oxidationsmittel Ozon ( $\text{O}_3$ ) [2.12] könnten allerdings ebenfalls Probleme auftreten. Um  $\text{O}_3$  aus der ESF austreiben zu können, muss eine neue Technik entwickelt werden, da bei einem Siedepunkt von  $-111,5\text{ °C}$  ein Austreiben des  $\text{O}_3$  mit He (wie bei Sauerstoff) nicht mehr möglich ist. Außerdem würde das  $\text{O}_3$  bei niedrigen Temperaturen ab  $-192,7\text{ °C}$  fest und könnte so zu Verstopfungen der Leitungen führen. Die Kühlfalle mit  $\text{LN}_2$  sollte deshalb durch eine Kühlfalle mit einer Temperatur von ca.  $-150\text{ °C}$  ersetzt werden. Somit könnte das  $\text{O}_3$  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 Edstahlsammelfallen (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 $\text{LN}_2$ .....	20
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Trennung von $\text{N}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ und $\text{NO}$ aufgrund von Materialeigenschaften von Sammelfallen.....	21
Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Auffangkapazität von Edelstahlsammelfallen .....	22
Abbildung 12: Versuchsaufbau zur Messung von $\text{He}/\text{NO}$ - und Helium/ $\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemische mit und ohne Verwendung eines Oxidationskatalysators .....	24
Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Messung von $\text{NO}_2$ aus der Reaktion von $\text{NO}$ mit $\text{O}_2$ .....	25
Abbildung 14: Messaufbau für $\text{NO}_2$ -Messungen nach Aufgabe von 1,0 ml Sauerstoff und 0,25 ml eines $\text{NO}/\text{He}$ -Gemischs (0,125 ml /0,9875 ml) .....	27
Abbildung 15: Aufbau für die direkte Injektion von $\text{HNO}_3$ 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 $\text{N}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ und $\text{NO}$ aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/8 Zoll, Länge 1,20m).....	37
Abbildung 20: Auftrennung von $\text{N}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ und $\text{NO}$ aus einem PG mit einer Edelstahlsammelfalle (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Länge 2,40 m).....	39
Abbildung 21: Erscheinen eines $\text{NO}$ -Peaks vor dem $\text{N}_2\text{O}$ -Peak nach Prüfgasaufgabe und zusätzlicher $\text{NO}$ -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 $\text{NO}/\text{He}$ -Gemisch...	50
Abbildung 31: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches aus 1,0 ml $\text{NO}$ , 1,0 ml $\text{O}_2$ und 8,0 ml $\text{He}$ -Gemisch ohne Oxidationskatalysator .....	51
Abbildung 32: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 1,0 ml $\text{NO}$ , 1,0 ml $\text{O}_2$ und 8,0 ml mit Oxidationskatalysator Sofnocat .....	51
Abbildung 33: Vergrößerte Darstellung der beiden kleinen Peaks unter den $\text{O}_2$ -Peaks aus Abbildung 32 .....	52



---

Abbildung 34: Ergebnis der zweifachen Injektion von 0,25 ml eines Gasgemisches von 2,0 ml O <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> bei Zugabe von 1,0 ml O <sub>2</sub> und 0,25 ml eines He/NO-Gemisches .....	54
Abbildung 37: Vergrößerte Peakgruppe aus Abbildung 36 .....	54
Abbildung 38: Messung von HNO <sub>3</sub> mit dem IRMS (Entnahme aus dem Gasraum einer 65%iger HNO <sub>3</sub> ).....	55
Abbildung 39: Zunahme des HNO <sub>3</sub> -Signals nach Erwärmen der Kühlfalle mit einem Heißluftgebläse .....	56
Abbildung 40: Ergebnisse der <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O Isotopenverhältnisse des N <sub>2</sub> O-Referenzgases .....	57
Abbildung 41: Ergebnisse der <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O-Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases.....	58
Abbildung 42: Ergebnisse der <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O-Isotopenverhältnismessungen des NO-Referenzgases .....	59
Abbildung 43 : Ergebnisse der <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O-Isotopenverhältnismessungen des CO-Referenzgases .....	60
Abbildung 44: Alternativer Versuchsaufbau für die simultane Trennung von N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O und NO relevant sind .....	9
Tabelle 4: Internationale Referenzstandards für Isotopenverhältnisse.....	33
Tabelle 5: Ablauf der Isotopenverhältnismessungen von N <sub>2</sub> 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 Edeltahlsammelfallen .....	39
Tabelle 10: Trennung des PG mit unterschiedlichen Glasteilen .....	43
Tabelle 11 Ergebnisse die bei der Trennung von N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O und NO aus Prüfgas mit Hilfe unterschiedlicher Erwärmungsvarianten.....	47
Tabelle 12 Trennung von N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O und NO aus Prüfgas nach elektrischer Erwärmung der ESF in LN <sub>2</sub> .....	48
Tabelle 13: Flächenvergleich der detektierten Prüfgaskomponenten.....	49

## 7 Abkürzungsverzeichnis

A: Ampere

EA: Elementaranalysator

ESF: Edelstahlsammelfalle

ESF1: Edelstahlsammelfalle 1

ESF2: Edelstahlsammelfalle 2

Gt: Gigatonne

He: Helium

He1: Helium 1

He2: Helium 2

IRMS: Isotopenverhältnis-Massenspektrometer

HNO<sub>3</sub>: Salpetersäure

K: Kelvin

Konz.: Konzentration

l: Liter

LN<sub>2</sub>: 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

N<sub>2</sub>O: Distickstoffmonoxid Lachgas

N<sub>2</sub>: molekularer Stickstoff (Distickstoff)

NO<sub>2</sub>: Stickstoffdioxid

N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Distickstofftrioxid

N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Distickstofftetroxid

O<sub>2</sub>: Sauerstoff

O<sub>3</sub>: 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. **CO<sub>2</sub> 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](http://www.kowoma.de/gps/zusatzerklaerungen/Atmosphaere_02.jpg)

[2.2] [http://student.ccbcmd.edu/envproj/BTH/GHG\\_ppt\\_slides.pdf](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](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](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](http://chromatographie.ntk-landau.de/fehlerquellen_hplc.htm)

[2.12] [http://www.tu-dresden.de/erzwibf/CT/Examensarbeiten/Bastian/str\\_eig.htm](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](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) (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### **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 N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O 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.