

VOC – Flüchtige organische Verbindungen

- Tragen in Verbindung mit NO_x zur Ozon-/Partikelbildung in der Troposphäre bei.
- Konkurrieren z.B. mit Methan um das OH-Radikal.



Durch die Veränderung klimarelevanter Spurengase und die Partikelbildung in der Atmosphäre tragen VOC zum Klimawandel bei.



Zielkomponente im GAW-Netzwerk (WMO-Report 172, 2007)

GAW-VOC Targets

Ethane	Acetone
Propane	DMS
Acetylene	Benzene
Isoprene	Toluene
Formaldehyde	Iso-Butane
Monoterpenes	n-Butane
Acetonitrile	Iso-Pentane
Methanol	n-Pentane
Ethanol	



a large number of individual species should be measured:

- nonmethane hydrocarbons (NMHC),

- monoterpenes (MTs)
e.g. α -pinene, limonene

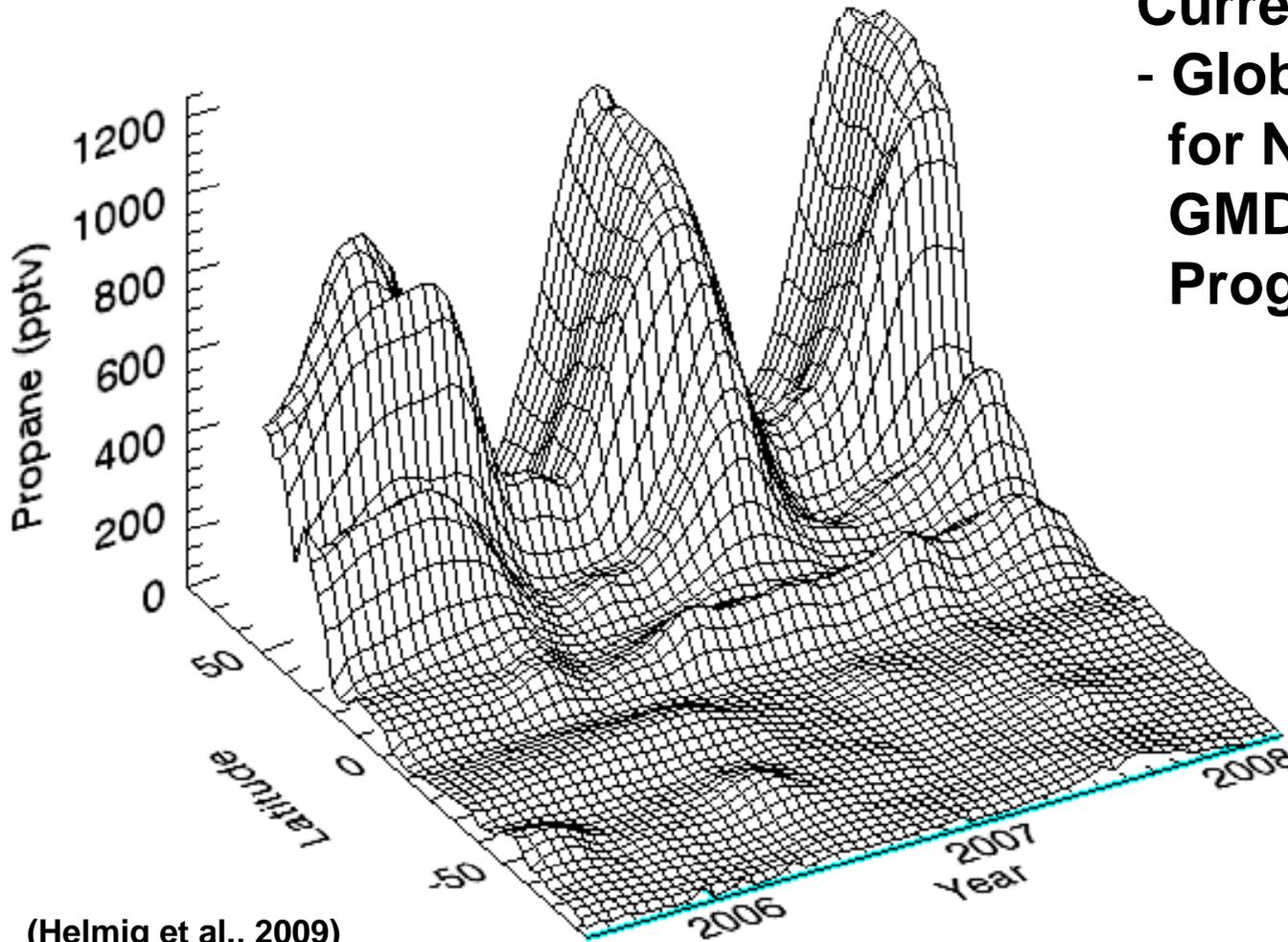
- oxyVOC

- dimethylsulfid (DMS)

- acetonitril (ACT)

WMO Report 171; 2007

GAW Netzwerk für VOC



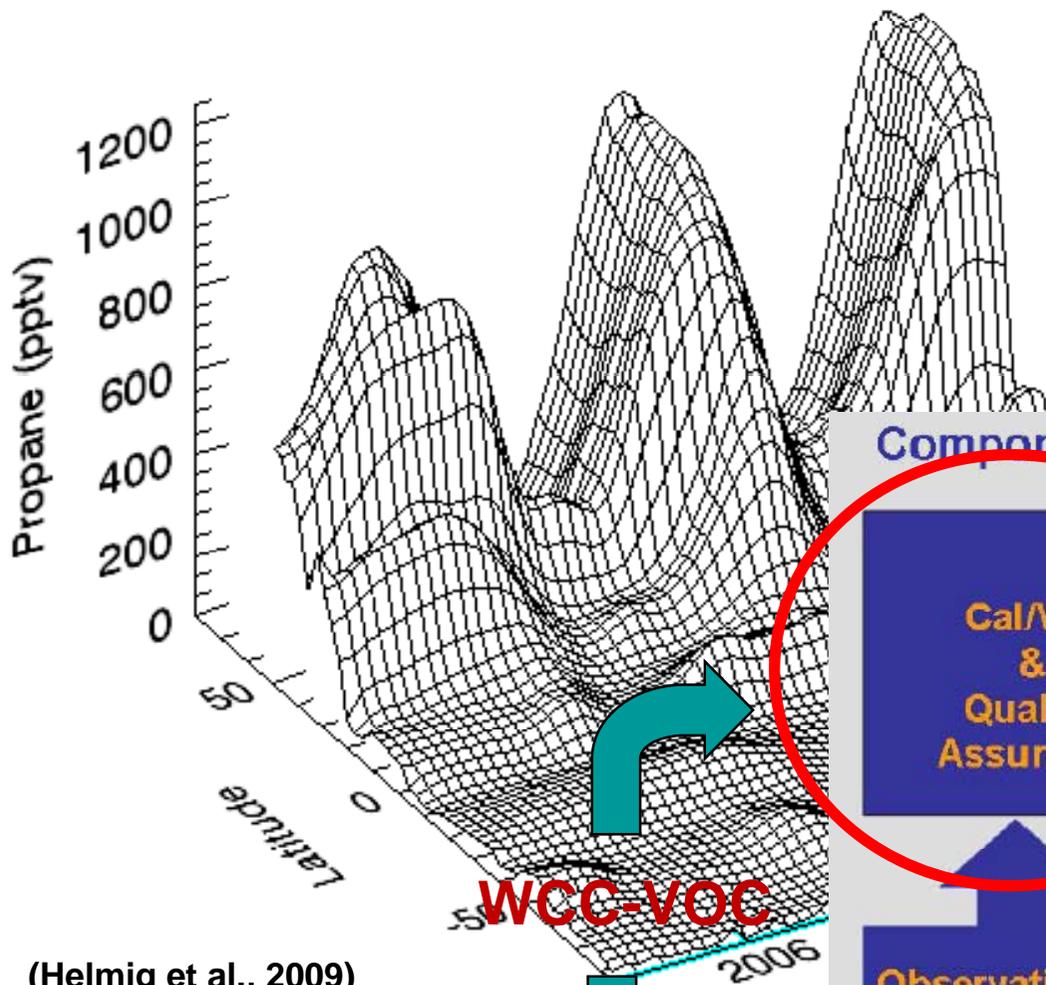
(Helmig et al., 2009)

Current status:

- Global coverage only achieved for NMHC based on the NOAA-GMD Glass Flask Sampling Program



GAW Netzwerk für VOC



(Helmig et al., 2009)

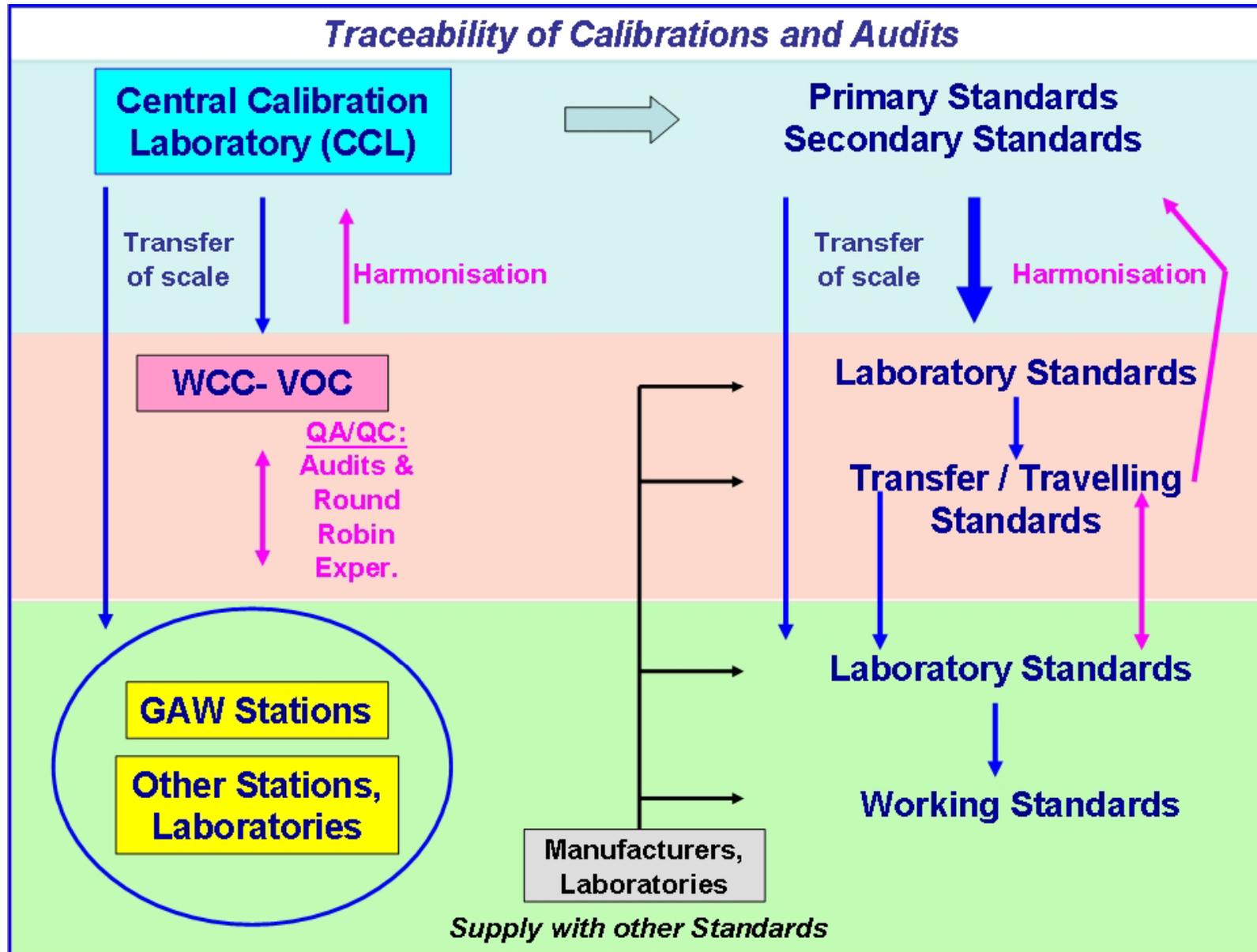
Current status:

- Global coverty only achieved for NMHC based on the GMD Glass Flask Sampling program

Components: Integrated Atmospheric Observations System



The GAW-VOC QA/QC Strategy



GAW-VOC Zielkomponenten

Ethane	Acetone
Propane	DMS
Acetylene	Benzene
Isoprene	Toluene
Formaldehyde	Iso-Butane
Monoterpenes	n-Butane
Acetonitrile	Iso-Pentane
Methanol	n-Pentane
Ethanol	

Ziel:
Umsetzung von QA/QC

➤ **in Schritten:**

- NMHC

- andere Verbindungen



Gesamtes Spektrum in 2011

Problem:

➤ **Referenzstandards für die Zielkomponenten**

WMO Report 171; 2007

Task

Establishment of a Central Calibration Laboratory (CCL) for VOCs for the WMO Global Atmosphere Watch (GAW) network.

Problem

Due to the large number of compounds involved, the task exceeds the capacities of a single laboratory (institution).

Solution

The responsibilities for the individual compound are shared among several laboratories (institutions) and four National Metrology Institutes (NMIs) are working together to form the CCL.

In cooperation with BIPM and the CCQM Gas Analysis Working Group (GAWG) a concept for the future CCL for VOCs has been set up and is being implemented.

GAW-VOC CCLs

➤ NMHCs:

- NPL (National Physical Laboratory, GB)
- NIST (National Institute of Standard, USA)
- KRISS (Korea Research Institute of Standards and Science, South Korea)
- VSL (Dutch Metrological Institute, NL)

➤ Monoterpenes:

- NIST, VSL, NPL

➤ OxyVOC:

- VSL, NIST

➤ DMS, acetonitrile:

- KRISS, second NMI needs to be identified -

GAW-VOC Standards

Beschaffung von hochwertigen VOC Referenzstandards

(ca. 2 – 4 nmol/mol; $2\sigma < 2\%$) von NPL England



Compound NPL D296263	Nominal value /ppb	Uncertainty 2σ ppb	Overall uncertainty 2σ of analysis/ ppb
Ethan	2,7	0,05	0,08
Ethene	2,67	0,05	0,07
Ethine	2,66	0,05	0,05
Propane	2,67	0,05	0,11
Propene	2,63	0,05	0,07
i-Butane	2,68	0,05	0,05
1-Butene	2,56	0,05	0,06
1,3-Butadiene	2,63	0,05	0,05
Butane	2,6	0,05	0,05
trans-Butene	2,6	0,05	0,05
cis-2-Buten	2,56	0,05	0,05
i-Pentan	2,59	0,05	0,05
1-Pentene	2,55	0,05	0,05
Pentane	2,63	0,05	0,05
Isoprene	2,6	0,05	0,05
trans-Pentene	2,5	0,05	0,05
2-Methyl-Pentane	2,59	0,05	0,05
Hexane	2,6	0,05	0,05
Benzene	2,62	0,05	0,09
2,2,4-Trimethylpentane	2,61	0,05	0,05
Heptane	2,56	0,05	0,06
Toluene	2,59	0,05	0,25
Octane	2,59	0,05	0,05
Nonane	2,49	0,05	0,06
α -Pinene	2,01	0,06	0,06

Compound NPL 83 8784R	Nominal value /ppb	Uncertainty 2σ / ppb	Overall uncertainty 2σ of analysis/ ppb
Ethane	4,15	0,08	0,11
Ethene	4,12	0,08	0,09
Ethine	4,11	0,08	0,09
Propane	4,11	0,08	0,09
Propene	4,05	0,08	0,09
i-Butane	4,13	0,08	0,08
1-Butene	3,94	0,08	0,11
1,3-Butadiene	4,05	0,08	0,1
n-Butane	4,01	0,08	0,09
trans-2-Butene	4,01	0,08	0,09
cis-2-Butene	3,95	0,08	0,08
i-Pentane (2M-Butane)	3,99	0,08	0,08
1-Pentene	3,93	0,08	0,09
n-Pentane	4,05	0,08	0,08
Isoprene	4	0,08	0,09
trans-2-Pentene	3,86	0,08	0,09
i-Hexane (2M-Pentane)	4	0,08	0,09
n-Hexane	4	0,08	0,08
Benzene	4,04	0,08	0,26
2,2,4triM-Pentane	4,03	0,08	0,11
Heptane	3,95	0,08	0,13
Toluene	3,99	0,08	0,78
Octane	3,99	0,08	0,13

Betrieb des WCC-VOC



Neukalibrierung der WCC-VOC Labor-/Arbeitsstandards (Stand 2010)

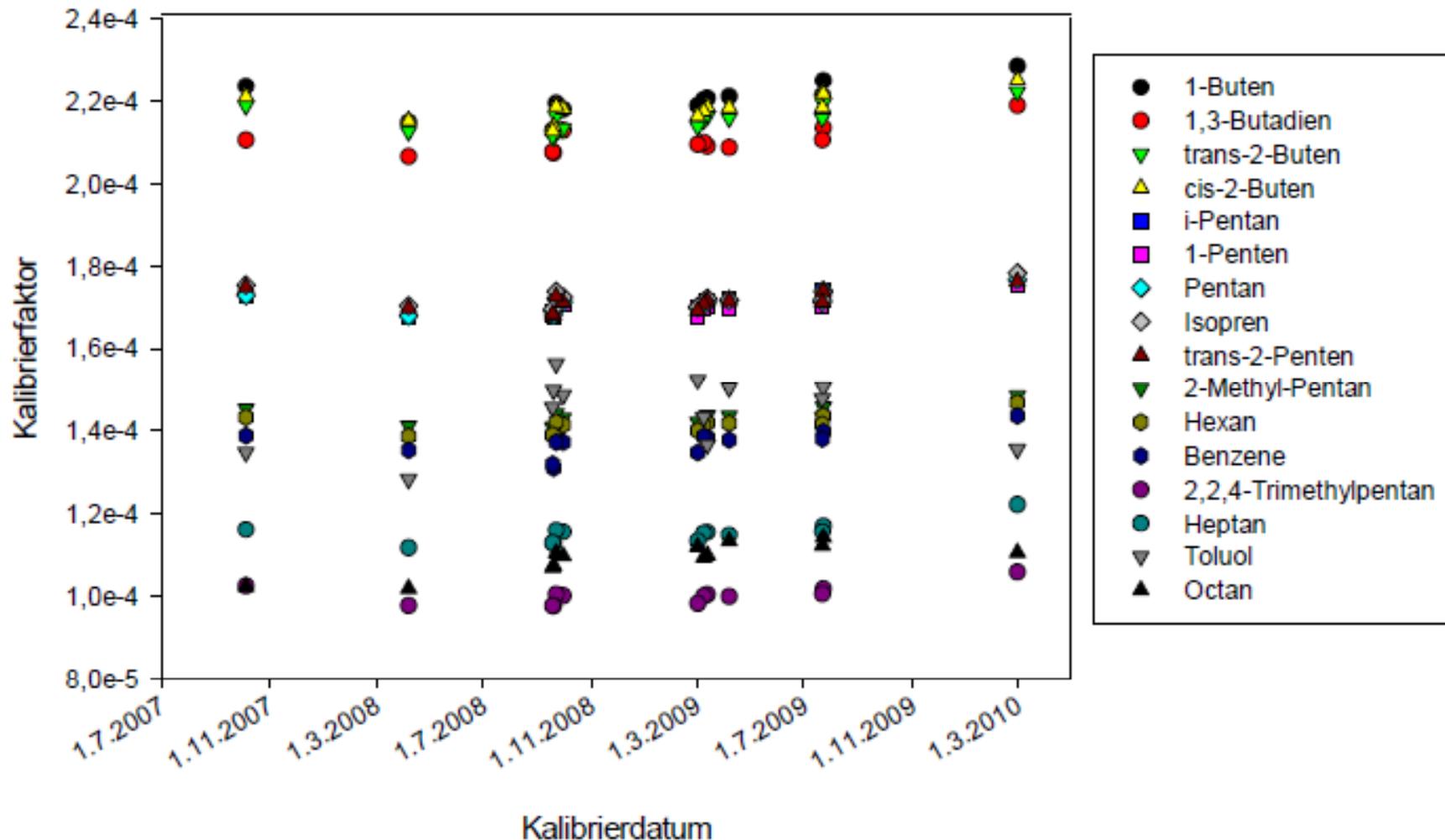
Compound	GAW/ppb	uncertainty 2σ/ppb	Apel/Riemer /ppb	uncertainty 2σ/ppb	Ambient air/ppb	uncertainty 2σ/ppb
Ethane	2.7	0.05	13.51	0.58	1.25	0.05
Ethine	2.66	0.05	7.55	0.33	1.02	0.05
Propane	2.67	0.05	12.13	0.53	0.53	0.04
i-Butane	2.68	0.05	5.97	0.47	0.49	0.09
n-Butane	2.6	0.05	11.11	0.98	1.17	0.12
i-Pentane	2.59	0.05	7.79	0.32	1.72	0.08
n-Pentane	2.63	0.05	9.35	0.39	0.47	0.05
Isoprene	2.6	0.05	5.34	0.23	n.r.	n.r.
Benzene	2.62	0.05	2.26	0.16	0.36	0.03
Toluene	2.59	0.05	3.52	0.41	0.74	0.08

-  **Vor jedem Vergleichsexperiment und jeder Auditrunde:
Überprüfung des analytischen Systems mit den WCC-VOC
Standards.**
-  **Teilnahme am EUROMET886 Vergleichsexperiments der
Arbeitsgruppe Gasanalyse des beratenden Komitees für
Metrologie in der Chemie (CCQM) des Internationalen Komitees
für Maße und Gewichte (CIPM).**

QA/QC des WCC-VOC

Überprüfung des analytischen Systems mit den WCC-VOC Standards.

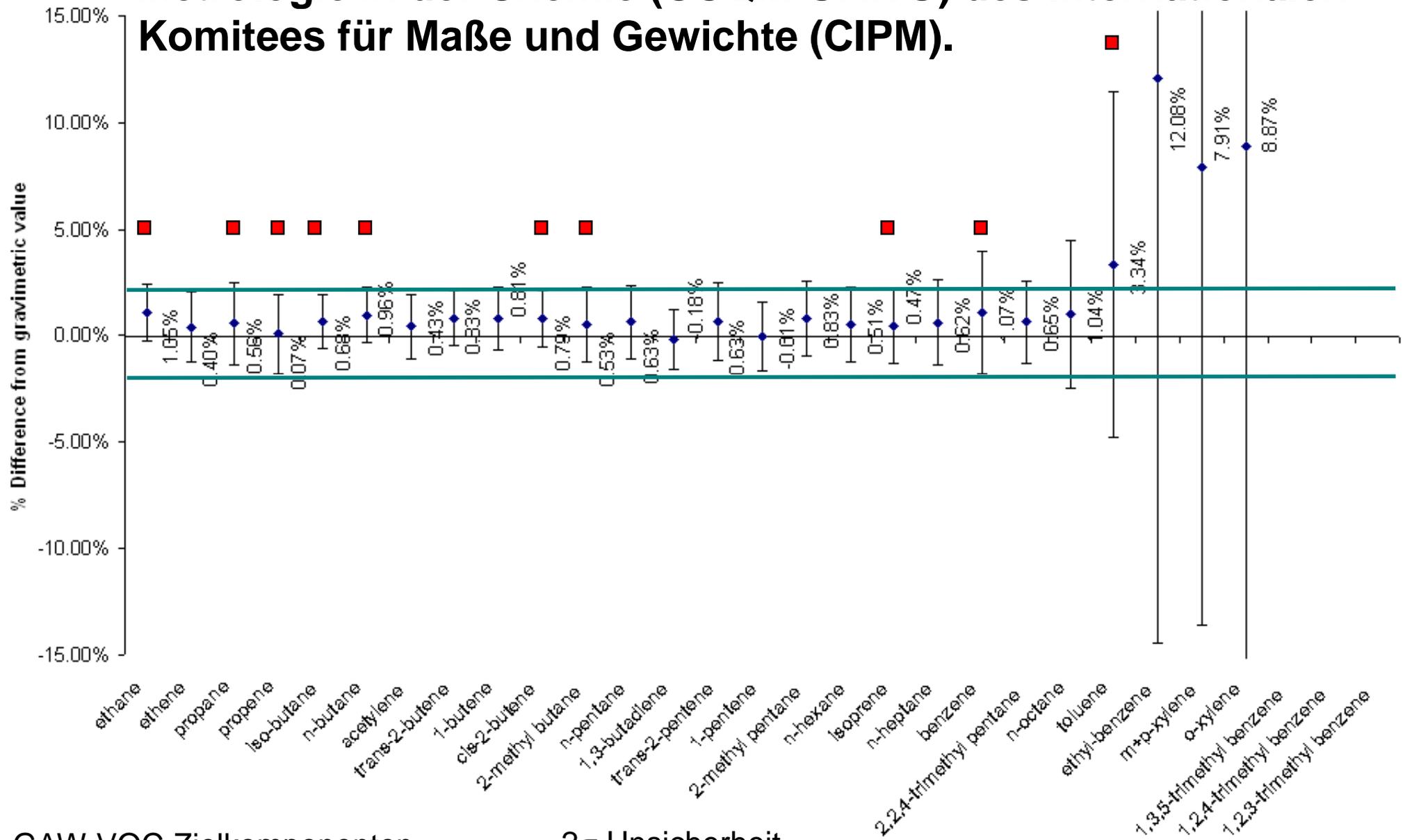
Systemstabilität in den Jahren 2007-2010



QA/QC des WCC-VOC



Teilnahme am EUROMET886 Vergleichsexperiments der Arbeitsgruppe Gasanalyse des beratenden Komitees für Metrologie in der Chemie (CCQM-GAWG) des Internationalen Komitees für Maße und Gewichte (CIPM).



Auditierte GAW Stationen und VOC Zentrallabors im Zeitraum 2007-2009

- **Global:** Jungfrauoch, Hohenpeißenberg, Cap Verde
- **Regional:** Rigi, Egbert
- **Zentrallabors:** Analyse, Probenahme und Transport/Lagerung der Luftproben
 - Institute of Alpine and Arctic Research (INSTAAR) der Global Monitoring Division (GMD) der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder CO, USA
 - Environmental Science and Technology Centre, Environment Canada, Ottawa, Canada (Globalstation Alert)
 - Max Plank Institut für Chemie, Mainz (CARIBIC Aircraft Atmospheric Monitoring Program)

Round-Robin Exercises and Audits

Ergebnisse der Experimente und Audits

Compound	A	B	C	D	E	F	G	H
Ethane	0.37	-0.78	-	-2.21	0.37	-1.36	-	6.57
Ethine	-1.13	-1.47	-	-14.98	-	-	-	6.07
Propane	0.00	-0.20	-12.72	-7.38	-0.37	-0.48	-	5.71
i-Butane	0.00	-0.61	-8.61	-2.32	0.00	-0.86	-12.64	5.64
n-Butane	0.00	-0.68	-8.77	-4.28	3.47	-	-6.82	5.37
i-Pentane	-0.77	-0.38	-9.98	-11.62	3.09	-0.54	-3.45	4.58
n-Pentane	-1.14	-0.54	-9.08	-2.70	0.57	-0.64	-11.54	4.52
Isoprene	-0.77	-0.51	27.45	-3.29	-6.73	0.10	-	-1.93
Benzene	0.38	-0.72	20.38	-0.85	-0.94	0.32	-8.98	1.67
Toluene	-8.11	-0.81	31.61	-2.84	-1.74	-1.28	-3.57	-0.32

- Not reported

Deviation in % from the WCC-VOC reference values (Standard D296263)

- Within Data Quality Objectives
- Outside Data Quality Objectives
- near Data Quality Objective

- Audit der GAW Globalstationen Pallas Finnland (PAL) und Cape Grim, Australien (CGO).
- Rekalibrierungen der GAW-VOC Laborstandards
- **Aufbau eines Systems zur Analyse von oxyVOC**
- Ankündigung:
Joint GAW-VOC/CCQM-GAWG Workshop im Juni 2010 in Helsinki, Finnland.

- Die Vergleichsexperimente und Audits im GAW-VOC Netzwerk zeigen zum Teil exzellente Ergebnisse.
- Abweichungen von den Ziel-Molfraktionen zeigen die Notwendigkeit von regelmäßigen QA/QC Maßnahmen
- Die Einrichtung von CCLs für VOC ist auf den Weg, muss aber weiterhin unterstützt werden.
- Die nächste Stufe in den QA/QC Maßnahmen des GAW-VOC Netzwerks sollte gestartet werden (weitere VOC, Regionalstationen).

Ich bedanke mich fürs Zuhören, die Finanzierung durch das



und für die exzellente

Zusammenarbeit des GAW Stationspersonals und ihrer Leiter während der Audits und Vergleichsexperimente

