

Charakterisierung und Einsatz eines PTR-ToF-MS zur Messung von flüchtigen organischen Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt der

Bergischen Universität Wuppertal

Fachbereich C: Mathematik und Naturwissenschaften

von

Hannah Sonderfeld

18.Dezember 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140403-101422-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20140403-101422-2>]

Abstract

This work describes the characterization of a PTR-ToF-MS and results from laboratory experiments as well as in-situ measurements of VOC during a field campaign.

Initially, the fragmentation of organic compounds in the drift tube of the instrument was investigated. Organic compounds of different classes were analysed to determine the different fragments and their ratios. Some typical fragment patterns were confirmed such as the loss of H₂O from aldehydes, a fragment of mass 81 for monoterpenes, protonated benzene as a fragment from substituted aromatics and NH₄⁺ for some amines. A signal of the same mass as protonated toluene was identified as a fragment from monoterpenes. The consideration of the fragmentation for the analysis of all following measurements is described step by step.

The relative transmission for protonated analytes depending on the mass was determined by measuring two gas standards covering the mass range from 33 to 181. Several correction terms were included. The investigations showed that the temperature of the gas standard influences the steepness of the transmission curve while the relative humidity of the sample does not.

For each compound (methanol, acetaldehyde, acetone/propanal, toluene, ethylbenzene/xylene, pinene) the best conditions to determine the normalized sensitivity were defined and long-term measurements showed a good overall stability. Under laboratory conditions the lower limit of detection ranged from 8 pptV for ethylbenzene/xylene to 180 pptV for methanol.

The advantages of PTR-ToF-MS such as high mass and time resolution are presented using the example of two product studies at reaction chambers. It was found that 70 % of toluene was removed at a TiO₂ surface under radiation with UV-light. Some oxygenated VOC were identified as products, but only in amounts close to the lower detection limit of the PTR-ToF-MS. In a photooxidation study of 3-methyl-2-nitrophenol one primary (C₇H₇NO₂) and one secondary (C₇H₅NO₄) product was identified. In combination with cAPECI the structure of the secondary product could be determined.

The PTR-ToF-MS was used to perform continuous real time measurements of VOC at Kleiner Feldberg, Taunus, Germany, during the PARADE campaign in 2011. Varying meteorological conditions influenced the mixing ratios. Oxygenated VOC were found to be mainly of biogenic origin with some anthropogenic influence. Compared to measurements in 2000 the mixing ratios of methanol and acetaldehyde increased by a factor of 10 and 20, respectively. As well as the OVOCs, monoterpenes showed a good agreement with modelled mixing ratios by a simple temperature dependent emission model. In contrast to the OVOCs 80 % less toluene was measured on average in 2011 compared to 2000. In comparison with the wind directions a source apportionment of toluene and ethylbenzene/xylene became apparent.

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	vi
1. Einleitung	1
2. Flüchtige organische Verbindungen in der Atmosphäre	3
3. Das PTR-ToF-MS	7
3.1. Die Reaktionsbedingungen in der Driftröhre	11
3.2. Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses	12
4. Charakterisierung des PTR-ToF-MS	17
4.1. Fragmentierung	17
4.1.1. Aldehyde	19
4.1.2. Monoterpene	23
4.1.3. Aromatische Verbindungen	29
4.1.4. Amine und Amide	33
4.2. Transmission	40
4.2.1. Von der Messung zur Transmissionskurve	43
4.2.2. Korrekturen bei der Bestimmung der Transmissionskurve	46
4.2.3. Diskussion der Fitfunktion	49
4.2.4. Einfluss der Gasflaschentemperatur auf die Transmissionskurve	51
4.2.5. Bestimmung der Transmissionskurve während PARADE	53
4.3. Kalibrationen	56
4.3.1. Empfindlichkeit	56
4.3.2. Untergrundsignal und Linearität	57
4.3.3. Einfluss der relativen Feuchte der Probe	58
4.3.4. Stabilität der Empfindlichkeit	63
4.3.5. Nachweisgrenze	67
5. Einsatz des PTR-ToF-MS bei Laborexperimenten	69
5.1. Abbau von Toluol an einer TiO ₂ -Oberfläche	69
5.2. Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol	73
5.3. Fazit	79
6. Einsatz des PTR-ToF-MS bei PARADE 2011	81
6.1. Standort und Umgebung	81
6.2. Experimenteller Aufbau bei PARADE	85

6.3. Meteorologie	86
6.4. Auswertung der Daten	89
6.4.1. Bestimmung des Untergrundsignals während PARADE	89
6.4.2. Bestimmung der Nachweisgrenzen während PARADE	90
6.4.3. Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses	93
6.4.4. Vergleich mit GC-Systemen	95
6.5. Ergebnisse und Diskussion	97
6.5.1. Methanol	100
6.5.2. Weitere oxigenierte VOC	107
6.5.3. Monoterpene	109
6.5.4. Aromatische Kohlenwasserstoffe	112
6.6. Vergleich mit anderen Studien	119
6.7. Fazit	121
7. Zusammenfassung	125
A. Anhang - Fragmentierung	139
A.1. Aldehyde	139
A.2. Monoterpene	142
A.3. Aromatische Verbindungen	148
A.4. Amine und Amide	154
B. Anhang - Gasstandards	161
C. Anhang - Kalibration	163
D. Anhang - Laborexperimente	165
D.1. Toluolabbau an TiO ₂	165
D.2. Photooxidation von 3M2NP	166
E. Anhang - PARADE 2011	167
E.1. Untergrund	167
E.2. Nachweisgrenze	174
E.3. Ausreißer	176
E.4. Weitere Ergebnisse	179

Symbole und Abkürzungen

PTR	Protonen-Transfer-Reaktion
MS	<i>Mass spectrometer</i> (Massenspektrometer)
ToF	<i>Time of Flight</i> (Flugzeit)
VOC	<i>Volatile organic compounds</i> (Flüchtige organische Verbindungen)
OVOC	Oxigenierte VOC
BVOC	Biogene VOC
VMR	<i>Volume mixing ratio</i> (Volumenmischungsverhältnis)
ppt	10^{-12} (<i>parts per trillion</i>)
ppb	10^{-9} (<i>parts per billion</i>)
ppm	10^{-6} (<i>parts per million</i>)
τ	Lebensdauer
k	Reaktionskonstante
[X]	Konzentration von X
NO _x	Stickoxide (NO + NO ₂)
H ₃ O ⁺	Primärion
H ₃ O ⁺ (H ₂ O) _n	Wassercluster (n=1,2,...)
R	Analyt
RH ⁺	Protonierter Analyt (Quasimolekülion)
PA	Protonenaffinität
I_X	Gemessenes Signal von X in cps
I_X^{norm}	Normiertes Signal von X in ncps
cps	counts per second
ncps	normalized counts per second
M	Massenspur
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
E	Elektrisches Feld
N	Neutralgasdichte in cm^{-3}
Td	Townsend (Einheit von E/N, $1 Td = 10^{-17} V \cdot cm^2$)
L	Länge der Driftröhre (9,2 cm)
U_{drift}	An der Driftröhre angelegte Spannung
p_{drift}	Druck in der Driftröhre
T_{drift}	Temperatur in der Driftröhre
R	Universelle Gaskonstante ($8,314 J/(mol \cdot K)$)
N_A	Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
v_{drift}	Driftgeschwindigkeit
μ	Ionenmobilität
DGM	Dynamisches Gasmischsystem

T_X	Transmission von X
$T_X^{rel.}$	Relative Transmission von X
F_i	Fragmentierungskoeffizient
TIC	Total Ion Count
f_{TIC}	Anteil am TIC
f_I	Isotopenfaktor
S	<i>Sensitivity</i> (Empfindlichkeit)
RH	Relative humidity (Relative Feuchte)
μ_D	Dipolmoment
NWG	Nachweisgrenze (Limit of Detection)
FID	Flammenionisationsdetektor
3M2NP	3-Methyl-2-nitrophenol
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-(Spektrometer)
cAPECI	capillary Atmospheric Pressure Electron Capture Ionization
PARADE	PARADE - PA rticles and RA dicals: D iel observations of the impact of urban and biogenic E missions
ü.NN	über Normalnull (über Meereshöhe)

1. Einleitung

Die Proton-Transfer-Reaktion - Massenspektrometrie (PTR-MS) bietet seit Mitte der 1990er Jahre die Möglichkeit des Online-Monitorings von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in komplexen gasförmigen Proben unbekannter Zusammensetzung (HANSEL et al., 1995). In den Anfängen wurde die PTR mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Quad-MS) gekoppelt, mit dem mehrere einzelne Massenspuren in einem Zyklus verfolgt werden konnten. Seit einigen Jahren wird diese weiche Ionisationsmethode auch zusammen mit einem Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) betrieben, wodurch die Zeit- und die Massenauflösung erhöht werden konnten (JORDAN et al., 2009a; GRAUS et al., 2010). Zudem enthält jeder Scan ein komplettes Massenspektrum anstelle von Signalen einzelner ausgewählter Massen. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen wurden mit einem PTR-ToF-MS durchgeführt.

Die Anwendungsmöglichkeiten von PTR-MS erstrecken sich auf viele unterschiedliche Bereiche. In der Medizin kann diese Technik zur Analyse von Atemluft eingesetzt werden und Hinweise auf Krankheiten und die Einnahme von Medikamenten liefern (LINDINGER et al., 1998a; HERBIG et al., 2009; BAJTAREVIC et al., 2009; HAICK et al., 2014). Spuren von Sprengstoffen können mittels PTR-MS detektiert und identifiziert werden, was z.B. zur Sicherheit an Flughäfen beitragen kann (JÜRSCHIK et al., 2010). In der Lebensmittelindustrie wird PTR-MS zur Analyse von Aromastoffen eingesetzt. SOUKOULIS et al. (2013) haben ein PTR-ToF-MS zur Verfolgung des Reifungsprozesses von Äpfeln bei der Lagerung eingesetzt und YERETZIAN et al. (2002) konnten die Freisetzung von VOC während des Röstprozesses von Kaffeebohnen und der Zubereitung eines Aufgusses beobachten. Kurzfristige Änderungen können mit einem PTR-MS umgehend beobachtet werden.

Ein weiterer bedeutender Bereich ist der Einsatz von PTR-MS in der Atmosphärenforschung, in den die vorliegende Arbeit einzuordnen ist. Aufgrund der großen Variation an VOC in der Atmosphäre (GOLDSTEIN und GALBALLY, 2007) und der Prozesse, die sie unterlaufen, sowie vielfältiger, teilweise lokal eingegrenzter Quellen, wird eine zeitlich hochauflösende und sensitive Messtechnik benötigt. Das PTR-MS bietet sich für die Atmosphärenforschung an, da es transportabel ist und Luft direkt angesaugt und im Gegensatz zur vielfach verwendeten Gaschromatographie ohne vorherige Anreicherung analysiert werden kann. Dadurch sind Messungen in Echtzeit direkt vor Ort möglich. Mit PTR-MS können Mischungsverhältnisse bestimmt und deren zeitlicher Verlauf dokumentiert werden. Der zusätzliche Einsatz eines Ultraschallanemometers ermöglicht zudem die Messung von Flüssen der VOC, um Austauschprozesse z.B. zwischen Biosphäre und Atmosphäre zu untersuchen (MÜLLER et al., 2009).

Viele Messungen von VOC mittels PTR-MS wurden bereits von verschiedenen Plattformen aus in der Atmosphäre durchgeführt (HEWITT et al. (2003); DE GOUW und WARNEKE (2007); BLAKE et al. (2009) und darin enthaltene Quellen). Dennoch gibt es weiterhin viele Unklarheiten über Quellen und Senken von VOC und deren Auswirkungen auf die Chemie der Atmosphäre (ATKINSON, 2000; WILLIAMS, 2004). Zudem können sich die Art und Stärke der Emissionen durch Änderungen des Klimas und durch Maßnahmen und Aktivitäten des Menschen ändern. Beides erfordert weitere Messungen, um die Vielfältigkeit der Quellen zu erfassen und eine kontinuierliche Weiterführung der Messungen, um Änderungen zu dokumentieren. Weiterhin besteht auch Bedarf eines besseren Verständnisses der Mechanismen, die biogene Emissionsraten bestimmen und somit die Variationen der Emissionen beeinflussen (GUENTHER, 2013).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zum einen mit der ausführlichen Charakterisierung des PTR-ToF-MS und zeigt zum anderen den Einsatz desselben bei Produktstudien atmosphärisch relevanter VOC in Simulationskammern und bei einer nationalen Feldkampagne unter realen Bedingungen. Bei der Charakterisierung wurde zuerst die Fragmentierung der VOC im Instrument untersucht, die bei der Auswertung aller weiteren Messungen berücksichtigt werden muss. Desweiteren wurde untersucht, wie die Empfindlichkeit des Instrumentes von der relativen Feuchte der Probe abhängt, und es wurden Messungen zur zeitlichen Stabilität des Instrumentes durchgeführt. Die Leistungsfähigkeit des PTR-ToF-MS beim Einsatz an Simulationskammern als Ergänzung zu anderen Messtechniken wird anhand von zwei Produktstudien demonstriert. Schließlich werden Ergebnisse vorgestellt, die mit dem PTR-ToF-MS bei Messungen der Luftzusammensetzung am Kleinen Feldberg im Taunus unter sowohl biogenem als auch anthropogenem Einfluss bei realen atmosphärischen Bedingungen erzielt wurden.

2. Flüchtige organische Verbindungen in der Atmosphäre

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung flüchtiger organischer Verbindungen (*engl.: volatile organic compounds, VOC*) in der Atmosphäre. Bevor auf die Messtechnik eingegangen wird, wird in diesem Kapitel ein Überblick über die gemessenen Verbindungen in der Atmosphäre vermittelt.

Als flüchtige organische Verbindungen werden Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die bis zu 15 Kohlenstoffatome haben und die bei einer Temperatur von 25 °C einen Dampfdruck von mehr als 10 Pa und unter Atmosphärendruck einen Siedepunkt unterhalb von 260 °C haben. Sie können neben Kohlen- und Wasserstoff noch weitere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Halogene enthalten. Methan wird aufgrund seiner geringen Reaktivität und der damit verbundenen sehr langen Lebensdauer in der Troposphäre nicht zu den VOC gezählt (WILLIAMS und KOPPMANN, 2007). Desweiteren gibt es auch die Bezeichnung OVOC (KOPPMANN und WILDT, 2007) bzw. oxVOC (STEINER und GOLDSTEIN, 2007) für oxigenierte VOC und BVOC für biogene VOC.

VOC umspannen in der Atmosphäre einen sehr weiten Bereich, sowohl die Anzahl verschiedener Verbindungen betreffend, als auch bezogen auf die vorkommenden Größenordnungen des Volumenmischungsverhältnisses (*engl.: volume mixing ratio, VMR*). Für eine bessere Übersichtlichkeit wird im Folgenden meistens die Kurzform Mischungsverhältnis oder die Abkürzung VMR verwendet. Es wurden bereits zehntausende verschiedene organische Verbindungen in der Atmosphäre gemessen und das entspricht vermutlich nur einem Bruchteil der tatsächlich vorkommenden Verbindungen (GOLDSTEIN und GALBALLY, 2007). Sie kommen in Mischungsverhältnissen von einigen ppt (10^{-12} , *engl.: parts per trillion*) bis zu mehreren ppb (10^{-9} , *engl.: parts per billion*) vor (WILLIAMS und KOPPMANN, 2007).

Bei Betrachtung des Ursprungs atmosphärischer VOC bietet sich eine Unterteilung in biogene und anthropogene Quellen an. Einige organische Verbindungen werden aus biogenen und anthropogenen Quellen emittiert. Die globalen Emissionen aus biogenen Quellen liegen bei ca. 1000 Tg/Jahr (GUENTHER et al., 2012) und sind damit um ein Vielfaches höher als die anthropogenen Emissionen mit knapp 190 Tg/Jahr (REIMANN und LEWIS, 2007).

Biogene VOC werden vorwiegend von Bäumen in die Atmosphäre abgegeben. Weitere Quellen sind Sträucher, Gräser, Nutzpflanzen, verrottende Biomasse und der Ozean. In geringem Maße werden VOC auch durch Insekten und Mikroben emittiert (GUENTHER, 2013; KESSELMEIER und STAUDT, 1999). Isopren macht dabei die Hälfte aller biogenen Emissionen aus, gefolgt von den Monoterpenen und oxigenierten VOC (GUENTHER

et al., 2012). Die Funktion der BVOC für Pflanzen ist nur wenig verstanden. Sie spielen zum Beispiel eine wichtige Rolle bei der Verteidigung gegen Befall durch Schädlinge und Krankheiten, indem sie diese direkt abwehren oder andere Insekten zum Schutz anlocken. Sie dienen auch zur Anlockung von Insekten zur Übertragung von Pollen und es gibt Hinweise auf Schutzfunktionen gegen starke Hitze oder Sonneneinstrahlung (KESSELMEIER und STAUDT (1999) und darin enthaltenen Quellen).

Die Emissionsraten der BVOC werden durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Saisonale Schwankungen werden durch die unterschiedlich starke physiologische Aktivität der Pflanzen geprägt. Auch die photochemische Produktion von OVOC zeigt eine Abhängigkeit von den Jahreszeiten, da sie von der Sonneneinstrahlung abhängt (JORDAN et al., 2009b; SECO et al., 2011). Kurzzeitige Änderungen in den Quellen- und Senkenstärken zeigen sich im Tagesgang der Mischungsverhältnisse der VOC. Hinzu kommen Schwankungen auf kürzeren Zeitskalen. Insbesondere haben die Lufttemperatur und die Lichtintensität einen Einfluss auf kurzzeitige Schwankungen und den Tagesgang (LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009). Auch die Windverhältnisse können im Wesentlichen den Verlauf der Mischungsverhältnisse während eines Tages bestimmen (SECO et al., 2013).

Global ist die größte Quelle anthropogener VOC die Herstellung und der Verbrauch fossiler Brennstoffe. Weitere Quellen sind vom Menschen initiierte Biomasseverbrennung, Verbrauch von Biokraftstoffen und industrielle Produktion (REIMANN und LEWIS, 2007). Verkehrsemissionen stellen eine bedeutende Quelle für aromatische Verbindungen dar. Toluol und Xylol werden vielfach auch als Lösungsmittel in der Industrie verwendet und gelangen dadurch in die Atmosphäre. Auch oxigenierte VOC, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, oxigenierte Aromaten und Aceton, gelangen beim Einsatz als Lösungsmittel in die Atmosphäre und entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von fossilen Brennstoffen (REIMANN und LEWIS, 2007).

Über verschiedene Mechanismen werden die VOC wieder aus der Atmosphäre entfernt. Die bedeutendste Senke ist die Oxidation durch OH-Radikale, auch photochemischer Abbau genannt. Als Endprodukte entstehen dabei CO_2 und H_2O . Desweiteren tragen auch O_3 , NO_3 und Halogenradikale zum Abbau atmosphärischer VOC bei. Beim photochemischen Abbau können weitere reaktive, leichtflüchtige Verbindungen entstehen, die selbst wiederum oxidiert werden. Einige VOC, insbesondere Aldehyde und Ketone, werden durch Photolyse abgebaut, wobei HO_x -Radikale entstehen. Außerdem trägt die trockene und nasse Deposition zur Entfernung von VOC aus der Atmosphäre bei (WILLIAMS und KOPPMANN, 2007; REIMANN und LEWIS, 2007; KOPPMANN und WILDT, 2007). VOC führen auch zur Bildung von sekundärem organischen Aerosol (*engl.: secondary organic aerosol*, SOA) oder lagern sich an schon vorhandenem Aerosol ab und werden so aus der Gasphase entfernt. Anschließend unterliegen sie entweder in der Aerosolformation der Deposition oder sie können aus dieser wieder verdampfen und gelangen wieder in die Gasphase (GOLDSTEIN und GALBALLY, 2007; WILLIAMS und KOPPMANN, 2007).

Die Lebensdauer τ eines VOC in der Atmosphäre ist definiert als die Zeit, die es dauert, bis die anfängliche Konzentration des VOC auf $1/e$ abgefallen ist. Erfolgt der Abbau durch das OH-Radikal, kann sie über die Reaktionskonstante k_{OH} berechnet werden (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 2000):

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]} \quad (2.1)$$

Da die Reaktionskonstanten der VOC unterschiedlich sind, haben sie unterschiedlich lange Lebensdauern in der Atmosphäre. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität haben biogene VOC eine kurze Lebensdauer in der Atmosphäre. Bei den Monoterpenen liegen sie in Bezug auf den Abbau durch OH oder O_3 im Bereich von Sekunden bis wenige Stunden (ATKINSON et al., 1986), wodurch ihre Verteilung in der Atmosphäre stark durch die Quellenverteilung beeinflusst ist (STEINER und GOLDSTEIN, 2007).

Einmal in die Atmosphäre gelangt, haben VOC direkte und indirekte Auswirkungen auf die Gesundheit von Menschen und Pflanzen, auf die Chemie der Atmosphäre und auf das Klima. Benzol, welches durch den Gebrauch von Treibstoffen emittiert wird, gilt als krebserregend und hat somit einen direkten Effekt auf die Gesundheit (BRAVO et al., 2002).

Als Vorläufersubstanzen für sekundäres organisches Aerosol haben VOC vielfältige Auswirkungen. Im Kontakt mit dem Menschen können Aerosole die Gesundheit in vielerlei Hinsicht beeinträchtigen (PÖSCHL, 2005; MAUDERLY und CHOW, 2008). Als Bestandteile der Atmosphäre haben sie Auswirkungen auf die Eigenschaften der Wolken und damit auf den Strahlungshaushalt der Erde. Die VOC selbst können ebenfalls die Eigenschaften der Partikel, z. B. die Reflektivität, beeinflussen, wenn sie sich auf der Oberfläche anlagern (WILLIAMS, 2004).

Bei der Oxidation von VOC in der Atmosphäre entsteht bei Anwesenheit von NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) und Sonnenlicht Ozon, welches giftig für Menschen und Pflanzen ist (WILLIAMS und KOPPMANN, 2007). Manche VOC haben auch einen Effekt auf das Klima, weil sie wie Treibhausgase wirken (WILLIAMS, 2004).

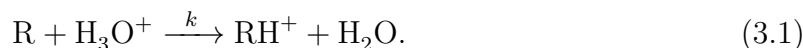
3. Das PTR-ToF-MS

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem PTR-ToF-MS (Proton-Transfer-Reaktion - Flugzeitmassenspektrometer) der Firma IONICON durchgeführt. Dabei werden die VOC durch Übertragung eines Protons ionisiert und können anschließend massenspektrometrisch analysiert werden. Eine vorgeschaltete Anreicherung der Probe ist nicht notwendig. Die zu analysierende Gasprobe wird direkt in das System geleitet, so dass man von einer Echtzeitmessung sprechen kann. Im Folgenden wird der wesentliche Aufbau des Instrumentes beschrieben und auf einige Besonderheiten eingegangen. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Komponenten des Aufbaus findet sich in SONDERFELD (2010).

Abbildung 3.1 zeigt die schematische Darstellung des PTR-ToF-MS. Zur Protonierung der VOC werden H_3O^+ -Ionen eingesetzt. Diese werden in der Ionenquelle, die aus einer Hohlkathode und einer Quellendriftregion besteht, aus Wasserdampf erzeugt. In der Hohlkathode entstehen durch Elektronenionisation (EI) zunächst viele ionisierte Bruchstücke von Wasser. In der Quellendriftregion bilden sie unter anderem durch die Reaktion mit neutralen Wassermolekülen H_3O^+ -Ionen mit einer Reinheit von über 99,5% (HANSEL et al., 1995).

Über einen Venturi-Einlass gelangen die als Primärionen bezeichneten H_3O^+ -Ionen in die Driftröhre. Die Driftröhre ist die Reaktionskammer des PTR-ToF-MS, in der die Analyten protoniert werden. Sie ist aus Edlestahlringen mit einem Innendurchmesser von 12 mm aufgebaut. Dazwischen befinden sich PTFE-Ringe (Teflon) mit einem etwas größeren Innendurchmesser (S. Haidacher, IONICON, persönliche Mitteilung 2009). Kurz hinter dem Venturi-Einlass befindet sich der Probeneinlass. Über die Länge der Driftröhre L von 9,2 cm liegt die Driftspannung U_{drift} an. Sie wird über ein Widerstandsnetzwerk aufgeteilt, so dass die Spannung über mehrere Stufen hinweg ansteigt und ein homogenes elektrisches Feld E in der Reaktionskammer entsteht. Der Ionen-transport durch die Driftröhre erfolgt durch dieses elektrische Feld. Dadurch wird ein schnell fließendes Trägergas überflüssig (DE GOUW und WARNEKE, 2007).

Die Ionisierung der Analyten R erfolgt in der Driftröhre durch eine Proton-Transfer-Reaktion (PTR):



Dabei entsteht das sogenannte Quasimolekülion RH^+ . Die PTR verläuft exotherm, wenn die Protonenaffinität (PA) des Analyten über der von Wasser mit 691 kJ/mol (HUNTER und LIAS, 1998) liegt. Die Hauptbestandteile der Luft haben eine niedrigere

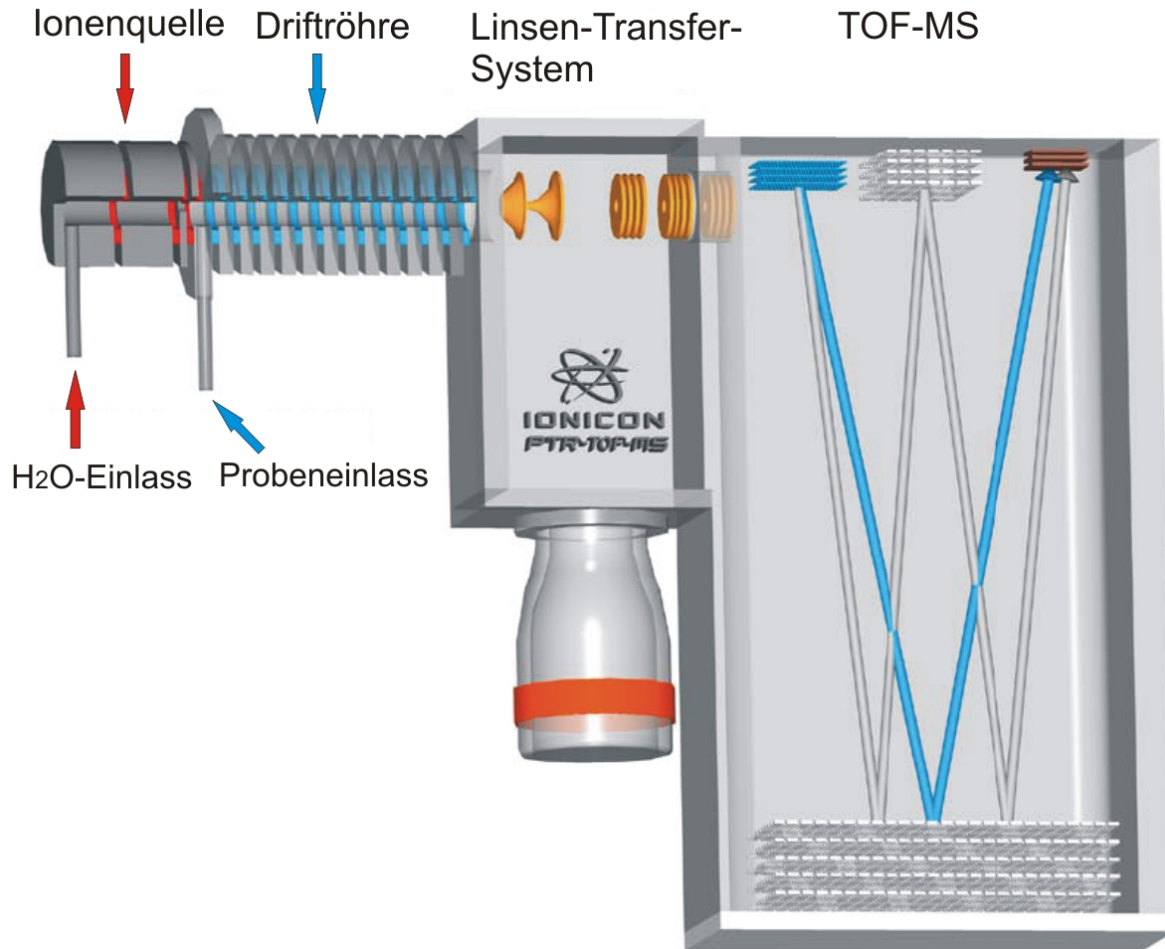


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des PTR-ToF-MS mit Ionenquelle, Driftröhre, Linsen-Transfer-System und Flugzeitmassenspektrometer (*engl.: Time of Flight Mass Spectrometer, ToF-MS*)(adaptiert von IONICON (2008)).

Protonenaffinität als Wasser und werden nicht protoniert. Die meisten VOC haben eine ausreichend hohe PA, so dass sie nach Gleichung (3.1) protoniert werden. Lediglich Alkane und kurzkettige Alkene sind davon ausgenommen (LINDINGER et al., 1998a). Die PTR, die zur chemischen Ionisation (CI) gezählt wird, ist eine weiche Ionisationsmethode. Dabei tritt wesentlich weniger Fragmentierung des Analyten auf als z. B. bei der Elektronenionisation, wodurch die Interpretation der Spektren erleichtert wird, insbesondere die Bestimmung der Molmasse (BUDZIKIEWICZ und SCHÄFER, 2005).

Ein kontinuierlicher Ionenstrahl verlässt die Driftröhre und wird beim Durchgang durch das Linsen-Transfer-System fokussiert. Desweiteren erfolgt eine Reduzierung des Drucks, so dass das Massenspektrometer bei einem Druck im Bereich von 10^{-7} hPa betrieben werden kann. Als Massenanalysator ist ein Flugzeitmassenspektrometer, das

„TofInsight“, der Firma „Tofwerk AG“ integriert (TOFWERK, 2007). Die Ionen werden im Massenspektrometer orthogonal zur ursprünglichen Richtung des Ionenstrahls beschleunigt und auf die Flugstrecke extrahiert. An einem Ionenspiegel werden sie einmal reflektiert, bevor sie den Detektor erreichen (blauer Flugpfad in Abbildung 3.1). Es ist auch möglich, einen W-förmigen Flugpfad einzustellen (grauer Flugpfad), wobei die Ionen zwei weitere Male reflektiert werden, bevor sie den Detektor erreichen. Diese Einstellung wurde für die vorliegende Arbeit nicht verwendet. Bei dem Detektor handelt es sich um zwei Mikrokanalplatten (*engl.: Microchannel Plate, MCP*) in Chevron-Anordnung. Die Antwort des Detektors ist in einem Bereich von einigen ppt bis zu wenigen ppm linear. Das entspricht den Anforderungen für Messungen von VOC in der Troposphäre. Die Daten wurden zunächst mit dem „PTRMS TOF Viewer“ (IONICON, 2009) bearbeitet. Die Ausgabe enthielt den zeitlichen Verlauf der Signalintensität I_{RH^+} eines protonierten Analyten RH^+ in cps (*engl.: counts per second*).

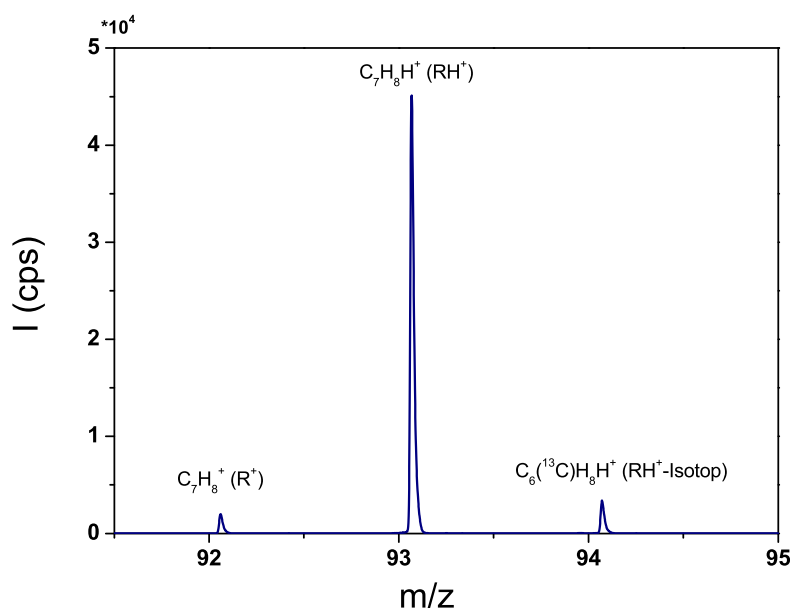


Abbildung 3.2.: Ausschnitt aus dem Massenspektrum von Toluol. Neben dem Peak des Quasimolekülions (RH^+) ist auch der Isotopen-Peak und der durch Ladungsübertragung entstandene Peak (R^+) zu sehen.

Im Massenspektrometer werden die protonierten Analyten anhand ihrer Masse voneinander getrennt. Aufgrund der sanften Ionisierungsmethode erwartet man ein übersichtliches Massenspektrum. Durch die Protonierung wird ein VOC mit der um die Masse eines Protons erhöhten Molekülmasse detektiert. Zudem sind je nach Intensität ein bis zwei Isotopenpeaks der nächsten beiden höheren Massen zu sehen, deren Intensität von der Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül abhängt. Da in der Ionenquelle auch immer ein geringer Anteil an NO^+ und O_2^+ entsteht, findet in geringem Maße auch Ladungsübertragung zwischen diesen Störionen und den VOC statt. Bei einer ausreichend

hohen Konzentration eines VOC wird dieser Peak (R^+) im Massenspektrum beobachtet (siehe Abbildung 3.2). Dieser Peak ist bei atmosphärischen Mischungsverhältnissen meistens jedoch nicht zu sehen.

Die Massenauflösung des PTR-ToF-MS liegt im Bereich von $m/\Delta m \sim 5000$ (FWHM), d.h. Moleküle gleicher nominaler Masse, aber unterschiedlicher Summenformel können anhand ihrer exakten Masse unterschieden werden. In Abbildung 3.3 ist als Beispiel ein Ausschnitt eines Massenspektrums mit Benzaldehyd und Ethylbenzol/Xylol gezeigt. Beide haben eine nominale Masse von 107, unterscheiden sich aber in der Zusammensetzung. Benzaldehyd enthält unter anderem ein Sauerstoffatom und ist im Massenspektrum zu niedrigerem m/z verschoben.

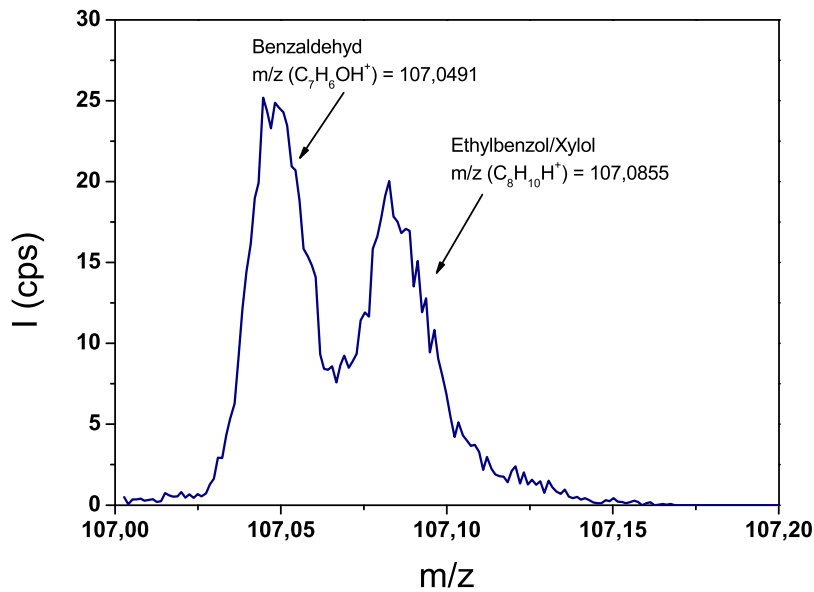


Abbildung 3.3.: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des PTR-ToF-MS. Es wurde ein Gasstandard gemessen, der Benzaldehyd, Ethylbenzol und Xylol enthält. Im Massenspektrum sind die protonierten Analyten dargestellt.

In vielen Fällen treten für ein Molekül neben den eben genannten Peaks noch weitere auf. Es können Fragmente sein oder Molekülverbunde, wie Wassercluster oder Dimere. In manchen Fällen tritt auch eine Kombination aus beidem auf, wie z. B. bei manchen Alkoholen durch die Bildung eines Dimers und anschließendem Verlust von Wasser (MALEKNIA et al., 2007). In Kapitel 4.1 werden Messungen und deren Ergebnisse zum Fragmentierungsverhalten einiger VOC vorgestellt.

Für die Messung atmosphärischer Spurengase ist ein Massenbereich bis m/z 450 sinnvoll. Auch wenn die meisten VOC deutlich kleinere Massen haben, dient der große Massenbereich dazu, dass alle Ionen den Detektor erreicht haben, bevor der nächste Extraktionspuls gegeben wird. Dadurch können Artefakte durch schwere Ionen vermieden werden.

3.1. Die Reaktionsbedingungen in der Driftröhre

In diesem Abschnitt werden einige Größen und Zusammenhänge vorgestellt, die die Reaktionen in der Driftröhre beeinflussen. Schließlich wird die Reaktionszeit in der Driftröhre berechnet.

Durch das elektrische Feld $E = U_{drift}/L$ werden die Ionen durch die Driftröhre transportiert (TAIPALE et al., 2008; DE GOUW und WARNEKE, 2007). Die Neutralgasdichte N ergibt sich durch den Druck p_{drift} und die Temperatur T_{drift} in der Driftröhre (TAIPALE et al., 2008):

$$N = N_A \frac{p_{drift}}{R \cdot T_{drift}} \quad (3.2)$$

mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro-Konstante) und $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ (universelle Gaskonstante).

Das Verhältnis des elektrischen Feldes zur Neutralgasdichte fasst die wichtigen Parameter der Driftröhre, die die Reaktionen beeinflussen, zusammen und ist ein Indikator für die Kollisionsenergie (TANIMOTO et al., 2007):

$$\frac{E}{N} = \frac{R}{N_A \cdot L} \frac{T_{drift} \cdot U_{drift}}{p_{drift}}. \quad (3.3)$$

Das Verhältnis E/N wird in „Townsend“ (Td) angegeben mit $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ (MASON und MCDANIEL, 1988). Eine Erhöhung des elektrischen Feldes bewirkt eine Reduzierung der Clusterbildung (DE GOUW und WARNEKE, 2007). Eine ausführlichere Beschreibung zur Verteilung der Wassercluster anhand von Beispielmessungen ist in SONDERFELD (2010) zu finden. Die Zunahme des Fragmentierungsgrades mit höherem E/N wird in Abschnitt 6.5.3 vorgestellt.

Zwischen der elektrischen Feldstärke und der Driftgeschwindigkeit v_{drift} der Ionen besteht ein proportionaler Zusammenhang (MASON und MCDANIEL, 1988):

$$v_{drift} = \mu \cdot E, \quad (3.4)$$

wobei die Proportionalitätskonstante μ die Ionenmobilität ist. Üblicherweise wird die reduzierte Ionenmobilität μ_0 angegeben, die sich auf die Standardbedingungen bezieht (VIEHLAND und MASON, 1995):

$$\mu_0 = \mu \frac{N}{N_0} = \mu \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (3.5)$$

N_0 ist die nach Gleichung (3.2) berechnete Partikelanzahldichte unter Standardbedingungen $T_0 = 273,15 \text{ K}$ und $p_0 = 1013 \text{ hPa}$. Ersetzt man in Gleichung (3.4) die Ionenmobilität durch Gleichung (3.5), erhält man schließlich die Driftgeschwindigkeit in Abhängigkeit von E/N (DE GOUW und WARNEKE, 2007):

$$v_{drift} = \mu_0 \cdot N_0 \cdot \frac{E}{N}. \quad (3.6)$$

Die Zeit, die die Ionen in der Driftröhre verbringen, entspricht der Reaktionszeit und kann über das Weg-Zeit-Gesetz berechnet werden:

$$t = \frac{L}{v_{drift}} = \frac{L}{\mu_0 \cdot N_0} \left(\frac{E}{N} \right)^{-1}. \quad (3.7)$$

Einsetzen von E/N (Gleichung (3.3)) und N_0 ergibt eine Gleichung für die Reaktionszeit in Abhängigkeit der bekannten Größen sowie Messparameter:

$$t = \frac{L^2 \cdot T_0 \cdot p_{drift}}{\mu_0 \cdot p_0 \cdot T_{drift} \cdot U_{drift}}. \quad (3.8)$$

Unter üblichen Messbedingungen von $p_{drift} = 2,2 \text{ hPa}$, $T_{drift} = 333,15 \text{ K}$ und $U_{drift} = 540 \text{ V}$ ergibt sich eine typische Reaktionszeit von $t = 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Für die Länge der Driftröhre wurde $L = 9,2 \text{ cm}$ und für die reduzierte Ionenbeweglichkeit $\mu_0 = 2,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eingesetzt. Dieser Wert stammt aus DOTAN et al. (1976), die die reduzierte Ionenmobilität für H_3O^+ in Stickstoff in einem Bereich von $0 - 280 \text{ Td}$ bei 298 K bestimmt haben. Für den Bereich oberhalb von 50 Td geben sie einen Fehler von $\pm 4\%$ an. Für 130 Td kann ein Wert von $\mu_0 = 2,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ anhand ihrer Grafik abgelesen werden. WARNEKE et al. (2001) haben in Messungen zur Mobilität von H_3O^+ und dem ersten Wassercluster und mit einer Rechnung diesen Wert bestätigt.

3.2. Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses

Die Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses eines Analyten leitet sich vom Geschwindigkeitsgesetz der Proton-Transfer-Reaktion ab. Die Herleitung bis zu einer Gleichung für die Berechnung des VMR aus bekannten Parametern und den Messsignalen wird in diesem Abschnitt dargelegt.

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Proton-Transfer-Reaktion (Gleichung 3.1) lautet nach LINDINGER (1986):

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = -k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}], \quad (3.9)$$

wobei k die Reaktionskonstante und $[\text{X}]$ die Partikelanzahlkonzentration in $1/\text{cm}^3$ ist. Die Konzentration der H_3O^+ -Ionen liegt typischerweise im Bereich von 10^4 cm^{-3} . Unter der Voraussetzung, dass der Analyt in Konzentrationen unterhalb von wenigen ppmV vorliegt, reagiert nur ein sehr geringer Anteil der H_3O^+ -Ionen und ihre Konzentration bleibt annähernd konstant. Es gilt dann $[\text{R}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{RH}^+]$ (STEINBACHER et al., 2004) und man spricht von einer Reaktion pseudoerster Ordnung. Mit diesen Annahmen kann das Geschwindigkeitsgesetz integriert werden:

$$\int_{[\text{H}_3\text{O}^+]_{t_0}}^{[\text{H}_3\text{O}^+]_{t_1}} \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -k[\text{R}] \int_{t_0}^{t_1} dt. \quad (3.10)$$

Dabei ist $t = t_1 - t_0$ die Reaktionszeit und es ergibt sich für die Primärionenkonzentration zum Zeitpunkt t_1 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{t_1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{t_0} \cdot e^{-k[\text{R}]t}. \quad (3.11)$$

Die Konzentration des protonierten Analyten $[\text{RH}^+]$ am Ende der Driftröhre berechnet sich aus der Differenz der Primärionenkonzentration zu Beginn der Reaktionszeit und am Ende:

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{t_0} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{t_1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{t_0} (1 - e^{-k[\text{R}]t}). \quad (3.12)$$

Für kleine Argumente $k[\text{R}]t$ kann die Exponentialfunktion in einer Reihe entwickelt werden und durch Abbruch nach dem zweiten Glied genähert werden, so dass aus Gleichung (3.12) folgt:

$$[\text{RH}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{t_0} k[\text{R}]t. \quad (3.13)$$

Gleichung (3.13) beschreibt, wieviel RH^+ -Ionen in der Driftröhre erzeugt wurden und in die Detektoreinheit übergehen. Für kleine Dichten des Analyten $[\text{R}]$ kann $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{t_0} = \textit{konst.}$ angenommen werden (HANSEL et al., 1995). STEINBACHER et al. (2004) haben eine Abnahme der H_3O^+ -Ionen von 1% für insgesamt 1 ppm VOC und einer Reaktionszeit von $t = 100 \mu\text{s}$ berechnet.

Für die bisherigen Überlegungen wurde angenommen, dass nur ein Analyt R mit den H_3O^+ -Ionen reagiert. In realen Luftproben sind aber eine Vielzahl von Analyten vorhanden, so dass der Ausdruck $k[\text{R}]$ in Gleichung 3.9 durch die Summe über alle in der Probe enthaltenen VOC $\sum_i k_i[\text{R}_i]$ ersetzt werden muss (DE GOUW und WARNEKE, 2007).

Zur Berechnung der Konzentration eines Analyten R wird nun Gleichung (3.13) folgendermaßen umgestellt:

$$[\text{R}] = \frac{1}{kt} \cdot \frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (3.14)$$

Gleichung 3.14 liegt die Annahme zu Grunde, dass sich die Konzentration in einem Volumenelement, das sich mit der Driftgeschwindigkeit der Primärionen entlang der Driftröhre bewegt, nur aufgrund der PTR ändert (siehe KECK et al. (2007)). Protonierte VOC weisen aber eine niedrigere Ionenmobilität als die Primärionen auf, die mit der Masse abnimmt. Die Massenabhängigkeit der Ionenmobilität ist bei BÖHRINGER et al. (1987) für Ionen in Luft unter Nullfeld-Bedingungen gezeigt. Unter Berücksichtigung dieses Effekts haben KECK et al. (2007) einen Korrekturfaktor eingeführt, der die unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten aufgreift. Dadurch ändert sich Gleichung 3.14 zu:

$$[\text{R}] = \frac{1}{kt} \cdot \frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{\mu_{\text{RH}^+}}{\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (3.15)$$

In der Literatur sind nur wenige Daten zur Ionenmobilität von VOC vorhanden. Daten zur reduzierten Ionenmobilität von VOC bei erhöhtem elektrischen Feld, wie sie hier nötig wären, liegen nicht vor (Gary Eiceman, New Mexico State University; Billy Boyle, Owlstone; persönliche Kommunikation). Daher wird dieser Korrekturterm bei den weiteren Überlegungen erst einmal nicht weiter berücksichtigt. In Kapitel 4, Abschnitt 4.2.2, wird darauf noch einmal eingegangen.

In der Atmosphärenforschung wird aus praktischen Gründen das Volumenmischungsverhältnis anstelle der Partikelanzahlkonzentration angegeben, welches wie folgt definiert ist:

$$\text{VMR} = \frac{[R]}{N}. \quad (3.16)$$

In dieser Arbeit wird hauptsächlich in einem Bereich von wenigen *ppb* gearbeitet, weshalb das Volumenmischungsverhältnis direkt in diese Einheit umgerechnet wird:

$$\text{VMR}_{ppb} = 10^9 \text{ ppb} \cdot \frac{[R]}{N}. \quad (3.17)$$

Setzt man schrittweise neben Gleichung (3.14) auch die Gleichungen (3.2) aus Kapitel 3, Abschnitt 3.1, ein, erhält man:

$$\text{VMR}_{ppb} \stackrel{(3.14)}{=} \frac{10^9 \text{ ppb}}{kt} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3.18)$$

$$\stackrel{(3.2)}{=} \frac{10^9 \text{ ppb}}{kt} \cdot \frac{R \cdot T_{drift}}{N_A \cdot p_{drift}} \cdot \frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (3.19)$$

Zwischen der Konzentration eines Analyten $[\text{X}^+]$ und der messbaren Signalintensität I_{X^+} besteht über die Transmission ein linearer Zusammenhang: $[\text{X}^+] = I_{\text{X}^+}/T_{\text{X}^+}$ (vergleiche DE GOUW und WARNEKE (2007)). Demnach lautet die Gleichung für das Volumenmischungsverhältnis:

$$\text{VMR}_{ppb} = \frac{10^9 \text{ ppb}}{kt} \cdot \frac{R \cdot T_{drift}}{N_A \cdot p_{drift}} \cdot \frac{I_{\text{RH}^+} \cdot T_{\text{H}_3\text{O}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot T_{\text{RH}^+}} \quad (3.20)$$

Nun wird noch die Reaktionszeit durch Gleichung (3.8) ersetzt und anschließend werden einige Konstanten zusammengefasst:

$$\text{VMR}_{ppb} \stackrel{(3.8)}{=} \underbrace{10^9 \text{ ppb} \frac{\mu_0 \cdot p_0 \cdot R}{L^2 \cdot T_0 \cdot N_A}}_{=1,6938 \cdot 10^{-11} \frac{\text{hPa}^2 \cdot \text{cm}^3}{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^2} \text{ ppb}} \cdot \frac{T_{drift}^2}{p_{drift}^2} \cdot \frac{U_{drift}}{k} \cdot \frac{I_{\text{RH}^+} \cdot T_{\text{H}_3\text{O}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot T_{\text{RH}^+}} \quad (3.21)$$

mit $L = 9,2 \text{ cm}$ und $\mu_0 = 2,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (siehe oben).

Mit dieser Gleichung (3.21) ist es möglich, das Volumenmischungsverhältnis eines VOC zu berechnen, dessen Reaktionskonstante und relative Transmission bekannt sind.

4. Charakterisierung des PTR-ToF-MS

Die aufgezeichneten Daten werden zunächst mit dem „PTRMS TOF Viewer“ bearbeitet. Daraus ergibt sich als Messergebnis die Signalintensität in „counts per second (cps)“, aus der anschließend das Mischungsverhältnis berechnet werden kann. Die Berechnung erfolgt in mehreren Schritten. Neben der Bestimmung des Untergrundes und der Empfindlichkeit für die einzelnen Substanzen muss auch eine mögliche Überlagerung von Substanzen bzw. deren Fragmenten berücksichtigt werden. Grundlage für die Auswertung ist die Normierung der Signale auf „normalized counts per second (ncps)“, um Vergleiche zwischen Messungen zu machen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt wurden. In den folgenden Abschnitten werden die Untersuchungen zur Fragmentierung und die einzelnen Schritte zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses vorgestellt.

4.1. Fragmentierung

Ein großer Vorteil der chemischen Ionisation mittels Protonen-Transfer ist die geringe Dissoziationsrate im Vergleich zur Elektronenionisation. Für einige Substanzen wird nur der Quasimolekülpeak (RH^+) beobachtet (LINDINGER et al., 1998a). Dennoch kommt es vor allem bei schwereren Substanzen zu kollisionsinduzierter Dissoziation (*engl.: collision induced dissociation*, CID), die durch die angelegte Spannung und den Druck in der Driftröhre beeinflusst wird. Man spricht dann von Fragmentierung der Substanz und kann die Fragmente, die weiterhin positiv geladen sind, im Massenspektrum beobachten. Die Kenntnis über die Art und Intensität der Fragmentierung ist hinsichtlich mehrerer Aspekte relevant:

- Bei der Messung von Gasgemischen, wie es in der Atmosphärenforschung üblich ist, kann das Signal einer Substanz durch ein Fragment einer anderen Komponente überlagert sein, das die gleiche Summenformel aufweist. Eine Unterscheidung und Quantifizierung der Substanzen kann nur erfolgen, wenn die einzelnen Fragmente und deren prozentuale Anteile bekannt sind.
- Im PTR-ToF-MS findet nur eine reine Massenselektion statt, daher können Substanzen derselben Summenformel nicht voneinander unterschieden werden. Substanzen gleicher Summenformel, aber anderer Strukturformel können unterschiedlich fragmentieren. Wenn die Fragmentierungswege und Anteile sehr unterschiedlich sind und die Zusammensetzung der Probe unbekannt ist, ist das Mischungsverhältnis dieser Substanzklasse nur mit einem großen Fehler zu bestimmen.

- Bei Produktanalysen müssen die durch die Reaktion entstandenen Produkte von Fragmenten unterschieden werden. Da in der Regel die Produkte der Reaktion nicht alle bekannt sind, bzw. deren Fragmentierung nicht separat gemessen werden kann, müssen noch andere Analyseverfahren herangezogen werden.
- Zur Bestimmung der Transmissionskurve muss ebenfalls die Fragmentierung der einzelnen Komponenten des Gasstandards bekannt sein, siehe Abschnitt 4.2.

Es wurden bereits viele Studien von Spanel und Smith und anderen mit einem SIFT-System durchgeführt, in denen die Reaktionen von organischen Verbindungen mit H_3O^+ , NO^+ und O_2^+ untersucht wurden (SPANEL et al., 1997; SPANEL und SMITH, 1997, 1998d,c,a,b, 1999b,a; DISKIN et al., 2002; SPANEL et al., 2002a,b). Dabei zeigte sich, dass je nach Substanzklasse typische Fragmente auftreten. Bei Alkoholen und Aldehyden spaltet sich oft nach der Protonierung durch H_3O^+ ein Wassermolekül ab (SPANEL et al., 1997; SPANEL und SMITH, 1997). Amine verlieren hingegen öfter ein Wasserstoffmolekül (SPANEL und SMITH, 1998a). Daher ist es sinnvoll, die Beschreibung der Fragmentierung in Substanzklassen zu unterteilen. Im Folgenden werden Aldehyde, Monoterpene, aromatische Verbindungen und Amine und Amide untersucht.

Die Intensität der Fragmentierung hängt stark vom E/N-Verhältnis in der Driftröhre ab. Je höher das Verhältnis ist, desto stärker ist die Fragmentierung aufgrund der höheren Kollisionsenergie. Zur Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen untereinander und Anwendung bei späteren Messungen wurden die hier vorgestellten Messungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt, solange es nicht anders vermerkt ist. Für die Messung der Aldehyde und Monoterpene sowie Amine und Amide wurde die Einlassleitung des PTR-ToF-MS in einem Abzug fixiert. Die Messung der Laborluft wurde als Untergrund verwendet. Die Substanzen wurden in ihren Aufbewahrungsbehältnissen in den Abzug gebracht und dort für kurze Zeit geöffnet. Die Dauer der Messungen und die Intensität der Signale war variabel. Es wurde mit einer Zeitauflösung von 1 s gemessen. Auch Propylbenzol wurde so gemessen. Weitere aromatische Kohlenwasserstoffe und substituierte Aromaten wurden mit einer Zeitauflösung von 8,46 s gemessen. Einige andere wurden mit einer Zeitauflösung von 30 s und in einem Gemisch aus Laborluft und synthetischer Luft gemessen. Die Probe wurde dazu unter einen Trichter gebracht, der über eine Leitung mit synthetischer Luft und dem PTR-ToF-MS verbunden war. Alle Messungen wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td durchgeführt.

Für die Auswertung wurden nur Scans mit einem deutlichen Signal des Analyten innerhalb des dynamischen Bereichs des Detektors ausgewählt. Das Massenspektrum wurde auf Signale, die parallel zum Peak des Analyten ansteigen, hin untersucht. Aus der erfassten Masse konnten Rückschlüsse auf die Summenformel gezogen werden. Die Masse wurde bis auf vier Nachkommastellen genau bestimmt. Die exakten Massen und die Abweichung von der vorgeschlagenen Summenformel sind im Anhang A aufgeführt. Für eine bessere Lesbarkeit wird im Folgenden nur die nominale Masse eines Peaks erwähnt. Der Untergrund wurde abgezogen und der prozentuale Anteil bezogen auf das intensivste Signal berechnet. Die Signale der Fragmente, des Isotopenpeaks und des Molekülpeaks werden nach Abzug des Untergrundes gegen das Signal des RH^+ -Peaks

aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient gibt einen Hinweis auf die Wahrscheinlichkeit, ob es sich um ein Fragment oder eine Verunreinigung in der Probe handelt.

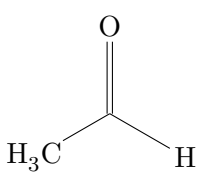
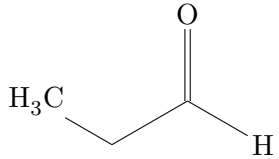
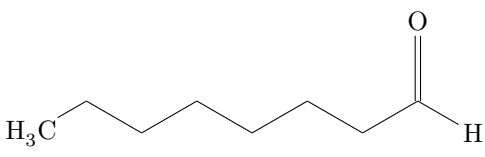
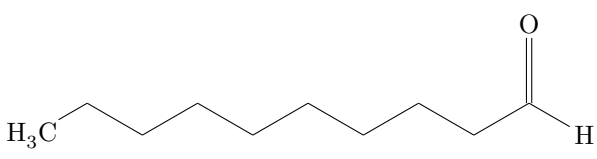
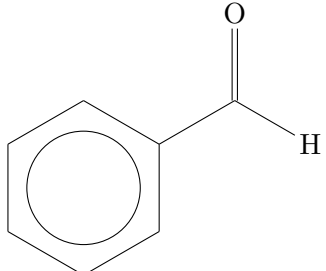
4.1.1. Aldehyde

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen von einigen gesättigten Aldehyden und einem aromatischen Aldehyd vorgestellt (Tabelle 4.1). Wie schon von SPANEL und SMITH (1997) gezeigt wurde, verlieren längerkettige Aldehyde bei der Protonierung durch Hydroniumionen ein Wassermolekül. SPANEL und SMITH (1997) haben für die Messungen die SIFT-Methode verwendet und wiesen die Abspaltung eines Wassermoleküls für Butanal als kleinstes Aldehyd nach. Diese Fragmentierung wurde auch bei den Messungen mit dem PTR-ToF-MS festgestellt. Allerdings trat sie bereits bei Propanal in einem geringem Maß auf ($\sim 2\%$). Bei den kleinerkettigen Aldehyden und bei Benzaldehyd wurde der Verlust von H_2 beobachtet mit einem Anteil von weniger als 3% .

In Abbildung 4.1 sind die Spektren von Acetaldehyd und Propanal gezeigt. In Rot ist jeweils das Untergrundspektrum und in Schwarz das Spektrum der Probe gezeigt. Für beide Aldehyde ist der RH^+ -Peak dominant. Der Peak des ^{13}C -Isotops ist mit 2% bzw. 3% der zweitintensivste Peak. Die Korrelation des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak ist in der Regel sehr gut, siehe Abbildung 4.2. Bei Acetaldehyd liegt der Korrelationskoeffizient des R^+ -Peaks nur bei $R^2 = 0,209$, weil der Peak zum Teil im Rauschen untergeht. Für Propanal wurde das Fragment unter Abspaltung von H_2O auch von BUHR et al. (2002) beobachtet, nicht aber das Fragment der Masse 31, die dem Formaldehyd entspricht. Auch der niedrigere Korrelationskoeffizient spricht eher dafür, dass es sich bei dem Peak um eine Verunreinigung in der Probe handelt.

Auch für die längerkettigen Aldehyde Heptanal und Nonanal findet sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BUHR et al. (2002). Bei Heptanal ist der Verlust eines Wassermoleküls der dominante Prozess, so dass das Fragment der Masse 97 das stärkste Signal bildet. Der Quasimolekülpeak bei Nonanal zeigte in den Messungen die größte Intensität, gefolgt von einem Peak auf Masse 69 nach Verlust von $C_4H_{10}O$ mit ca. 50% und einem Peak der Masse 125 durch Verlust von Wasser mit ca. 37% . Auch bei diesen Messungen sind Signale von kleineren Verbindungen mit einem Sauerstoffatom aufgetreten. Bei Heptanal wurde auch Methanol und bei Nonanal Aceton/Propanal gemessen. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um Verunreinigungen der Probe handelt. Zum einen sind auch hier die Korrelationskoeffizienten im Vergleich zu den anderen Fragmenten deutlich niedriger. Zum anderen ist eine Fragmentierung, bei der das Bruchstück mit dem Sauerstoffatom positiv geladen ist, aufgrund der elektrophilen Eigenschaft des Sauerstoffs unwahrscheinlich.

Tabelle 4.1.: Übersicht über die gemessenen Aldehyde und ihre Fragmente.

Bezeichnung	Protonierte Masse	Strukturformel	Fragmente (Masse)
Acetaldehyd	45		$C_2H_2OH^+$ (43)
Propanal	59		$CHOH^+$ (31) $C_3H_4H^+$ (41) $C_3H_4OH^+$ (57)
Heptanal	115		CH_4OH^+ (33) $C_4H_6H^+$ (55) $C_5H_8H^+$ (69) $C_7H_{12}H^+$ (97)
Nonanal	143		$C_4H_6H^+$ (55) $C_4H_8H^+$ (57) $C_5H_8H^+$ (69) $C_6H_{10}H^+$ (83) $C_9H_{16}H^+$ (125)
Benzaldehyd	107		$C_6H_6H^+$ (79) $C_6H_6OH^+$ (95) $C_7H_4OH^+$ (105)

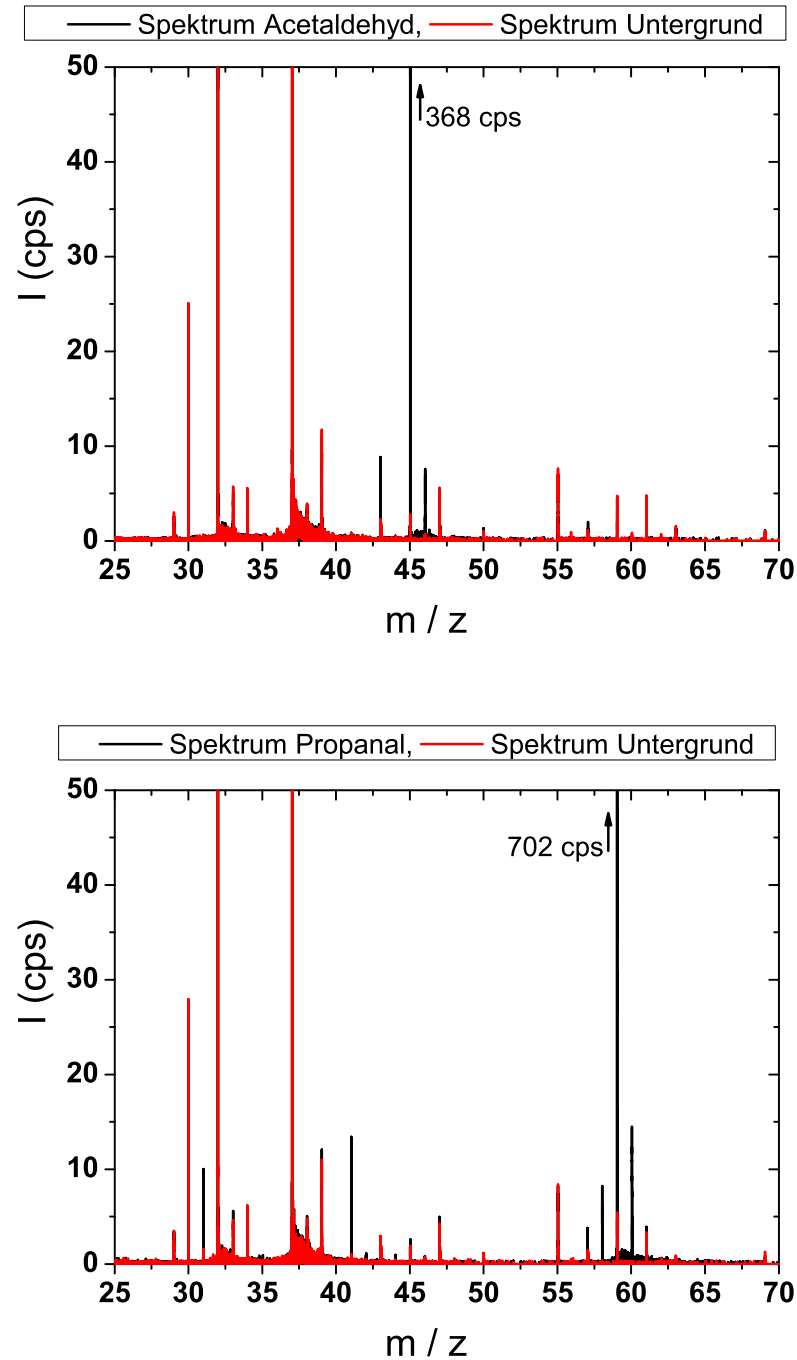


Abbildung 4.1.: Spektren von Acetaldehyd (oben) und Propanal (unten). In Rot ist jeweils das Untergrundspektrum und in Schwarz das Spektrum der Probe dargestellt. Um auch die kleineren Peaks sichtbar zu machen, wurde die Skala der Ordinatenachse gekürzt und Werte der nicht vollständig dargestellten Peaks der Probe angegeben. Die Spektren wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td aufgenommen.

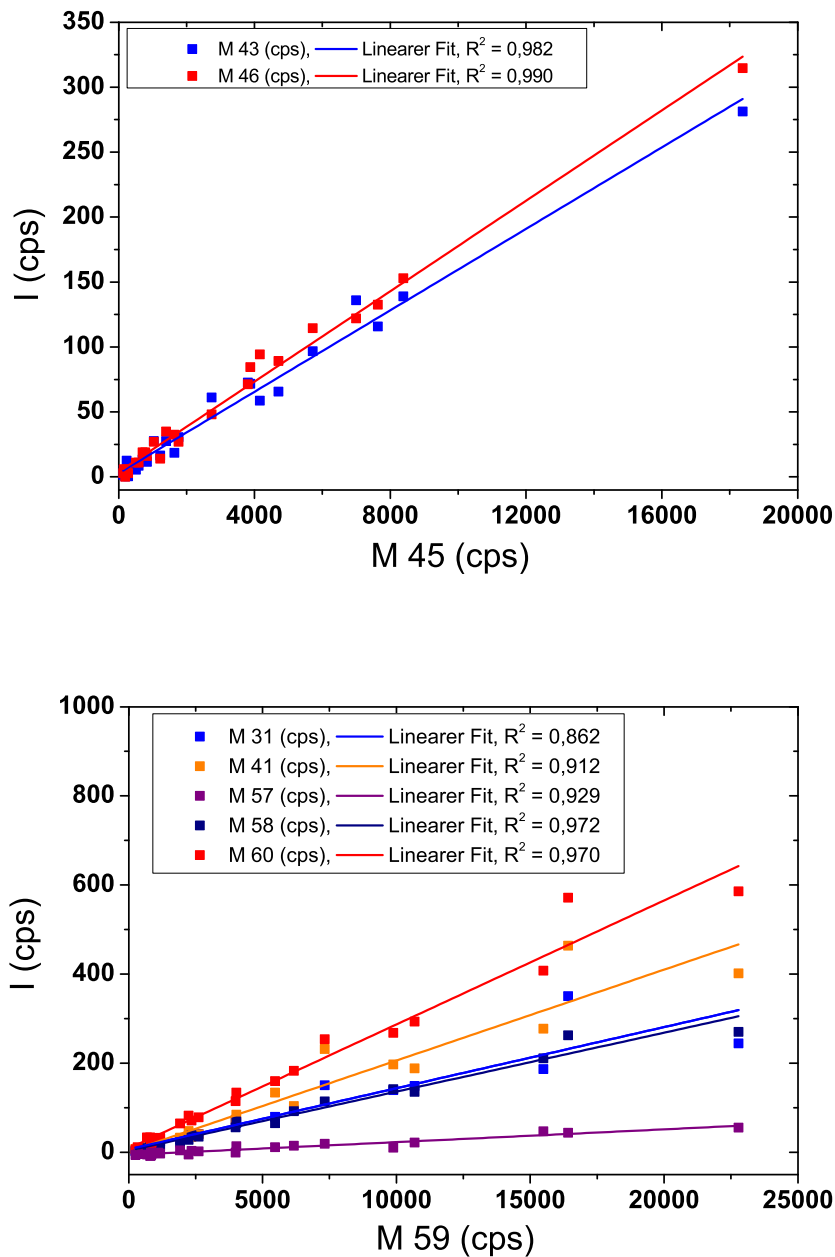


Abbildung 4.2.: Korrelation der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks (nur bei Propanal) zum RH^+ -Peak für Acetaldehyd (oben) und Propanal (unten). Für alle dargestellten Peaks wurde der Untergrund abgezogen. Es sind alle Daten, die zur Berechnung des Anteils eines Peaks herangezogen wurden, in der Grafik gezeigt. Hohe Werte des Korrelationskoeffizienten sprechen für ein Fragment, niedrige Werte deuten auf eine Verunreinigung hin. Die Isotopenpeaks und der R^+ -Peak sind zum Vergleich aufgeführt.

4.1.2. Monoterpene

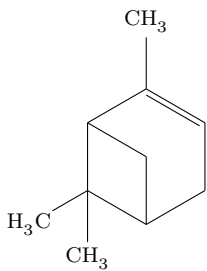
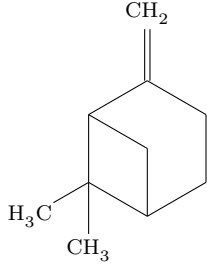
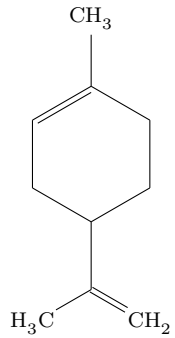
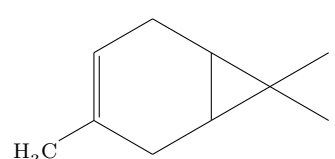
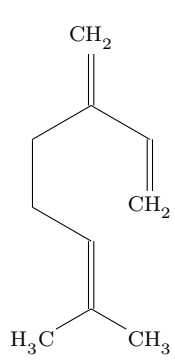
Die Fragmentierung von Monoterpenen wurde bereits bei TANI et al. (2003) und MALEKNIA et al. (2007) beschrieben. Je nach Einstellungen an der Driftröhre übersteigt das Fragment der Masse 81, welches typisch für die Monoterpene ist, das Quasimolekulation der Masse 137, siehe MALEKNIA et al. (2007). Neben diesem Hauptfragment gibt es noch eine Reihe weiterer Fragmente mit deutlich geringerer Intensität, wodurch die Beurteilung, ob es sich um ein reales Fragment oder eine Verunreinigung handelt, schwierig wird. Während MALEKNIA et al. (2007) nur von Fragmenten der Monoterpene im Massenbereich zwischen 81 und 137 berichten und keine Verunreinigungen identifiziert haben, ist der betrachtete Massenbereich von TANI et al. (2003) weiter ausgedehnt. Sie deklarieren einige Peaks als Verunreinigungen. Darunter fallen Peaks der Massen 69, 71, 93, 97, 109 und 119, die von MALEKNIA et al. (2007) zum Teil als Fragmente bezeichnet werden. Die Unterscheidung dieser Verunreinigungen von Fragmenten erfolgte durch eine Änderung der Wasserbadtemperatur, mit der die Probe verdampft wurde, so dass die Reinsubstanzen und ihre Fragmente einen anderen Verlauf als Verunreinigungen aufzeigen.

Durch Messung der Monoterpene bei unterschiedlichen E/N-Werten konnten TANI et al. (2003) für α - und β -Pinen, 3-Caren und Limonen Fragmente mit den Massen 67, 81 und 95 identifizieren. Außerdem stellten sie fest, dass Verunreinigungen (<3%) von C₁₀-Alkylbenzolen mit $m/z = 135$ in den Monoterpenstandards enthalten waren. Von HEWITT et al. (2003) wurden dieselben Fragmente für Limonen bestätigt. Für niedrige E/N-Werte bis 120 Td haben sie auch das Monohydration auf Masse 155 beobachtet.

Ausführliche Arbeiten zur Fragmentierung der Monoterpene wurden von MISZTAL et al. (2012) durchgeführt. Insbesondere wurde angestrebt, eine Methode zur Unterscheidung der Monoterpene in einer Probe während eines Messzyklus durch Variation des E/N-Verhältnisses zu entwickeln. Es wurden Proben mit einem Mischungsverhältnis von ca. 700 ppb gemessen. Für α -Phellandren wurden neben den schon bekannten Fragmenten der Monoterpene 81 und 67 noch Fragmente der Massen 39, 41, 57, 79, 93, 121 identifiziert. Die Peaks der Massen 95 und 123 konnten sie nicht eindeutig der Fragmentierung der Monoterpene zuordnen, da sie vermuten, es handele sich um Substanzen, die aus den Probenbehältnissen (Tedlar Bags) ausdampfen. Der Anteil der Massen 39, 41, 57 und 121 blieb für alle Einstellungen unter einem Prozent, wodurch diese Fragmente womöglich bei anderen Messungen mit einem niedrigeren Mischungsverhältnis nicht gesehen werden, wenn sie unterhalb des Detektionslimits liegen.

Dem Peak der Masse 93, der oft bei der Messung von Monoterpenen beobachtet wird, gilt besonderes Interesse. Bei der Messung atmosphärischer Spurengase wird er vornehmlich Toluol zugeordnet. Handelt es sich allerdings auch um ein Fragment von Monoterpenen mit der gleichen Summenformel, kommt es zu einer Überlagerung und einer Überschätzung des Mischungsverhältnisses von Toluol, wenn ebenfalls Monoterpene in der Luftprobe vorhanden sind. Wie schon oben erwähnt, haben TANI et al. (2003) den Peak auf Masse 93 als Verunreinigung beschrieben. Nur bei p-Cymol vermuten sie aufgrund des hohen Signals, dass es sich bei dem Signal der Masse 93 um ein Fragment

Tabelle 4.2.: Übersicht über die gemessenen Monoterpene und ihre Fragmente.

Bezeichnung	Protonierte Masse	Strukturformel	Fragmente (Masse)
α -Pinen	137		$C_5H_6H^+$ (67) $C_6H_8H^+$ (81) $C_7H_8H^+$ (93) $C_7H_{10}H^+$ (95)
β -Pinen	137		$C_5H_6H^+$ (67) $C_6H_8H^+$ (81) $C_7H_8H^+$ (93) $C_7H_{10}H^+$ (95)
Limonen	137		$C_5H_6H^+$ (67) $C_6H_8H^+$ (81) $C_7H_8H^+$ (93) $C_7H_{10}H^+$ (95)
3-Caren	137		$C_3H_3H^+$ (43) $C_4H_8H^+$ (57) $C_5H_6H^+$ (67) $C_6H_8H^+$ (81) $C_7H_8H^+$ (93) $C_7H_{10}H^+$ (95) $C_9H_{12}H^+$ (121)
Myrcen	137		$C_3H_4H^+$ (41) $C_3H_3H^+$ (43) $C_4H_6H^+$ (55) $C_4H_8H^+$ (57) $C_5H_6H^+$ (67) $C_5H_8H^+$ (69) $C_5H_{10}H^+$ (71) $C_6H_8H^+$ (81) $C_6H_{10}H^+$ (83) $C_7H_8H^+$ (93) $C_7H_{10}H^+$ (95)

handelt. Aber MISZTAL et al. (2012) konnten zeigen, dass es sich um ein Fragment handelt mit einem Anteil von wenigen Prozent. Dadurch ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass zusätzlich eine Verunreinigung derselben Masse in der Probe enthalten ist. Zudem diskutieren AMBROSE et al. (2010) die Entstehung eines Produktes der Masse 93 durch die Reaktion der Störionen O_2^+ und NO^+ mit den Monoterpenen, dessen Anteil aber vernachlässigbar klein sei.

In dieser Arbeit wurde jeweils das gesamte Spektrum für die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Monoterpene betrachtet und alle Peaks, die parallel zum Quasimolekülion ansteigen, wurden näher untersucht. In Abbildung 4.3 ist der jeweils relevante Bereich der Spektren von α -Pinen und β -Pinen gezeigt. Beide haben ein ähnliches Fragmentierungsmuster mit dem Peak auf Masse 81 als Hauptfragment. Neben α - und β -Pinen wurden auch Spektren von Limonen, 3-Caren und Myrcen aufgenommen (siehe Anhang A). Für alle Substanzen dominierte das Quasimolekülion, gefolgt von dem Fragment M 81. Der Anteil dieses Fragmentes erreichte Werte zwischen 52 % (Myrcen) und 84 % (Limonen). Diese Werte sind vergleichbar mit denen von TANI et al. (2003), die bei einem etwas niedrigerem E/N-Wert von 120 Td einen Anteil von 43 % (Limonen) bis 58 % (3-Caren) bestimmt haben. Auffällig ist allerdings, dass bei ihren Messungen Limonen den geringsten Anteil an M 81 aufweist und in dieser Arbeit M 81 als Fragment den größten Anteil bei Limonen zeigt. Das Verhältnis von M 81 zu M 137 ändert sich bei Limonen deutlich stärker mit dem E/N-Verhältnis als z. B. bei den Pinenen, was durch die unterschiedliche Struktur der Moleküle begründet ist, siehe (MISZTAL et al., 2012). Dadurch lässt sich diese Abweichung erklären. Daran zeigt sich, dass eine Messung des Fragmentierungsverhaltens notwendig ist, wenn die Einstellungen verändert werden.

In Abbildung 4.4 sind die Korrelationen von α -Pinen gezeigt. Im oberen Teil sind neben dem Isotopenpeak die Signale des Hauptfragments und dessen Isotopenpeak und weitere Fragmente gegen das Signal des Quasimolekülions aufgetragen, im unteren Teil der Abbildung sind die übrigen Peaks gezeigt. Die Peaks der Massen 33 und 59 entsprechen Methanol bzw. Aceton oder Propanal. Sie sind zu einem relativ hohen Anteil vorhanden, weisen aber mit $R^2 = 0,729$ bzw. $R^2 = 0,753$ eine deutlich schlechtere Korrelation auf als die anderen Peaks. Da sie anhand ihrer Masse ein Sauerstoffatom enthalten, welches nicht im ursprünglichen Molekül vorhanden war, ist hier trotz der hohen Intensität von einer Verunreinigung auszugehen. Auch der Peak M 135 weist eine niedrigere Korrelation auf mit $R^2 = 0,880$, was mit der Aussage von TANI et al. (2003) übereinstimmt, dass es sich hierbei ebenfalls um eine Verunreinigung handelt. Alle anderen Peaks haben eine Korrelation von über 98 %.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die vermessenen Monoterpene ein ähnliches Fragmentierungsverhalten zeigen. Aufgrund des hohen Korrelationskoeffizienten und eines vergleichsweise hohen Anteils von 1,6 % (Limonen) bis 5,8 % (β -Pinen) ist von einem Fragment der Masse 93 auszugehen, was auch durch Verunreinigungen in den Proben überlagert sein kann. Zwei weitere Fragmente, die von allen Monoterpenen gebildet werden, sind M 67 mit 1,0 % (α -Pinen) bis 2,1 % (Myrcen) und M 95 mit 1,6 % (3-Caren) bis 9,6 % (Limonen).

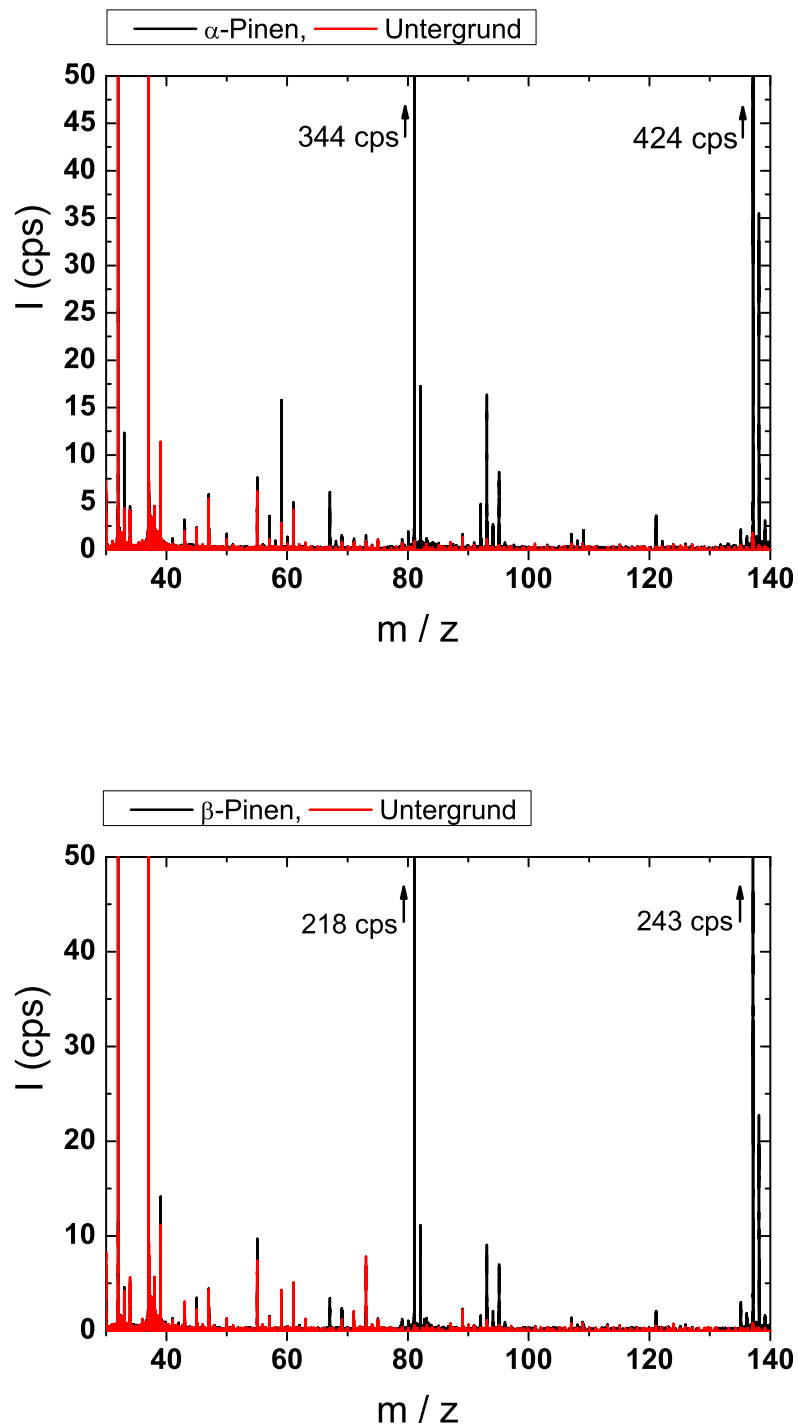


Abbildung 4.3.: Spektren von α -Pinen (oben) und β -Pinen (unten). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen. Beide haben die gleiche Summenformel und zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster.

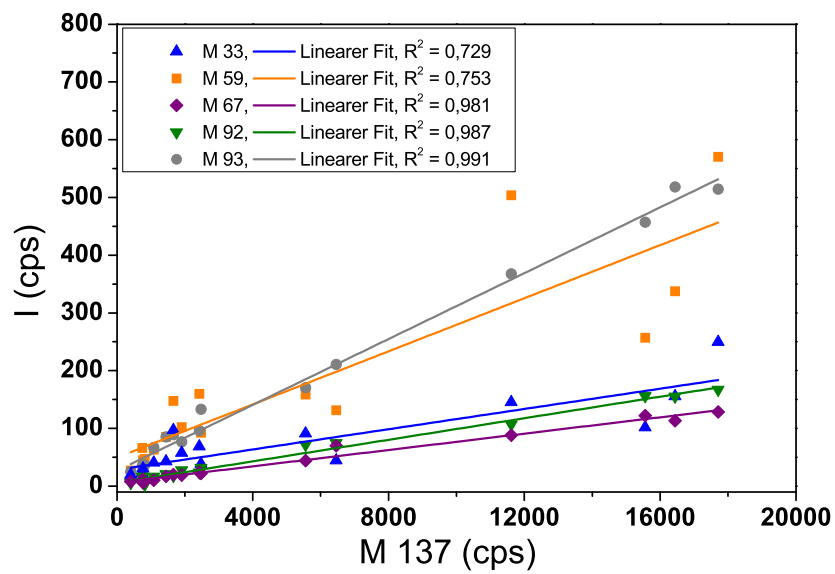
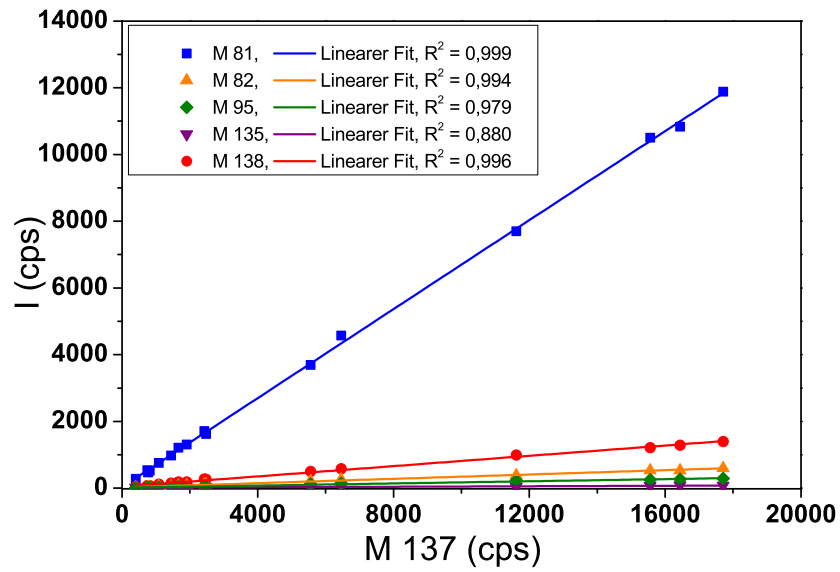


Abbildung 4.4.: Korrelation der Fragmente, des Isotopenpeaks und weiterer Peaks zum RH^+ -Peak für α -Pinen.

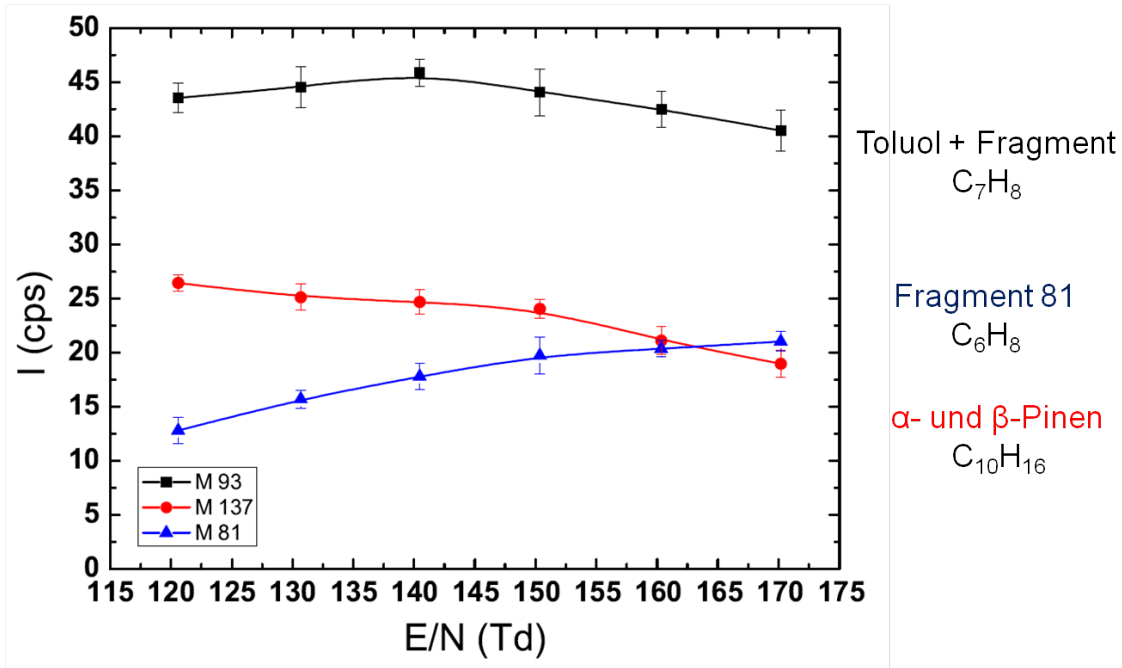


Abbildung 4.5.: Intensität des Monoterpensignals (M 137) und zweier Fragmente (M 93 und M 81) als Funktion des E/N-Verhältnisses. Die Messung wurde bei einer relativen Feuchte von $\sim 50\%$ durchgeführt.

Der Einfluss des E/N-Verhältnisses auf das Fragmentierungsverhalten wird in Abbildung 4.5 deutlich. Für diese Messung wurde ein Gasstandard (OVOC-Standard) mit Stickstoff in einem dynamischen Gasmischsystem (DGM, siehe HEMBECK (2008)) verdünnt und auf eine relative Feuchte von $\sim 50\%$ eingestellt. Während die Driftspannung stufenweise erhöht wurde, blieb das Mischungsverhältnis konstant. Der OVOC-Standard enthält zu fast gleichen Teilen α - und β -Pinen (M 137), aber keine weiteren Monoterpene. Auch Toluol (M 93) ist im OVOC-Standard enthalten. Für jeden E/N-Wert wurde zunächst der Untergrund bestimmt und vom Signal der jeweiligen Stufe abgezogen, bevor dieses gemittelt wurde. Als Fehlerbalken ist die jeweilige Standardabweichung eingezeichnet. Von der niedrigsten E/N-Stufe an ist das Fragment der Masse 81 mit einem deutlichen Anteil vorhanden und nimmt mit steigendem E/N weiter zu. Das Quasimolekulation der Masse 137 nimmt gleichzeitig ab. Da Toluol schon im Standard enthalten ist, hat es auch bei niedrigem E/N ein hohes Signal, das zunächst bis ca. 140 Td weiter zunimmt. Anschließend nimmt das Signal wieder ab. Die Zunahme ist eine Bestätigung dafür, dass es sich bei M 93 auch um ein Fragment der Pinene handelt. Die folgende Abnahme des Signals kann durch Fragmentierung des Toluols selbst bei E/N-Werten über 140 Td erklärt werden.

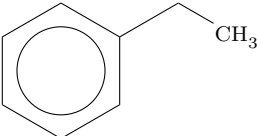
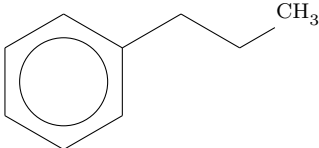
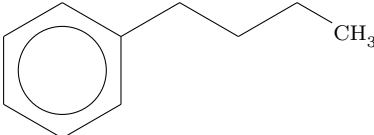
4.1.3. Aromatische Verbindungen

Die aromatischen Verbindungen, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, haben als Grundgerüst einen Benzolring und unterschiedliche Substituenten. Der Benzolring ist aufgrund seiner π -Elektronenanordnung sehr stabil und fragmentiert nicht im PTR-MS. Daher hängt die Fragmentierung von den Substituenten ab. Die Wahrscheinlichkeit einer Fragmentierung steigt mit der Komplexität des Substituenten. Bei SIFT-Experimenten, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 0,13 hPa durchgeführt wurden, haben SPANEL und SMITH (1998b) keine Fragmentierung für Benzol, Toluol, die Xylole, Ethylbenzol, Propylbenzol und Trimethylbenzol festgestellt. PTR-MS Messungen von WARNEKE et al. (2003) bei einem E/N-Wert von 106 Td ergaben Fragmente der Masse 79 für Iso- und n-Propylbenzol und tert- und n-Butylbenzol im Bereich von 5 bis 56 %. Weitere Fragmente mit einem Anteil von < 5 % schließen sie nicht aus.

In dieser Arbeit wurden die Messungen mit einem E/N-Wert von 130 Td durchgeführt, wodurch eine stärkere Fragmentierung als bei SPANEL und SMITH (1998b) und WARNEKE et al. (2003) zu erwarten ist. Bei Toluol, p- und o-Xylol, Styrol und m-Cresol wurden keine Fragmente mit einem Anteil > 1 % beobachtet. Auch bei Chlorbenzol wurde keine Fragmentierung beobachtet. In Tabelle 4.3 sind die Aromaten, bei denen Fragmentierung beobachtet wurde, mit den zugehörigen Fragmenten aufgeführt. Die Anzahl der Fragmente nimmt mit der Anzahl der C-Atome des Substituenten zu. Es entstehen sowohl Fragmente mit einer positiven Ladung, die den Benzolring enthalten, als auch Bruchstücke des Substituenten, z.B. das $C_3H_4H^+$ -Fragment der Masse 41 bei Propyl- und Butylbenzol. Außer bei Butylbenzol entspricht das Fragment mit dem höchsten Anteil dem protonierten Benzolring. Der Anteil reicht von 3 % bei Benzaldehyd (siehe Abschnitt 4.1.1) über 24 % bei Ethylbenzol bis zu 60 % bei Propylbenzol. Bei Butylbenzol übersteigt ein Fragment der Masse 57 sogar das Quasimolekülion knapp. Das Fragment der Masse 79 ist mit 20 % das darauf folgende Signal.

Abbildung 4.6 zeigt die Spektren von Toluol (oben) und Butylbenzol (unten). Bei Toluol sind nur die üblichen Peaks um den Quasimolekülpeak und ein sehr kleiner Peak auf Masse 91, der aber nur einen Anteil von 0,2 % hat, zu sehen. Wie schon oben besprochen, bildet Butylbenzol eine Reihe von Fragmenten, die als schwarze Peaks im Spektrum gekennzeichnet sind (Abbildung 4.6 (unten)). Auffällig ist auch ein Peak der Masse 59, der einem Molekül mit der Summenformel $C_3H_6OH^+$ entspricht und 6 % des M 57 - Fragments entspricht. Auch hier ist mit denselben Argumenten wie bei den Monoterpenen (Abschnitt 6.5.3) von einer Verunreinigung auszugehen. Die Korrelation weist ebenfalls einen sehr niedrigen Wert von $R^2 = 0,343$ auf, siehe Abbildung 4.7. Die anderen Peaks zeigen alle eine sehr gute Korrelation von über 98 %.

Tabelle 4.3.: Übersicht über die gemessenen aromatischen Verbindungen und ihre Fragmente.

Bezeichnung	Protonierte Masse	Strukturformel	Fragmente (Masse)
Ethylbenzol	107		$C_6H_6H^+$ (79) $C_7H_6H^+$ (91)
Propylbenzol	121		$C_3H_4H^+$ (41) $C_3H_6H^+$ (43) $C_6H_6H^+$ (79) $C_7H_6H^+$ (91)
Butylbenzol	135		$C_3H_4H^+$ (41) $C_4H_8H^+$ (57) $C_6H_6H^+$ (79) $C_7H_6H^+$ (91) $C_7H_8^+?$ (92)

Im OVOC-Standard sind auch aromatische Verbindungen enthalten, deren Fragmentierung bereits diskutiert wurde. Das Fragmentierungsverhalten von Ethylbenzol/Xylol (M 107) und Propylbenzol (M 121) in Abhängigkeit des E/N-Verhältnisses ist zusammen mit dem gemeinsamen Fragment der Masse 79 in Abbildung 4.8 gezeigt. Im OVOC-Standard ist auch Benzol selbst enthalten, welches zum Signal der Masse 79 wesentlich beiträgt. Der Anstieg dieses Signals mit Zunahme des E/N-Wertes ist deutlich ausgeprägt. Die anderen beiden Signale verlaufen unterschiedlich, nehmen aber beide erwartungsgemäß ab.

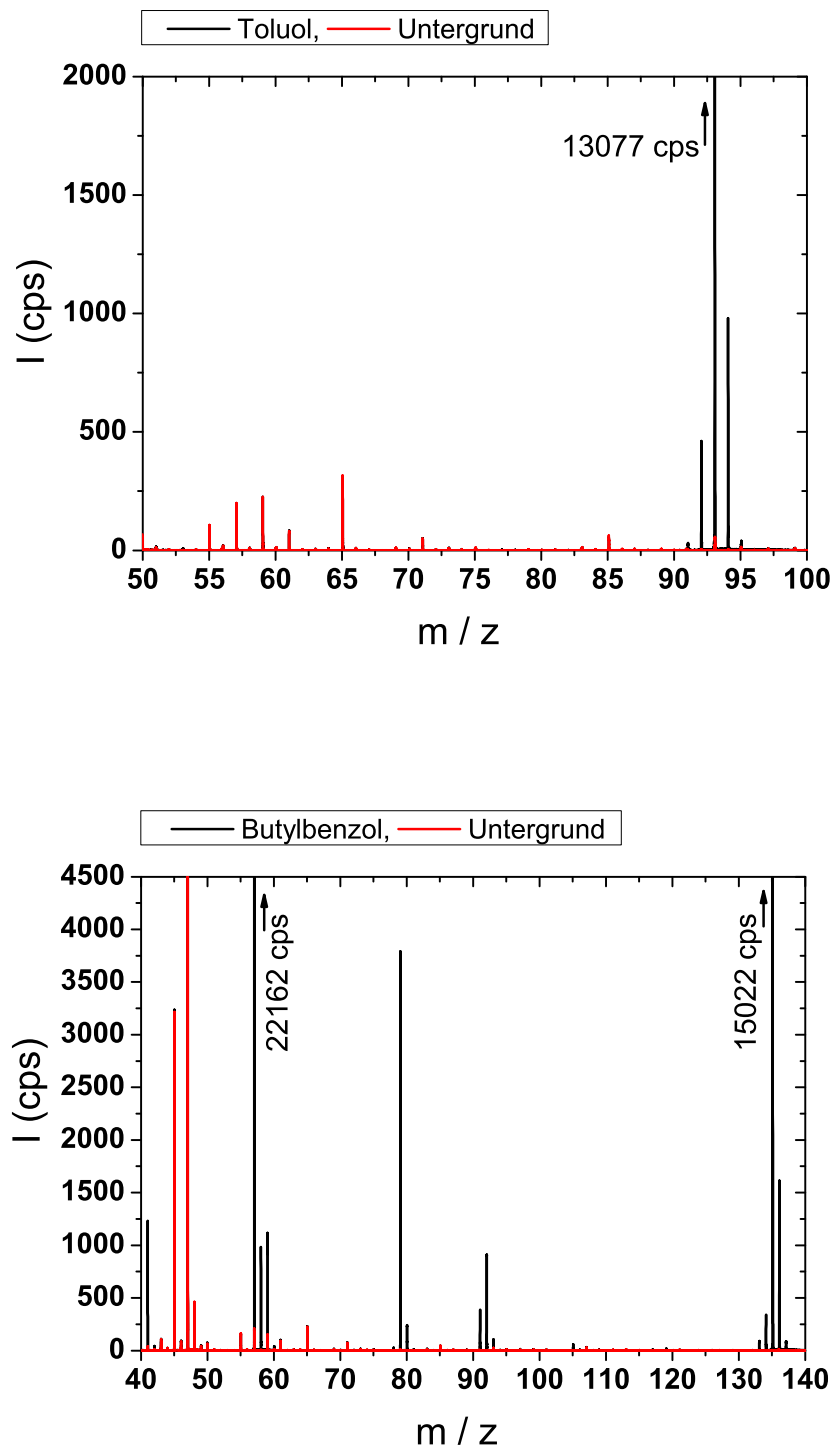


Abbildung 4.6.: Spektren von Toluol (oben) und Butylbenzol (unten). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen.

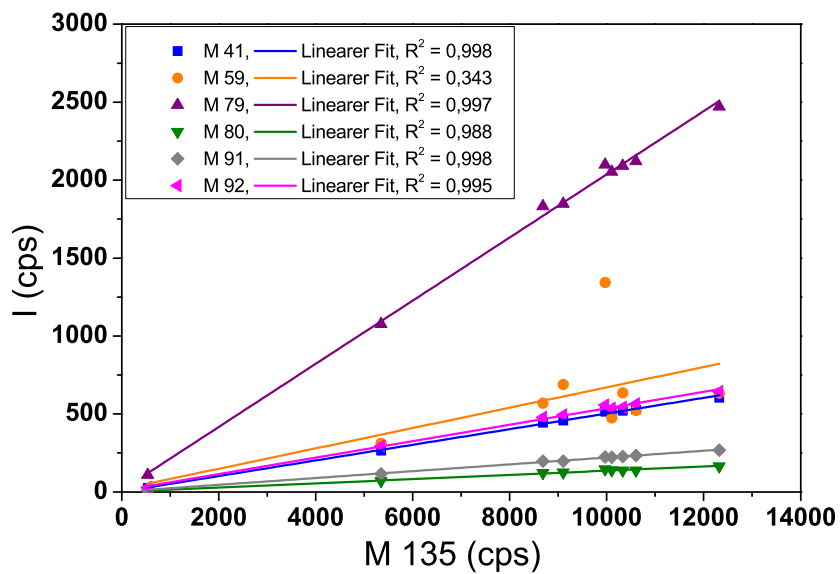
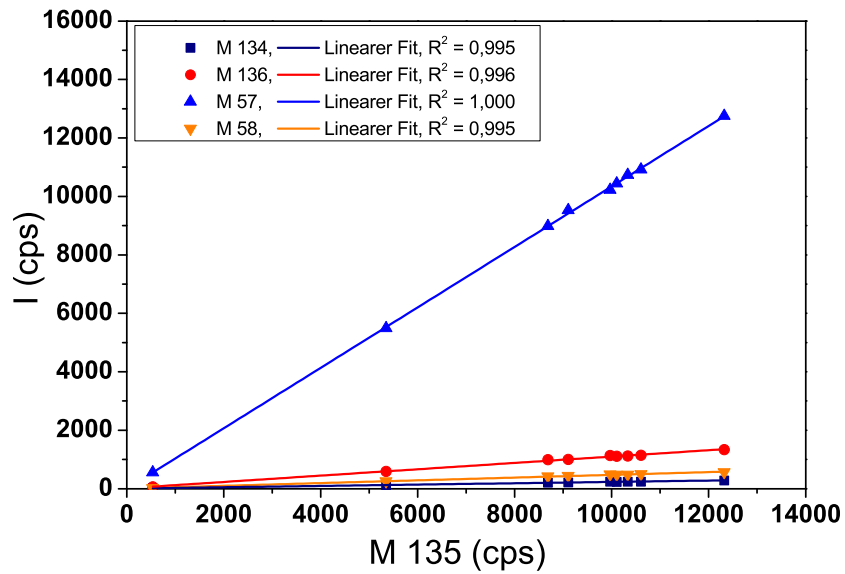


Abbildung 4.7.: Korrelation der Fragmente, des Isotopenpeaks und weiterer Peaks zum RH^+ -Peak für Butylbenzol.

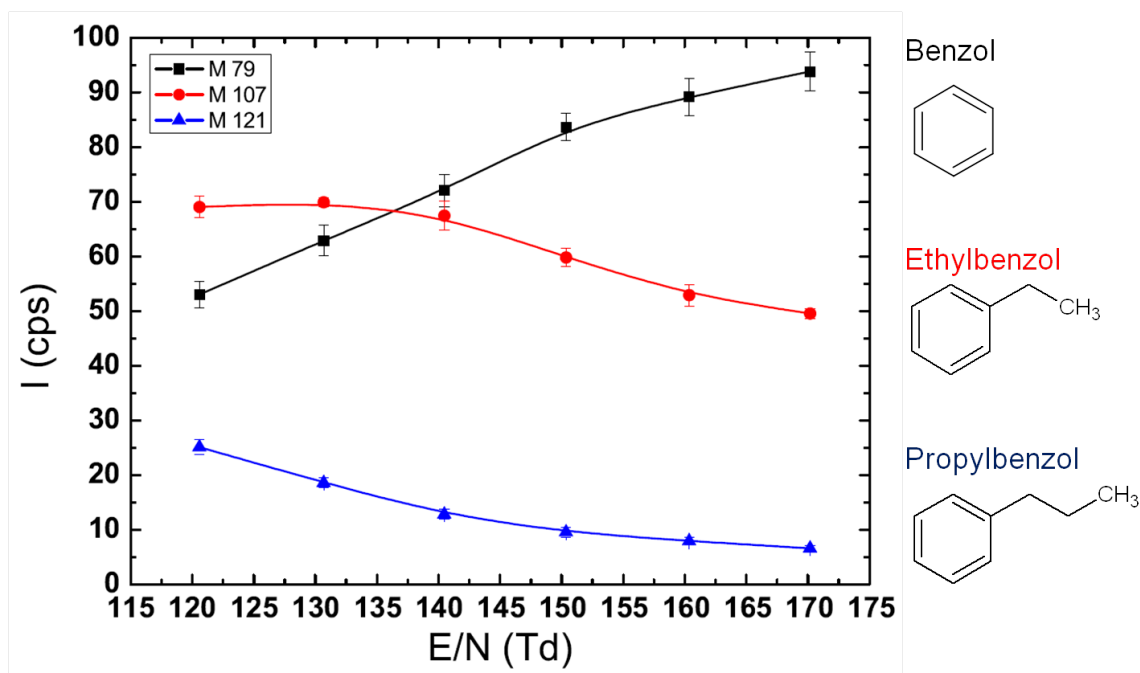


Abbildung 4.8.: Abhängigkeit der Signale von Xylol/Ethylbenzol (M 107), Propylbenzol (M 121) und Benzol (M 79) vom E/N-Verhältnis bei einer relativen Feuchte der Probe von $\sim 50\%$.

4.1.4. Amine und Amide

Zum Fragmentierungsverhalten von Molekülen, die Stickstoff enthalten, gibt es bisher kaum Studien. Dabei haben insbesondere Ethanolamine eine zunehmende Bedeutung für die Atmosphäre, da sie in wässrigen Lösungen zur Absorption von CO_2 eingesetzt werden (GE et al., 2011). Gelangen die Ethanolamine in die Atmosphäre, unterliegen sie dort der Oxidation durch OH-Radikale, wodurch weitere zum Teil toxische gasförmige Produkte entstehen und die Bildung von Aerosolen begünstigt wird (KARL et al., 2012). Bei der Oxidation von 2-Aminoethanol mit OH entstehen zu über 80% Formamid und Formaldehyd (NIELSEN et al., 2010). Weitere Reaktionen von Aminen in der Gasphase sowie in der wässrigen Phase von Partikeln werden ausführlich von NIELSEN et al. (2012) diskutiert. Die bisher am häufigsten in der Atmosphäre vorkommenden Amine sind leichte aliphatische Amine mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen (GE et al., 2011).

Die Protonenaffinität selbst von kleinen Aminen, z. B. $\text{PA}_{(\text{Methylamin})} = 896 \text{ kJ/mol}$, übersteigt die von Wasser ($\text{PA}_{(\text{H}_2\text{O})} = 691 \text{ kJ/mol}$, (HUNTER und LIAS, 1998)) deutlich (LIAS et al., 1988), so dass sie mit einem PTR-MS gemessen werden können. Nach SPANEL und SMITH (1998a) ist die Bildung des NH_4^+ -Fragments aus der Reaktion von primären Aminen mit Hydroniumionen exotherm. Der Anteil dieses Fragments variiert je nach Verbindung, wobei die Nähe einer Alkylgruppe zum Stickstoffatom die Freisetzung des NH_4^+ -Ions begünstigt. Bei sekundären Aminen haben sie diesen Reaktionspfad

nicht beobachtet. Stattdessen tritt außer bei Dimethylamin die Eliminierung eines Wassermoleküls auf. Dieser Reaktionspfad gewinnt bei den tertiären Aminen weiter an Bedeutung (SPANEL und SMITH, 1998a).

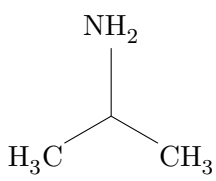
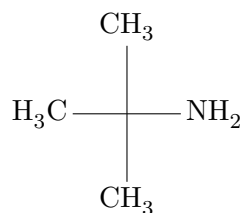
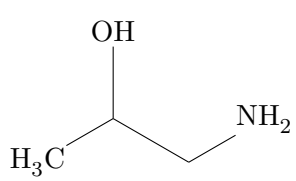
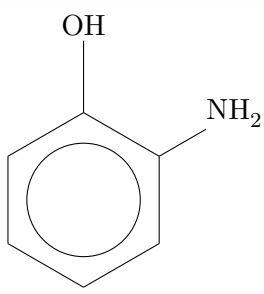
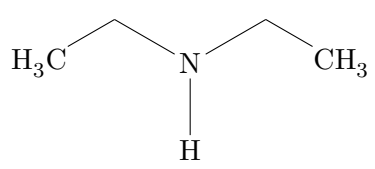
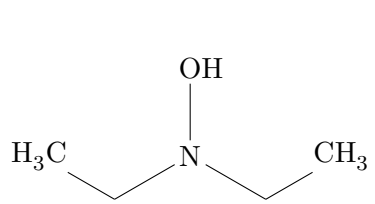
In dieser Arbeit wurden einige Amine und Amide untersucht. Neben mehreren primären Aminen wurde auch ein sekundäres Amin (Diethylamin) und N,N-Diethylhydroxylamin gemessen. Die Strukturformeln der gemessenen Verbindungen, die nominale Masse des protonierten Moleküls und die Fragmente sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Bei allen primären Aminen außer 2-Aminophenol wurde das Fragment NH_4^+ beobachtet, wobei der Anteil von 13 % bei 1-Amino-2-Propanol bis 100 % bei tert-Butylamin reichte. Auch N,N-Diethylhydroxylamin fragmentiert zu NH_4^+ mit einem Anteil von 16 % und einem Korrelationskoeffizienten von 0,984. Bei der Messung von 2-Aminophenol und Diethylamin zeigt sich im Spektrum auch eine Zunahme des Peaks der Masse 18, die aber nur in geringem Maße mit der Zunahme des Quasimolekülionenpeaks korreliert ist. Bei Diethylamin ergibt sich eine Korrelation von 0,650 bei einem relativen Anteil des NH_4^+ -Peaks von unter 2 %. Dieser Anteil bezieht sich allerdings nur auf den Anstieg des Peaks während der Messung der Probe, da im Untergrundspektrum auch immer ein intensiver Peak dieser Masse vorhanden ist. Bei 2-Aminophenol liegt der Korrelationskoeffizient bei 0,009, daher kann man ausschließen, dass sich ein NH_4^+ -Fragment gebildet hat.

Ein Peak, der dem Verlust von H_2 aus dem Quasimolekülion entspricht, wurde nur bei Isopropylamin, Diethylamin und 2-Aminophenol beobachtet. Bei Isopropylamin ist davon auszugehen, dass es sich um ein Fragment einer Verunreinigung mit der Masse 76 handelt, da diese beiden Peaks miteinander korreliert sind, nicht aber zu Masse 60. Bei 2-Aminophenol beträgt der Korrelationskoeffizient von Masse 108 zu 110 nur 0,554, wodurch eine Zuordnung als Fragment oder Verunreinigung nicht eindeutig ist.

Die OH-Gruppe bei 1-Amino-2-propanol führt zum Verlust von H_2O aus dem protonierten Molekül, wodurch das intensivste Fragment mit 62 % entsteht. Der Verlust eines Wassermoleküls ist auch bei N,N-Diethylhydroxylamin zu beobachten, kommt aber ausgehend von der Intensität erst an vierter Position. Der intensivste Peak im Spektrum von N,N-Diethylhydroxylamin entspricht dem Fragment unter Verlust des Sauerstoffatoms auf Masse 74, während der Peak des Quasimolekülions (Masse 90) unter 1 % liegt. Desweiteren entstehen noch Fragmente durch Abspaltung von Bruchstücken der Form $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}$.

In den Abbildungen 4.9 und 4.10 sind beispielhaft die Spektren von 1-Amino-2-propanol und Diethylamin bzw. die Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum Vergleich gegen das Quasimolekülion gezeigt. Im Anhang (A.4) sind auch die weiteren Spektren und Korrelationen gezeigt sowie eine ausführliche Tabelle zur Fragmentierung der Amine.

Tabelle 4.4.: Übersicht über die gemessenen Amine und ihre Fragmente.

Bezeichnung	Protonierte Masse	Strukturformel	Fragmente (Masse)
Isopropylamin	60		NH_4^+ (18) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$ (44)
tert-Butylamin	74		NH_4^+ (18) $\text{C}_3\text{H}_4\text{H}^+$ (41) $\text{C}_4\text{H}_8\text{H}^+$ (57) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$ (58)
1-Amino-2-propanol	76		NH_4^+ (18) CH_3NH^+ (30) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$ (58)
2-Aminophenol	110		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NOH}^+$ (108)
Diethylamin	74		NH_4^+ (18) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$ (58) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}^+$ (72)
N,N-Diethylhydroxylamin	90		NH_4^+ (18) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$ (44) $\text{C}_2\text{H}_7\text{NH}^+$ (46) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$ (58) $\text{C}_3\text{H}_9\text{NH}^+$ (60) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}^+$ (72) $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NH}^+$ (74) $\text{C}_3\text{H}_9\text{NOH}^+$ (76)

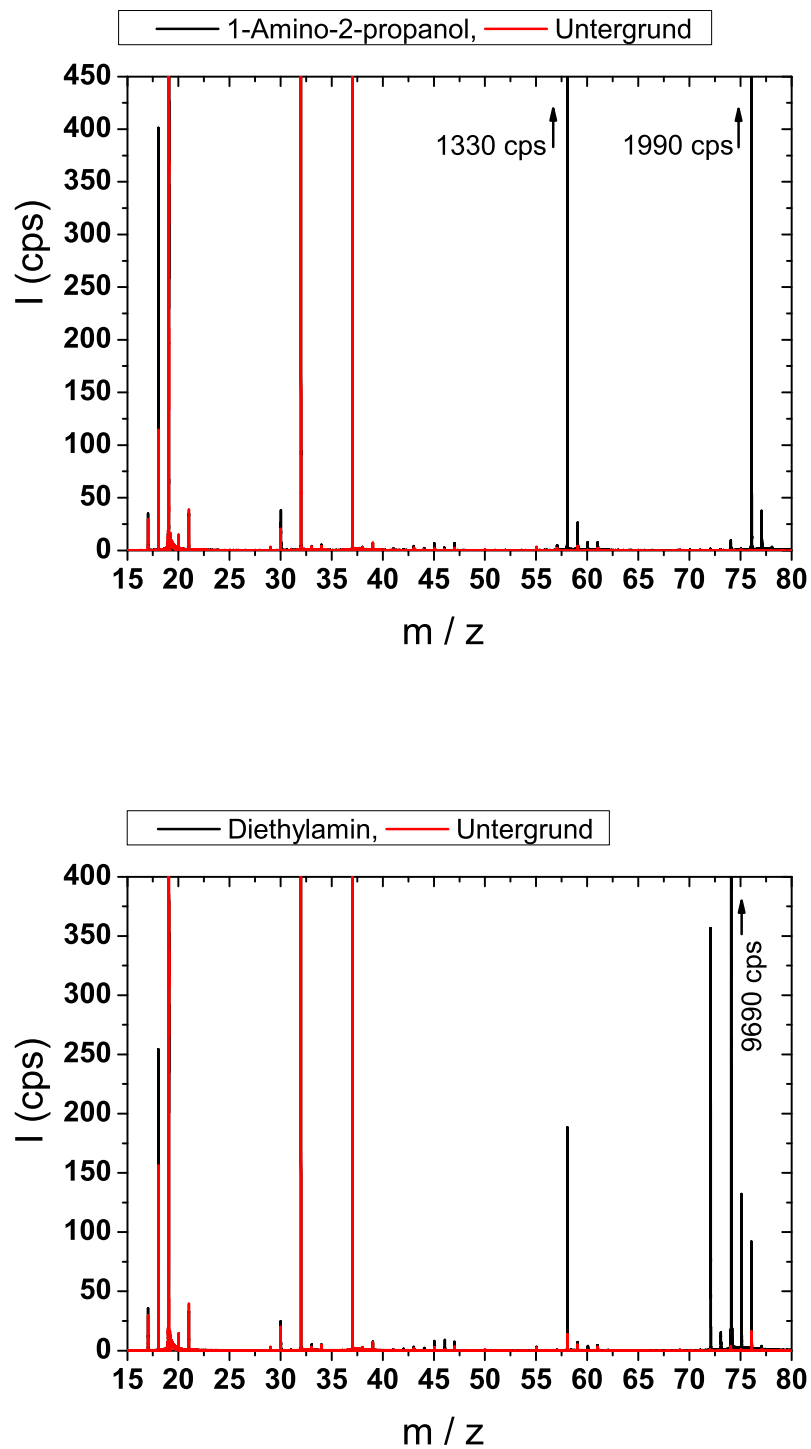


Abbildung 4.9.: Spektren von 1-Amino-2-propanol (oben) und Diethylamin (unten). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen.

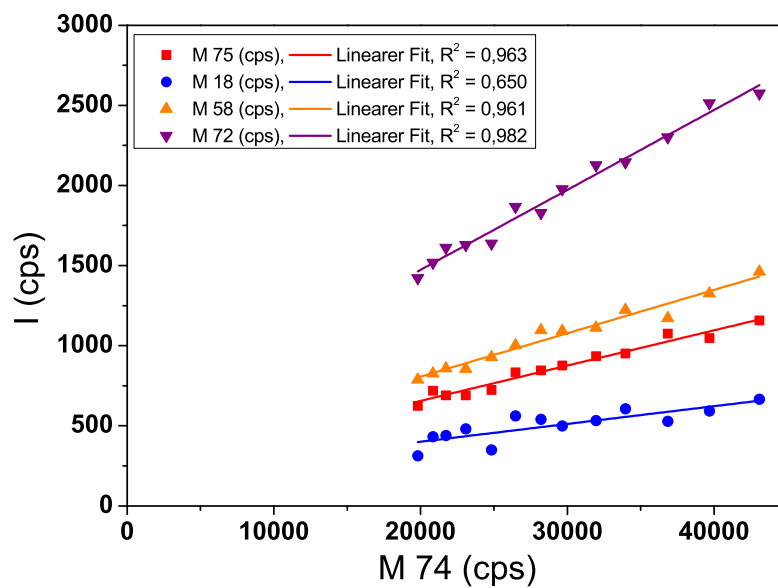
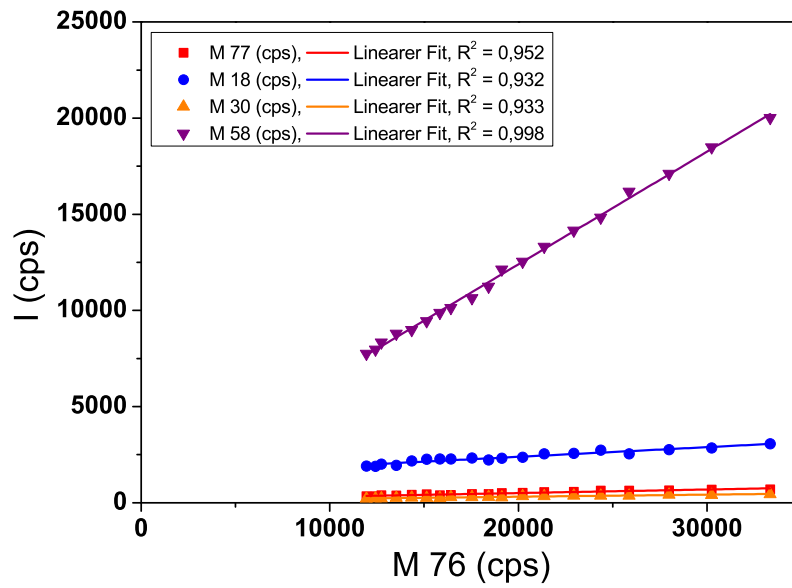
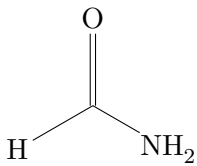
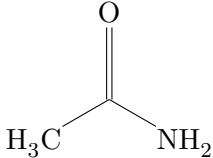
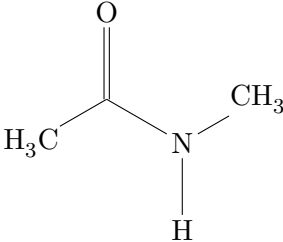


Abbildung 4.10.: Korrelation der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak für 1-Amino-2-propanol (oben) und Diethylamin (unten).

Tabelle 4.5.: Übersicht über die gemessenen Amide und ihre Fragmente.

Bezeichnung	Protonierte Masse	Strukturformel	Fragmente (Masse)
Formamid	46		CHNOH ⁺ (44)
Acetamid	60		NH ₄ ⁺ (18)
N-Methylacetamid	74		

Die untersuchten Amide Formamid, Acetamid und N-Methylacetamid (Tabelle 4.5) wiesen kaum Fragmentierung auf. Bei allen Proben traten zwar neben dem Quasimolekülion und dem Isotopenpeak weitere Peaks auf, die aber aufgrund ihres nur kurzen Anstiegs und anschließend raschen Abfalls als leichtflüchtige Verunreinigungen in den Proben identifiziert werden konnten. Für diese Peaks bestand keine Korrelation zum Peak des Quasimolekülions. Acetamid fragmentiert mit einem Anteil von 29% und einem Korrelationskoeffizienten von 0,958 zu NH₄⁺ (Abbildung 4.11). Formamid bildet in sehr geringem Maße (< 1%) ein Fragment unter Eliminierung eines H₂-Moleküls. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,981.

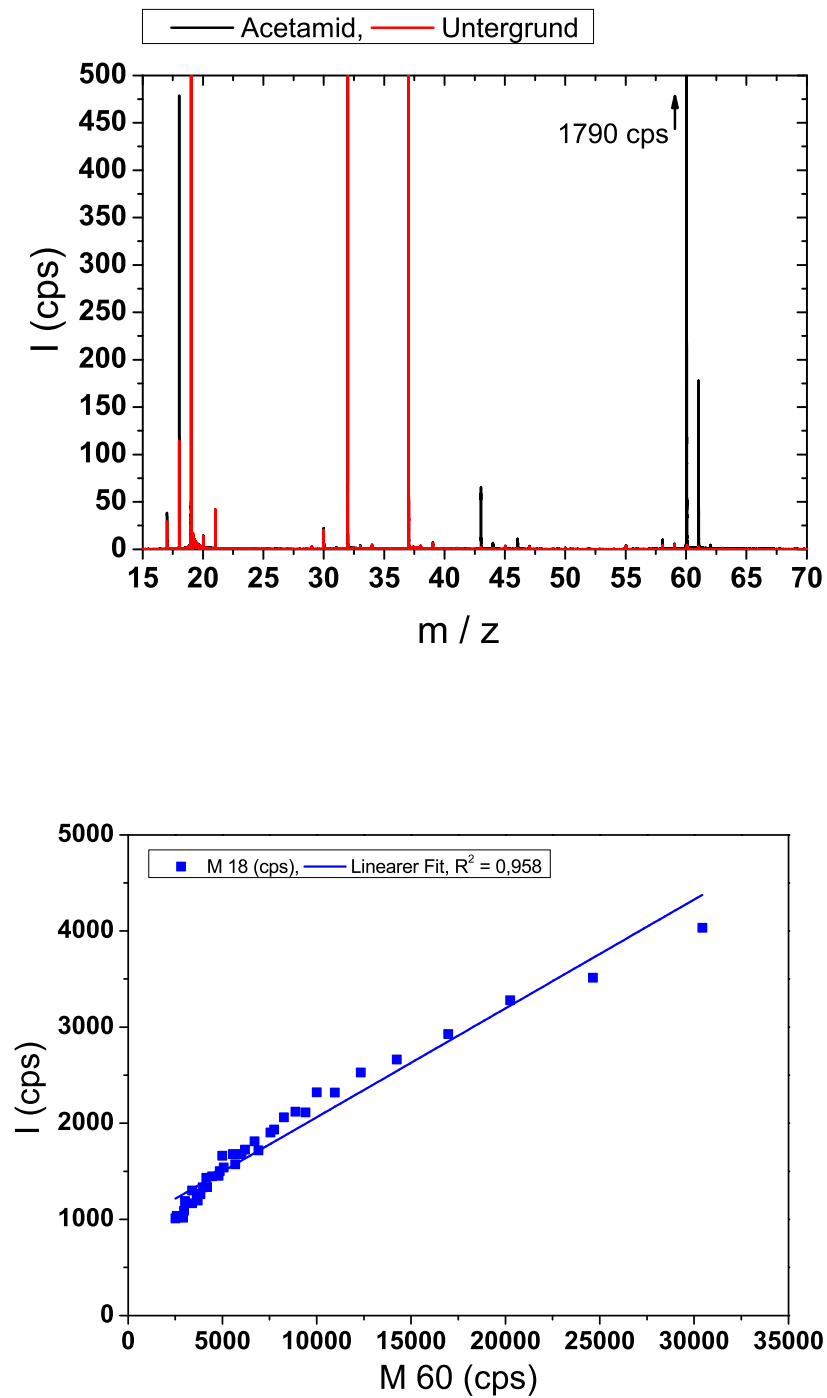


Abbildung 4.11.: Spektrum von Acetamid (oben) und Korrelation des Fragmentes NH_4^+ zum RH^+ -Peak (unten). Der Isotopenpeak ist überlagert von einer Verunreinigung und wird daher nicht im Korrelationsplot gezeigt.

4.2. Transmission

Die Transmission beschreibt, wie effektiv ein Ion einer bestimmten Masse das Detektionssystem durchläuft. Sie ist unabhängig davon, wie bzw. unter welchen Bedingungen das Ion entstanden ist. Sie hängt von drei Faktoren ab:

- der Effizienz des Übergangs der Ionen aus der Driftröhre in die Detektoreinheit
- der Durchlässigkeit des Massenspektrometers und
- der Effizienz des Detektors,

wobei das Massenspektrometer den größten Einfluss auf die Massenabhängigkeit der Transmission ausübt (DE GOUW und WARNEKE, 2007). Leichte Ionen erreichen durch das elektrische Feld, wodurch sie in den Extraktionsbereich des ToF transportiert werden, eine höhere Geschwindigkeit als schwere Ionen. Daher verbleiben weniger leichte Ionen im Extraktionsbereich, bis der Puls zur Extraktion auf die Flugstrecke gegeben wird (Hands-on PTR-MS 2011, WS 4b: “Advanced topics workshop for PTR-ToF-MS“, S.11). Die Zeit, die sie im Extraktionsbereich verbringen, hängt also von ihrer Geschwindigkeit ab und ist proportional zu \sqrt{m} . Das heißt, dass sich die Transmission für verschiedene VOC aufgrund ihrer Masse unterscheidet. Sie kann durch Messung von einzelnen VOC (AMMANN et al., 2004; STEINBACHER et al., 2004) oder eines Gasstandards (JORDAN et al., 2009a) bestimmt werden. Als Transmissionskurve wird die Auftragung der Transmission von einzelnen VOC gegen das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bezeichnet. Die Transmissionskurve für ein PTR-ToF-MS steigt mit m/z an (JORDAN et al., 2009a). Bei einem Quadrupolmassenspektrometer beobachtet man nach einer anfänglichen Zunahme wieder eine Abnahme der Transmission bei höheren Massen, da schwerere Ionen einer stärkeren Dispersion unterliegen (TAIPALE et al., 2008; STEINBACHER et al., 2004).

In diesem Abschnitt wird das Verfahren zur Bestimmung der Transmissionskurve basierend auf Messungen von zwei verschiedenen Gasstandards (OVOC und TOA) beschrieben. Weitere Messungen werden zur Korrektur herangezogen oder dienen zur Betrachtung unterschiedlicher Phänomene, wie dem Einfluss der Temperatur des Standards. Schließlich werden aus Messungen des TOA-Standards die Werte der relativen Transmission für die ^{18}O -Isotope von H_3O^+ und $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Bezug auf die PARADE-Kampagne bestimmt.

Die Transmission kann durch Messungen nur relativ bestimmt werden. Man spricht dann von der relativen Transmission $T_{\text{RH}^+}^{\text{rel.}} = T_{\text{RH}^+}/T_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Aus praktischen Gründen wird $T_{\text{H}_3\text{O}^+} \stackrel{!}{=} 1$ gesetzt. Umstellen von Gleichung (3.16) ergibt die Gleichung für die relative Transmission:

$$T_{\text{RH}^+}^{\text{rel.}} = 1,6938 \cdot 10^{-11} \frac{T_{\text{drift}}^2 \cdot U_{\text{drift}}}{k \cdot p_{\text{drift}}^2} \cdot \frac{I_{\text{RH}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \text{VMR}_{\text{ppb}}(\text{RH}^+)} \cdot \frac{\text{hPa}^2 \cdot \text{cm}^3}{V \cdot \text{s} \cdot \text{K}^2} \text{ppb}. \quad (4.1)$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.1) ist es möglich, die relative Transmission der Komponenten eines Gasstandards zu bestimmen. Gegen die Masse aufgetragen ergeben die gefitteten Daten die Transmissionskurve. Anhand der Transmissionskurve kann die relative Transmission von Komponenten mit anderen Massen berechnet werden.

Dazu wird zunächst der Untergrund und anschließend der Gasstandard bei einem konstanten Mischungsverhältnis gemessen. Im Folgenden werden die Größen und ihre Fehler, die in die Rechnung eingehen, genauer erläutert. Der Fehler der relativen Transmission berechnet sich durch Fehlerfortpflanzung. Als Fehler der gemessenen Signale und der aufgezeichneten Parameter wird die Standardabweichung eingesetzt.

- T_{drift} ist die Temperatur der Driftröhre, die bei allen Messungen auf 60 °C eingestellt war. In die Rechnung geht $T_{drift} = 333,15 K$ ein. Üblicherweise weicht die Temperatur um max. $\pm 0,1 K$ ab. Die Standardabweichung für eine Messung liegt meistens noch deutlich darunter.
- U_{drift} ist die Spannung in V, die an der Driftröhre angelegt ist und das elektrische Feld hervorruft. Zu der bei den Parametern angezeigten Spannung U_{drift} muss noch die Spannung U_{dx} addiert werden. Sie liegt am Ende der Driftröhre an. Die Spannung U_{dx} hat direkten Einfluss auf die Transmission (Stefan Haidacher, IONICON, persönliche Kommunikation), da sie den Übergang der Ionen aus der Driftröhre in die differentielle Pumpstufe regelt. Geht in dieser Arbeit die Spannung U_{drift} in eine Rechnung ein, wird grundsätzlich die Summe der beiden Spannungen eingesetzt.
- p_{drift} ist der Druck in der Driftröhre. Der Wert wird in mbar angegeben. In dieser Arbeit wird der Druck jedoch in der SI-konformen Einheit hPa angegeben. Meistens wurde bei 2,2 hPa gemessen. Die Standardabweichung liegt üblicherweise unter 0,01 hPa.
- I_{RH^+} und $I_{H_3O^+}$ sind die gemessenen Signale des protonierten Analyten und des Primärions. Ist das Analytsignal von Fragmenten überlagert, wird das Signal korrigiert, indem die Signale der Fragmente abgezogen werden:

$$I'_{RH^+} = I_{RH^+} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot I_{R_iH^+}. \quad (4.2)$$

Die Fragmentierungskoeffizienten F_i wurden bereits in Abschnitt 4.1 bestimmt. Das Signal des fragmentierenden Analyten ist $I_{R_iH^+}$. Beinhaltet der Gasstandard mehrere Komponenten derselben Masse, von denen nur eine fragmentiert, muss $I_{R_iH^+}$ noch mit dem jeweiligen Anteil dieser Komponente multipliziert werden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Gasstandards beziehen sich diese Überlegungen lediglich auf die Fragmente der Masse 79 von Ethylbenzol, die mit Benzol überlagert sind. Das gemessene Signal I_{107} auf $m/z = 107,0855$ setzt sich aus dem Signal von Ethylbenzol und Xylol zusammen. Der Anteil von Ethylbenzol am gemessenen Signal $a_{Ethylbenzol}^{I_{107}}$ berechnet sich wie folgt:

$$I_{107}^{Ethylbenzol} = \frac{a_{Ethylbenzol} \cdot f_{TIC}^{Ethylbenzol}}{a_{Xylol} \cdot f_I^{Xylol} + a_{Ethylbenzol} \cdot f_{TIC}^{Ethylbenzol}} \cdot I_{107} = a_{Ethylbenzol}^{I_{107}} \cdot I_{107}. \quad (4.3)$$

Dabei ist a_X der Anteil von X bezogen auf die Zusammensetzung des Gasstandards. Der Faktor f_I berücksichtigt die Isotopenverteilung und beträgt für Xylol 0,92. f_{TIC} gibt den Anteil des TIC (*engl.: Total ion count*) am Signal der Masse 107 an. Daraus berechnet sich für den OVOC-Standard $I_{107}^{Ethylbenzol} = 0,43 \cdot I_{107}$ und für den TOA-Standard $I_{107}^{Ethylbenzol} = 0,20 \cdot I_{107}$.

- k_i ist die Reaktionskonstante für die Reaktion der i-ten Komponente mit H_3O^+ . Es gibt verschiedene Ansätze, diese Konstante zu berechnen und zu messen. Sie wird durch das E-Feld, die Temperatur und den Wassergehalt in der Driftröhre beeinflusst. Für die Berechnung der relativen Transmission werden Literaturwerte verwendet von SPANEL et al. (1997) und SPANEL und SMITH (1997, 1998b, 1999a). Ihre Messungen mit der SIFT-Technik stimmen mit den berechneten Werten nach SU und CHESNAVICH (1982) überein. Die Werte sind mit einem Fehler von 10 % angegeben. Für Acetaldehyd und Aceton/Propanal geben SPANEL et al. (1997) nur berechnete Werte an, die einen Fehler von $< \pm 20\%$ haben. Liegen mehrere Komponenten einer Masse im Gasstandard vor und können daher nicht unterschieden werden, wird ein gemeinsamer Mittelwert für die Reaktionskonstante gebildet. In der Regel unterscheiden sich die Reaktionskonstanten für ähnliche Komponenten nicht stark voneinander. Wenn kein Wert für k bekannt ist, wird $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ verwendet. Für Styrol und die chlorierten Aromaten werden die Reaktionskonstanten aus JORDAN et al. (2009a) verwendet. Auch für diese Werte wird pauschal ein Fehler von 10 % angenommen.
- Schließlich geht das durch den Gasstandard und die Verdünnung vorgegebene Mischungsverhältnis in die Gleichung ein. Dabei sind die Fragmentierung und die Aufteilung auf den Isotopenpeak zu berücksichtigen, da sich die Angabe des Gasstandards auf die Gesamtmenge des Analyten bezieht. Im PTR-ToF-MS wird das Isotop aufgrund der unterschiedlichen Masse vom Quasimolekülion getrennt. Dieser Effekt ist bei kleinen Molekülen, z.B. Methanol, vernachlässigbar, aber schon bei Benzol beträgt dieser Effekt mehr als 6 % und wird als Isotopenfaktor f_I ausgedrückt. Er wird über die Verteilung der Isotope, die z. B. mit Hilfe der NIST-Datenbank oder der Software „wsearch32“ bestimmt werden können, berechnet. Für Benzol beträgt $f_I = 0,94$. Besonders stark und daher nicht zu vernachlässigen ist dieser Effekt bei den chlorierten Verbindungen, die zur Bestimmung der Transmission gerne verwendet werden.

Auch die Fragmentierung führt dazu, dass auf der Masse des Quasimolekülions ein niedrigeres Signal detektiert wird, weil sich das Analytsignal auf mehrere Peaks verteilt. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wird der Anteil des Quasimolekülions am TIC berechnet. Darin ist auch der Anteil des Isotopenpeaks berücksichtigt.

Diese beiden Faktoren gehen in die Berechnung des VMR, welches in Gleichung (4.1) eingesetzt wird, ein:

$$VMR' = VMR \cdot \left(\sum_{i=1}^n a_i \cdot f_{TIC,i} + \sum_{j=1}^m a_j \cdot f_{I,j} \right). \quad (4.4)$$

In diese Gleichung geht sowohl die Aufteilung auf mehrere Isotope als auch die Fragmentierung ein. Haben mehrere Komponenten eines Gasstandards dieselbe Masse, kann diese Gleichung ebenfalls angewendet werden. Der jeweilige Anteil wird mit a_i angegeben.

Zusätzlich hat man noch den Peak durch Ladungsübertragung, dem aber eine andere chemische Reaktion mit einer anderen Reaktionskonstante zu Grunde liegt. Dieser Peak sollte durch Optimierung der Ionenquelle möglichst niedrig gehalten werden und somit vernachlässigbar sein. Bei der Angabe des VMR wird dieser Effekt nicht berücksichtigt.

4.2.1. Von der Messung zur Transmissionskurve

Beide Standards wurden bei ~ 130 Td gemessen. Dazu wurde der jeweilige Standard an das DGM angeschlossen und 20 mL/min mit 1,5 L/min synthetischer Luft bei 50 % relativer Feuchte verdünnt. Der Untergrund wurde vor der Zugabe des Standards bestimmt. Nach Abzug des Untergrundes wurden die Werte separat für die einzelnen Massen in Gleichung (4.1) eingesetzt. Dabei wurden wie oben beschrieben die Isotopenverteilung und die Fragmentierung berücksichtigt.

In Tabelle (4.6) sind die Komponenten der beiden Gasstandards aufgelistet, die zur Bestimmung der Transmissionskurve eingesetzt wurden. Sie sind der Masse nach geordnet und die Reaktionskonstanten sind mit Hinweis auf die Quelle angegeben.

Auch bei der Messung des Fragmentierungsmusters (siehe Abschnitt 4.1) unterliegen die Messdaten der massenabhängigen Transmission. Der aus diesen Daten berechnete TIC-Wert ist nicht transmissionsbereinigt. Die Ergebnisse können direkt verwendet werden, wenn ein Quasimolekülion-Peak durch ein Fragment eines weiteren Analyten überlagert wird. Der Anteil des Signals in cps, der nicht zu dem Quasimolekülion gehört, kann direkt anhand des Signals des fragmentierenden Analyten bestimmt werden. Andererseits kann der Anteil am Mischungsverhältnis des fragmentierenden Analyten, welcher durch die Fragmentierung verloren geht, vor Bestimmung der Transmissionskurve nicht direkt bestimmt werden. Dies geht nur in einem iterativen Verfahren, indem erst der nicht transmissionskorrigierte Wert eingesetzt wird, damit die Transmission bestimmt wird und anschließend ein korrigierter Wert wieder eingesetzt wird. Dieses Verfahren müsste solange durchlaufen werden, bis die Transmissionskurven innerhalb ihres Fehlers übereinstimmen.

Tabelle 4.6.: Komponenten der beiden Gasstandards, die zur Bestimmung der Transmissionskurve eingesetzt wurden, sortiert nach der Masse. In der jeweils zweiten Spalte sind die Reaktionskonstanten mit Hinweis auf die Quelle angegeben.

OVOC			TOA	
Prot. Masse	Komponente	Reakt.-konst. k ($\cdot 10^{-9} \frac{cm^3}{s}$)	Komponente	Reakt.-konst. k ($\cdot 10^{-9} \frac{cm^3}{s}$)
33,0335	Methanol	2,7 ^a		
45,0335	Acetaldehyd	3,7 ^b		
59,0491	Aceton/Propanal	3,9/3,6 ^b		
79,0542	Benzol	1,9 ^c	Benzol	1,9 ^c
93,0699	Toluol	2,2 ^c	Toluol	2,2 ^c
105,0699			Styrol	2,3 ^d
107,0855	m-Xylol/Ethylbenzol	2,3/2,4 ^c	o-,m-,p-Xylol/Ethylbenzol	2,4; 2,3; 2,2/2,4 ^c
113,0153			Chlorbenzol	2,35 ^d
121,1012	Propylbenzol	2,5 ^c	1,2,4-;1,3,5-Trimethylbenzol	2,4; 2,3 ^c
137,1325	α -, β -Pinen	2 ^e		
146,9763			1,2-;1,3-;1,4-Dichlorbenzol	2,3 ^d
180,9373			1,2,4-Trichlorbenzol	2,3 ^d

a) SPANEL und SMITH (1997), b) SPANEL et al. (1997), c) SPANEL und SMITH (1998b)

d) JORDAN et al. (2009a), e) Wert unbekannt

Tabelle 4.7.: TIC-Koeffizienten. Version 1 bezieht sich auf die nicht transmissionskorrigierten Werte. Die Werte für Version 2 wurden durch die relative Transmission aus Version 1 korrigiert.

Komponente	Nominale Masse (protoniert)	Version 1		Version 2	
		f_{TIC}	Δf_{TIC}	f_{TIC}	Δf_{TIC}
Acetaldehyd	45	0,96	0,01	0,96	0,01
Propanal	59	0,937	0,008	0,92	0,01
Ethylbenzol	107	0,74	0,01	0,70	0,04
Propylbenzol	121	0,45*	0,08	0,33*	0,08
alpha-Pinen	137	0,52	0,01	0,44	0,05
beta-Pinen	137	0,47	0,04	0,39	0,06

*Mittelwert aus zwei Messungen

Version 1 der Transmissionskurve wurde mit dem nicht transmissionsbereinigten TIC bestimmt. Die Daten von beiden Gasstandards wurden gegen m/z aufgetragen und mit einer Potenzfunktion der Form $y = a * x^b$ unter Gewichtung der Fehler gefittet. Dabei wurde der Wert für Styrol (m/z 105) nicht berücksichtigt, da er sich deutlich von den anderen Daten unterscheidet. Für die Masse 19 (H_3O^+) wurde die relative Transmission auf 1 gesetzt. Um den Fit durchzuführen, wurde der Fehler für diesen Wert auf 1% gesetzt.

Mit der Fitfunktion von Version 1 wurde die relative Transmission der Fragmente berechnet. Damit wurde ihr Anteil korrigiert und der TIC der fragmentierenden Komponenten neu berechnet. Die größten Abweichungen zeigten sich bei Propylbenzol und Pinen, da diese Komponenten viele Fragmente mit zum Teil niedrigen Massen aufweisen, siehe Tabelle (4.7). Anschließend wurde die relative Transmission neu berechnet und die Daten wie oben beschrieben gefittet (Version 2).

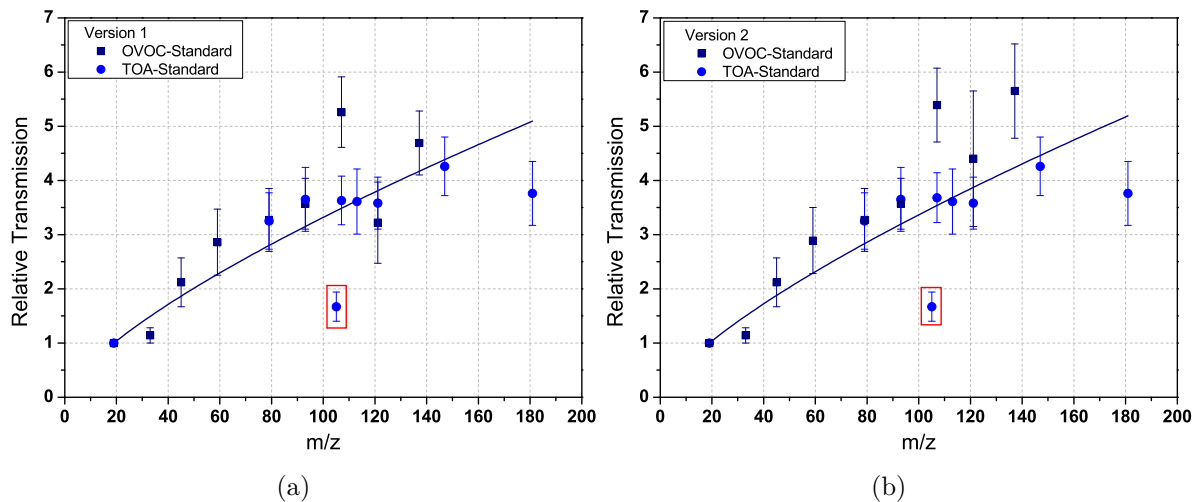


Abbildung 4.12.: Version 1 (a) und 2 (b) der relativen Transmission. Die Daten des OVOC- und des TOA-Standards wurden gemeinsam mit einer Funktion der Form $y = a \cdot x^b$ gefittet. Die Fehler wurden für die Gewichtung herangezogen. Der Datenpunkt von Styrol (m/z 105, roter Kasten) wurde dabei nicht berücksichtigt.

Die Daten mit den zugehörigen Fits von Version 1 und 2 sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Werte für Benzol (m/z 79) und Toluol (m/z 93) stimmen für beide Standards gut überein. Auch die Werte für Propylbenzol (OVOC-Standard) und Trimethylbenzol (TOA-Standard) passen im Rahmen ihrer Fehler zusammen. Bei den Werten für m/z 107,0855, die sich aus Ethylbenzol und den Xylenen je nach Standard zu unterschiedlichen Teilen zusammensetzen, zeigt sich eine deutliche Diskrepanz. Im OVOC-Standard ist Benzaldehyd mit m/z 107,0491 enthalten, welches mit dem Peak von Ethylbenzol/Xylol überlagert. Die Peaks sind noch deutlich voneinander zu unterscheiden. Ein nicht op-

timaler Fit des Peaks von Ethylbenzol/Xylol kann zu einer Verfälschung der Signale führen, wodurch das Signal von Ethylbenzol/Xylol überschätzt wird.

Die beiden Transmissionskurven (Version 1 und 2) unterscheiden sich im Rahmen ihrer Fehler nicht, so dass auf eine weitere Iteration zur Korrektur des TIC verzichtet werden kann.

4.2.2. Korrekturen bei der Bestimmung der Transmissionskurve

Ausgehend von Gleichung (3.15) findet sich der von KECK et al. (2007) vorgeschlagene Korrekturfaktor bezüglich der Ionenmobilität auch in der Gleichung der relativen Transmission wieder:

$$T_{\text{RH}^+}^{\text{rel.}} = 1,6938 \cdot 10^{-11} \frac{T_{\text{drift}}^2 \cdot U_{\text{drift}}}{k \cdot p_{\text{drift}}^2} \cdot \frac{\mu_{\text{RH}^+}}{\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}} \cdot \frac{I_{\text{RH}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \text{VMR}_{\text{ppb}}(\text{RH}^+)} \cdot \frac{\text{hPa}^2 \cdot \text{cm}^3}{V \cdot \text{s} \cdot \text{K}^2} \text{ppb.} \quad (4.5)$$

Die Korrektur beinhaltet die reduzierte Ionenmobilität der protonierten VOC bei einem E/N-Verhältnis von 130 Td. Bei WESSEL et al. (1996) finden sich reduzierte Ionenmobilitäten einiger Komponenten der verwendeten Gasstandards. Diese Werte wurden unter Standardbedingungen, d.h. bei sehr niedrigem E/N gemessen. Sie können hier nur zur groben Abschätzung des Korrekturfaktors dienen. Wie sich die Ionenmobilitäten mit zunehmendem E-Feld entwickeln, ist für jedes Ion unterschiedlich und ändert sich auch mit den Messbedingungen wie Druck, Temperatur und Feuchte (siehe hierzu KRYLOV und NAZAROV (2009)). Für die in dieser Arbeit untersuchten VOC liegen dazu keine Daten vor. Die Werte bei niedrigem Feld für Propanal, Aceton, Benzol, Toluol, sowie die C₈- und C₉-Aromaten liegen alle zwischen 1,85 und 2,13 cm²/Vs. Ausgehend von $\mu_0(\text{H}_3\text{O}^+)$ ergibt sich ein Korrekturfaktor zwischen 0,66 und 0,76, mit dem die relative Transmission multipliziert werden müsste.

Auch die Reaktionskonstanten, die in die Berechnung der relativen Transmission eingehen, wurden unter anderen Bedingungen, als sie im PTR-ToF-MS vorherrschen, bestimmt. Daher ist auch hier eine Korrektur sinnvoll. Dies kann mit Hilfe einer Kalibration durchgeführt werden. Zur Berechnung des Mischungsverhältnisses aus den Kalibrationsmessungen wird Gleichung (3.21) verwendet.

Die aus den Signalintensitäten der einzelnen Kalibrationsstufen mit der relativen Transmission berechneten Mischungsverhältnisse wurden gegen die, durch die Verdünnung des Gasstandards vorgegebenen Werte, aufgetragen. Auch hier wurde die Fragmentierung berücksichtigt. Das Signal I_{RH^+} wurde um den Anteil der Fragmente reduziert und das VMR wurde bezüglich der Isotopenhäufigkeit und des Verlustes durch Fragmentierung korrigiert.

Die Steigung der linearen Fits ergibt den Korrekturfaktor. Prinzipiell soll damit die Reaktionskonstante korrigiert werden (Jens Herbig, pers. Mitteilung, WS bei Hands on

PTR 2011), aber auch andere Fehler, wie z.B. die Ionenmobilität, sprechen auf den Vergleich mit der Kalibration an, d. h. der Kehrwert der Steigung dient als Korrekturfaktor K für die relative Transmission. Diese Werte wurden separat für beide Gasstandards mit Version 2 der Transmissionskurve bestimmt. In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.8.: Tabelle zur Korrektur der Transmissionskurve. Die mit Version 2 berechneten VMR wurden gegen die aus der Verdünnung vorgegebenen VMR aufgetragen und linear gefittet. Aus der Steigung m wurden die Korrekturfaktoren $K = 1/m$ berechnet. Beide Größen sind für den jeweiligen Gasstandard zusammengefasst.

Komponente	OVOC				TOA			
	m	Δm	K	ΔK	m	Δm	K	ΔK
Methanol	0,69	0,05	1,5	0,1				
Acetaldehyd	1,098	0,005	0,910	0,004				
Aceton/Propanal	1,190	0,006	0,840	0,004				
Benzol	1,069	0,008	0,936	0,007	1,17	0,01	0,86	0,01
Toluol	1,24	0,01	0,805	0,009	1,21	0,01	0,824	0,008
Styrol					0,469	0,008	2,13	0,04
Xylol/ Ethylbenzol	1,419	0,004	0,705	0,002	1,12	0,01	0,895	0,008
Chlorbenzol					1,15	0,02	0,87	0,02
Propylbenzol/ Trimethylbenzol	1,13	0,03	0,89	0,02	0,99	0,01	1,01	0,01
α -, β -Pinen	1,12	0,03	0,90	0,02				
Dichlorbenzol					1,14	0,04	0,88	0,03
Trichlorbenzol					0,94	0,08	1,07	0,09

Die Korrekturfaktoren K für die meisten Komponenten, außer Methanol, Styrol, Trimethylbenzol und Trichlorbenzol, weisen einen Trend in Richtung der Korrektur durch die Ionenmobilität auf, wobei der niedrigste Wert bei $K = 0,7$ liegt. Bei den Komponenten, die einen Trend in die andere Richtung zeigen ($K > 1$) überwiegen andere Effekte, z.B. der Einfluss der Reaktionskonstante. Bezieht man den Korrekturfaktor nur auf die Reaktionskonstante, kann für den zuvor als $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ angenommenen Wert¹ für die Pinene ein neuer Wert von $2,24 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ berechnet werden. Dieser stimmt sehr gut mit den von TANI et al. (2003) experimentell bestimmten Werten für α - und β -Pinen von $2,2$ und $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ überein.

¹Die experimentell bestimmten Werte von TANI et al. (2003) waren zum Zeitpunkt der Untersuchung der Transmissionskurve noch nicht bekannt. Eine erneute Auswertung der Daten mit den Werten von TANI et al. (2003) würde einen großen Aufwand bedeuten und die Ergebnisse nur geringfügig beeinflussen, da die hier vorgestellte Korrektur durchgeführt wurde.

Mit diesen Korrekturfaktoren wurde die relative Transmission ein weiteres Mal berechnet (Version 3). Der Fit berücksichtigt jetzt auch den Wert von Styrol. Die neue Transmissionskurve ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Zum Vergleich ist Version zwei mit offenen Symbolen und dem gestrichelten Fit gezeigt. Durch die Korrektur sind die Daten kompakter, was sich auch im Korrelationskoeffizienten R^2 und im reduzierten χ^2 zeigt. Der Fit erfasst jetzt alle Datenpunkte, außer von Pinen (m/z 137) und Trichlorbenzol (m/z 181), innerhalb ihrer Fehlergrenzen. Die Parameter der Fits von Version 1 bis 3 sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

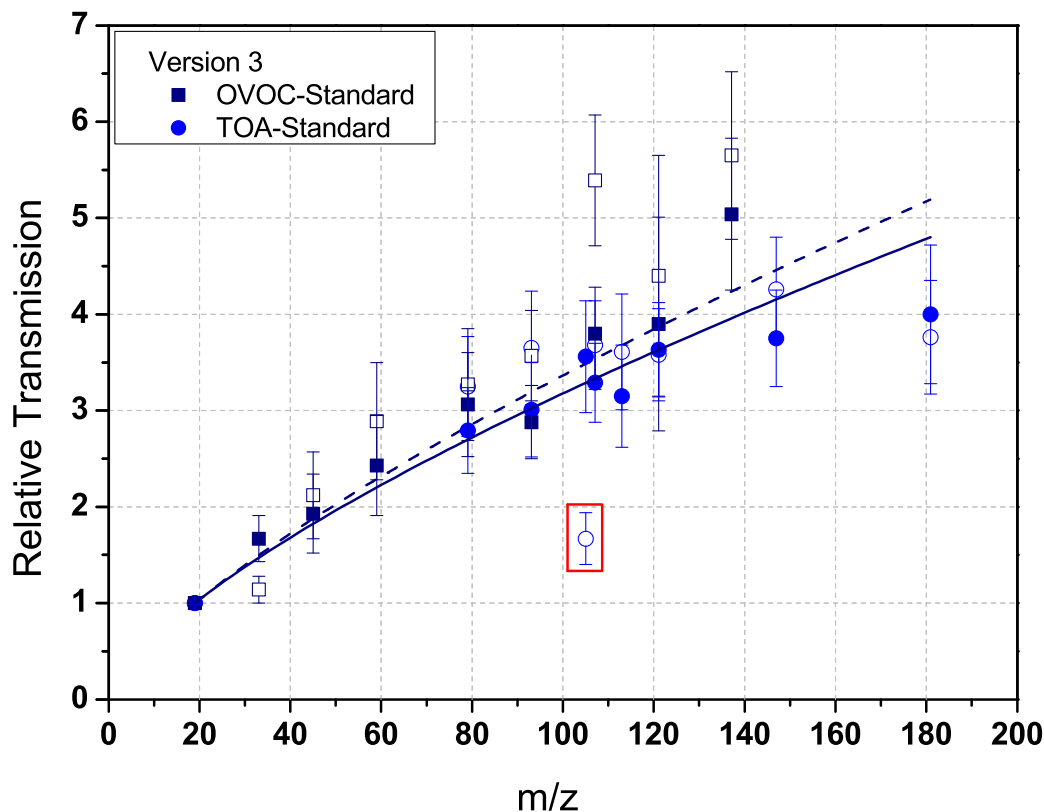


Abbildung 4.13.: Relative Transmission Version 3 (gefüllte Symbole, durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist auch Version 2 (offene Symbole, gestrichelte Linie) dargestellt.

Die in diesem und im vorangegangenen Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Korrekturen zur Bestimmung der Transmissionskurve, f_{TIC} und K , gehen auch in die Berechnung der relativen Transmission von folgenden Messungen ein (Abschnitte 4.2.3, 4.2.4 und 4.2.5).

Tabelle 4.9.: Fitergebnisse zur Transmissionskurve für die Versionen 1 bis 3.

Version	Fit-Parameter ($y = a \cdot x^b$)					
	a	Δ a	b	Δ b	R^2	Red. χ^2
1	0,12	0,01	0,72	0,03	0,920	1,77
2	0,12	0,01	0,73	0,03	0,909	1,92
3	0,129	0,006	0,70	0,02	0,975	0,46

4.2.3. Diskussion der Fitfunktion

Eine theoretische Herleitung zur Form der Transmissionskurve ist nicht bekannt. Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, ist die Annahme begründet, dass ein proportionaler Zusammenhang zu $m^{1/2}$ besteht. In Abbildung 4.14 ist Version 3 der relativen Transmission des OVOC- und TOA-Standards gezeigt. Es wurden verschiedene Funktionen mit Gewichtung der Fehler an die Daten angepasst: zwei Potenzfunktionen (A1, dunkelblau) und (A2, blau, gestrichelt) und eine sigmoidale Boltzmannfunktion (SB, hellblau, gestrichelt) (siehe Tabelle 4.10). Der Fit A1 ergibt eine Proportionalität zu $m^{0,7}$ und verläuft relativ steil. Der Fit A2 passt sich im Bereich niedriger Massen besser den Daten an und wird zu hohen Massen hin flacher. Der Exponent liegt bei 0,3. Ein proportionaler Zusammenhang ist durch die Addition einer Konstante nicht mehr gegeben. AMMANN et al. (2004) haben eine sigmoidale Boltzmannfunktion verwendet, um ihre Daten anzupassen. Diese ähnelt im dargestellten Bereich stark der Funktion A2, bei hohen Massen verläuft sie aber noch flacher. Gerade die Daten für die hohen Massen zeigen keinen eindeutigen Trend und haben große Fehler, wodurch die Auswahl einer geeigneten Fitfunktion erschwert wird. Die Qualität der Fits ist vergleichbar. Um der Proportionalität gerecht zu werden, wurde in dieser Arbeit mit der Funktion A1 gearbeitet.

Tabelle 4.10.: Übersicht über die Fitfunktionen der relativen Transmission.

Fit	Funktion	R^2	Red. χ^2
A1	$y = a \cdot x^b$	0,975	0,46
A2	$y = a + b \cdot x^c$	0,981	0,36
SB	$y = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + e^{((x-x_0)/dx)})$	0,980	0,39

Die relative Transmission wurde ein weiteres Mal mit dem TOA-Standard, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, gemessen. Dabei wurde die synthetische Luft nicht befeuchtet, so dass bei 0% relativer Feuchte gemessen wurde. Die Feuchte der Probe sollte keinen Einfluss auf die relative Transmission haben, da sie sich auf den Abschnitt nach der Driftröhre bezieht und nicht durch die Reaktionsbedingungen bei der Protonierung beeinflusst sein sollte (Eugen Hartungen, pers. Mitteilung, Hands-on PTR-MS 2011). Abbildung 4.15 zeigt die Ergebnisse (blaue Punkte) im Vergleich zur Messung bei 50% relativer Feuchte (schwarze Quadrate). Es sind jeweils die Daten der Version 3 mit einer

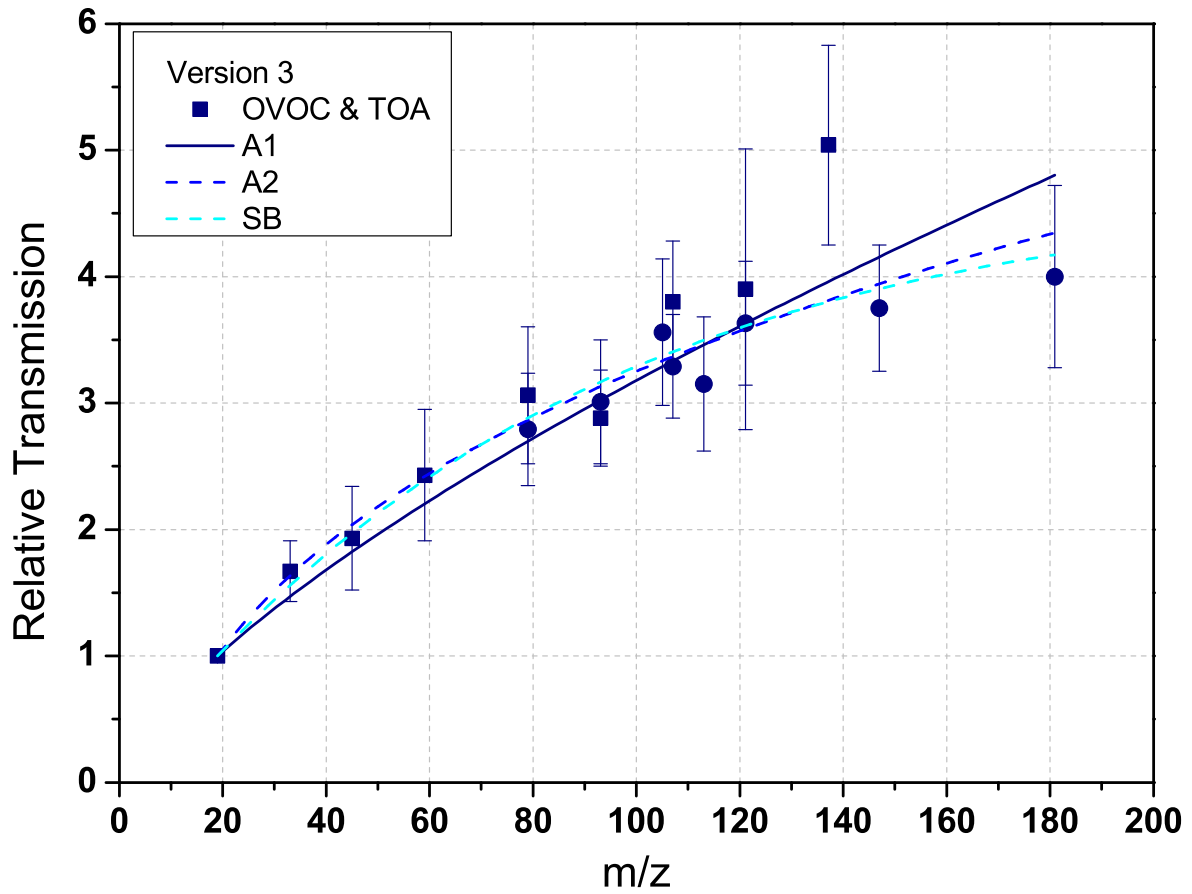


Abbildung 4.14.: Relative Transmission Version 3 mit drei unterschiedlichen Fitfunktionen: zwei allometrische Funktionen (A1) und (A2) und eine sigmoidale Boltzmannfunktion (SB).

Fitfunktion A1 gezeigt. Es gibt Abweichungen bei den einzelnen Werten, besonders bei Benzol und Trichlorbenzol. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen alle Werte überein. Auch die Fitfunktionen liegen sehr nah beieinander. Es bestätigt sich also die Annahme, dass die relative Transmission unabhängig von der Feuchte der Probe ist.

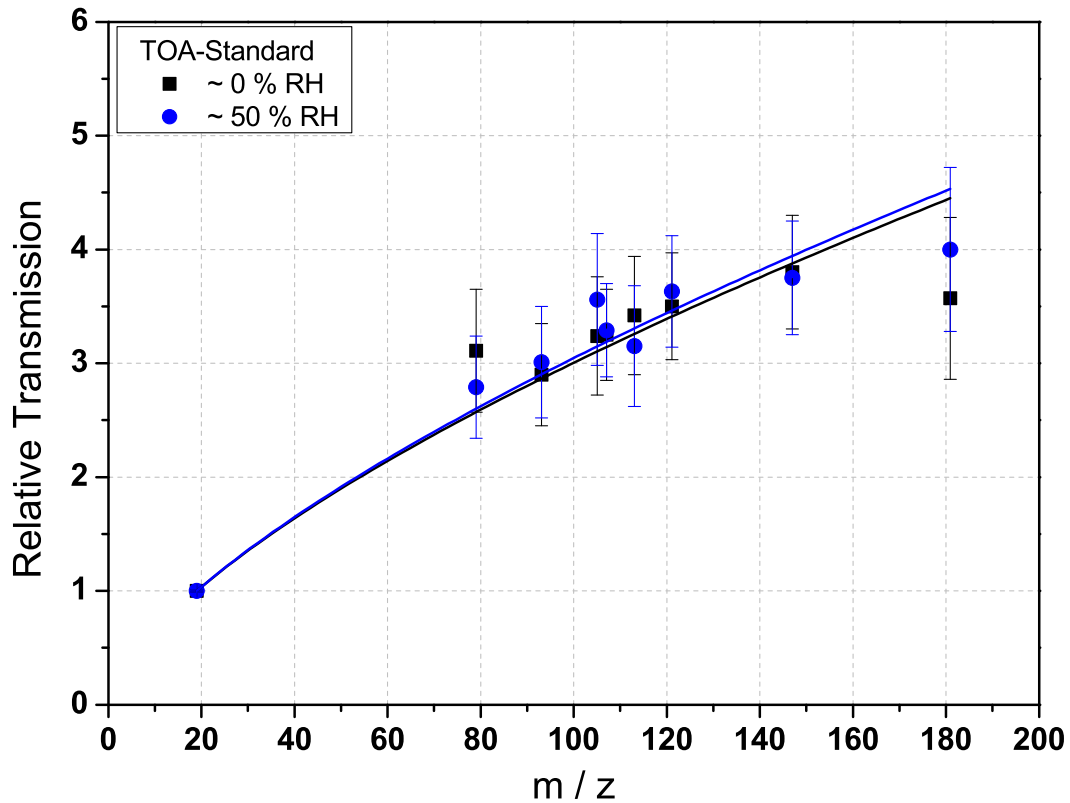


Abbildung 4.15.: Relative Transmission für zwei TOA-Messungen bei 0% (schwarz) und 50% (blau) relativer Feuchte.

4.2.4. Einfluss der Gasflaschentemperatur auf die Transmissionskurve

Es wurden Messungen mit dem unverdünnten TOA-Standard durchgeführt, während die Gasflasche und der Druckminderer des Gasstandards geheizt wurden. Für die Untergrundmessungen wurde das PTR-ToF-MS an einen Aktivkohlefilter (Supelco, Supelpure HC 1/8“) angeschlossen, um VOC aus der Laborluft zu entfernen. Anschließend wurde der Gasstandard direkt an das PTR-ToF-MS angeschlossen. Mit zunehmender Temperatur wurden zunächst der Druckminderer und dann auch die Gasflasche geheizt, um die Ablagerung schwerer flüchtiger Komponenten an den Wänden zu verringern.

Die Messungen zeigen eine Zunahme der relativen Transmission mit zunehmender Temperatur an Druckminderer und Gasflasche (Abbildung 4.16). Bei einer am Druckminderer angelegten Temperatur von 60 °C ist der Schritt von der ungeheizten zur auf ebenfalls 60 °C geheizten Gasflasche vernachlässigbar klein. Die Erhöhung der Druckminderertemperatur auf 80 °C und der Gasflasche auf 70 °C führte zum größten Sprung bei der relativen Transmission, was sich auch im Anstieg des Exponenten des Fits von $(0,74 \pm 0,02)$ auf $(0,79 \pm 0,02)$ bemerkbar macht (Tabelle 4.11).

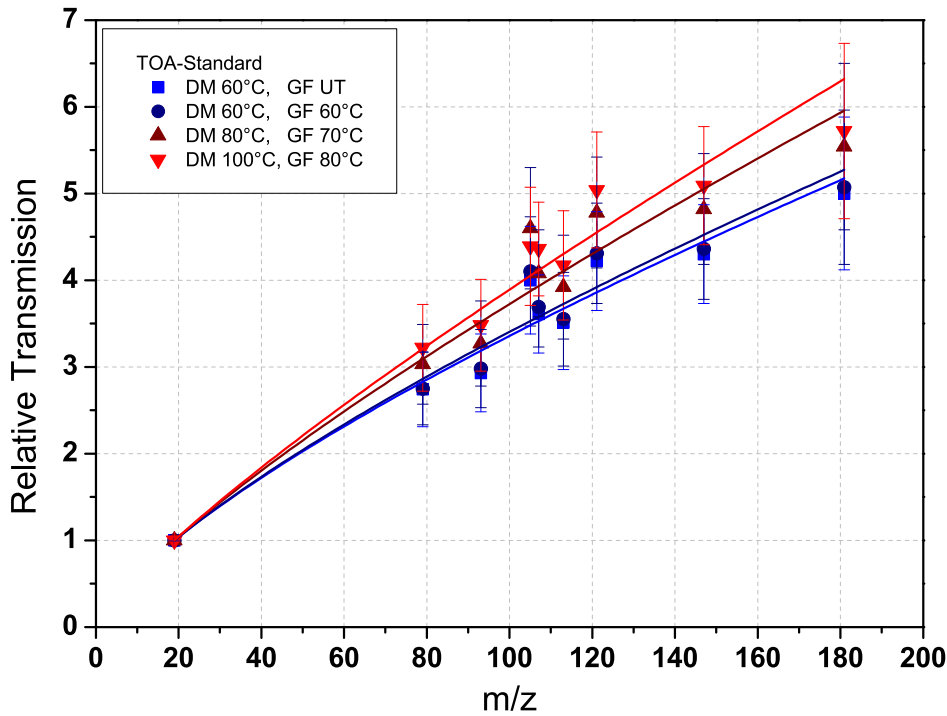


Abbildung 4.16.: Abhängigkeit der relativen Transmission von der Heizung der Gasflasche (GF) und des Druckminderers (DM).

Eine höhere Temperatur erhöht den Dampfdruck der Komponenten des Gasstandards, so dass mehr Substanz in das PTR-ToF-MS gelangt und ein höheres Signal gemessen wird. Dadurch nimmt auch die relative Transmission zu. Die Form der Transmissionskurve bleibt unverändert. Realistische Daten erhält man in dem Fall, dass das gemessene Mischungsverhältnis dem angegebenen entspricht. Da die Bedingungen, unter denen die Angaben für das Mischungsverhältnis des Standards bestimmt worden sind, nicht bekannt sind, können die optimalen Messbedingungen nicht angegeben werden. Da eine Änderung der Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Transmissionskurve haben kann, gilt es darauf Rücksicht zu nehmen und zum Beispiel Messungen unter konstanten Bedingungen durchzuführen.

Tabelle 4.11.: Fitergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Transmissionskurve.

Temperatur (°C)		Fit-Parameter ($y = a \cdot x^b$)					
DM	GF	a	Δa	b	Δb	R^2	Red. χ^2
60	UT	0,12	0,01	0,73	0,01	0,990	0,24
60	60	0,11	0,01	0,74	0,02	0,989	0,28
80	70	0,097	0,005	0,79	0,02	0,988	0,33
100	80	0,090	0,004	0,82	0,01	0,992	0,23

4.2.5. Bestimmung der Transmissionskurve während PARADE

Die Heizung des Druckminderers soll vor allem verhindern, dass sich dort Komponenten des Gaststandards während der Messung absetzen und nicht bis in das PTR-ToF-MS gelangen. Der Einfluss der Temperatur, mit der der Druckminderer geheizt wird, in Kombination mit dem Heizen der Gasflasche wurde in Abschnitt 4.2.4 beschrieben. In diesem Abschnitt wird vorgestellt, unter welchen Bedingungen die Transmissionskurve zur Auswertung der PARADE-Kampagne bestimmt wurde. Mit ihr soll die relative Transmission für die ^{18}O -Isotope des Primärions (m/z 21,0221) und des ersten Wasserclusters (m/z 39,0327) berechnet werden. Es werden auch weitere Labormessungen zum Vergleich vorgestellt.

Die relative Transmission wurde während PARADE mit dem TOA-Standard und auf 100 °C geheiztem Druckminderer gemessen (Messung PA). Die gleiche Messung wurde auch vor und nach der Kampagne durchgeführt (Messungen V2 und N1). Zum Vergleich wurde auch vorher und nachher eine Messung mit zusätzlich auf 80 °C geheizter Flasche gemacht (Messungen V1 und N2). Zwischen den Messungen V1 und V2 wurde die Ionenquelle gereinigt. In Abbildung 4.17 ist zu sehen, dass die Transmissionskurve nach Reinigung der Ionenquelle (V2) deutlich niedriger verläuft als vorher (V1). Im Vergleich zeigen die Messungen V2, PA und N1, dass die relative Transmission über den Zeitraum der Messkampagne abgenommen hat. AMMANN et al. (2004) und STEINBACHER et al. (2004) haben ebenfalls eine zeitlich abhängige Variation der Transmission bei Messungen mit einem PTR-MS festgestellt. Der Unterschied zwischen der ungeheizten und auf 80 °C geheizten Gasflasche ist jedoch vernachlässigbar klein (Messungen N1 und N2).

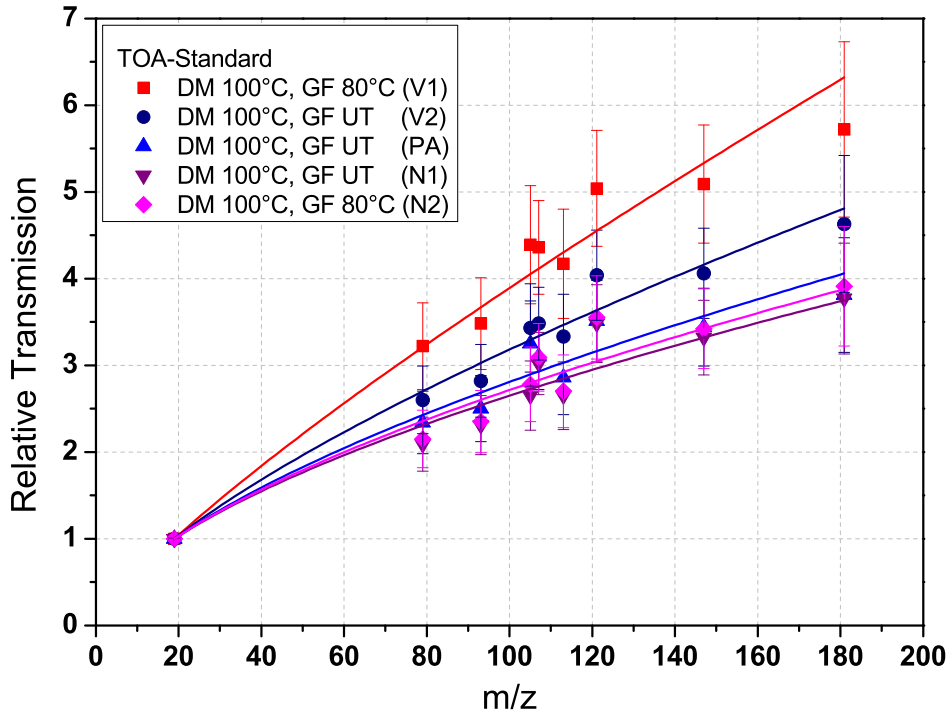


Abbildung 4.17.: Abhängigkeit der relativen Transmission von der Heizung der Gasflasche (GF) und des Druckminderers (DM). V indiziert, dass die Messung vor PARADE durchgeführt wurde, PA steht für die Messung während PARADE und N für nachher.

In Abbildung 4.18 ist noch einmal die relative Transmission aus den Messungen des TOA-Standard (runde Symbole) kurz vor (V2) und nach (N1) PARADE gezeigt. Die Daten wurden durch Daten aus Kalibrationsmessungen des OVOC-Standards (eckige Symbole) im selben Zeitraum ergänzt und gemeinsam gefittet. Dadurch soll der Bereich niedriger Massen besser abgedeckt werden, da für die Auswertung der PARADE-Daten die relative Transmission für die Massen 21 und 39 berechnet werden muss (Abschnitt 4.3.1). Auch in den OVOC-Daten spiegelt sich der abnehmende Trend wider. Zum Vergleich ist ebenfalls die Transmissionskurve, die während PARADE bestimmt wurde (PA), eingezeichnet. Sie wurde nicht durch OVOC-Daten ergänzt, weil dieser Standard während der Messkampagne nicht zur Verfügung stand.

In Tabelle 4.12 sind die Ergebnisse zur relativen Transmission der ^{18}O -Isotope des Primärions und des ersten Wasserclusters für die drei dargestellten Kurven zusammengefasst. Zudem ist der Mittelwert angegeben. Für das Primärion stimmen die Werte sehr gut überein, da sich die unterschiedlichen Verläufe der Fitfunktionen bei niedrigen Massen noch nicht so stark bemerkbar machen. Es kann mit dem Mittelwert gearbeitet werden. Die Werte für das erste Wassercluster weichen stärker voneinander ab, stimmen aber immer noch innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein. Statt hier den Mittelwert für

alle Messungen einzusetzen, kann auch der zeitlich jeweils nächste verwendet werden bzw. der PA-Wert für die Messungen während der PARADE und die anderen beiden entsprechend für die Labormessungen davor und danach.

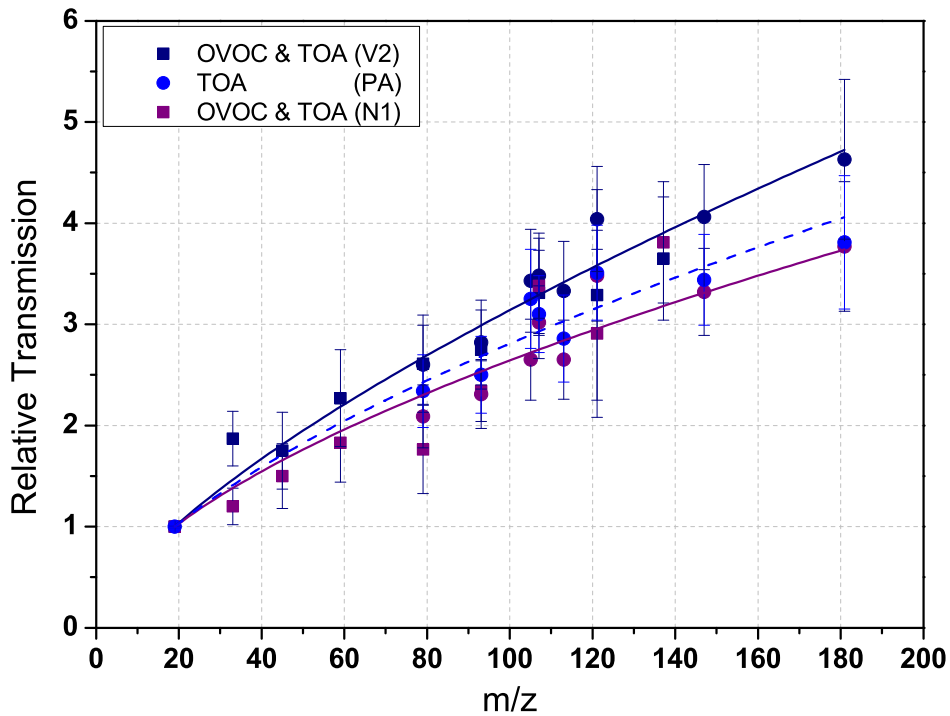


Abbildung 4.18.: Relative Transmission mit ungeheizter Gasflasche vor (V2), während (PA) und nach (N1) PARADE (runde Symbole). Um den Bereich niedrigerer Massen abzudecken, wurden die Daten der Messungen V2 und N1 mit Daten aus Kalibrationsmessungen des OVOC-Standards im selben Zeitraum ergänzt und gemeinsam gefittet.

Tabelle 4.12.: Relative Transmission für die ^{18}O -Isotope des Primärons und des ersten Wasserclusters zur Auswertung der PARADE-Daten.

m/z	(V2)		(PA)		(N1)		Mittelw.	Stabw.
	$T_{rel.}$	$\Delta T_{rel.}$	$T_{rel.}$	$\Delta T_{rel.}$	$T_{rel.}$	$\Delta T_{rel.}$		
21,0221	1,07	0,06	1,06	0,07	1,06	0,09	1,065	0,006
39,0327	1,64	0,10	1,56	0,11	1,52	0,14	1,58	0,06

4.3. Kalibrationen

Für die Untersuchung atmosphärischer Prozesse sind hochzeitaufgelöste Messungen von atmosphärischen Spurengasen sehr wertvoll. Neben dem relativen Verlauf von Signalen atmosphärischer VOC ist auch der Absolutwert, das Mischungsverhältnis, von besonderem Interesse. Zur Berechnung des Mischungsverhältnisses von VOC aus Messdaten wurde Gleichung (3.16) in Abschnitt 3.2, Kapitel 3, hergeleitet. Diese Gleichung beinhaltet neben den Messparametern auch die Reaktionskonstante und die relative Transmission. Reaktionskonstanten sind für viele VOC bekannt oder können berechnet werden, unterliegen aber einer großen Unsicherheit ($> 20\%$) (DE GOUW und WARNEKE, 2007), die sich auch auf die Angabe des Mischungsverhältnis überträgt. Die relative Transmission kann in Messungen einzelner Komponenten oder eines Gasstandards bestimmt werden. Mit der massenabhängigen Transmissionskurve, siehe Abschnitt 4.2, kann die relative Transmission auch für VOC berechnet werden, die nicht als Standard gemessen wurden.

Eine Kalibrationsmessung bietet hingegen eine direkte Möglichkeit das Mischungsverhältnis eines VOC zu bestimmen, indem das Signal mit einem vorgegebenen VMR verglichen wird. Diese Methode setzt voraus, dass die Komponenten mit einem definierten VMR vorliegen, z.B. in einem Gasstandard. Von einer Verdünnungsreihe erwartet man einen linearen Zusammenhang, wenn das gemessene Signal gegen das aus der Verdünnung berechnete VMR aufgetragen wird. Die Steigung entspricht der Empfindlichkeit. Auch bei der Kalibration erschwert Fragmentierung die Interpretation der Messungen. Wie schon bei den Transmissionsmessungen (Abschnitt 4.2) wird das Signal der Komponenten, die von Fragmenten überlagert sind, korrigiert. Bei der Auswertung von Messungen mit Hilfe der Kalibrationsfaktoren muss entsprechend abgeschätzt werden, inwiefern ein Signal ebenfalls von Fragmenten von anderen Komponenten der Probe überlagert ist.

Für die in den Abschnitten 4.3.2 bis 4.3.5 vorgestellten Messungen wurde der OVO-Standard verwendet. Das Mischungsverhältnis wurde dabei in einem Bereich von 0,05 bis 13,5 ppbV variiert. Da die einzelnen Komponenten im Gasstandard in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen vorliegen, überdeckten sie auch bei den Kalibrationsmessungen unterschiedliche Bereiche.

4.3.1. Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit S (*engl.: sensitivity*) stellt das Verhältnis des gemessenen Signals zum Volumenmischungsverhältnis dar:

$$S = \frac{I_{\text{RH}^+}}{\text{VMR}}. \quad (4.6)$$

Zum Vergleich von mehreren Messungen untereinander und um leichte Schwankungen des Drucks in der Driftröhre und der Signale des Primärions und des ersten Wasserclusters zu berücksichtigen, kann eine Normierung des Signals eingeführt werden (TAIPALE et al., 2008):

$$I_{RH^+}^{norm} = \frac{I_{RH^+}}{I_{H_3O^+}/T_{H_3O^+} + I_{H_3O^+(H_2O)}/T_{H_3O^+(H_2O)}} \cdot \frac{I^{norm} \cdot p^{norm}}{p_{drift}}. \quad (4.7)$$

Der Druck wird auf $p^{norm} = 2 \text{ hPa}$ normiert und die Summe des Primärions und des ersten Wasserclusters auf $I^{norm} = 10^6 \text{ cps}$. Die Einheit des normierten Signals lautet *neps* (*engl.: normalized counts per second*). Um die Summe bilden zu können, werden die Signale des Primärions und des ersten Wasserclusters mit der relativen Transmission korrigiert.

Wird das normierte Signal aus Gleichung (4.7) in Gleichung (4.6) eingesetzt, erhält man die normierte Empfindlichkeit:

$$S^{norm} = \frac{I_{RH^+}^{norm}}{VMR} = \frac{I_{RH^+}}{I_{H_3O^+}/T_{H_3O^+} + I_{H_3O^+(H_2O)}/T_{H_3O^+(H_2O)}} \cdot \frac{I^{norm} \cdot p^{norm}}{p_{drift}} \cdot \frac{1}{VMR}. \quad (4.8)$$

Bei der Auswertung der Kalibrationsmessungen wurde das Signal jeder Komponente nach Gleichung (4.7) normiert. Ebenso wurden die Signale der Untergrundmessungen normiert und anschließend abgezogen. Jede Verdünnungsstufe wurde für mindestens 15 Minuten eingestellt. Der Wert einer Kalibrationsstufe wurde als Mittelwert über die jeweils letzten fünf Minuten gebildet. Durch die anschließende Auftragung des untergrundkorrigierten Signals $I_{RH^+}^{norm,U}$ gegen das Mischungsverhältnis wurde die normierte Empfindlichkeit mit einem linearen Fit bestimmt.

4.3.2. Untergrundsignal und Linearität

Die Untergrundmessungen mit synthetischer Luft erfolgten vor und nach der Zugabe des OVOC-Standards. Die synthetische Luft wurde bei derselben relativen Feuchte gemessen. Üblicherweise war das Untergrundsignal stabil und zu Beginn der Messung und am Ende vergleichbar, so dass nach der Normierung der Mittelwert gebildet werden konnte. Besonders die aromatischen Verbindungen wiesen einen sehr niedrigen und stabilen Untergrund auf.

Vereinzelt zeigte das Untergrundsignal auch einen anderen Verlauf, siehe Abbildung 4.19 (a). Der Untergrund nahm im Verlauf der Messung ab, obwohl das DGM vor der Messung schon mit synthetischer Luft gespült wurde. In solchen Fällen wurde jeweils eine Funktion, die dem Verlauf des Untergrundes entsprach, an die Daten angepasst. Es wurde eine lineare Fitfunktion oder ein exponentieller Abfall gewählt. Für die gesamte Messung wurde dann der mit dem Fit berechnete Wert für den Untergrund zum jeweiligen Zeitpunkt abgezogen. Ein Beispiel für die Abnahme des Untergrundsignals während einer Kalibrationsmessung ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Es sind die normierten Signale von Methanol, Acetaldehyd und Aceton/Propanal dargestellt (a), bei denen dieser Effekt besonders deutlich wird. Die gestrichelten Linien zeigen die Fitfunktionen, die an die Untergrundmessungen angepasst wurden. Im rechten Teil (b) sind die Signale nach Abzug des angepassten Untergrundes gezeigt.

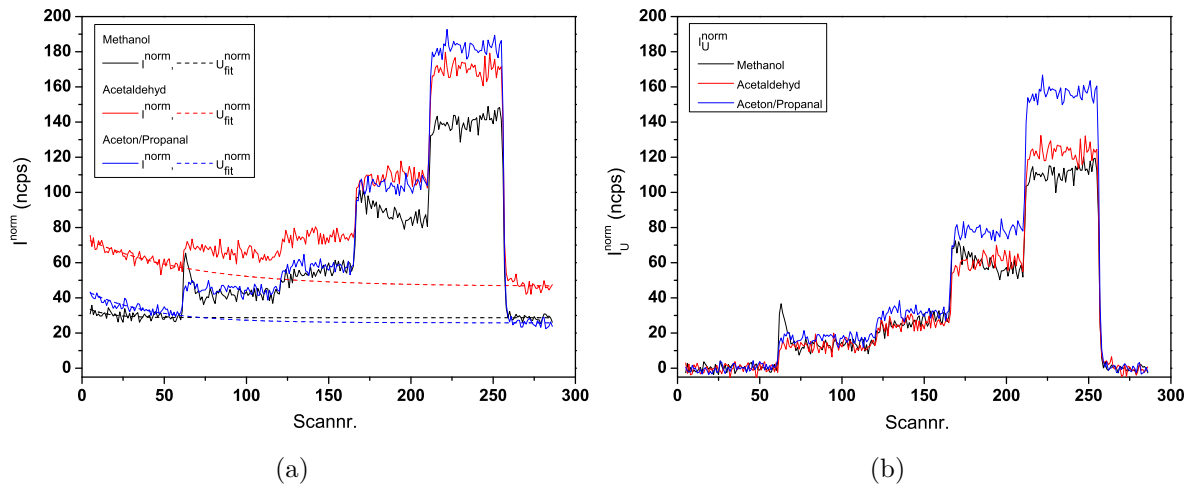


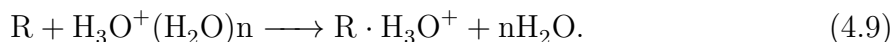
Abbildung 4.19.: Normierte Signale (a) einer Kalibrationsmessung von Methanol (schwarz), Acetaldehyd (rot) und Aceton/Propanal (blau) mit Fitfunktionen, die an den Untergrund angepasst wurden (gestrichelte Linien). Im rechten Teil (b) sind die Signale nach Abzug des angepassten Untergrundes gezeigt. Aus diesen Daten wurde die Kalibrationsgerade erstellt.

Es ist auch zu erkennen, dass Methanol zu Beginn der ersten Kalibrationsstufe einen Ausschlag nach oben zeigt, der aber schnell wieder abfällt. Außerdem weist die dritte Stufe einen langsamen Abfall des Methanolsignals auf. Methanol ist die einzige Substanz, bei der solche Unregelmäßigkeiten beobachtet wurden. Auch wenn für die Erstellung der Kalibrationsgeraden nur die Werte letzten fünf Minuten einer Kalibrationsstufe verwendet wurden, kam es bei Methanol teilweise zu Unregelmäßigkeiten. Deutliche Ausreißer einzelner Punkte einer Kalibrationsgeraden wurden jedoch nicht beobachtet.

Die Auftragung der Signale der einzelnen Kalibrationsstufen gegen das Mischungsverhältnis zeigt für die Komponenten des OVOC-Standards einen linearen Zusammenhang mit sehr guter Korrelation von meistens über 99 %, mindestens aber über 90 %. Methanol weist dabei die niedrigsten Korrelationskoeffizienten aus den schon genannten Gründen auf.

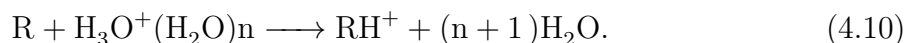
4.3.3. Einfluss der relativen Feuchte der Probe

Mit dem OVOC-Standard wurden Kalibrationsmessungen bei verschiedenen relativen Feuchten durchgeführt, um deren Einfluss zu bestimmen. Eine Erhöhung der relativen Feuchte der Probe führt auch zu einer Zunahme der Wassercluster in der Driftröhre. Die VOC des Gasstandards reagieren unterschiedlich mit den Wasserclustern. Moleküle, die ein ausreichendes Dipolmoment besitzen wie Methanol, Acetaldehyd und Aceton, gehen „switching“-Reaktionen mit diesen ein (SPANEL und SMITH, 1995; WARNEKE et al., 2001):



Die in dieser Reaktion entstandenen Cluster werden unter normalen Messbedingungen kaum im Massenspektrum beobachtet, da sie vorher kollisionsinduzierter Dissoziation (CID) unterliegen (WARNEKE et al., 2001). Das Dipolmoment von Benzol und Toluol ist zu niedrig, um „switching“-Reaktionen einzugehen (SPANEL und SMITH, 1995).

Liegt die Protonenaffinität eines VOC über der eines Wasserclusters, kommt es auch zur Protonen-Transfer-Reaktion mit einem Wassercluster als Primärion:



Entsprechend erwartet man eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der relativen Feuchte der Probe nur für Komponenten, die nicht über eine der beiden Reaktionen mit den Wasserclustern reagieren. Die Messungen von WARNEKE et al. (2001) bestätigen diese Annahme für Benzol und Toluol, deren auf das Primärion normierte Empfindlichkeit bei Erhöhung der relativen Feuchte von 20 auf 100 % um 56 bzw. 40 % abnimmt. Für Methanol, Acetaldehyd und Aceton stellen sie keine Feuchteabhängigkeit fest. Eine Übersicht über die Protonenaffinitäten und Dipolmomente findet sich in Tabelle 4.13.

Tabelle 4.13.: Protonenaffinitäten (PA) und Dipolmomente (μ_D) für die hier vorgestellten Komponenten.

Komponente	PA (kJ/mol)	μ_D (D)	
Methanol	754,3 ^a	1,7 ^a	1,7 ^b
Acetaldehyd	768,5 ^a	2,8 ^a	2,6 ^b
Aceton	812,0 ^a	2,9 ^a	2,3 ^b
Propanal	786,0 ^a	2,7 ^a	2,7 ^b
Benzol	750,4 ^a	0 ^a	0 ^b
Toluol	784,0 ^a	0,4 ^a	0,3 ^b
Ethylbenzol	788,0 ^a	0,6 ^a	0,3 ^b
o-Xylol	796,0 ^a	0,6 ^a	0,6 ^b
m-Xylol	812,1 ^a		0,3 ^b
p-Xylol	794,4 ^a		0,1 ^b
α -Pinen	< 854 ^c		0,1 ^b
β -Pinen	< 854 ^c		0,6 ^b

a) CRC (2011), b) ZHAO und ZHANG (2004)

c) LINDINGER et al. (1998b)

Die Protonenaffinität von Wasser beträgt 691 kJ/mol. Für eine Protonierung nach Reaktion (4.10) muss die Protonenaffinität eines VOC nach TANI et al. (2004) mindestens 810 kJ/mol betragen. Die oxigenierten VOC haben alle ein ausreichend großes Dipolmoment, so dass sie in „switching“-Reaktionen mit dem ersten Wassercluster reagieren. Aceton erreicht ebenfalls die nötige Protonenaffinität, um durch ein Wassercluster direkt protoniert zu werden. Wie schon beschrieben, sollten Benzol und Toluol keine der beiden Reaktionen eingehen. Bei Ethylbenzol und den Xylole hat nur m-Xylol eine Protonenaffinität über 810 kJ/mol. Die Dipolmomente liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei Toluol, wobei es für Ethylbenzol zum Teil unterschiedliche Angaben gibt und für m- und p-Xylol nur berechnete Werte (ZHAO und ZHANG, 2004). Das Signal dieser Komponenten, die im PTR-ToF-MS nicht unterschieden werden können, unterliegt demnach nicht einheitlicher Effekte. α - und β -Pinen haben zwar ein kleines Dipolmoment, sollten aber eine ausreichend hohe Protonenaffinität haben, um durch Reaktion (4.10) protoniert zu werden.

In diesem Abschnitt werden Messungen gezeigt, die in einem Zeitraum von sieben Tagen gemacht wurden und somit zeitlich dicht beieinander liegen. Die relative Feuchte wurde für jeweils eine Messung auf einen Wert im Bereich von 0 % bis ca. 80 % eingestellt. Mit trockener synthetischer Luft wurden zwei Messungen und bei einer relativen Feuchte im Bereich von 50 % wurden vier Messungen durchgeführt. Es wurden Flüsse von einem bis 10 mL/min bzw. 20 mL/min OVOC-Standard und 1,5 L/min synthetischer Luft eingestellt. Die Messungen umfassten jeweils vier oder fünf Kalibrationsstufen.

Die relative Transmission des Primärions und des ersten Wasserclusters wurde mit der in Abschnitt 4.2.2 bestimmten Transmissionskurve (Version 3) berechnet. Die Signale des Primärions und des ersten Wasserclusters werden beide über die ^{18}O -Isotope bestimmt, weshalb die relative Transmission für die Massen 21,0221 und 39,0327 berechnet wird. Für das Primärion wird $T_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{rel.}} = (1,07 \pm 0,08)$ und für das erste Wassercluster $T_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})}^{\text{rel.}} = (1,65 \pm 0,13)$ eingesetzt. Da die VOC unterschiedlich mit den Wasserclustern reagieren, wird zum Vergleich neben der oben vorgestellten normierten Empfindlichkeit (Normierung 2, Gleichung (4.8)), auch die einfach normierte Empfindlichkeit $S^{\text{norm},1}$ (Normierung 1) berechnet mit:

$$I_{\text{RH}^+}^{\text{norm},1} = \frac{I_{\text{RH}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+}/T_{\text{H}_3\text{O}^+}} \cdot \frac{I^{\text{norm}} \cdot p^{\text{norm}}}{p_{\text{drift}}}. \quad (4.11)$$

Für jede Kalibrationsmessung wurden beide Empfindlichkeiten (Normierung 1 und 2) nach Gleichung 4.8 bestimmt und anschließend gegen die relative Feuchte aufgetragen. Um Trends aufzuzeigen, wurde durch die Daten jeweils eine Gerade ohne Gewichtung der Fehler gelegt. Die Parameter sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Steigung bei der Normierung auf das Primärion und das erste Wassercluster (Normierung 2) für alle Komponenten negativ ausfällt. Bei Normierung 1 fällt die Steigung positiv aus, außer für Benzol und Toluol. Für Methanol und Acetaldehyd ist die Steigung innerhalb ihrer Fehlergrenzen vernachlässigbar klein. Sie zeigen also unter Normierung

1 keine Abhängigkeit von der relativen Feuchte der Probe. Benzol und Toluol weisen in beiden Fällen eine deutliche Abnahme der Empfindlichkeit mit Zunahme der relativen Feuchte auf, die bei Normierung 1 jedoch geringer ausfällt.

Tabelle 4.14.: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Abhängigkeit der normierten Empfindlichkeit S^{norm} ausgewählter VOC von der relativen Feuchte der Probe. Die normierten Empfindlichkeiten wurden gegen die relative Feuchte aufgetragen und mit einer linearen Funktion ($y = m \cdot x + b$) ohne Gewichtung der Fehler angepasst. Die Parameter und ihre Fehler sind angegeben, ebenso wie der Mittelwert und die Standardabweichung der Messungen bei 50 % relativer Feuchte. Die Größe $\frac{1}{2}Diff_{max}(S^{norm})$ gibt die maximale Abweichung der normierten Empfindlichkeit für eine Messung bei Null oder 100 % RH vom Mittelwert bei 50 % relativer Feuchte an.

Komponente	m		b		$\frac{1}{2}Diff_{max}(S^{norm})$	S_{RH50}^{norm}	
	$(\frac{ncps}{ppbV \cdot \%})$	Δm	$(\frac{ncps}{ppbV})$	Δb		$(\frac{ncps}{ppbV})$	Mittelw.
Normierung 1							
Methanol	0,01	0,02	14,0	1,0	0,3	13,7	1,5
Acetaldehyd	0,01	0,02	31,0	1,2	0,7	30,6	1,6
Aceton/Propanal	0,04	0,03	42,5	1,6	1,9	42,5	1,7
Benzol	-0,12	0,01	28,8	0,6	5,9	22,2	0,6
Toluol	-0,03	0,02	33,5	0,9	1,7	30,7	1,1
Ethylbenzol/Xylol	0,07	0,02	31,7	0,8	3,7	34,8	1,6
Pinen	0,03	0,01	12,6	0,6	1,3	13,7	1,1
Normierung 2							
Methanol	-0,04	0,02	13,9	0,8	1,8	11,7	1,3
Acetaldehyd	-0,08	0,02	30,8	0,9	3,8	26,3	1,3
Aceton/Propanal	-0,09	0,02	42,3	1,1	4,6	36,6	1,4
Benzol	-0,17	0,01	28,4	0,6	8,7	19,1	0,6
Toluol	-0,12	0,01	33,2	0,7	6,1	26,4	1,0
Ethylbenzol/Xylol	-0,03	0,01	31,6	0,7	1,6	30,0	1,5
Pinen	-0,02	0,01	12,6	0,5	0,8	11,8	1,0

In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse für Methanol und Pinen gezeigt. Die Empfindlichkeiten weisen für beide Komponenten deutliche Schwankungen auf. Der Trend bei Normierung 1 ist für beide positiv, wobei nur die Steigung von Pinen signifikant ist. Unter Normierung 2 fällt diese geringer aus. Auch TANI et al. (2004) haben keine signifikante Änderung der Empfindlichkeit von α -Pinen bei einer Verdopplung der relativen Häufigkeit des ersten Wasserclusters beobachtet.

Acetaldehyd und Aceton/Propanal verhalten sich ähnlich (Abbildung im Anhang C). Bei Normierung 1 fällt der Trend für beide deutlich geringer aus als für Normierung 2 und ist für Acetaldehyd sogar vernachlässigbar. Daher ist es für diese Komponenten sinnvoll, zur Auswertung von Messungen bei variierender relativer Feuchte der Probe Normierung 1 zu verwenden.

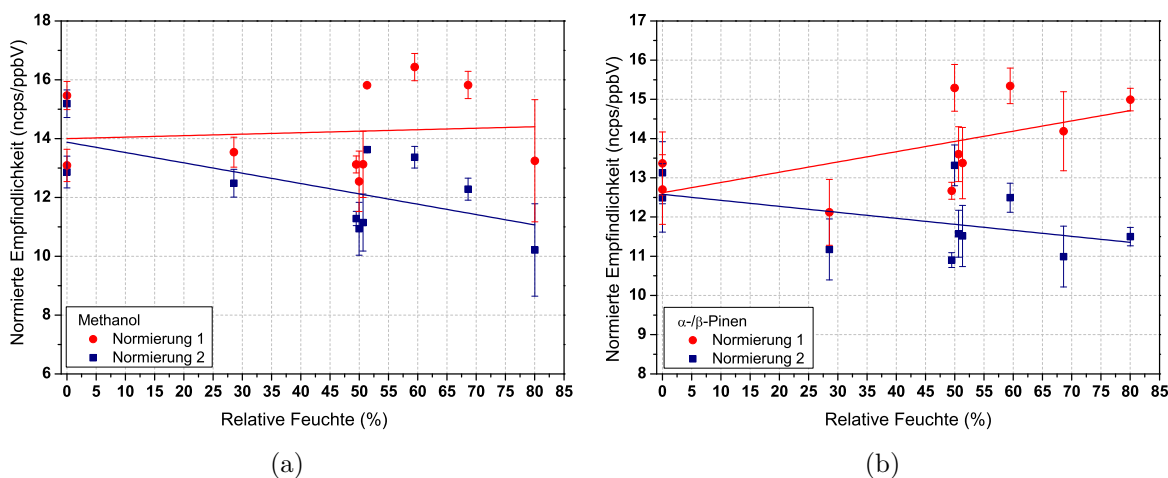


Abbildung 4.20.: Normierte Empfindlichkeiten für Methanol (a) und Pinen (b) in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Es sind jeweils die Ergebnisse der beiden Normierungen gezeigt.

Benzol und Toluol zeigen bei beiden Normierungen einen eindeutig negativen Trend mit signifikanter Steigung (siehe Abbildung 4.21). Die Steigung fällt für Normierung 1 geringer aus. Demnach wäre es sinnvoll, bei Messungen bei variierender relativer Feuchte angepasste Empfindlichkeiten zur Auswertung einzusetzen. Das setzt voraus, dass die relative Feuchte während der Messung mit aufgezeichnet wird und das Verhalten der Empfindlichkeit, wie hier vorgestellt, bestimmt wird. Ist das nicht möglich, sollte mit Normierung 1 gearbeitet werden, um die Abweichung gering zu halten.

Die Empfindlichkeit für Ethylbenzol/Xylol zeigt bei Normierung 2 ein nur geringfügig von der Feuchte abhängiges Verhalten (Abbildung im Anhang C). Daher sollte die Auswertung mit dieser Normierung durchgeführt werden. Bei Normierung 1 liegt eine signifikante, positive Steigung vor.

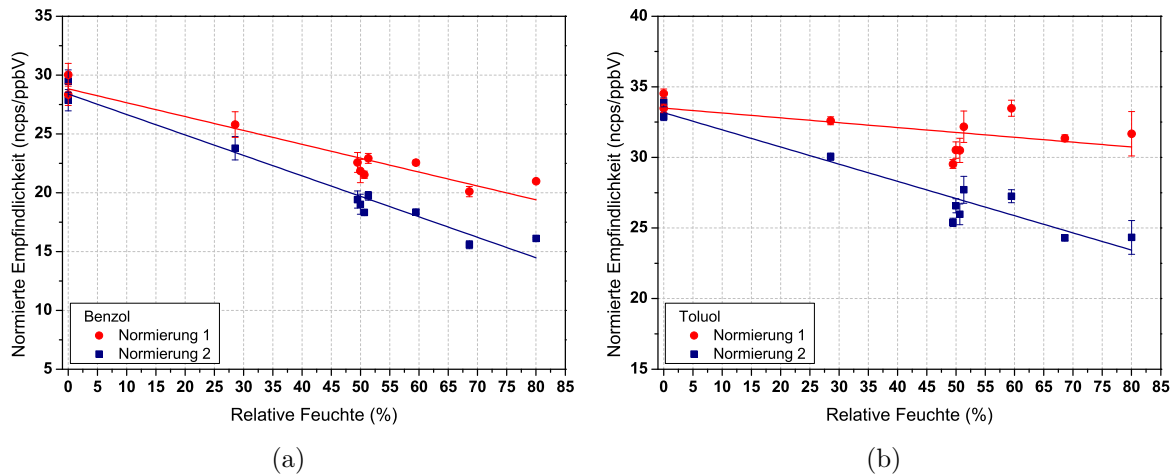


Abbildung 4.21.: Normierte Empfindlichkeiten für Benzol (a) und Toluol (b) bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

Aus der Steigung der linearen Regression ergibt sich im Bereich von Null bis 100 % RH die maximale Differenz der normierten Empfindlichkeit $Diff_{max}(S^{norm})$. Als ein Maß für den feuchteabhängigen Fehler wurde die halbe maximale Differenz der normierten Empfindlichkeit berechnet. Bei einer Kalibration mit 50 % RH würde die Empfindlichkeit maximal um diesen Wert abweichen. Liegt die halbe maximale Differenz der normierten Empfindlichkeit unterhalb der Standardabweichung der vier Messungen bei 50 %, kann unabhängig von der aktuellen relativen Feuchte der Probe mit der normierten Empfindlichkeit, die bei 50 % bestimmt wurde, gerechnet werden. Die daraus resultierende Abweichung liegt dann unterhalb der allgemeinen Schwankungen. Das ist bei Normierung 1 für Methanol und Acetaldehyd der Fall. Für Aceton/Propanal liegt dieser Wert zumindest noch in der Nähe der Standardabweichung. Mit Normierung 2 kann Pinen unabhängig von der relativen Feuchte ausgewertet werden, und auch die Abweichung von Ethylbenzol/Xylol liegt bei dieser Normierung nur geringfügig darüber.

4.3.4. Stabilität der Empfindlichkeit

Für den Einsatz des PTR-ToF-MS bei mehrwöchigen Kampagnen ist es wichtig, die Stabilität des Gerätes über einen längeren Zeitraum zu kennen. Es wurden über mehrere Monate hinweg Kalibrationsmessungen mit dem OVOC-Standard bei 50 % relativer Feuchte durchgeführt, um die Zeitabhängigkeit zu untersuchen. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Werten der relativen Transmission von Messungen in einem ähnlichen Zeitraum (siehe Tabelle 4.15). Innerhalb ihrer Fehlergrenzen stimmen diese Werte überein.

Ab Ende Mai 2011 bis Ende September 2011 wurden die Kalibrationsmessungen durchgeführt und ausgewertet (Abbildung 4.22). Ab dem 16.6.2011 blieb die Ionenquelle permanent eingeschaltet. Am 25.7.2011 wurde die Ionenquelle gereinigt und neu eingestellt, wodurch sich die Spannungen an der Ionenquelle etwas geändert haben. Dadurch sind

Tabelle 4.15.: Übersicht der Transmissionsfaktoren, die bei der Auswertung der Kalibrationsmessungen eingesetzt wurden.

Kalibrations- messungen	m/z	Version 3		Transmission	
		Trel.	Δ Trel	Standard	Datum
25.05. - 31.05.2011	21,0221	1,07	0,08	OVOC & TOA	02. u. 10.03.2011
	39,0327	1,65	0,13		
08.06. - 08.07.2011	21,0221	1,08	0,07	TOA	20.06.2011
	39,0327	1,69	0,11		
28.07. - 02.08.2011	21,0221	1,07	0,06	OVOC & TOA	02.08.2011
	39,0327	1,64	0,10		
19. - 21.09.2011	21,0221	1,06	0,09	OVOC & TOA	21. u. 22.09.2011
	39,0327	1,52	0,14		

die Daten in zwei Abschnitte geteilt und werden getrennt betrachtet. Mit Phase 1 wird der Zeitraum vor dem 25.7.2011 und mit Phase 2 der Zeitraum danach bezeichnet. Im August und September fand die PARADE-Kampagne statt, während der die Ionenquelle auch permanent eingeschaltet war und nur für kürzere Wartungsarbeiten ausgeschaltet wurde. Für jede Komponente ist jeweils nur die präferierte Normierung (siehe Abschnitt 4.3.3) in Abbildung 4.22 dargestellt. In Rot ist Normierung 1 und in Dunkelblau Normierung 2 gezeigt. Die Daten wurden in den beiden Abschnitten durch einen linearen ungewichteten Fit angepasst. In Phase 2 ist der Abstand zwischen den Messungen vor und nach PARADE so groß, dass keine Aussage über den Verlauf der Empfindlichkeiten in der Zeit dazwischen gemacht werden kann. Die Gerade dient lediglich der Sichtbarmachung der Veränderung, die aber auch z.B. durch einen Sprung in den Signalen oder ein nichtlineares Verhalten hervorgerufen worden sein kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 als Mittelwerte mit Standardabweichung der normierten Empfindlichkeiten für die drei Phasen zusammengefasst.

Bei Methanol schwankt die normierte Empfindlichkeit im Bereich zwischen 9,4 und 17,5 ncps/ppbV. Insgesamt ist aber kein Trend zu erkennen. In Phase 1 beträgt der Mittelwert $13,9 \pm 2,0$ ncps/ppbV und in Phase 2 $12,7 \pm 1,9$ ncps/ppbV. Die Werte stimmen gut überein, wobei die Standardabweichung mit bis zu 15% sehr groß ist. Ein Hinweis auf die Ursache für die starken Schwankungen ist die Beobachtung, dass sich während einer Kalibrationsstufe noch kein Gleichgewicht eingestellt hat (siehe Abschnitt 4.3.2). Teilweise erreicht der Achsenabschnitt der Kalibrationsgeraden die Größenordnung der Steigung. Es ist ebenfalls auffällig, dass zwei Messungen, die am selben Tag (28.7.2011) durchgeführt wurden, eine große Differenz aufweisen.

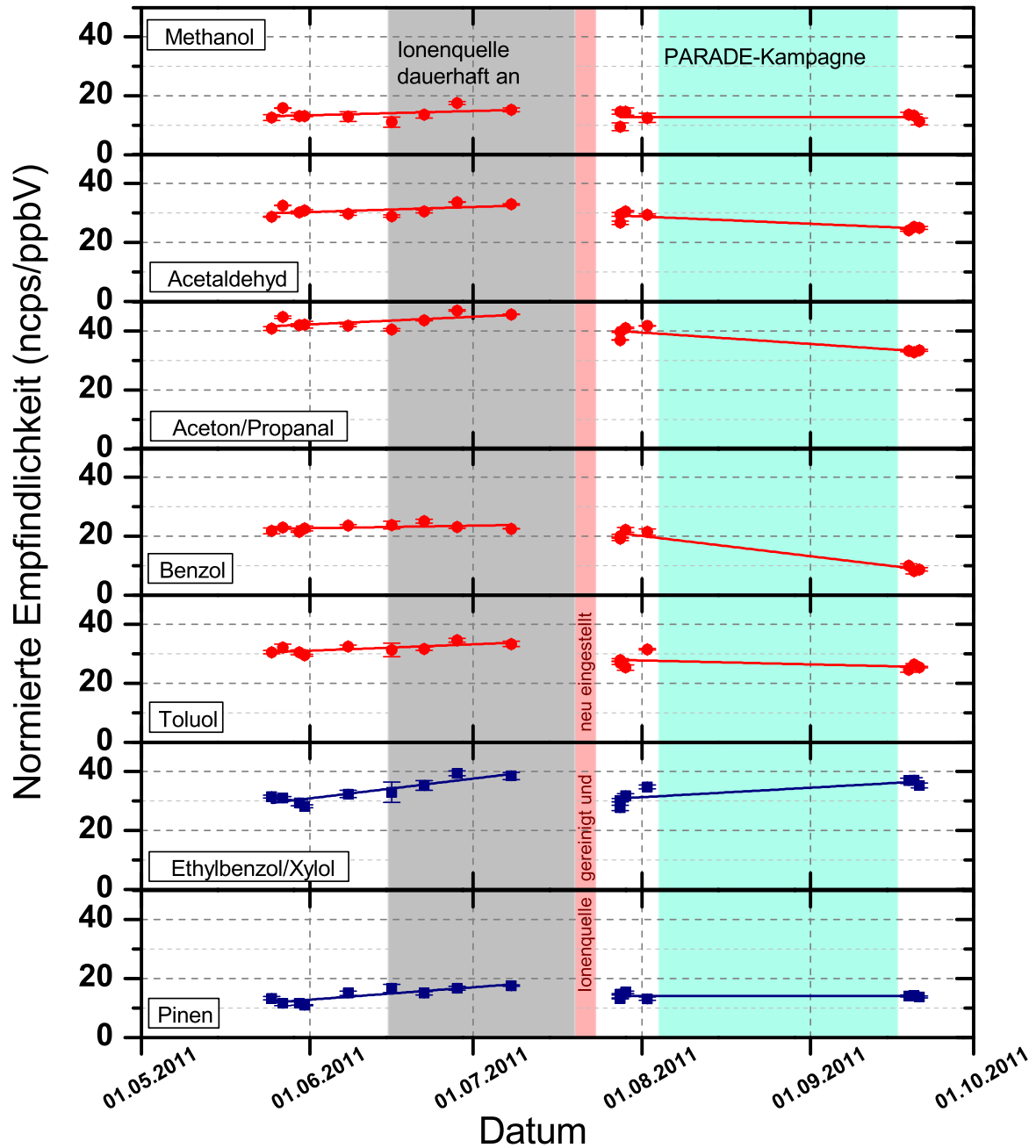


Abbildung 4.22.: Zeitserie der normierten Empfindlichkeiten. Die roten Punkte entsprechen Normierung 1 und die dunkelblauen Quadrate stellen Normierung 2 dar. Grau unterlegt ist die Phase, in der die Ionenquelle permanent eingeschaltet war. Der hellrote Streifen markiert den Zeitpunkt der Reinigung der Ionenquelle und der hellblaue Bereich entspricht dem Zeitraum der PARADE-Kampagne, währenddessen die Ionenquelle ebenfalls dauerhaft an war. Für jede Komponente wurden die Daten separat für Phase 1 und 2 mit einem linearen Fit ohne Gewichtung angepasst.

Tabelle 4.16.: Mittelwerte und Standardabweichung der normierten Empfindlichkeiten aufgeteilt in drei Phasen: Vor Reinigung der Ionenquelle (Phase 1) und vor (Phase 2a) und nach (Phase 2b) der PARADE-Kampagne. Außerdem ist ein Mittelwert aller sieben Messungen von Phase 2 zur Auswertung der Kampagnedaten angegeben (PARADE).

	Norm.	Phase 1 $\left(\frac{\text{ncps}}{\text{ppbV}}\right)$	Phase 2a $\left(\frac{\text{ncps}}{\text{ppbV}}\right)$	Phase 2b $\left(\frac{\text{ncps}}{\text{ppbV}}\right)$	PARADE $\left(\frac{\text{ncps}}{\text{ppbV}}\right)$
Methanol	1	$13,9 \pm 2,0$	$12,7 \pm 2,4$	$12,7 \pm 1,3$	$12,7 \pm 1,9$
Acetaldehyd	1	$30,9 \pm 1,8$	$29,0 \pm 1,7$	$24,8 \pm 0,6$	$27,2 \pm 2,6$
Aceton/Propanal	1	$43,2 \pm 2,2$	$39,9 \pm 2,1$	$33,2 \pm 0,3$	$37,0 \pm 3,9$
Benzol	1	$23,0 \pm 1,1$	$20,6 \pm 1,4$	$8,9 \pm 0,9$	$15,6 \pm 6,4$
Toluol	1	$31,8 \pm 1,6$	$28,0 \pm 2,6$	$25,5 \pm 0,9$	$26,9 \pm 2,3$
Ethylbenzol/Xylol	2	$33,2 \pm 3,9$	$31,1 \pm 3,0$	$36,4 \pm 1,0$	$33,4 \pm 3,6$
Pinen	2	$14,2 \pm 2,5$	$14,1 \pm 1,1$	$14,0 \pm 0,2$	$14,1 \pm 0,8$

Bei Pinen lässt sich ebenfalls im Verlauf der Zeit kein Trend erkennen. Die Daten im Mai liegen alle dicht beieinander ($11,8 \pm 1,0$ ncps/ppbV). Zum Juni hin bis Anfang Juli machen die Daten einen Sprung und schwanken um $16,2 \pm 1,1$ ncps/ppbV. Vor und nach PARADE stimmen die Werte gut überein und liegen bei $14,1 \pm 0,8$ ncps/ppbV.

Acetaldehyd und Aceton/Propanal zeigten schon bei der Betrachtung der Feuchteabhängigkeit ein paralleles Verhalten, was sich auch in den Zeitserien wiederfindet. In Phase 1 zeigen beide Komponenten einen leichten positiven Trend, wobei eine Zunahme der normierten Empfindlichkeit erst gegen Ende dieser Phase deutlich wird, wenn die Ionenquelle permanent an ist. Über den Zeitraum der PARADE-Kampagne nimmt die Empfindlichkeit deutlich ab.

Die normierte Empfindlichkeit von Toluol verhält sich vor Reinigung der Ionenquelle mit $31,8 \pm 1,6$ ncps/ppbV sehr stabil, wobei die letzten beiden Punkte zu höheren Werten abweichen. Für die Auswertung der PARADE-Kampagne ergibt sich eine leichte Abnahme, das deutlich verringert wird, wenn der Wert im August als Ausreißer nach oben gewertet wird. Alle sieben Messungen ergeben im Mittel $26,9 \pm 2,3$ ncps/ppbV, womit die Standardabweichung im Bereich des Fehlers liegt, der durch eine variierende Feuchte erzeugt wird. Benzol verhält sich sehr ähnlich. Im Zeitraum von Mai bis Anfang Juli 2011 ist die normierte Empfindlichkeit mit $23,0 \pm 1,1$ ncps/ppbV stabil. Vor ($20,6 \pm 1,4$ ncps/ppbV) und nach ($8,9 \pm 0,9$ ncps/ppbV) der Kampagne unterscheiden sich die Werte jedoch stark voneinander.

Die normierte Empfindlichkeit von Ethylbenzol/Xylol weist nach Pinen und Methanol die größten Schwankungen mit $33,2 \pm 3,9$ ncps/ppbV und steigender Tendenz zwischen Mai und Anfang Juli 2011 auf. Ein ebenfalls positiver Trend ist für den Zeitraum der PARADE-Kampagne zu beobachten.

Die einzelnen Komponenten des OVOC-Standards, die in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, verhalten sich sehr unterschiedlich. In Phase 1 weisen Methanol, Ethylbenzol/Xylol und Pinen Standardabweichungen von mehr als 10 % auf. Bei den anderen Komponenten verhält sich die normierte Empfindlichkeit deutlich stabiler. Die Messungen direkt vor und nach der Kampagne sind besonders für Methanol und Pinen konsistent. Acetaldehyd, Aceton/Propanal und Toluol weisen eine leichte Abnahme der normierten Empfindlichkeit auf. Der negative Trend bei Benzol ist hingegen besonders stark ausgeprägt und liegt bei über 50 % Abnahme der normierten Empfindlichkeit über den Zeitraum der Kampagne hinweg. Einzig Ethylbenzol/Xylol weist einen leicht positiven Trend auf.

4.3.5. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze (NWG, *engl.: limit of detection*) gibt den Gehalt einer Komponente an, der aus dem kleinsten signifikant vom Leerwert zu unterscheidenden Signal bestimmt werden kann (DIN 32645, 2008). Sie wird nach DIN 32645 (2008) mit der Schnellschätzung aus der Standardabweichung der Untergrundmessungen und dem Kalibrationsfaktor berechnet:

$$NWG = \Phi_{n,\alpha} \cdot \frac{\sigma}{S^{norm}} \quad (4.12)$$

mit

$$\Phi_{n,\alpha} = t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}, \quad (4.13)$$

wobei $t_{f,\alpha}$ das Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler erster Art ist mit $f = n - 1$ Freiheitsgrade. Der Faktor $t_{f,\alpha}$ kann für unterschiedliche Vertrauensintervalle in Tabellen zur Studentischen t-Verteilung nachgeschlagen werden. Bei zehn Messwerten und einem Vertrauensbereich von 99 % entspricht die Nachweisgrenze gerade 3σ .

In Tabelle 4.17 sind die mittleren Nachweisgrenzen und ihre Standardabweichungen, die aus den vier Kalibrationsmessungen im Mai bei 50 % relativer Feuchte bestimmt wurden, zusammengefasst. Für jede Komponente wurde die Nachweisgrenze aus $n = 15$ Datenpunkten mit einer Integrationszeit von 20 s berechnet. Es wurde ein Vertrauensintervall von 99 % gewählt, so dass $t_{14;0,01} = 2,624$ ist. Die Werte für die mittlere NWG liegen im Bereich von 0,008 bis 0,18 ppbV. Die NWG der aromatischen Verbindungen liegen dabei deutlich unter denen der oxigenierten Verbindungen.

Tabelle 4.17.: Mittlere Nachweisgrenzen und Standardabweichungen für die Komponenten des OVOC-Standards, bestimmt aus vier Messungen im Mai 2011 bei einer relativen Feuchte von 50 %. Es wurden jeweils 15 Datenpunkte bei einer Integrationszeit von 20 s zur Berechnung verwendet.

Komponente	NWG (ppbV)	
	Mittelwert	Stabw
Methanol	0,176	0,099
Acetaldehyd	0,089	0,054
Aceton/Propanal	0,050	0,033
Benzol	0,016	0,011
Toluol	0,018	0,012
Xylol/Ethylbenzol	0,008	0,005
Pinen	0,016	0,010

5. Einsatz des PTR-ToF-MS bei Laborexperimenten

Zur Untersuchung und Quantifizierung ausgewählter Prozesse wie chemische Abbaureaktionen, die in der Atmosphäre vorkommen können, werden Reaktoren und Simulationskammern eingesetzt. Sie können unter konstanten Bedingungen mit einer vorgegebenen Atmosphäre und unter Zugabe einzelner Substanzen betrieben werden. Bei verschiedenen Experimenten zum photochemischen Abbau von VOC wurde das PTR-ToF-MS neben anderen Instrumenten zur Beobachtung der Ausgangsstoffe und Produkte eingesetzt. Die hohe Zeitauflösung sowie die hohe Empfindlichkeit des PTR-ToF-MS sind für diese Messungen von großem Vorteil. In den folgenden Abschnitten werden Beispiele für den Einsatz des PTR-ToF-MS an einem Reaktor vorgestellt.

5.1. Abbau von Toluol an einer TiO_2 -Oberfläche

Ein Ansatz zur Verbesserung der Luftqualität ist der photokatalytische Abbau von VOC an Titandioxidoberflächen (AUVINEN und WIRTANEN, 2008). Dadurch können gesundheitsgefährdende Substanzen aus der Atmosphäre entfernt werden und die Bildung von Ozon wird reduziert. Auch Stickoxide können auf diesem Wege abgebaut werden (LAUFS et al., 2010). Wandfarbe mit TiO_2 für den Innen- und Außenbereich wird bereits kommerziell hergestellt.

TiO_2 ist ein Halbleiter, bei dem es eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband gibt. Unter Einstrahlung von UV-Licht ($\lambda < 390 \text{ nm}$) können Elektronen angeregt werden und ins Leitungsband übergehen. Im Valenzband bleibt eine Elektronenlücke zurück. Man spricht auch von einem Elektronen-Loch-Paar (LINSEBIGLER et al., 1995). An der Oberfläche des TiO_2 kann Sauerstoff durch das Elektron zu $\cdot\text{O}_2^-$ reduziert werden und mit Wasser als Ausgangsstoff entsteht an der Elektronenlücke $\cdot\text{OH}$ (FUJISHIMA et al., 2000). Durch diese Radikale werden die VOC abgebaut und schließlich zu CO_2 und Wasser oxidiert (AUVINEN und WIRTANEN, 2008). Als Zwischenprodukte entstehen auch oxigenierte VOC, die unter anderem auch negative Effekte auf die Gesundheit des Menschen haben können.

Die Stickoxidbelastung kann durch die Verwendung von Titandioxidflächen ebenfalls reduziert werden (LAUFS et al., 2010). Dabei entsteht hauptsächlich $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$, welches wiederum durch nasse Deposition bzw. Auswaschen aus der Atmosphäre entfernt wird. Bei Messungen zum Abbau einer VOC-Mischung an TiO_2 haben HODGSON et al. (2007) Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisen- und Essigsäure als Produkte des unvollständigen Abbaus beobachtet. Sie vermuten auch Aceton als Produkt.

Zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Toluol an einer mit TiO_2 -Farbe gestrichenen Oberfläche wurde ein Photoflussreaktor eingesetzt. In Abbildung 5.1 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Befeuchtete synthetische Luft wurde kontinuierlich durch den Reaktor geleitet. Dazu können verschiedene Gase hinzugefügt werden, deren Abbauverhalten untersucht werden soll. Die Farbplatte befindet sich im Reaktor und kann mit UV/Vis-Lampen bestrahlt werden. Der Reaktor ist von einem Metallgehäuse umgeben, das zur Temperaturstabilisierung mit einem Ventilator versehen ist. Eine detailliertere Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich bei GALLUS (2011). Neben dem PTR-ToF-MS waren noch ein Gaschromatograph (GC-FID), ein Formaldehydmonitor (HR: Hantzsch-Reaktion) und ein Analysator (FID) für den Gesamtkohlenwasserstoff (GKW) zur Detektion von organischen Verbindungen an das System angeschlossen. CO wird mit einem Resonanzfluoreszenzmessgerät (RF) und CO_2 mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) gemessen.

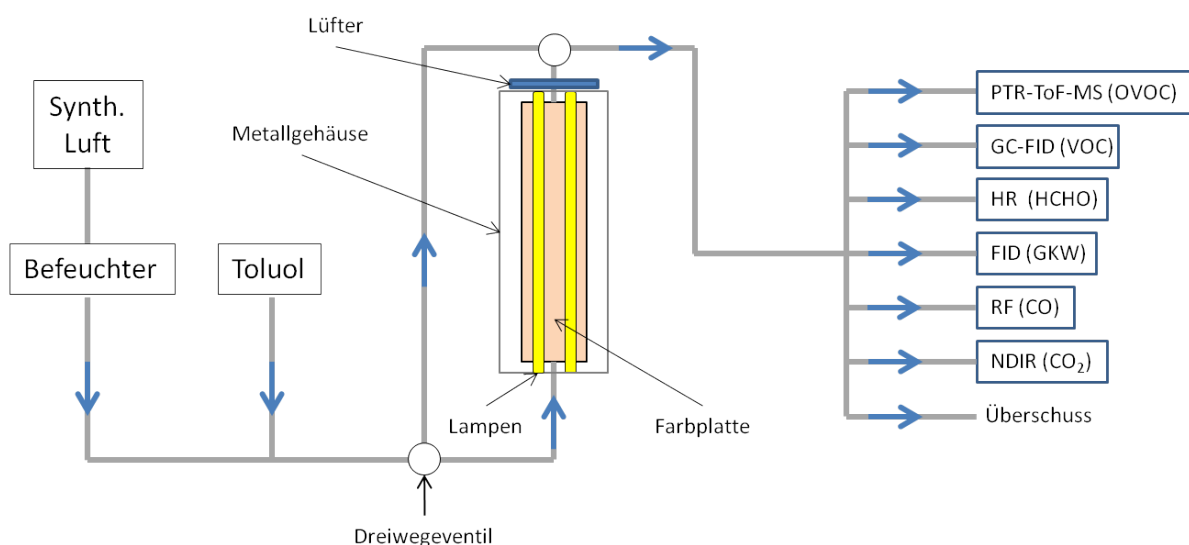


Abbildung 5.1.: Aufbau der Messapparatur zum Abbauverhalten von Toluol an einer TiO_2 -Oberfläche unter Bestrahlung mit UV-Licht.

Insgesamt wurde viermal Toluol im jeweils selben Mischungsverhältnis zur befeuchteten synthetischen Luft hinzugegeben. Während der ersten drei Phasen waren die Lampen eingeschaltet. In der vierten Phase waren die Lampen ausgeschaltet, um den Referenzwert von Toluol zu bestimmen. Davor und zwischen den einzelnen Phasen wurde der Untergrund gemessen.

Mit einem Gesamtfluss von 2 L/min ergab sich eine Kontaktzeit mit der Farbplatte von 4,81 s. Mit dem PTR-ToF-MS wurde das Toluolsignal verfolgt und die Spektren auf mögliche Abbauprodukte untersucht. Der Verlauf des Toluolsignals und einiger OVOC ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Das Signal von Toluol wurde in ppbV umgerechnet. Dazu wurde eine Kalibrationsmessung bei 40 bis 50 % relativer Feuchte mit einem Toluolstandard durchgeführt. Das Mischungsverhältnis wurde dazu im Bereich von 400 bis 1055 ppbV variiert. Im Vergleich zu den bisherigen Kalibrationen (Kapitel 4, Abschnitt

4.3), bei denen das maximale Mischungsverhältnis von Toluol bei 1 ppbV lag, waren bei dieser Messung die Werte um ein Hundert- bis Tausendfaches höher. Auch in diesem hohen Konzentrationsbereich zeigte das PTR-ToF-MS ein lineares Verhalten (siehe Abbildung D.1, Anhang D.1). Der Kalibrationsfaktor wurde zu $S^{norm} = 22,4 \pm 0,6 \text{ ncps/ppbV}$ bestimmt mit $R^2 = 0,997$. Das Signal wurde auf den Druck in der Driftröhre und das Primärion normiert. Die Kalibrationsmessung fand zeitnah zum Experiment statt.

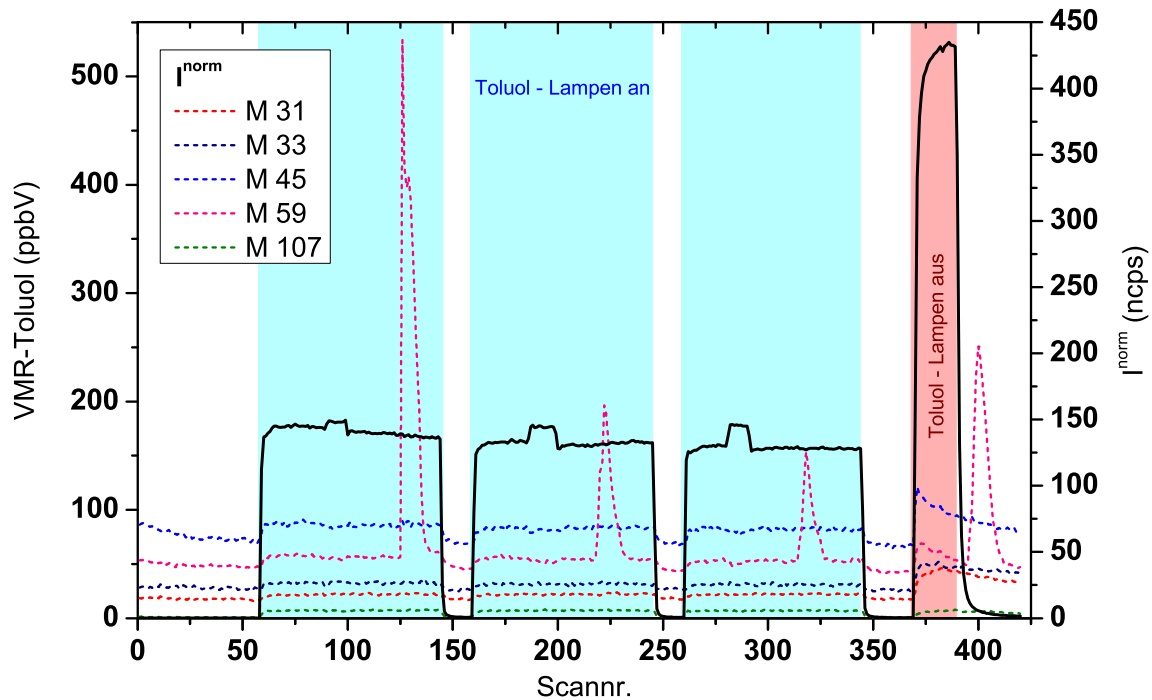


Abbildung 5.2.: Signalverlauf für Toluol (schwarze Linie, linke Achse) und die OVOC Formaldehyd (rot), Methanol (dunkelblau), Acetaldehyd (blau), Aceton/Propanal (pink) und Benzaldehyd (grün) mit gestrichelten Linien (rechte Achse). Die Phasen der Zugabe von Toluol bei eingeschalteten Lampen sind in hellblau und die Phase von Toluol bei ausgeschalteten Lampen ist in rot unterlegt. Ausgehend von dem Fehler der Steigung der Kalibriergeraden beträgt der Fehler des VMR von Toluol 7%.

In den ersten drei Phasen verläuft das Toluolsignal stabil und weist vergleichbare Intensitäten auf. Es zeigt sich jedoch bei allen dreien eine weitere kleine Stufe, die parallel zum Umschalten auf den CO_2 -Monitor auftritt. Sie lässt sich somit durch Änderungen des Flusses im Reaktor und einen geringeren Abbau erklären. Diese Daten wurden für die Auswertung nicht verwendet. Das Toluolsignal in der letzten Phase bei ausgeschalteten Lampen ist deutlich höher. Zudem dauert es länger, bis das Signal ein Plateau erreicht. Der Vergleich mit den Phasen eins bis drei ergibt, dass bei eingeschalteten Lampen 67 bis 70% des Toluols an der Farbplatte abgebaut wurden.

Tabelle 5.1.: Anstiege der beobachteten Produkte als Differenz (Signal - Untergrund) beim Abbau von Toluol an einer TiO₂-Oberfläche unter Bestrahlung mit UV-Licht. Zusätzlich ist die Nachweisgrenze angegeben, die aus den Untergrundmessungen bestimmt wurde. Sowohl die Anstiege als auch die Nachweisgrenzen wurden für jede Abbauphase (Toluol mit Lampen an) aus jeweils zehn Werten berechnet. In der Tabelle aufgeführt sind die Mittelwerte mit Standardabweichung.

	Anstieg		NWG	
	Mittelw.	Stabw.	Mittelw.	Stabw.
	(ncps)		(ncps)	
Formaldehyd	3,9	0,4	1,69	0,13
Methanol	3,8	0,9	2,14	0,46
Acetaldehyd	11,3	1,2	2,91	1,18
Aceton/Propanal	6,9	0,9	1,77	0,35
Benzaldehyd	5,1	0,3	0,36	0,05

Mit dem PTR-ToF-MS wurde wie bei den Messungen von HODGSON et al. (2007) auch ein Anstieg von Formaldehyd (M 31), Acetaldehyd (M 45) und Aceton / Propanal (M 59) während des Toluolabbaus beobachtet (Abbildung 5.2). Desweiteren wurden auch Methanol (M 33) und Benzaldehyd (M 107) als Produkte des unvollständigen Abbaus von Toluol gemessen. Der Anstieg der OVOC fällt gering aus, da diese selbst auch weiter abgebaut werden. In Tabelle 5.1 ist aufgeführt, wie stark die einzelnen Produkte im Mittel angestiegen sind. Die Angaben sind in ncps. Ausgehend von den üblichen normierten Empfindlichkeiten kann das Mischungsverhältnis abgeschätzt werden. Bei einem Abbau von ca. 400 ppbV Toluol sind in diesem Experiment OVOC in einem Bereich von unter einem ppbV entstanden.

Die extremen Anstiege von Aceton/Propanal (siehe M 59 (pink) in Abbildung 5.2) gehen nicht auf den Toluolabbau zurück. Sie verlaufen parallel zur Zugabe von CO₂ für die Kalibration des LICOR-Gerätes und sind auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Die oxigenierten VOC machen nur einen geringen Teil der Abbauprodukte aus. Zu rund 84% in Bezug auf den Kohlenstoff entsteht CO₂ und der Anteil von CO beträgt ca. 5% (GALLUS, 2011). Außerdem verbleiben einige wasserlösliche Verbindungen auf der Farboberfläche.

5.2. Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol

Nitrophenole gelangen unter anderem durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen in die Atmosphäre oder können bei photochemischen Prozessen in der Atmosphäre entstehen (TREMPE et al., 1993). Einmal in die Atmosphäre gelangt, stellen sie z. B. eine Quelle für HONO dar (BEJAN et al., 2006). In diesem Abschnitt wird eine Messung zum Oxidationsverhalten von 3-Methyl-2-nitrophenol als Beispiel für eine Produktanalyse vorgestellt.

Zunächst wurden die Geräte mit einer Verdünnungsreihe kalibriert. Dazu wurde eine Probe von 3-Methyl-2-nitrophenol (3M2NP) in einem temperaturregulierten Wasserbad vorgelegt (siehe Abbildung 5.3). Als Trägergas und zur weiteren Verdünnung diente synthetische Luft. Die Konzentration wurde durch die Temperatur des Wasserbades und weitere Verdünnung eingestellt. Insgesamt waren drei Instrumente angeschlossen. Standardmäßig wird ein FTIR-(Fourier-Transform-Infrarot)-Spektrometer bei Oxidationsstudien eingesetzt (BEJAN et al., 2006), welches häufig in der Atmosphärenforschung verwendet wird (BACSIK et al., 2005). Mit dem FTIR-Spektrometer wurde das Mischungsverhältnis von 3M2NP berechnet. Zudem waren das PTR-ToF-MS und ein Massenspektrometer in Kombination mit einer neu entwickelten Ionenquelle (cAPECI - capillary Atmospheric Pressure Electron Capture Ionization (DERPMANN et al., 2013)) angeschlossen.

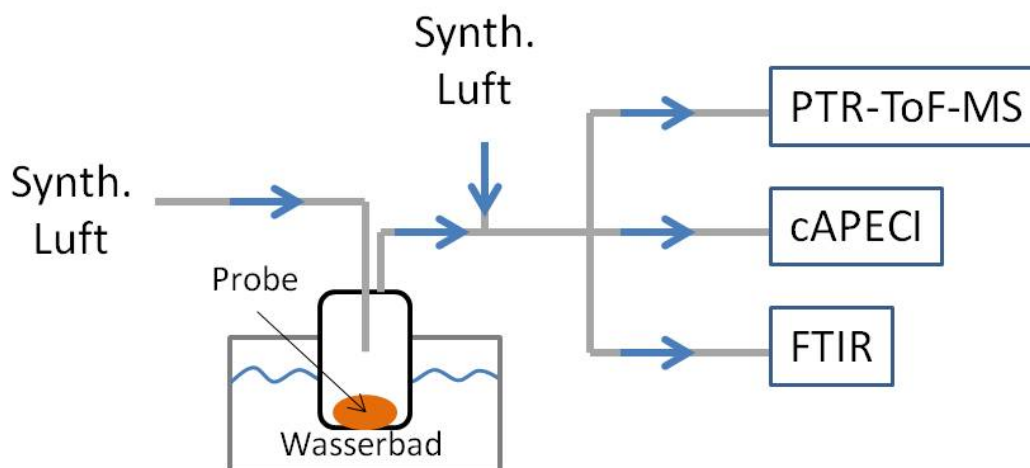


Abbildung 5.3.: Versuchsaufbau für die Verdünnungsreihe von 3-Methyl-2-nitrophenol.

Die Ergebnisse der Verdünnungsreihe sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Das Signal des PTR-ToF-MS zeigt über den gesamten Bereich eine lineare Korrelation zu den vom FTIR bestimmten Werten. Der Achsenabschnitt entspricht einem Mischungsverhältnis von $0,26 \pm 0,05$ ppm und stellt einen systematischen Offset zwischen dem PTR-ToF-MS und dem FTIR dar. Zum Vergleich sind auch die Daten des cAPECI gezeigt, welches nur einen geringeren Bereich abdeckt. Hier besteht aufgrund des umgekehrten Verhältnisses von Primärion zu Analyt kein linearer Zusammenhang (DERPMANN et al., 2013) und die Datenerfassung erfolgte nur unterhalb von einem ppmV.

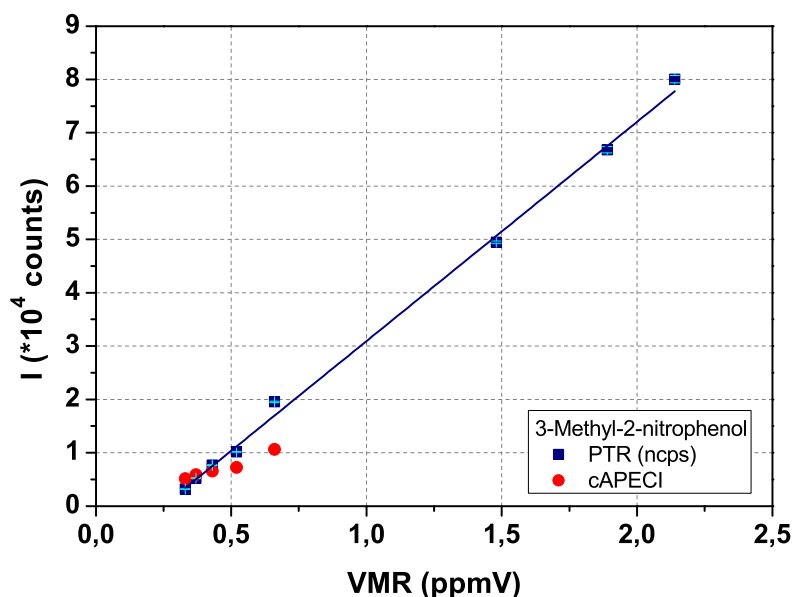


Abbildung 5.4.: Verdünnungsreihe mit 3-Methyl-2-nitrophenol. Das Mischungsverhältnis wurde mittels FTIR bestimmt. Die Standardabweichung ist beim PTR-ToF-MS als Fehlerbalken eingezeichnet.

Bei 3M2NP handelt es sich um einen aromatischen Kohlenwasserstoff mit mehreren Substituenten. Daher erwartet man Fragmentierung von 3M2NP in der Driftröhre des PTR-ToF-MS, welche schon im Massenspektrum sichtbar wird (Abbildung 5.5). Die Messung wurde bei $E/N = 130,5 \text{ Td}$ durchgeführt.

In Tabelle 5.2 sind die einzelnen Fragmente, ihr relativer Anteil bezogen auf das höchste Signal und ihr Korrelationskoeffizient zum Quasimolekülion aufgelistet. Die Korrelationen sind im Anhang (D) abgebildet. Durch den Verlust von Wasser entsteht ein Fragment auf $m/z = 136$, dessen Signal den intensivsten Peak im Massenspektrum hat. Die Intensität des Quasimolekülions ($m/z = 154$) beträgt nur 46,6 % dieses Signals. Unter diesen stabilen Messbedingungen sind die aufgezeigten Peaks eindeutig als Fragmente mit Korrelationskoeffizienten von über 99,8 % zu identifizieren.

Während einer Verdünnungsstufe wurde die Spannung der Driftröhre variiert, um das E/N -Verhältnis und die Fragmentierungsrate zu ändern. So konnten die Fragmente von 3M2NP eindeutig identifiziert werden. Die Signale wurden auf das Primärion und den Druck in der Driftröhre normiert (Normierung 1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Während das Signal des Quasimolekülions mit zunehmenden E/N -Verhältnis abnimmt, steigen erwartungsgemäß die Signale der Fragmente an. Eine Ausnahme bildet das Signal des intensivsten Fragmentes (M 136). Dieses steigt zunächst leicht an, bevor es zum höchsten E/N -Wert hin abfällt. Die Kollisionsenergie ist in dem Bereich bereits so hoch, dass das Fragment selbst nicht mehr stabil ist und weiter fragmentiert bzw. direkt kleinere Fragmente von 3M2NP entstehen.

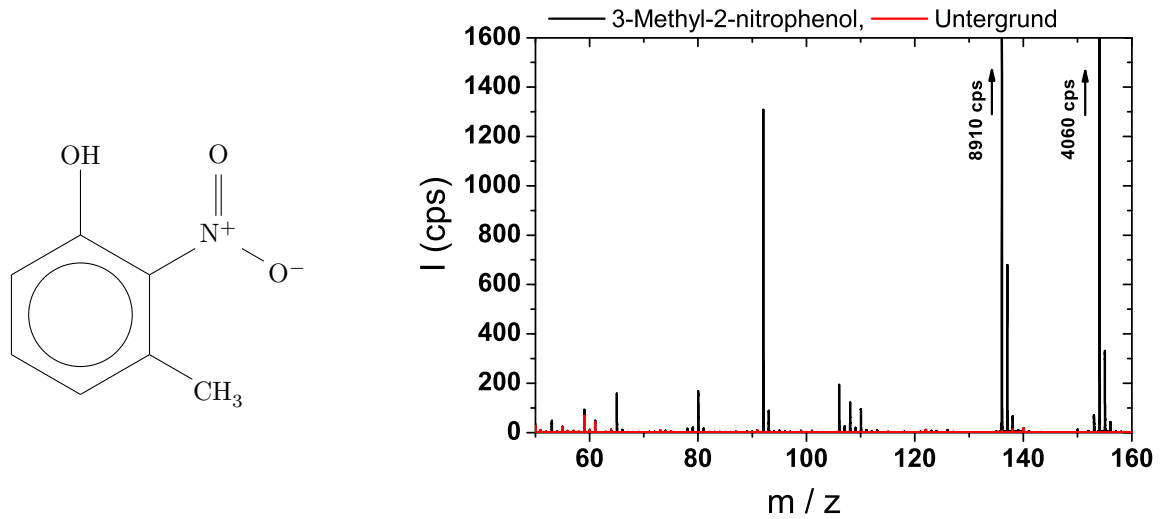


Abbildung 5.5.: Strukturformel und Spektrum von 3-Methyl-2-nitrophenol mit $m/z(\text{RH}^+) = 154,0499$.

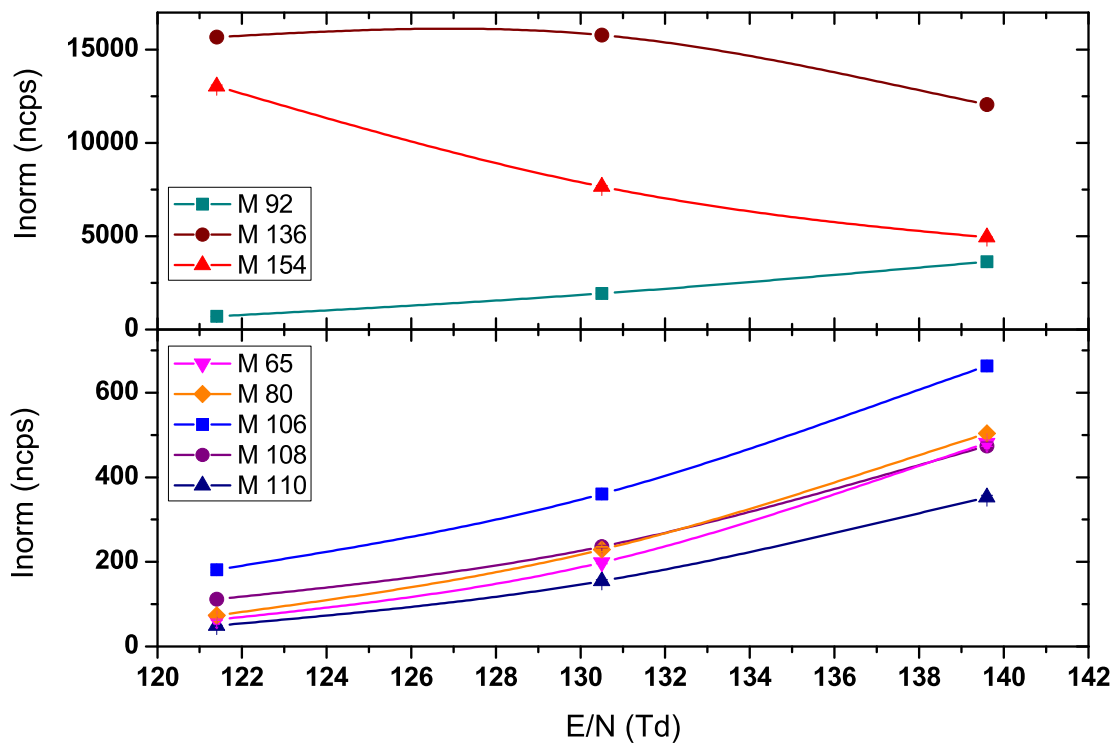


Abbildung 5.6.: Verlauf des Quasimoleküls und der Fragmente in Abhängigkeit des E/N -Verhältnisses

Tabelle 5.2.: Auswertung zur Fragmentierung von 3-Methyl-2-nitrophenol. Die Zeile des Quasimoleküllions ist fett gedruckt.

Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massen- genauigkeit (ppm)	Mittelw. Anteil (%)	Stabw. Anteil (%)	R^2
65	65,0386	$C_5H_4H^+$	$RH^+ - C_2H_3NO_3$	65,0386	0,0	1,12	0,06	0,998
80	80,0479	$C_5H_5NH^+$	$RH^+ - C_2H_2O_3$	80,0495	-20,0	1,29	0,06	0,999
92	92,0480	$C_6H_5NH^+$	$RH^+ - CH_2O_3$	92,0495	-16,3	10,99	0,46	0,999
106	106,0429	$C_7H_5OH^+$	$RH^+ - H_2NO_2$	106,0413	15,1	2,04	0,10	0,999
108	108,0607	$C_7H_7OH^+$	$RH^+ - NO_2$	108,0570	34,2	1,34	0,07	0,999
110	110,0625	$C_6H_7NOH^+$	$RH^+ - CO_2$	110,0600	22,7	0,88	0,05	0,998
136	136,0411	$C_7H_5NO_2H^+$	$RH^+ - H_2O$	136,0393	13,2	100,00		1,000
154	154,0497	$C_7H_7NO_3H^+$	RH^+	154,0499	-1,3	46,56	1,98	

Für die Messung zur Photooxidation von 3M2NP wurde die Probe wie bei der Verdünnungsreihe vorgelegt. Ein kontinuierlicher Fluss synthetischer Luft überströmt die Probe und transportiert sie durch einen Glasflussreaktor zu den Instrumenten. Der Aufbau ist in Abbildung 5.7 skizziert. Der Reaktor ist von UV/Vis-Lampen mit einem Wellenlängenbereich von 290-460 nm umgeben und befindet sich in einem Aluminiumgehäuse mit einem Ventilator zur Temperaturregulierung. Eine genauere Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in BEJAN et al. (2006). Mit einem Fluss von 0,05 L/min ergab sich eine Reaktionszeit im Photoreaktor von ca. 22 min (siehe DERPMMANN et al. (2013)). Nach dem Photoreaktor wird synthetische Luft hinzugegeben, um einen ausreichend hohen Fluss für die Instrumente zu gewährleisten. Nach 51 Minuten wurden die Lampen eingeschaltet und damit die Reaktion gestartet (Abbildung 5.8). Bis dahin stieg das Signal von 3M2NP an und zeigte erst kurz vor Einschalten der Lampen ein Plateau. Der kurzfristige starke Anstieg bei ca. 45 min wurde durch eine Druckschwankung hervorgerufen. Auf die Photooxidationsmessung hat das keine Auswirkungen. Bei eingeschalteten Lampen steigt das Signal von 3M2NP und dem Fragment M 136 zunächst etwas an, da sich die Reaktorwand durch die eingeschalteten Lampen erwärmt und sich Substanz von den Wänden löst. Anschließend ist die erwartete exponentielle Abnahme des Eduktes und nach einigen Minuten der Anstieg einiger Produkte zu beobachten. Neben den Photolyseprodukten von 3M2NP können auch weitere Produkte durch die Reaktion mit OH gebildet werden, welches aus der Photolyse von HONO nach dessen Abspaltung von 3M2NP entsteht (BEJAN et al., 2006).

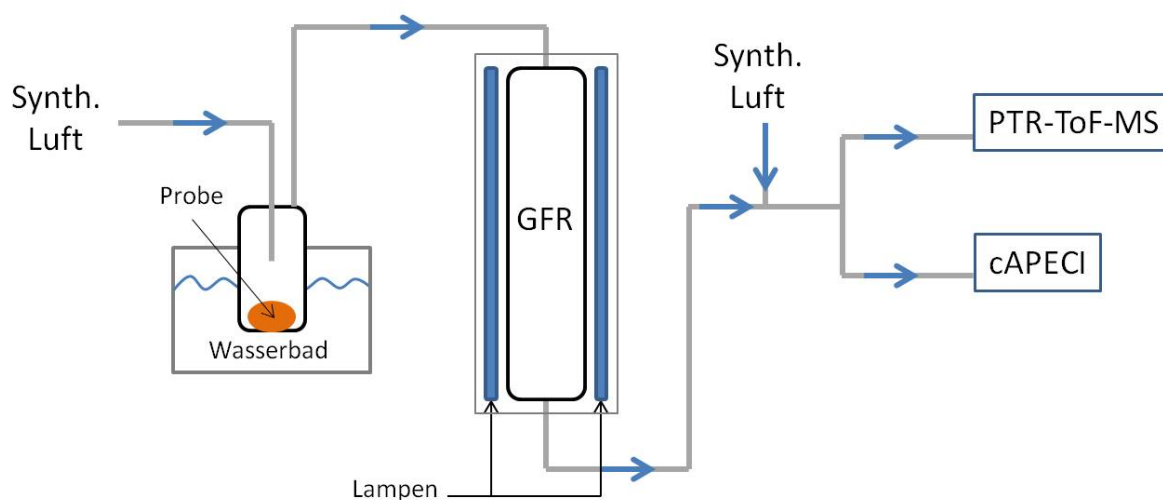


Abbildung 5.7.: Aufbau für die Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol im Glasflussreaktor (GFR).

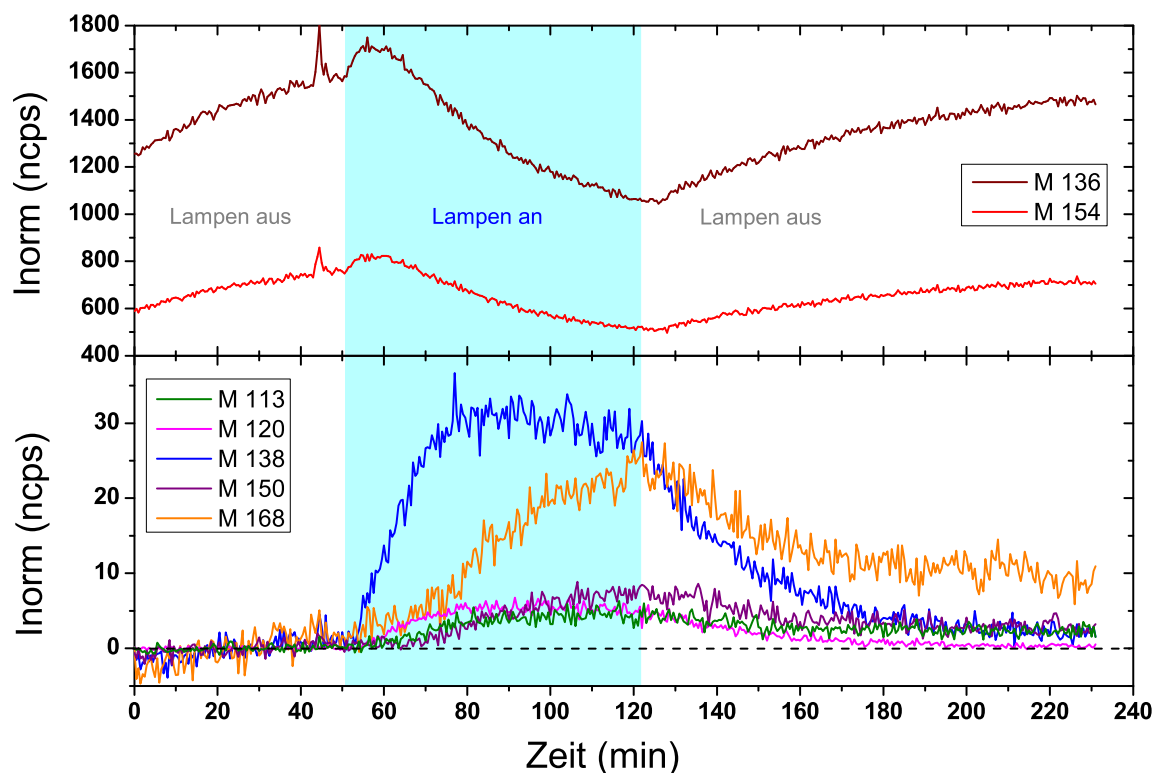


Abbildung 5.8.: Verlauf der normierten Signale bei der Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol. Im oberen Teil sind das Quasimolekül und das intensivste Fragment gezeigt. Im unteren Teil sind Signale von Produkten gezeigt. Bei ihnen wurde der Mittelwert des Untergrundes im Bereich von 0 bis 50 min abgezogen.

Der Verlauf der Signale ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Im unteren Teil sind die Signale gezeigt, bei denen ein Anstieg während der Photolyse beobachtet wurde. Die nominale Masse der protonierten Moleküle ist ebenfalls angegeben. Obwohl die Produkte nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, kann deren Anstieg gut mit dem PTR-ToF-MS beobachtet werden. Nachdem die Lampen wieder ausgeschaltet wurden, sinken die Signale der Produkte wieder ab und das Signal von 3M2NP nimmt wieder zu.

Es wurden insgesamt fünf Massenspuren identifiziert, die einen Anstieg während der Photolyse aufweisen. Am deutlichsten waren die Anstiege von M 138 und M 168. Entsprechende Signale wurden auch mit cAPECI detektiert. Aufgrund der gemessenen Massen wurde jeweils eine Summenformel vorgeschlagen. Diese sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Außerdem ist die relative Massengenauigkeit angegeben. Die hohe Auflösung des PTR-ToF-MS ermöglicht die Bestimmung einer Summenformel für die bisher unbekanntenen Produkte der Photolyse von 3M2NP. In Kombination mit der negativ ionisierenden cAPECI war es möglich, für das Produkt M 168 eine Strukturformel zu bestimmen, da mit cAPECI Komponenten mit einer Hydroxylgruppe von anderen unterschieden werden können (DERPMANN et al., 2013). Bei den sehr niedrigen Signalen (M 113, M 120

und M 150) könnte es sich sowohl um Produkte der Photolyse aber auch um Fragmente der beiden identifizierten Produkte M 138 und M 168 handeln. Das ist auf Basis der vorhandenen Daten nicht eindeutig zu klären. Der parallele Verlauf von M 150 zu M 168 und M 120 zu M 138 in Kombination mit den vorgeschlagenen Summenformeln deutet auf Fragmentierung unter Verlust von H₂O hin.

Tabelle 5.3.: Beobachtete Produkte bei der Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol. Die Summenformeln wurden anhand der gemessenen Massen bestimmt.

Signale	Gemessene Masse	Summenformel	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)
M 113	113,0590	C ₆ H ₈ O ₂ H ⁺	113,0597	-6,2
M 120	120,0451	C ₇ H ₅ NOH ⁺	120,0444	5,8
M 138	138,0531	C ₇ H ₇ NO ₂ H ⁺	138,0550	-13,8
M 150	150,0182	C ₇ H ₃ NO ₃ H ⁺	150,0186	-2,7
M 168	168,0286	C ₇ H ₅ NO ₄ H ⁺	168,0291	-3,0

5.3. Fazit

In den vorherigen Abschnitten wurden Beispiele für den Einsatz des PTR-ToF-MS bei Produktstudien vorgestellt. In einem Experiment wurde der Abbau von Toluol an einer TiO₂-Oberfläche mit dem PTR-ToF-MS verfolgt. Dabei wurde das Toluol-Signal quantifiziert und einige OVOC als Produkte identifiziert. Die OVOC lagen nur in einem sehr geringen Anteil von unter 0,5% bezogen auf die Kohlenstoffatome vor. Auch in diesem niedrigen Konzentrationsbereich konnten sie mit dem PTR-ToF-MS detektiert werden. Der Anstieg der Signale lag dabei in derselben Größenordnung wie die Nachweisgrenze (siehe Tabelle 5.1). Mit Instrumenten mit einer höheren Nachweisgrenze als die des PTR-ToF-MS könnten diese OVOC nicht als Produkte identifiziert werden. Weitere Kohlenwasserstoffe wie Alkane wurden mit einem GC-FID bestimmt, konnten aber nicht mit dem PTR-ToF-MS nachgewiesen werden.

Bei dem Experiment zur Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol waren insbesondere drei Eigenschaften des PTR-ToF-MS von Vorteil. Durch den großen Linearitätsbereich des PTR-ToF-MS konnten die Messtechniken FTIR, welche in einem hohen Konzentrationsbereich arbeitet, und cAPECI, welche für niedrige Konzentrationen gut geeignet ist, zusammengebracht werden. Die durch das FTIR vorgegebenen Mischungsverhältnisse konnten bei einer gemeinsamen Kalibration auf den Konzentrationsbereich des cAPECI erweitert werden.

Die hohe Zeitauflösung des PTR-ToF-MS ermöglicht eine direkte Verfolgung des photochemischen Abbaus und der Entstehung der Produkte. Durch die Aufnahme eines ganzen Spektrums mit jedem Scan werden alle mit dem PTR-ToF-MS detektierbaren Produkte auf einmal erfasst.

Die hohe Massenauflösung erlaubt, eine Summenformel für die detektierten Massenspektren vorzuschlagen (vgl. Tabelle 5.3). Die Struktur eines Moleküls kann dadurch nicht bestimmt werden. Dazu sind andere Messtechniken nötig. Mit dem FTIR können verschiedene Bindungstypen unterschieden werden und mit cAPECI kann festgestellt werden, ob das Molekül eine Hydroxylgruppe enthält. So konnte die Struktur des Produktes auf Masse 168 aufgeklärt werden. Die Kombination mehrerer Instrumente bietet zudem ergänzende Informationen zur Unterscheidung von Produkten des photochemischen Abbaus und Fragmenten im Spektrum des PTR-ToF-MS.

6. Einsatz des PTR-ToF-MS bei PARADE 2011

Im Rahmen einer nationalen Feldkampagne (**PARADE** - **P**Articles and **R**Adicals: **D**iel observations of the impact of urban and biogenic **E**missions) im Zeitraum vom 15.08. bis 09.09.2011 wurden mit dem PTR-ToF-MS Messungen von VOC auf dem Kleinen Feldberg im Taunus durchgeführt. Mit einer Vielzahl an bodengebundenen Messinstrumenten sollten im Rahmen dieser Kampagne die Effekte biogener und anthropogener Emissionen auf die Radikalchemie und die Auswirkungen auf die Partikelbildung untersucht werden (siehe www.parade2011.mpich.de).

Die Daten des PTR-ToF-MS wurden dazu verwendet, um die Zusammensetzung der Luft vor Ort zu untersuchen, indem Mischungsverhältnisse für ausgewählte VOC bestimmt wurden. Zur Interpretation der Mischungsverhältnisse der VOC wurden meteorologische Daten und Mischungsverhältnisse von anorganischen Spurengasen, die als Tracer z.B. für Verkehr betrachtet werden, herangezogen.

6.1. Standort und Umgebung

Der Kleine Feldberg ist mit 825 m ü.NN die höchste Erhebung des Taunus nach dem Großen Feldberg (878 m ü.NN). In direkter Umgebung liegt noch der etwas niedrigere Altkönig (798 m ü.NN). Sie gehören zum Taunushauptkamm, der sich über eine Länge von 75 km erstreckt. Der Kleine Feldberg befindet sich in einem Waldgebiet mit geringer Besiedlung und wenig Industrie. Der Taunus liegt nördlich der hingegen sehr dicht besiedelten Rhein-Main-Region mit ca. 2 Millionen Einwohnern. Die größten Städte in der Umgebung sind Frankfurt (~ 680 000 Einw., SO) in 21 km Entfernung, Wiesbaden (~ 280 000 Einw., SW) in 22 km und Mainz (~ 200 000 Einw., SSW) in 28 km Entfernung. In dieser Gegend gibt es ein dichtes Autobahnnetz, Industrie und den größten Verkehrsflughafen Deutschlands (Frankfurt/Main). Nördlich des Kleinen Feldbergs ist die Gegend nur wenig besiedelt und es findet sich dort kaum Industrie. Eine ausführliche Beschreibung findet sich auch in CROWLEY et al. (2010). Eine Umgebungskarte des Kleinen Feldbergs ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

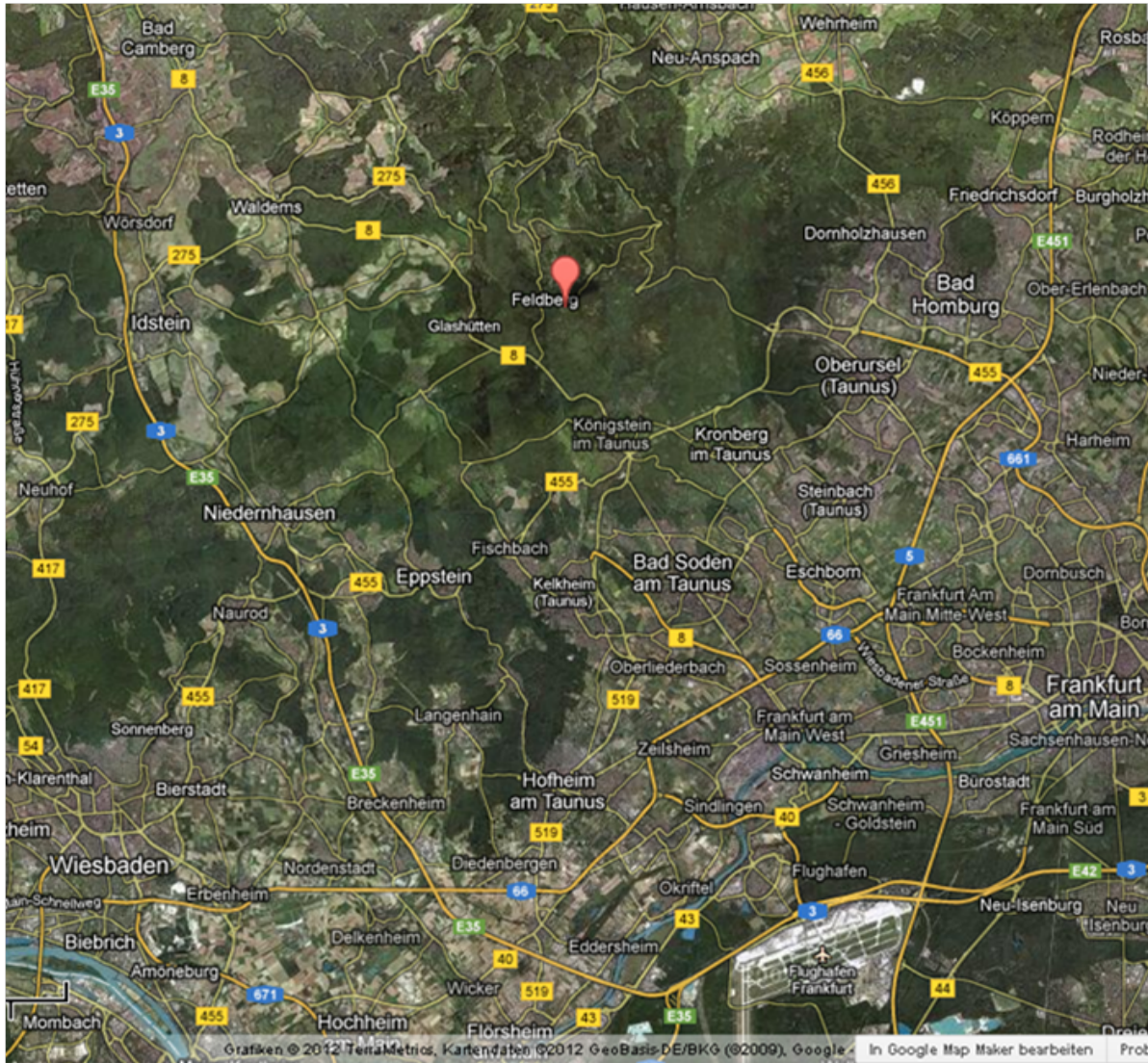


Abbildung 6.1.: Karte der Umgebung des Kleinen Feldbergs (Quelle: Google Maps). Der Kleine Feldberg ist durch den roten Punkt markiert.

Die Messungen haben auf dem Gelände des Taunus Observatoriums ($50^{\circ}13'25''$ N, $8^{\circ}26'56''$ O) der Goethe-Universität Frankfurt am Main auf der Kuppe des Kleinen Feldbergs stattgefunden. Außerdem befindet sich dort eine Wetterstation des Deutschen Wetterdienstes (DWD) und eine Luftmessstation des Landes Hessen (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, HLUG). Die Kuppe ist von Bäumen befreit und mit Büschen und Heidelbeersträuchern bewachsen (siehe Abbildung 6.2). Das Observatorium ist von Nadelwald umgeben. In einem größeren Umkreis findet sich auch Laub- und Mischwald.

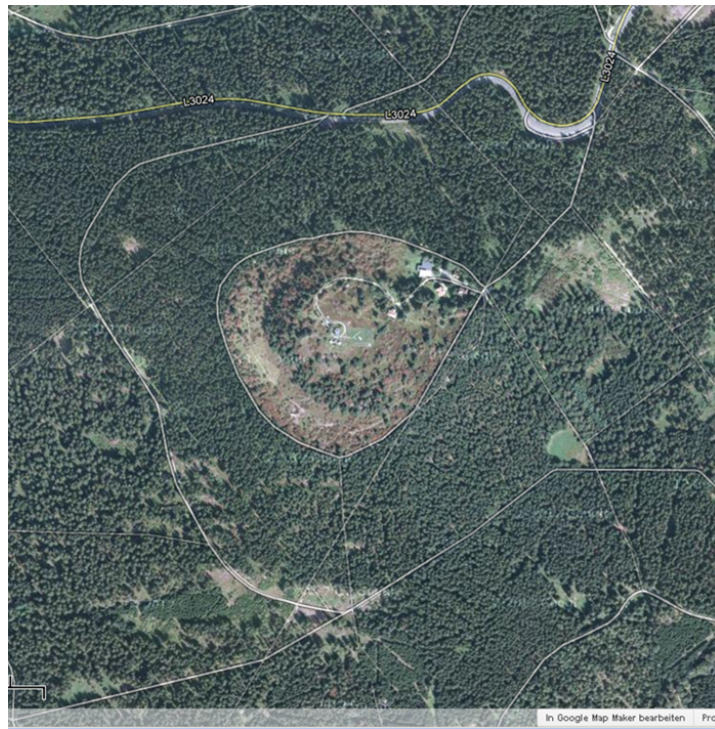


Abbildung 6.2.: Ansicht der Kuppe des Kleinen Feldbergs (Quelle: Google Maps).

Auf der Kuppe des Kleinen Feldbergs sind permanent vier Container für die Unterbringung von Messinstrumenten und eine Plattform darüber eingerichtet (Abbildung 6.3). Für die PARADE-Kampagne wurden weitere vier Container benötigt, die um die feste Station herum aufgestellt wurden. Die Plattform wurde aufgestockt und ein mobiles Aerosolforschungslabor (MoLa) in einem Kleinbus stellte eine weitere Messplattform dar.

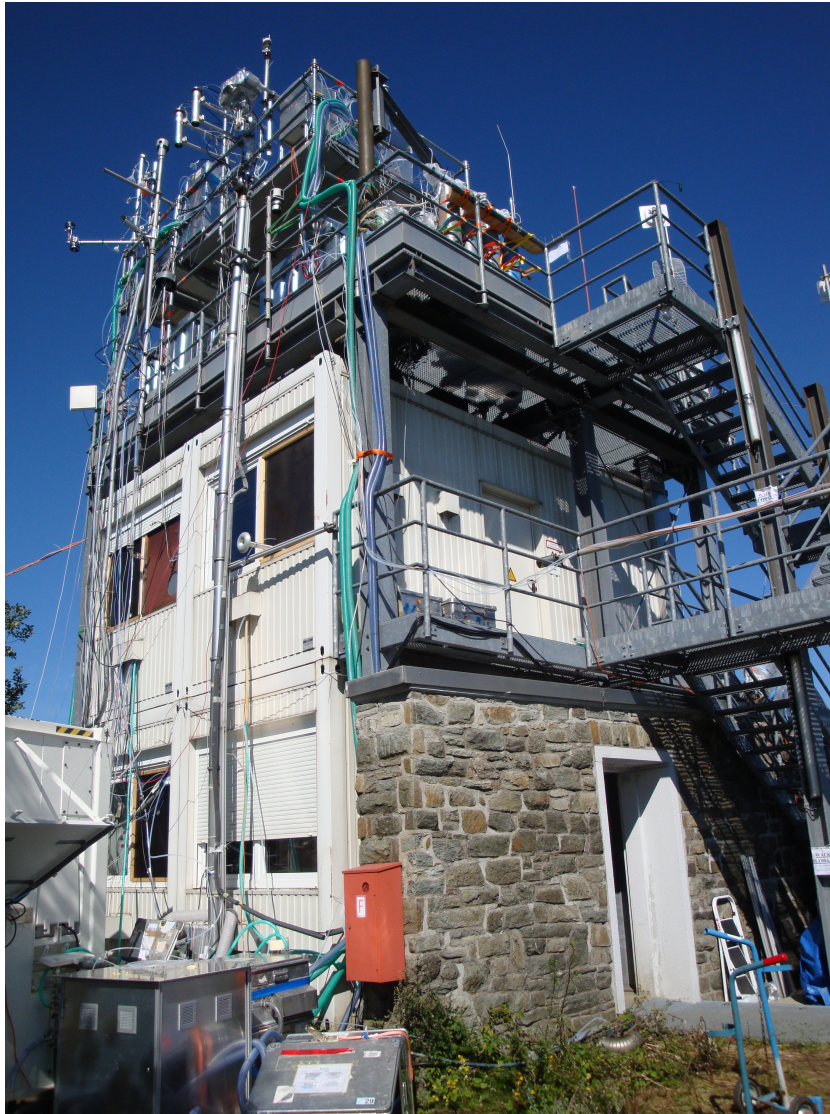


Abbildung 6.3.: Messstation bei PARADE 2011. Die Aufnahme zeigt die vier Container des Taunus Observatoriums mit der aufgestockten Plattform, an der die Einlassleitungen befestigt wurden. Im linken unteren Bereich ist ein Teil eines der zusätzlichen Container zu sehen.

6.2. Experimenteller Aufbau bei PARADE

Das PTR-ToF-MS war in einem der zusätzlichen Container untergebracht. Eine Klimaanlage diente zur Temperaturstabilisierung und die Einlassleitungen verliefen durch eine Öffnung im Fenster nach draußen. Um die Leitung vor direkter Sonneneinstrahlung zu schützen und Artefakte zu vermeiden, wurde sie mit Alufolie umwickelt. Die Länge der Einlassleitung betrug 15 m. Der Einlass für das PTR-ToF-MS wurde mit einem Verlängerungsarm am obersten Geländer der Plattform in nördlicher Richtung befestigt (siehe Abbildung 6.4). Ein Filter sollte Kontaminationen durch Partikel verhindern. Die Einlassleitung wurde kontinuierlich mit Außenluft bei einem Fluss von ca. 6 L/min gespült. Zur Versorgung des PTR-ToF-MS wurde über die geheizte Probenahmeleitung ein Fluss von 300 mL/min abgezweigt. Abbildung 6.5 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus. Für die Messung der Untergrundsignale wurde synthetische Luft verwendet. Dazu wurde die Probenahmeleitung des PTR-ToF-MS von der Einlassleitung gelöst und über eine andere Leitung mit der synthetischen Luft verbunden.

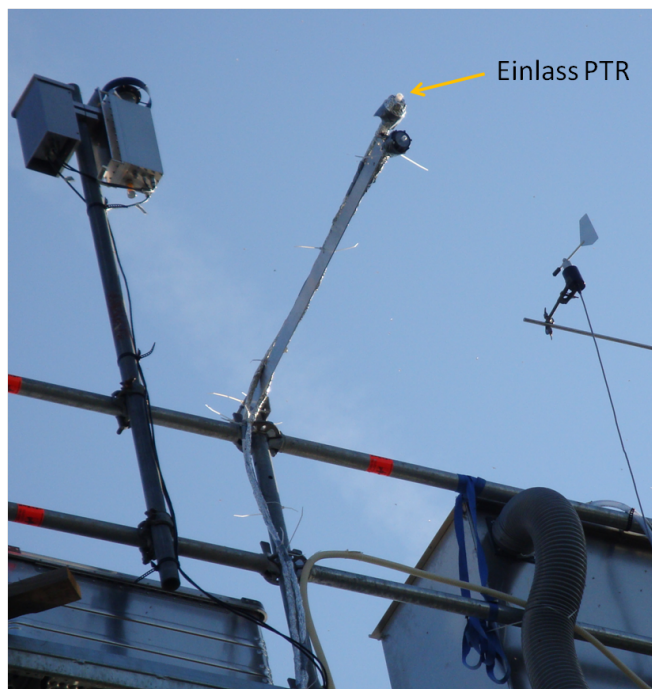


Abbildung 6.4.: Einlassleitung und Einlass mit Filter für das PTR-ToF-MS.

Bis auf wenige Ausnahmen hat das PTR-ToF-MS kontinuierlich mit einer Integrationszeit von einer Minute gemessen. Für einen Tag lang wurde die Integrationszeit auf zwei Minuten hochgesetzt. Ein signifikanter Effekt bezüglich des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde nicht festgestellt. Kalibrationsmessungen zur Auswertung der Daten wurden vor und nach der Kampagne im Labor durchgeführt, siehe Kapitel 4, Abschnitt 4.3.

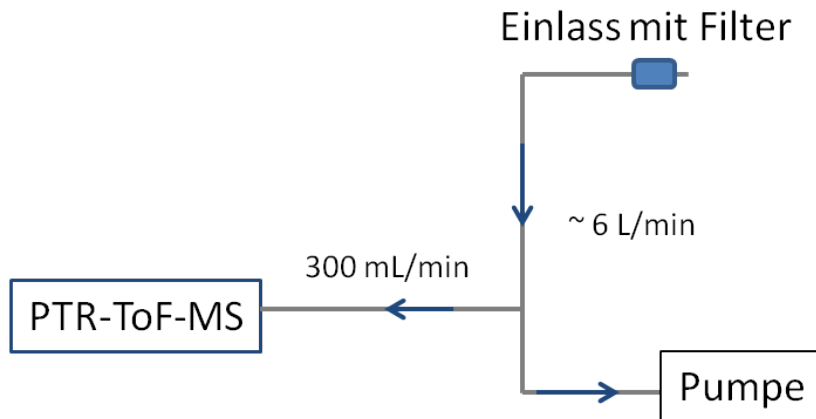


Abbildung 6.5.: Skizze zum experimentellen Aufbau bei PARADE.

6.3. Meteorologie

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die meteorologische Situation während der Kampagne geben. Dazu werden die Daten einer Vaisala-Sonde der Goethe-Universität Frankfurt am Main gezeigt. Während des Messzeitraums herrschten sehr unterschiedliche Wetterlagen vor. Es gab sowohl warme sonnige als auch kühle Tage sowie Gewitter mit starkem Regen. Die Lufttemperatur deckte einen Bereich von 5,8 bis 27,1 °C ab. In Abbildung 6.6 sind neben der Temperatur (oben) auch die relative Feuchte (mittig) und die Windrichtung (unten) dargestellt. Es sind jeweils Mittelwerte über zehn Minuten gezeigt. In der Nacht zum 27.08.2011 zog eine starke Gewitterfront über den Kleinen Feldberg hinweg, was sich im besonders steilen Temperaturabfall zeigt.

Abbildung 6.7 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Windgeschwindigkeiten aufgelöst nach der Windrichtung. Die Winddaten sind als 10-min-Mittelwerte angegeben. Im Zeitraum der Kampagne gibt es insgesamt 3634 Datenpunkte, mit denen Abbildung 6.7 erzeugt wurde. Daran ist zu erkennen, dass der Wind bevorzugt aus Südwest bis Nordwest kam und dort auch die höchsten Geschwindigkeiten erreicht hat. Aus südlicher Richtung kam Wind mit maximal 6 m/s. Aus Norden und Osten kam der Wind nur selten.

Aufgrund der dominierenden Windrichtungen lässt sich die Kampagne in mehrere Phasen einteilen (PHILLIPS et al., 2012). PHILLIPS et al. (2012) identifizieren die Phasen „Continental“, „UK-Marine“ und „Atlantic“. „Continental“ bedeutet, dass der Wind verstärkt aus Süden und Südwesten kommt und durch die Luft über den europäischen Kontinent transportiert wurde. Die Phase, in der die Luftmassen über Großbritannien oder den Ärmelkanal transportiert wurden, wird mit „UK-Marine“ bezeichnet. Das dritte Regime „Atlantic“ bezeichnet den Transportweg über den Atlantik und Nordfrankreich zum Kleinen Feldberg. In Abbildung 6.8 sind beispielhaft Trajektorien für die drei benannten Phasen gezeigt. Sie wurden mit dem Hysplitmodell (DRAXLER und HESS, 1998) ausgehend vom Kleinen Feldberg für 72 Stunden rückwärts berechnet. Die zeitliche Einteilung der Phasen ist in Tabelle 6.1 wiedergegeben.

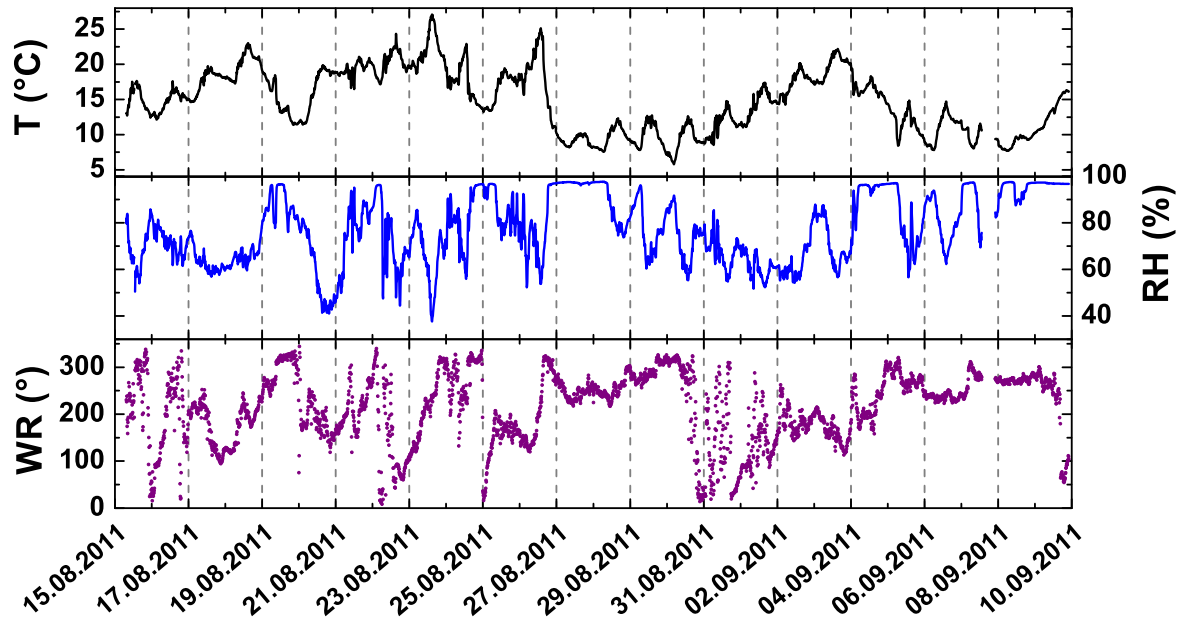


Abbildung 6.6.: Meteorologische Parameter während PARADE. Neben der Lufttemperatur (T) sind noch die relative Feuchte (RH) und die Windrichtung (WR) dargestellt.

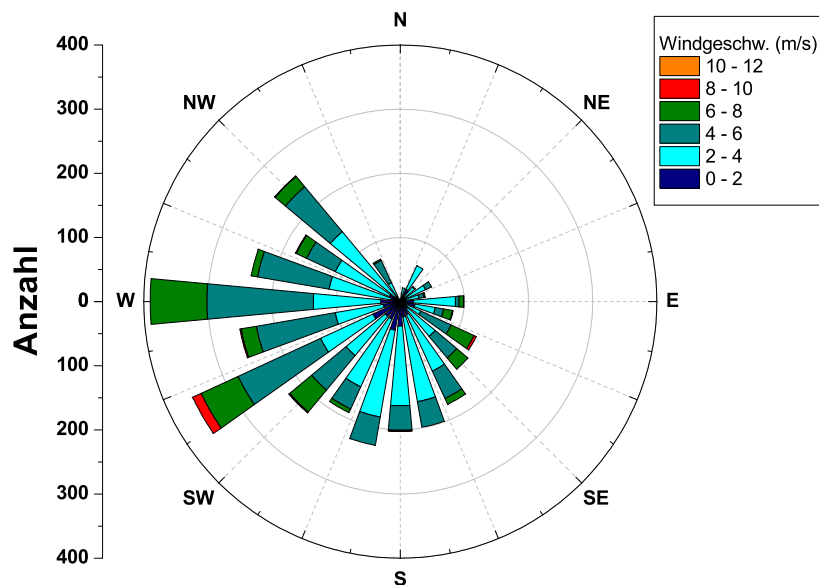
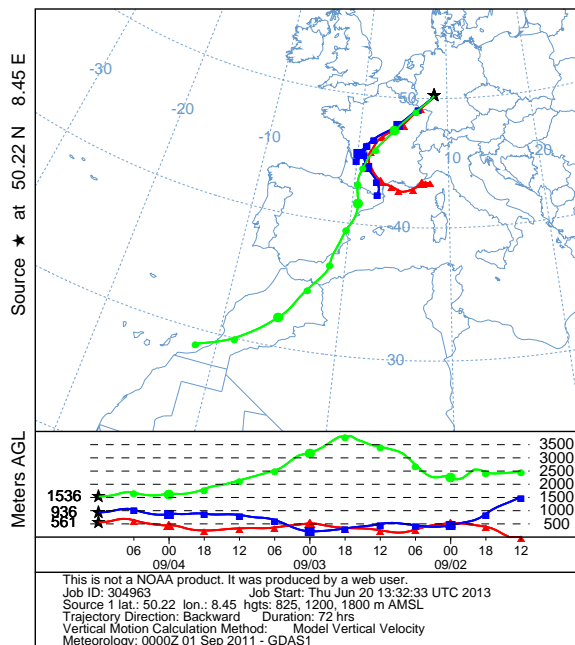
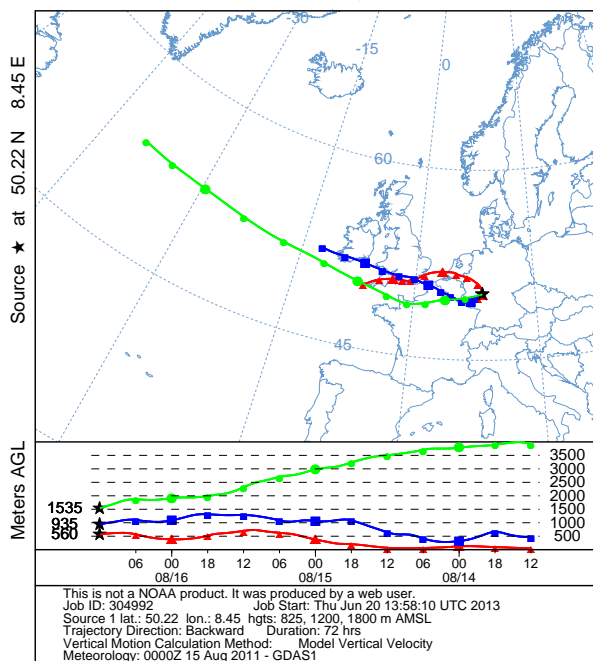


Abbildung 6.7.: Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Windrichtung. Die Skala an der linken Seite gibt die Anzahl der 10-min-Mittelwerte in einem Windgeschwindigkeitsintervall an.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 04 Sep 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 16 Aug 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 06 Sep 11
GDAS Meteorological Data

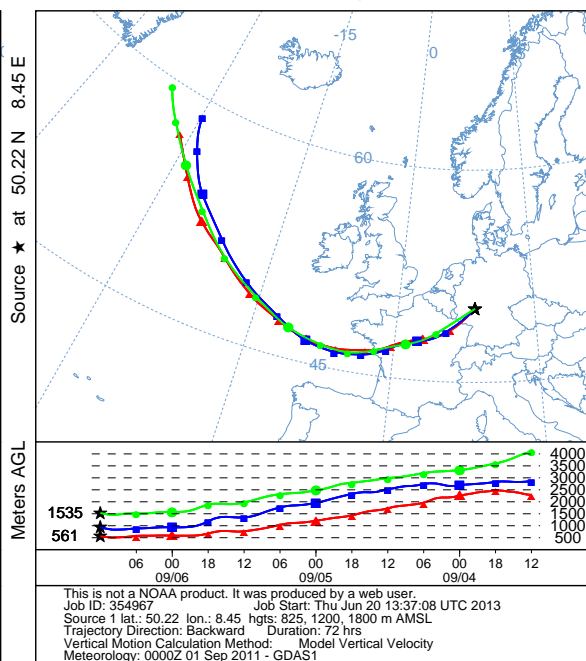


Abbildung 6.8.: Beispiele für Rückwärtstrajektorien für die drei Phasen: „Continental“ (oben), „UK-Marine“ (unten, links) und „Atlantic“ (unten, rechts).

Tabelle 6.1.: Einteilung der Kampagne nach PHILLIPS et al. (2012) aufgrund der meteorologischen Bedingungen.

Übergeordnete Phasen		Ausnahmen	
Zeitraum	Bezeichnung	Zeitraum	Bezeichnung
15.08.11 - 26.08.11	Continental	16/17.08.11	UK-Marine
		19./20.8.11	UK-Marine
26.08.11 - 05.09.11	UK-Marine	26.08.11 - 29.08.11	Atlantic
05.09.11 - Ende	Atlantic		

6.4. Auswertung der Daten

Die Auswertung der Daten erfolgte in mehreren Schritten und je nach Komponente auch unterschiedlich, wie schon in Kapitel 4, Abschnitt 4.2 deutlich wurde. Daher soll die Vorgehensweise im Folgenden beschrieben werden.

Die mit dem PTR-TOF-Viewer erzeugten MIDs enthalten die für jeden Scan integrierten Signale in *cps*. Die Daten wurden dann auf den Druck in der Driftröhre und das Primärionensignal normiert (Gleichung 4.7 bzw. Gleichung 4.11). Es wurde jeweils die entsprechende Normierung gewählt, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Dabei wurden die mittleren Transmissionsfaktoren eingesetzt (Tabelle 4.12). Bei Berechnung des Anteils eines Fragmentes an einem Signal wurde die Normierung gewählt, die dem Quasimolekülion mit dieser Masse entspricht.

6.4.1. Bestimmung des Untergrundsignals während PARADE

Der Untergrund wurde in der Regel ein- bis zweimal täglich zu den vorgegebenen Kalibrationszeiten gemessen. Für zwanzig Minuten wurde trockene synthetische Luft angeschlossen, wovon nur die letzten zehn Minuten als Mittelwert für die Auswertung verwendet wurden. Vor der Mittelwertbildung wurden die Daten der Untergrundmessungen normiert. Zudem wurde ein Faktor eingefügt, um die Untergrundmessungen mit trockener synthetischer Luft auf die realen Bedingungen übertragen zu können. Dazu wurden im Labor Messungen mit abwechselnd trockener und befeuchteter synthetischer Luft durchgeführt. Für jede hier untersuchte Masse wurde aus drei Messungen ein Faktor bestimmt (Tabelle 6.2).

Um für jeden Zeitpunkt während PARADE einen Wert für den Untergrund zu ermitteln, wurden die Werte der Untergrundmessungen gegen die Zeit in Tagen beginnend mit dem 15.08.2011 (Tag Null) aufgetragen und durch einen linearen Fit angepasst. Bei der linearen Regression wurde der Wert vom 20.08.11 nicht berücksichtigt. Er lag für die meisten Komponenten deutlich über den anderen Untergrundwerten und wird als Ausreißer gewertet. Wahrscheinlich war bei dieser Messung die Leitung nicht ganz dicht und es wurde Luft aus dem Container mit gemessen. Die Untergrundwerte zeigen eine Aufteilung in zwei Bereiche, deshalb wurden zwei Fits angelegt. Der erste wurde an die

Tabelle 6.2.: Faktoren für die Umrechnung der Untergrundwerte von trockener synthetischer Luft auf 50 % relative Feuchte.

Peak	m/z	Normierung 1		Normierung 2	
		Faktor		Faktor	
		Mittelwert	Stabw.	Mittelwert	Stabw.
M 33	33,0335	0,83	0,01		
M 45	45,0335	1,29	0,15		
M 59	59,0491	1,32	0,09		
M 79	79,0542	5,08	0,33		
M 93	93,0699	3,35	1,82		
M 107-1	107,0491	1,34	0,31		
M 107-2	107,0855	1,19	0,25	0,99	0,16
M 121	121,1012	1,34	0,13		
M 137	137,1325	1,30	0,16	1,10	0,19

Daten vom 17.08. bis zum 23.08.11 angepasst und der zweite an die Daten vom 27.08.11 bis zum Ende der Kampagne. Im zweiten Teil weisen die Untergrundwerte der meisten Komponenten eine größere Stabilität auf (siehe Abbildungen im Anhang E.1). Aus den beiden Gleichungen wurde der Schnittpunkt berechnet und für jeden Datenpunkt der entsprechende Fit verwendet. Bei Toluol lag der Schnittpunkt im Zeitraum vor der Kampagne, daher wurde ein gemeinsamer Fit aller Untergrundwerte durchgeführt. Von den normierten Signalen wurde der normierte und gefittete Untergrund abgezogen. Abbildung 6.9 zeigt den normierten und auf eine relative Feuchte von 50 % umgerechneten Untergrund von Methanol (oben) und Toluol (unten). Die entsprechenden Abbildungen zu den anderen Komponenten finden sich im Anhang E.1.

6.4.2. Bestimmung der Nachweisgrenzen während PARADE

Die Untergrundmessungen wurden zur Bestimmung der Nachweisgrenze bei PARADE herangezogen. Aus der Standardabweichung der Untergrundmittelwerte über zehn Minuten wurde die Nachweisgrenze mit Gleichung 4.12 und der normierten Empfindlichkeit aus Tabelle 4.16 berechnet. Die Mittelwerte der Nachweisgrenzen über den gesamten Zeitraum der Kampagne sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

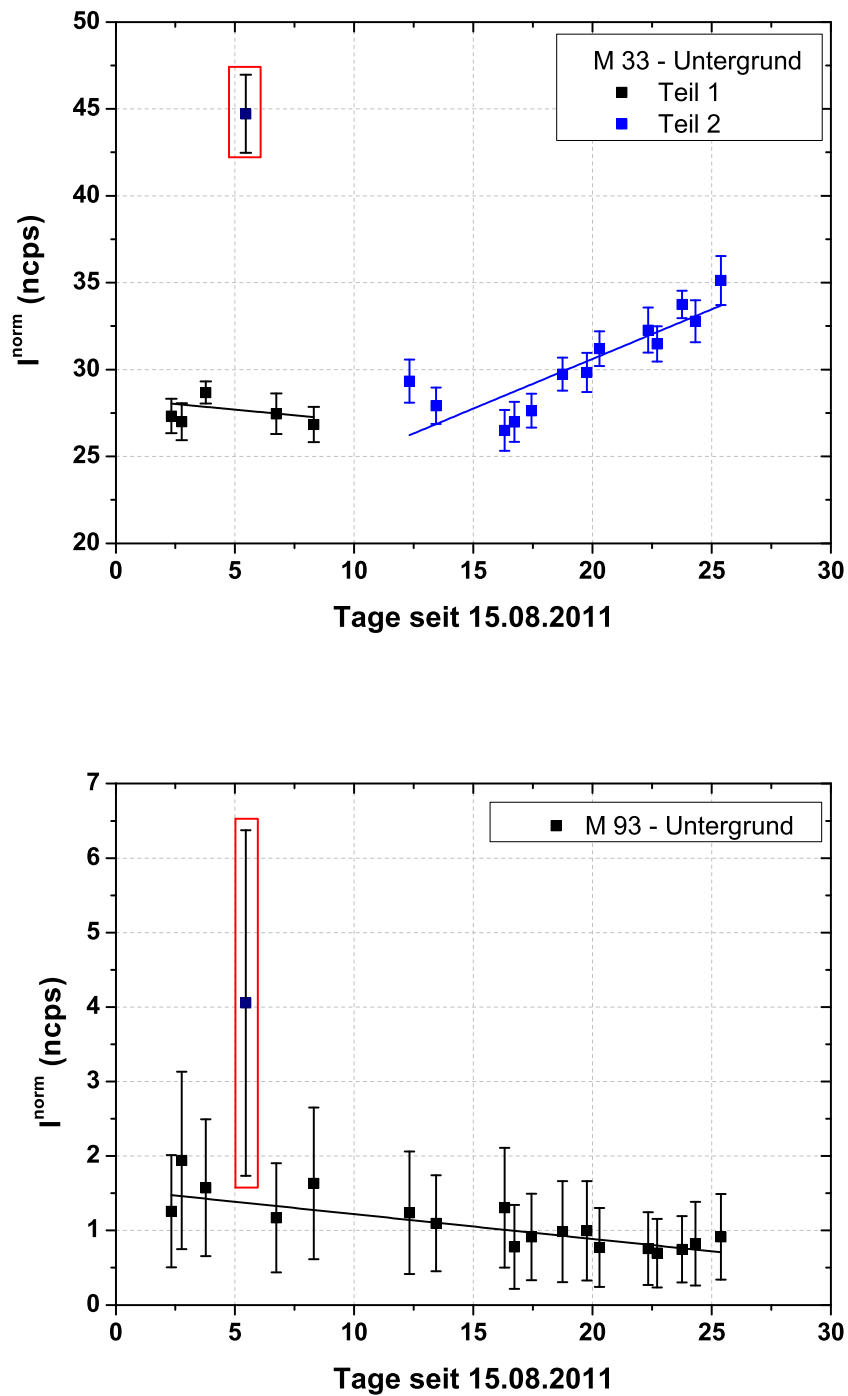


Abbildung 6.9.: Normierter Untergrund von Methanol (oben) und Toluol (unten) bei PARADE. Der Wert vom 20.08.2011 wurde als Ausreißer betrachtet. Bei Methanol wurde der Untergrund mit zwei linearen Fits angepasst. Bei Toluol wurde ein Fit aller Daten (außer 20.8.11) durchgeführt.

Tabelle 6.3.: Mittlere Nachweisgrenzen während PARADE.

	NWG (ppbV)	
	Mittelw.	Stabw.
Methanol	0,239	0,042
Acetaldehyd	0,112	0,055
Aceton/Propanal	0,076	0,027
Benzol	0,071	0,017
Toluol	0,040	0,011
Ethylbenzol/Xylol	0,013	0,007
Monoterpene	0,018	0,006

Bei der Auftragung der Nachweisgrenzen gegen die Zeit in Tagen seit dem 15.08.2011 fällt auf, dass sich ein leichter Trend für die meisten Komponenten herausbildet (Abbildung 6.10, weitere Abbildungen im Anhang E.2). Die Nachweisgrenze von Benzol und Aceton/Propanal bleibt über den ganzen Zeitraum stabil. Bei Methanol zeigt sich eine Zunahme der Nachweisgrenze. Bei den anderen Komponenten verbessert sich die Nachweisgrenze mit der Zeit und wird niedriger. In den Trends spiegelt sich der Verlauf des Untergrundes wider, der bei den meisten Komponenten im Verlauf der Kampagne stabiler geworden ist. Die Parameter der linearen Anpassung der Nachweisgrenzen sind in Tabelle E.2 im Anhang E.2 zusammengefasst.

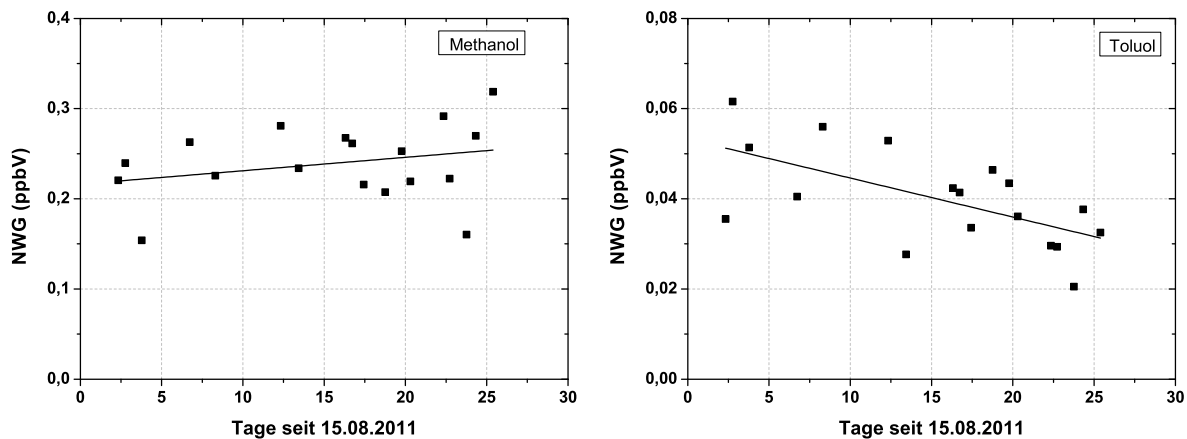


Abbildung 6.10.: Nachweisgrenze für Methanol (links) und Toluol (rechts) während PARADE. Aus der Standardabweichung jeder Untergrundmessung wurde die Nachweisgrenze berechnet und gegen die Zeit aufgetragen. Für den 20.08.2011 wurde die Nachweisgrenze nicht berechnet. Der lineare Fit soll einen möglichen Trend anzeigen.

6.4.3. Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses

Aus dem untergrundbereinigten Signal wurde mit Hilfe der normierten Empfindlichkeit das Volumenmischungsverhältnis berechnet. Dazu wurden die Werte aus Tabelle 4.16 verwendet. Für Methanol und Acetaldehyd kann dies ohne weiteres geschehen. Bei den anderen Signalen muss die Fragmentierung berücksichtigt werden. Dabei sind zwei Fälle separat zu betrachten. Zum einen gibt es Komponenten, die selber fragmentieren, und zum anderen Komponenten, deren Quasimolekulation von einem Fragment einer anderen Komponente überlagert wird. Eine Kombination der beiden Fälle tritt bei den in dieser Arbeit untersuchten Komponenten nicht auf.

Zunächst wird die Vorgehensweise bei Komponenten, die selber fragmentieren, betrachtet. Gibt es nur eine Komponente der entsprechenden Masse, ergeben sich keine weiteren Schwierigkeiten. Das ist hier aber nicht der Fall. Bei dem Signal der Monoterpene kann nicht angegeben werden, aus welchen Monoterpenen es sich zu jedem Zeitpunkt zusammensetzt. Im Labor wurde die Fragmentierung von fünf Monoterpenen bestimmt (siehe im Anhang Abschnitt A.2 Tabelle A.2), es können aber auch weitere vorhanden sein. Die Fragmentierungsrate war bei den gemessenen Monoterpenen ähnlich hoch und lag bei ca. 50%. Daher wird angenommen, dass alle in gleichem Maße fragmentieren, d.h. dass f_{TIC} den gleichen Wert bei PARADE wie auch bei den Kalibrationsmessungen hat. Dann kann das VMR direkt mit der normierten Empfindlichkeit berechnet werden.

Bei mehreren Komponenten einer Masse, die unterschiedlich fragmentieren, muss das Signal bzw. die normierte Empfindlichkeit entsprechend umgerechnet werden:

$$S^{norm} = \frac{I^{norm}}{VMR'} = \frac{I^{norm}}{VMR \cdot (\sum_i a_i \cdot f_{TIC,i} + \sum_j a_j \cdot f_{I,j})_{kal}} \quad (6.1)$$

$$= \frac{S^{norm}}{(\sum_i a_i \cdot f_{TIC,i} + \sum_j a_j \cdot f_{I,j})_{kal}} \quad (6.2)$$

mit VMR' nach Gleichung (4.4). Der Index kal. bezieht sich auf die Zusammensetzung eines Signals auf einer Masse bei der Kalibration, die durch den verwendeten Gasstandard vorgegeben ist. Die Zusammensetzung kann bei den Messungen, die mit der Kalibration ausgewertet werden, anders sein, so dass die Fragmentierung mit anderen Anteilen berücksichtigt werden muss:

$$VMR = \frac{I^{norm}}{S^{norm} \cdot (\sum_i a_i \cdot f_{TIC,i} + \sum_j a_j \cdot f_{I,j})_{Mess}} \quad (6.3)$$

$$= \frac{I^{norm} \cdot (\sum_i a_i \cdot f_{TIC,i} + \sum_j a_j \cdot f_{I,j})_{kal}}{S^{norm} \cdot (\sum_i a_i \cdot f_{TIC,i} + \sum_j a_j \cdot f_{I,j})_{Mess}} \quad (6.4)$$

Eine Unsicherheit bei der Auswertung ergibt sich daraus, dass die temporäre Zusammensetzung nicht bekannt ist. Wenn keine weiteren Informationen zur Verfügung stehen, dann kann nur grob abgeschätzt werden, wie die Zusammensetzung ist. Alternativ kann

das VMR auch für verschiedene Zusammensetzungen berechnet werden, womit ein Bereich eingegrenzt wird.

Aceton und Propanal (M 59) haben eine identische Zusammensetzung und können massenspektrometrisch nicht unterschieden werden. Sie liegen im OVOC-Standard zu gleichen Teilen vor. Propanal fragmentiert zu einem geringen Anteil. Aceton fragmentiert nicht. Für PARADE wurde ein minimales (100 % Aceton, keine Fragmentierung) und ein maximales (100 % Propanal, maximale Fragmentierung) VMR ausgerechnet.

Der Peak M 107 setzt sich aus Ethylbenzol und o-, m- und p-Xylol zusammen. Davon fragmentiert nur Ethylbenzol. Ausgehend von GC-MS-Messungen (Wei Song, unveröffentlichte Daten) während PARADE wurde der Anteil von Ethylbenzol im Verhältnis zur Summe der Xylole abgeschätzt. Es wurde ein minimaler Anteil von 16,3 % und ein maximaler Anteil von 41,6 % mit dem GC-MS gemessen. Für die Auswertung der PTR-ToF-MS-Daten wurde von mindestens 15 % und maximal 45 % ausgegangen.

Der Anteil einer fragmentierenden Komponente an einem Signal ist auch für die Bestimmung des VMR einer Komponente wichtig, mit der das Fragment überlagert. Diese Überlegungen werden hier für Benzol und Toluol angestellt.

Die Monoterpene bilden ein Fragment der Masse 93 (m/z 93,0699). Der Fragmentierungskoeffizient lag bei den fünf vermessenen Monoterpenen im Mittel bei $3,93 \pm 1,65$ %. Dieser Mittelwert wurde verwendet, um den Anteil des Fragments zu berechnen. Eine differenziertere Angabe ist derzeit nicht möglich.

Bei Benzol ist die Lage deutlich komplizierter, da es Fragmente von mehreren Komponenten mit unterschiedlichen Massen gibt. Benzaldehyd bildet im Massenspektrum atmosphärischer Luft mit großer Wahrscheinlichkeit alleine den Peak mit $m/z = 107,0491$. Daher kann der Anteil des Fragments mit der Masse 79 direkt berechnet werden. Die anderen Aromaten, die ein Fragment der Masse 79 (m/z 79,0542) bilden, wie Ethyl-, Propyl- und Butylbenzol, bilden einen Peak mit Komponenten, die selber nicht oder anders fragmentieren. Das heißt, der Anteil des Fragments ist variabel und nicht eindeutig zu bestimmen. Wie schon oben beschrieben, kann der Anteil von Ethylbenzol im Verhältnis zu den Xylole mit Hilfe der GC-MS-Messungen abgeschätzt werden. So kann ein minimales und ein maximales Signal für das Fragment abgeschätzt werden. Bei den C_9H_{12} - und den $C_{10}H_{14}$ -Aromaten gibt es keine Vergleichswerte und es kann nur eine willkürliche Annahme gemacht werden. Für Propylbenzol wird angenommen, dass es mindestens 25 % des Signals der Masse 121 (m/z 121,1012) ausmacht und maximal 100 %. Der Anteil wurde entsprechend Gleichung (5.3) berechnet.

Für Butylbenzol wurde nur eine sehr grobe Abschätzung durchgeführt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch andere Komponenten derselben Masse vorliegen, die ebenfalls fragmentieren. Hier wurde der nicht korrigierte Wert f_{TIC} eingesetzt und angenommen, dass Butylbenzol zu 50 % vorliegt. Auch hier wurde der Anteil mit Gleichung (5.3) berechnet. Bei der Bestimmung des Untergrundes wurde eine Feuchteabhängigkeit nicht berücksichtigt. Da das Signal zunächst nur exemplarisch betrachtet wurde, wurde der Wert für den Untergrund als Mittelwert aus den ersten beiden Untergrundmessungen gebildet. Weitere möglicherweise fragmentierende Substanzen anderer Massen wurden nicht berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung der beschriebenen Fragmentierung wurde ein minimales und ein maximales VMR für Benzol für den 15.08. und den 16.08.2011 berechnet. Für das minimale VMR ergaben sich nur vereinzelt Werte größer Null. Das maximale VMR liegt meistens im Bereich der NWG und die Differenz liegt oft in derselben Größenordnung wie das maximale VMR. Eine realistische Abschätzung des VMR von Benzol erscheint daher bei PARADE nicht möglich.

6.4.4. Vergleich mit GC-Systemen

Während PARADE wurden auch zwei GC-Systeme eingesetzt. Beide Instrumente haben ebenfalls Toluol gemessen. In Abbildung 6.11 sind die Toluoldaten der drei Instrumente in der Zeitauflösung, mit der sie gemessen wurden, dargestellt. Der relative Verlauf wird von allen drei Instrumenten vergleichbar wiedergegeben. Die absoluten Werte unterscheiden sich zum Teil stark voneinander, wobei das PTR-ToF-MS meistens die niedrigsten Werte anzeigt. Die Werte des GC-FID liegen oft im selben Bereich wie die des PTR-ToF-MS. Die Daten des GC-MS zeigen die größten Schwankungen. Sie liegen meistens bei einem höheren Mischungsverhältnis als das PTR-ToF-MS, wobei die Differenz variiert.

In den Abbildungen 6.12 und 6.13 sind die Daten des PTR-ToF-MS gegen die Daten der GC-Systeme aufgetragen. Dazu wurden aus den 1-min-Daten des PTR-ToF-MS Mittelwerte entsprechend der Sammelzeitintervalle der GC-Systeme gebildet. Die Korrelation mit dem GC-FID (Abbildung 6.12) ist sehr gut und liegt bei 96 %. Die Steigung liegt bei $1,21 \pm 0,01$ und die Gerade geht nicht durch den Ursprung. Beim Vergleich mit dem GC-MS ist keine eindeutige Korrelation zu sehen, die Werte streuen sehr stark. Als Orientierung ist eine Ursprungsgerade mit Steigung 1 eingezeichnet. Die meisten Werte liegen unterhalb dieser Geraden. Bei dem GC-MS gab es Probleme bei der Kalibration (Jonathan Williams, MPI-Chemie, persönl. Mitteilung), was zu einem Versatz der Mischungsverhältnisse geführt haben könnte. Die Verteilung der Daten deutet darauf hin, dass man mehrere Geraden parallel zur 1:1-Geraden ziehen könnte.

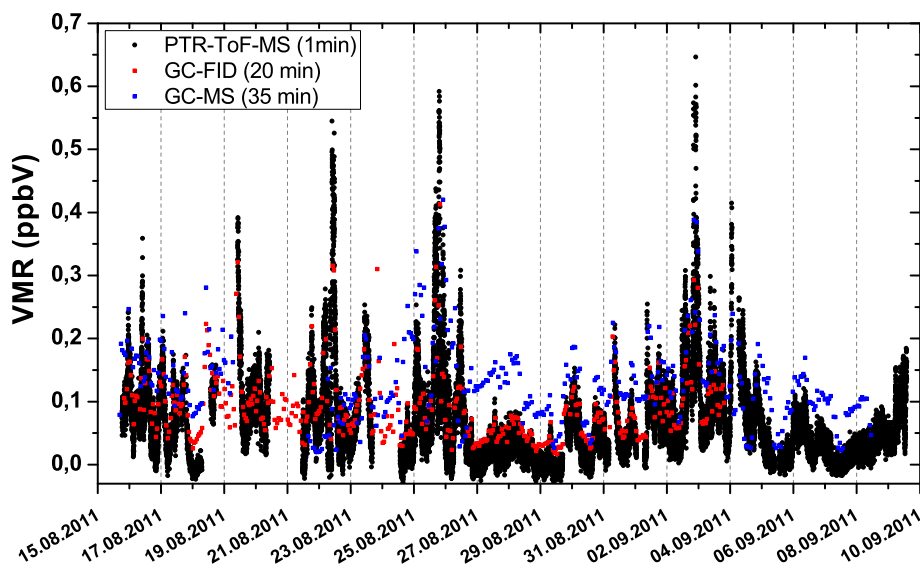


Abbildung 6.11.: Toluoldaten während PARADE gemessen mit dem PTR-ToF-MS (schwarz, 1 min Auflösung), einem GC-FID (rot, 20 min Auflösung) und einem GC-MS (blau, 35 min Auflösung).

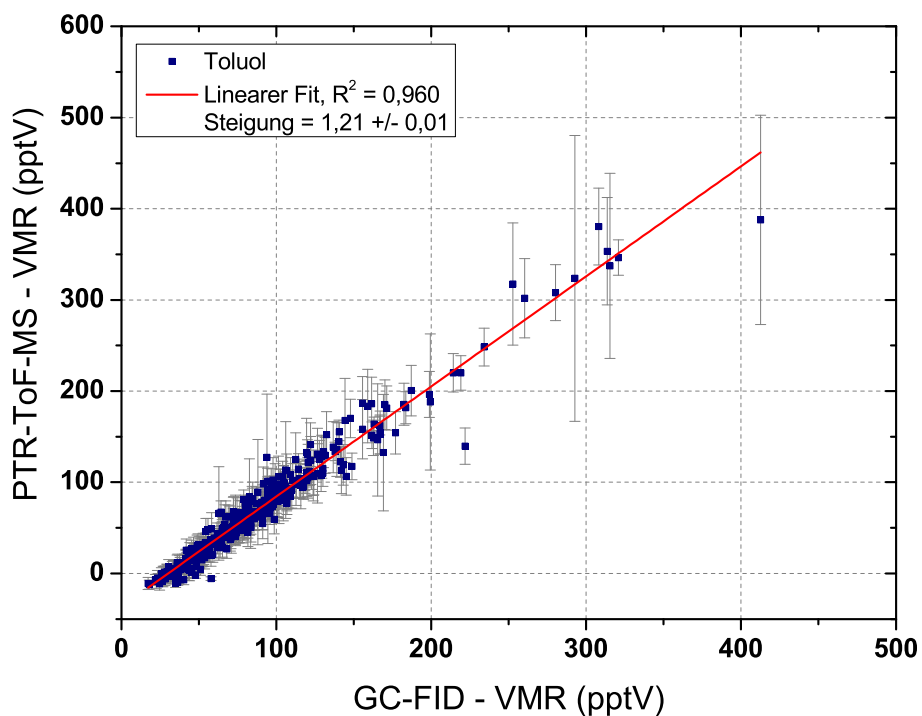


Abbildung 6.12.: Vergleich der PTR-ToF-MS-Daten mit Messungen von Toluol mit einem GC-FID.

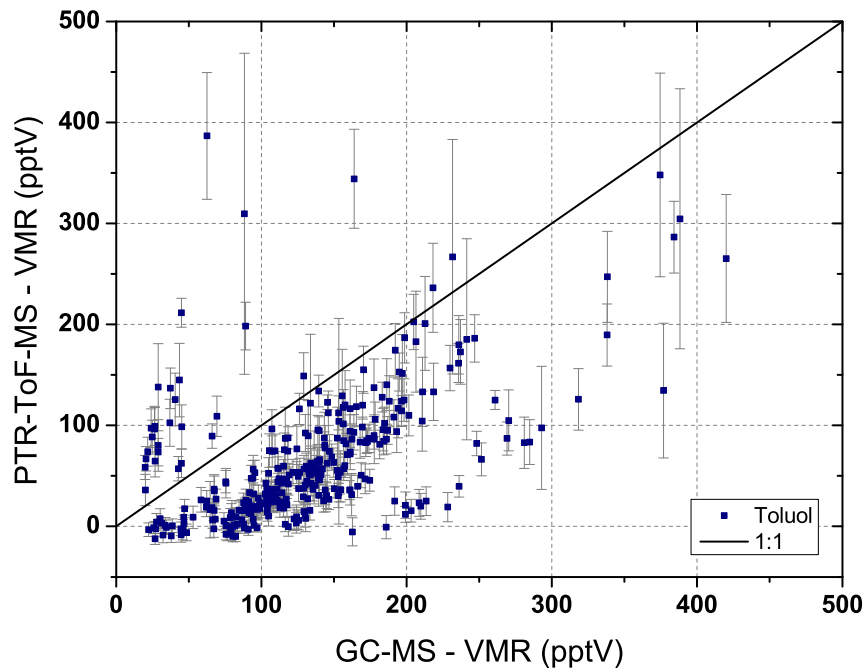


Abbildung 6.13.: Vergleich der PTR-ToF-MS-Daten mit einem GC-MS.

6.5. Ergebnisse und Diskussion

Das PTR-ToF-MS hat über den gesamten Zeitraum der PARADE-Kampagne kontinuierlich Tag und Nacht gemessen. Dennoch gibt es einige Lücken in der Datenreihe. Kurze Unterbrechungen sind auf die Untergrundmessungen zurückzuführen. In einer Nacht wurde das Gerät ausgeschaltet, weil ein Gewitter angekündigt war und Schutz vor einem Blitzeinschlag nicht garantiert werden konnte. Hinzu kommen einige Ausfälle wegen technischer Probleme, die aber jeweils schnell wieder behoben werden konnten. Die Daten eines Tages wurden herausgenommen, da die Leitung nicht dicht war und ein Einmischen von Luft aus dem Messcontainer nicht ausgeschlossen werden konnte. Insgesamt wurde für knapp 28000 Datenpunkte je Komponente ein Mischungsverhältnis berechnet. Diese Werte sind in Abbildung 6.14 gegen die Zeit aufgetragen und zeigen den kompletten Datensatz des PTR-ToF-MS, der ausgewertet wurde.

Für die Berechnung des Mischungsverhältnisses von Aceton/Propanal wurde das Verhältnis dieser Komponenten im OVOC-Standard zu Grunde gelegt. In diesem liegen beide Komponenten zu fast gleichen Teilen (265:270) vor. Die maximal mögliche Abweichung davon für einen der beiden Fälle, dass nur Aceton bzw. Propanal gemessen wurde, liegt im Bereich von 0,008 bis 0,148 ppbV, abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung. Bei Ethylbenzol/Xylol konnten die jeweiligen Anteile anhand der GC-MS-Daten abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 6.4.3). Im Folgenden sind die Mischungsverhältnisse für einen mittleren Wert von 30 % Ethylbenzol und 70 % Xylol dargestellt. Die maximale Abweichung beträgt dabei 0,034 ppbV. Bei Acetaldehyd und Aceton/Propanal wurden mehrere plötzliche Anstiege im Signal beobachtet, die mit Arbeiten auf der Plattform in

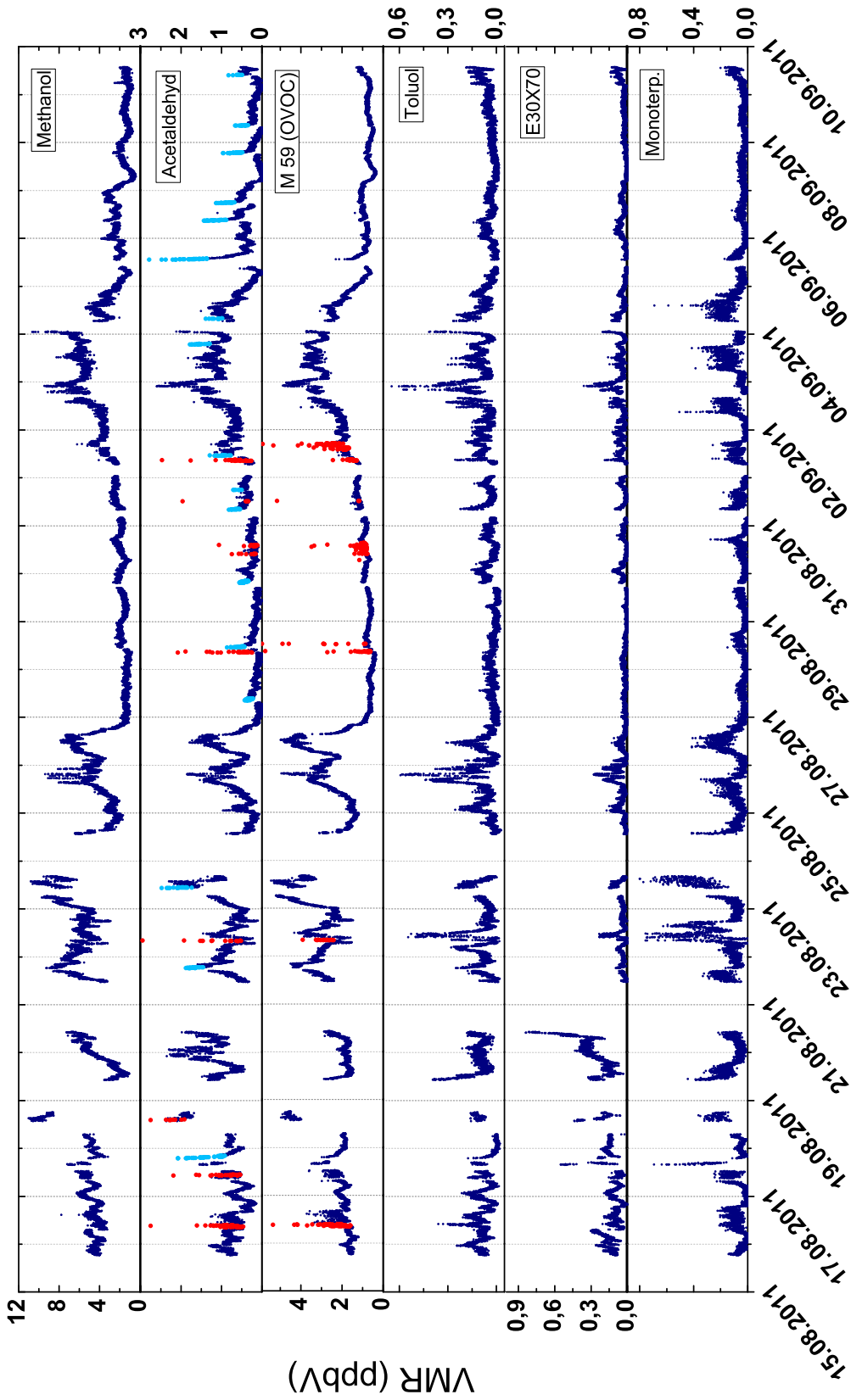


Abbildung 6.14.: Volumensmischungsverhältnisse der ausgewerteten Komponenten während PARADE. Die zeitliche Auflösung beträgt 1 min. Bei Acetaldehyd und Aceton/Propanal sind die Ausreißer rot und das erhöhte Signal nach den Untergrundmessungen bei Acetaldehyd hellblau markiert.

der Nähe der Einlässe in Zusammenhang gebracht werden konnten. Der genaue Zeitraum dieser Arbeiten und die verwendeten Substanzen wurden nicht dokumentiert. Daher wurden diese Artefakte nach Sichtung der Daten zeitlich eingegrenzt. In Abbildung 6.14 sind sie rot markiert. Teilweise sind die Ausreißer so hoch, dass sie außerhalb der angezeigten Skala liegen. Die Abbildungen E.14 und E.15 im Anhang E.3 zeigen die gesamten Daten. Die Zeiträume, die die Ausreißer enthalten, sind in Tabelle E.3, Anhang E.3, zusammengefasst. Für die weitere Auswertung wurden die Daten in diesen Zeiträumen entfernt.

Bei Acetaldehyd kommt eine weitere Auffälligkeit hinzu. Nach Messung des Untergrundes wurde ein erhöhtes Signal beobachtet, welches exponentiell abklingt. Für die Untergrundmessungen wurde die Probenahmeleitung des PTR-ToF-MS von der Einlassleitung getrennt, wobei Luft aus dem Messcontainer mit einem erhöhten Mischungsverhältnis von Acetaldehyd in die Leitung gelangen konnte. Diese Datenbereiche wurden jeweils durch einen exponentiellen Fit angepasst und die Abklingzeit, in der das Signal auf $1/e$ abklingt, wurde bestimmt. Im Rahmen der Abklingzeit wurden die Daten für die weitere Auswertung aus dem Datensatz entfernt. In Abbildung 6.14 sind sie in Hellblau dargestellt. Eine Übersicht über den Zeitraum, in dem der Fit an die Daten angepasst wurde, und die zugehörigen Abklingzeiten bietet Tabelle E.4 (Anhang E.3).

In Tabelle 6.4 ist der Bereich der Mischungsverhältnisse für den gesamten Kampagnenzeitraum angegeben. Die Fehler der Mischungsverhältnisse wurden mittels Fehlerfortpflanzung berechnet und werden in Prozent angegeben. Aufgrund des umfangreichen Datensatzes wurden vier Tage ausgewählt, die bezüglich unterschiedlich hoher Mischungsverhältnisse und der zwei Bereiche des Untergrundfits repräsentativ für die ganze Kampagne sind, für die die Fehler berechnet wurden. Für Mischungsverhältnisse, die oberhalb der Bestimmungsgrenze ($3 \cdot \text{NWG}$) liegen, sind der Bereich dieser Fehler und die Mittelwerte ebenfalls in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4.: Minimale und maximale VMR während PARADE, berechnet für die Daten mit 1 min Zeitaufösung mit Mittelwert (MW). Zudem ist der Bereich der Fehler in (%) mit Mittelwert für Mischungsverhältnisse, die oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, angegeben.

Komponente	VMR (ppbV)			Fehler (%)		
	Min.	Max.	MW	Min.	Max.	MW
Methanol	0,40	10,99	3,47	16	25	17
Acetaldehyd	NWG	2,60	0,58	11	47	22
Aceton/Propanal (OVOC)	0,31	5,45	1,75	11	40	16
Toluol	NWG	0,65	0,06	7	10	8
Ethylbenzol/Xylol (30/70)	NWG	0,84	0,06	12	19	13
Monoterpene	NWG	0,80	0,08	6	23	10

Die Daten aller Komponenten zeigen in der ersten Hälfte der Kampagne eine große Variabilität. Während dieser Zeit gab es auch starke Schwankungen in der relativen Luftfeuchte und häufige Änderungen der Windrichtung (siehe Abbildung 6.6). Nach dem Durchzug einer Gewitterfront in der Nacht auf den 27.08.2011 wurden zunächst sehr niedrige Mischungsverhältnisse bei niedrigen Temperaturen, hoher Luftfeuchte und relativ stabiler Windrichtung beobachtet. Nach einigen Tagen nahmen die VMR und die Variabilität wieder zu, was auch mit einer Zunahme der Temperatur verbunden ist. Gegen Ende der Kampagne herrschten wieder ähnliche Bedingungen wie nach dem Durchzug der Gewitterfront mit relativ niedrigen VMR. Die Signale von Methanol, Acetaldehyd und Aceton/Propanal zeigen in vielen Abschnitten einen ähnlichen zeitlichen Verlauf. Vergleicht man diesen mit dem Verlauf der Temperatur (Abbildung 6.6), kann man auch hier Parallelen finden. Auch bei Toluol und Ethylbenzol/Xylol zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Beide Komponenten weisen ein niedriges VMR mit kurzzeitigen, aber großen Änderungen auf. Die Parallelität dieser beiden Komponenten zeigt sich besonders deutlich ab dem 25.08.2011. Davor weisen sie eher einen unterschiedlichen Verlauf auf. Bei den Monoterpenen ist der Tagesgang in den Signalen gut zu erkennen. Nachts sind die Werte sehr niedrig und nehmen im Verlauf des Tages zu.

In den folgenden Abschnitten werden die Daten der einzelnen Komponenten detailliert betrachtet. Das Datenprotokoll für PARADE gibt 10-min-Intervalle für die Daten vor, so dass aus den 1-min-Daten des PTR-ToF-MS Mittelwerte entsprechend den vorgegebenen Intervallen gebildet wurden. Wenn es nicht anders erwähnt ist, werden im Folgenden die 10-min-Mittelwerte für die weitere Beschreibung und Interpretation der Daten verwendet. Das ermöglicht den Vergleich mit Daten von anderen Instrumenten.

6.5.1. Methanol

Methanol ist der einfachste Alkohol und gehört zu den oxigenierten VOC (OVOC). Global werden 149 Tg/Jahr Methanol emittiert, wovon 67 % auf das Pflanzenwachstum und weitere 17 % auf Verfaulung von Pflanzen und Biomasseverbrennung zurückzuführen sind. Anthropogene Quellen machen bis zu 2 % aus (GALBALLY und KIRSTINE, 2002). JACOB et al. (2005) geben einen höheren Wert für die globalen Emissionen von 206 Tg/Jahr an, schätzen die Bedeutung der einzelnen Quellen aber ähnlich ein. Als weitere Quelle ist die Produktion von Methanol in der Atmosphäre zu nennen. Auf regionaler und lokaler Ebene können sich die Konzentrationen und die Zusammensetzung der Quellen und ihre Stärke stark voneinander unterscheiden.

Als Hauptsenke von atmosphärischem Methanol geben GALBALLY und KIRSTINE (2002) den Abbau durch das OH-Radikal an. Als weitere Senke nennen sie die Deposition und anschließende Oxidation durch mikrobiologische Prozesse.

In Pflanzen entsteht Methanol durch die Demethylierung von Pektin beim Zellwachstum und gelangt zusammen mit Wasser über die Stomata bei der Transpiration in die Atmosphäre (FALL und BENSON, 1996). Für kurzfristige Variationen der Methanolemissionen von Pflanzen haben MACDONALD und FALL (1993) eine Abhängigkeit von der Temperatur und der stomatären Leitfähigkeit nachgewiesen.

Abbildung 6.15 zeigt die Verteilung des Mischungsverhältnisses von Methanol bezüglich der Windrichtung. Im oberen Teil wird die gleichmäßige Verteilung rund um die Messstation deutlich. Es gibt keine bevorzugte Windrichtung, bei der besonders hohe VMR zu beobachten sind. Im unteren Teil ist als zusätzlicher Parameter die Häufigkeit der VMR in einem festen Intervall dargestellt. Dabei fällt auf, dass besonders häufig Luftmassen mit niedrigen VMR aus westlicher Richtung kommen und vermehrt Luftmassen mit höheren Werten aus Süden und Südosten. Das könnte für eine Vermischung von niedrigen Werten aus biogenen Quellen mit Emissionen aus anthropogenen Quellen sprechen.

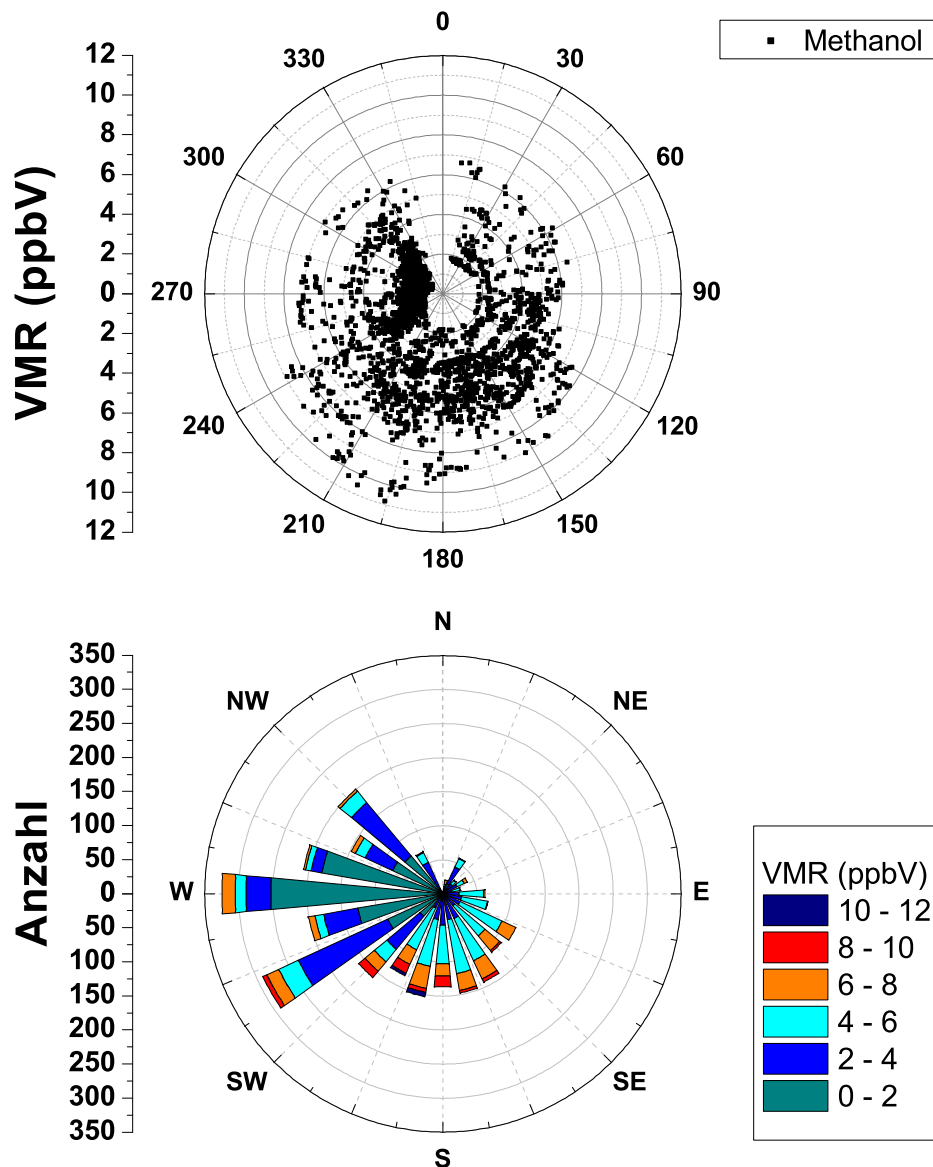


Abbildung 6.15.: Windrose von Methanol (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen (unten).

Abbildung 6.16 zeigt den Tagesgang von Methanol über den gesamten Kampagnenzeitraum. Dazu wurden aus den Daten Mittelwerte über eine Stunde gebildet und diese wurden für jede volle Stunde wiederum über den gesamten Zeitraum der Kampagne gemittelt. Als Fehler ist die Standardabweichung der letzten Mittelwertbildung eingezeichnet, welche die Schwankungen der 1-Stunden-Mittelwerte über den Kampagnenzeitraum wiedergibt. Das niedrigste VMR von Methanol liegt um 8 h (UTC) vor und der höchste Wert wird nachmittags vor 16 h (UTC) erreicht. Zum Vergleich ist der Tagesgang der Lufttemperatur im oberen Teil von Abbildung 6.16 eingezeichnet. Die Parallelen dieser beiden Größen werden deutlich, wobei sich eine Verzögerung der Methanoldmischungsverhältnisse gegenüber der Lufttemperatur von 1 bis 2 Stunden zeigt.

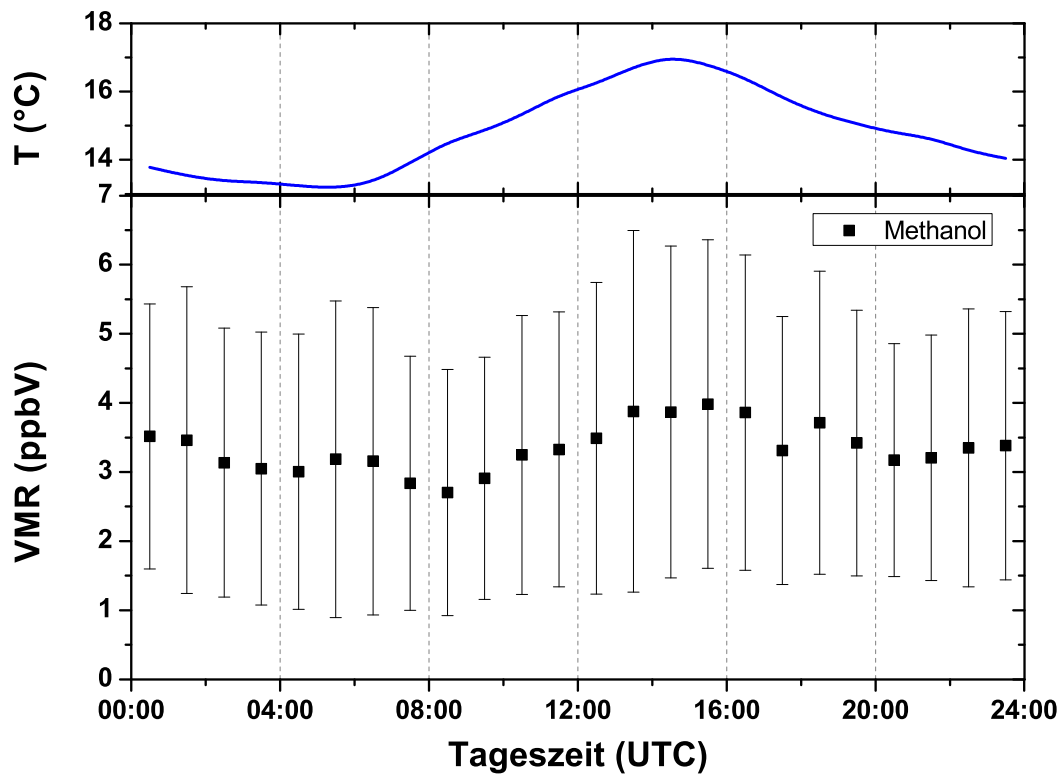


Abbildung 6.16.: Tagesgang der Temperatur (oben) und des VMR von Methanol (unten) für den gesamten Kampagnenzeitraum. Die Daten wurden zunächst in 1-Stunden-Intervallen zusammengefasst. Dann wurden Mittelwerte dieser Intervalle über die gesamte Kampagne gebildet. Die Standardabweichung wurde für Methanol eingezeichnet. Die Standardabweichung der Temperatur liegt im Bereich von 26 bis 34 %.

Wie schon beschrieben, gibt es einen Zusammenhang zwischen der Lufttemperatur und der Emissionsrate von Methanol aus Pflanzen. Dieser Zusammenhang sollte sich nachweisen lassen, wenn das am Kleinen Feldberg gemessene Methanol biogenen Ursprungs ist. Ein exponentieller Zusammenhang zwischen biogenen Emissionen aus Pflanzen und der Temperatur wurde erstmals von TINGEY et al. (1980) für die Monoterpene beschrieben. Vielfach wird dieses exponentielle Emissionsmodell in Abhängigkeit der Temperatur zur Beschreibung biogener Emissionraten E verwendet (GUENTHER et al., 1993; SCHADE und GOLDSTEIN, 2001; CUSTER und SCHADE, 2007):

$$E(T) = E_S \cdot \exp(\beta \cdot (T - T_S)). \quad (6.5)$$

Dabei bezieht man sich auf eine Standardtemperatur T_S von 30 °C. E_S ist die Emissionsrate bei der Standardtemperatur und β ist ein empirischer Koeffizient (GUENTHER et al., 1993). In dieser Arbeit wird Gleichung (6.5) auf die Volumenmischungsverhältnisse angewendet:

$$VMR(T) = VMR_S \cdot \exp(\beta \cdot (T - T_S)). \quad (6.6)$$

In Abbildung 6.17 ist das Mischungsverhältnis von Methanol gegen die Temperaturdifferenz $T - T_S$ aufgetragen und mit einem Fit nach Gleichung (6.6) angepasst. Für β ergibt sich ein Wert von $(0,097 \pm 0,001) K^{-1}$ und für VMR_S ein Wert von $(14,9 \pm 0,2) ppbV$. β ist der Responsefaktor in Bezug auf die Temperatur. Der hier ermittelte Wert liegt im Bereich der in der Literatur veröffentlichten Werte. Die niedrigsten Werte von $0,043 K^{-1}$ und $0,072 K^{-1}$ für Messungen in einem gemischten Laub- und Nadelwald im Herbst bzw. Frühling und Sommer haben KARL et al. (2003) ermittelt. Ein höherer Wert von $\beta = 0,11 K^{-1}$ wurde von SCHADE und GOLDSTEIN (2001) für Messungen in einer Plantage mit Goldkiefern festgestellt. Bei Messungen über einem Lolchfeld im Herbst ergab sich $\beta = 0,15 K^{-1}$ (CUSTER und SCHADE, 2007). Der hier ermittelte Responsefaktor liegt zwischen den Werten von KARL et al. (2003) und SCHADE und GOLDSTEIN (2001) und spiegelt demnach gut den Baumbestand aus Nadelhölzern in der direkten Umgebung und im weiteren Umkreis auch Misch- und Laubwald wieder.

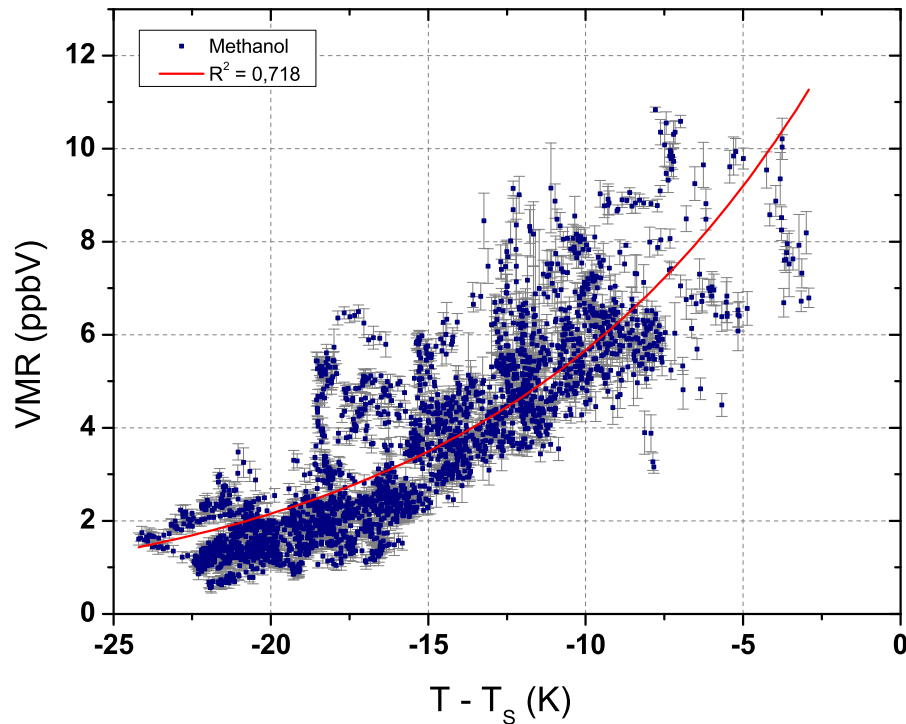


Abbildung 6.17.: Exponentieller Zusammenhang zwischen dem VMR von Methanol zur Temperatur.

Der Verlauf der Messungen von Methanol während PARADE ist zusammen mit dem Modellverlauf ausgehend von Gleichung (6.6) in Abbildung 6.18 wiedergegeben. Das Modell gibt den generellen Verlauf der Daten gut wieder. Es zeigen sich auch hier starke Schwankungen zu Beginn der Kampagne. Nach dem Durchzug der Gewitterfront werden ebenfalls sehr niedrige Mischungsverhältnisse und eine anschließend langsame Zunahme des VMR überlagert mit dem Tagesgang von Methanol modelliert. Das bestätigt die Annahme, dass Methanol am Kleinen Feldberg vornehmlich aus biogenen Emissionen stammt. Es zeigen sich auch einige kürzere Phasen, in denen Messung und Modell nicht übereinstimmen. Dies deutet auf die Überlagerung der biogenen Emissionen mit anthropogen beeinflussten Luftmassen hin. Besonders deutlich zeigt sich der anthropogene Einfluss im Vergleich mit den Stickoxiden (Abbildung 6.19). In der Nacht zum 26.08.2011 und am 2.09.2011 kommen die Luftmassen aus der Umgebung des Frankfurter Flughafens und enthalten viel NO_x . Parallel dazu wurden höhere Methanolwerte gemessen, als mit dem Emissionsmodell berechnet wurden. Diese Bereiche sind in den Abbildungen 6.18 und 6.19 farbig unterlegt. Abbildung 6.20 zeigt diese Bereiche in der Vergrößerung. In diesen Zeiträumen kommt der Wind aus einem Bereich von 131° bis 217° . Der Frankfurter Flughafen liegt zwischen 150° und 167° (blaue Markierung). Es zeigt sich teilweise deutlich ein paralleler Anstieg von Methanol und den Stickoxiden.

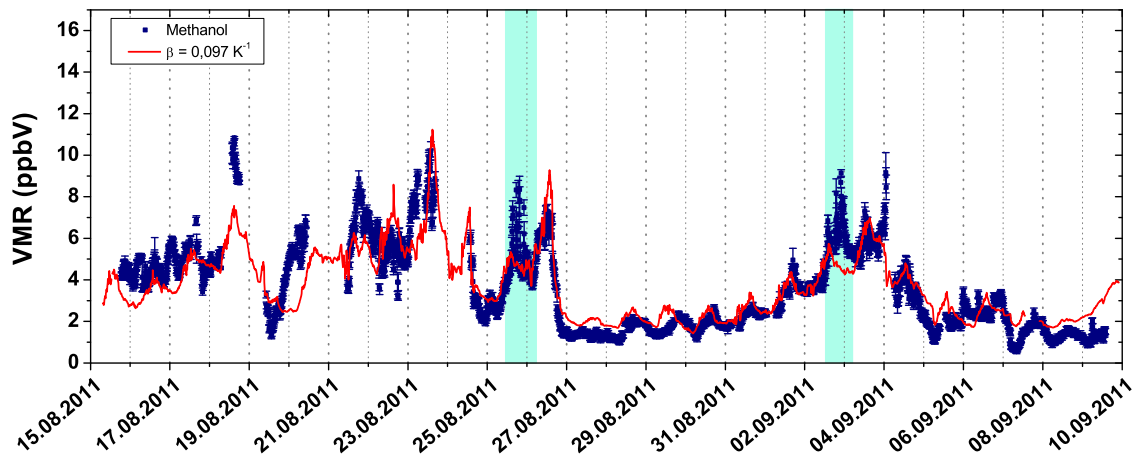


Abbildung 6.18.: Verlauf des Mischungsverhältnisses von Methanol während PARADE. In Dunkelblau sind die Messungen als Mittelwerte über 10 Minuten mit Standardabweichung dargestellt. Die modellierten Mischungsverhältnisse sind als rote Linie eingezeichnet.

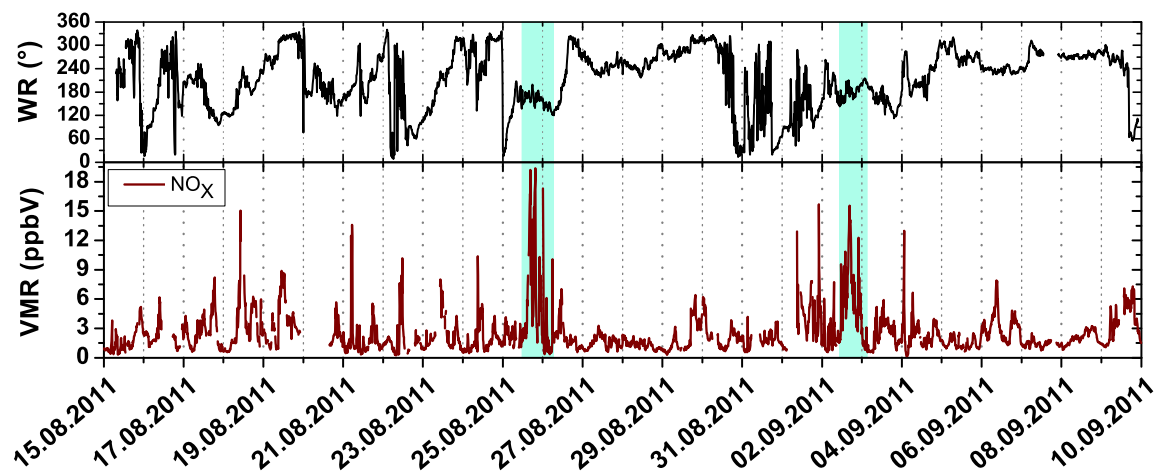


Abbildung 6.19.: Verlauf von NO_x während PARADE (unten). Zum Vergleich ist ebenfalls die Windrichtung (oben) dargestellt.

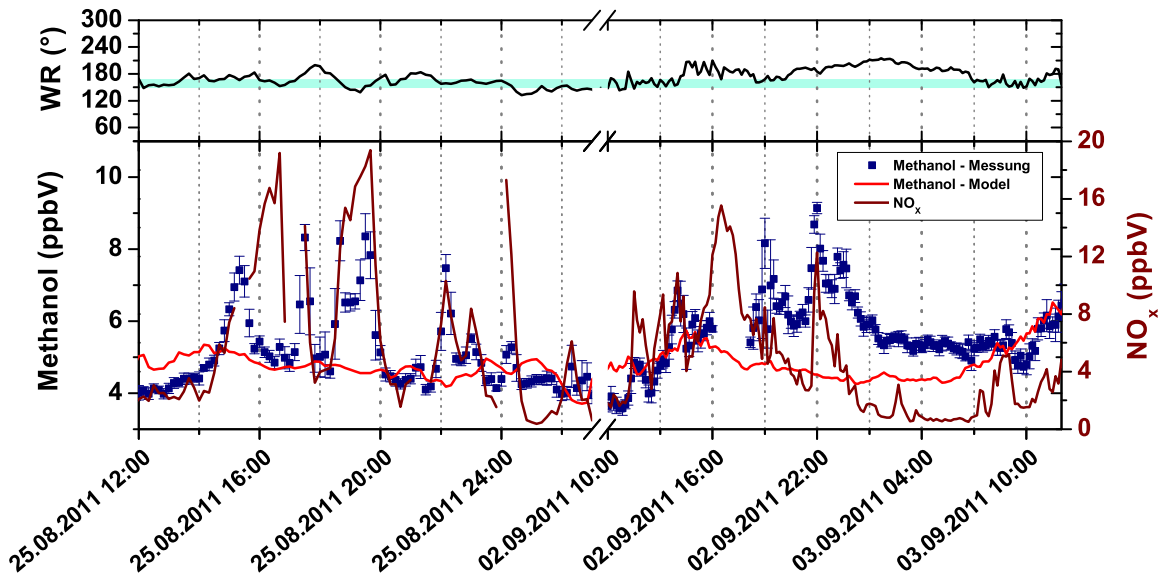


Abbildung 6.20.: Zwei Ausschnitte aus dem Verlauf der Methanolwerte (Messung und Modell) zusammen mit NO_x und der Windrichtung (WR, oben). Die aus der Umgebung des Frankfurter Flughafens (blau unterlegter Bereich) stammenden Luftmassen haben teilweise hohe NO_x-Mischungsverhältnisse zum Kleinen Feldberg transportiert. Ebenfalls darin enthaltenes anthropogen emittiertes Methanol führt zu einer Abweichung der Messungen vom Modell.

6.5.2. Weitere oxigenierte VOC

Neben Methanol gehören auch Acetaldehyd und Aceton/Propanal zu den kurzkettigen oxigenierten VOC. Acetaldehyd und Aceton werden ebenfalls in Pflanzen produziert, wobei die Produktionspfade sehr unterschiedlich sind (FALL, 2003). Hohe Korrelationen der OVOC untereinander und eine Temperaturabhängigkeit der Emissionen wurden von SCHADE und GOLDSTEIN (2001) bei Messungen in einer Goldkieferplantage nachgewiesen.

Acetaldehyd und Aceton/Propanal wurden während PARADE gemessen und zeigten ein ähnliches Verhalten wie Methanol. In Abbildung 6.21 sind die Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd und Aceton/Propanal gegen Methanol aufgetragen. Für beide Komponenten ist eine deutliche Korrelation zu Methanol zu erkennen. Die Korrelationskoeffizienten liegen bei $R^2 = 0,733$ für Acetaldehyd und $R^2 = 0,877$ für Aceton/Propanal. Die Korrelation von Acetaldehyd weist dabei eine größere Streuung auf als Aceton/Propanal. Die Korrelation der beiden Komponenten untereinander weist eine Korrelation von 72,3% auf (Abbildung siehe Anhang E.4). Die hohen Korrelationskoeffizienten sprechen für gemeinsame Quellen dieser Substanzen. Die Verteilungen der Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd und Aceton/Propanal entsprechend der Windrichtung weisen ebenfalls ein ähnliches Muster auf wie Methanol (Abbildungen siehe Anhang E.4).

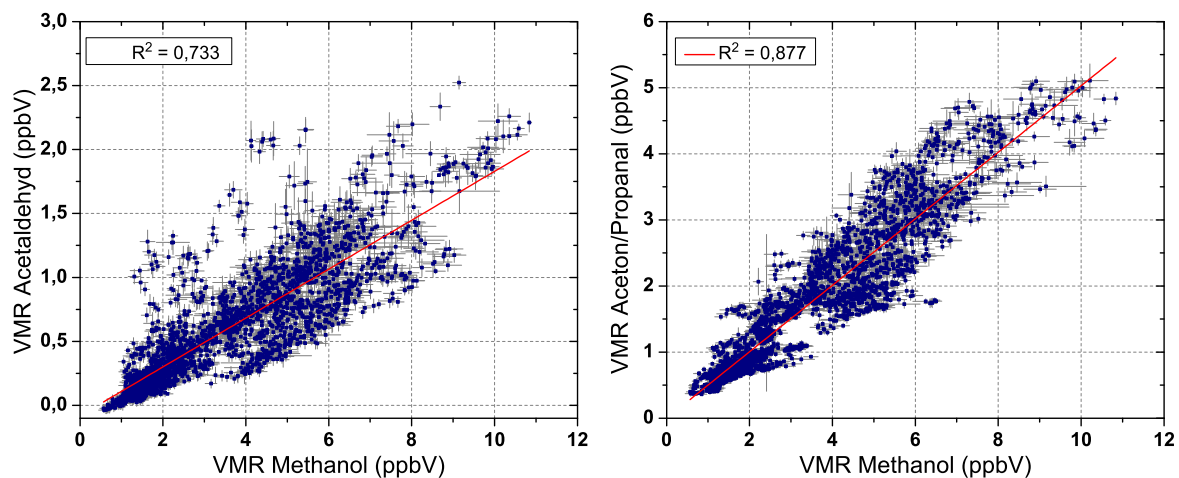


Abbildung 6.21.: Korrelationen von Acetaldehyd (links) und Aceton/Propanal (rechts) zu Methanol.

Für Acetaldehyd und Aceton/Propanal wurde ebenfalls die Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (Abbildungen im Anhang E.4) und Gleichung (6.6) an die Daten angepasst. Für β ergaben sich die Werte $(0,099 \pm 0,002) K^{-1}$ für Acetaldehyd und $(0,105 \pm 0,001) K^{-1}$ für Aceton/Propanal. Diese Werte liegen im selben Bereich wie die Werte, die KARL et al. (2003) im Herbst für Emissionen eines gemischten Laub- und

Nadelwaldes bestimmt haben. Mit $\beta = 0,123 K^{-1}$ für Acetaldehyd und $\beta = 0,099 K^{-1}$ für Aceton liegt bei KARL et al. (2003) der Wert von Acetaldehyd über dem von Aceton.

Die Modellergebnisse sind zusammen mit den Messwerten in Abbildung 6.22 dargestellt. Der Verlauf der Acetaldehyddaten wird grob vom Modell wiedergegeben. Es zeigen sich aber einige Abweichungen. Besonders starke Abweichungen zeigen sich im Bereich vom 19. bis zum 21.08.2011, in dem die Messdaten deutlich oberhalb der Modellwerte liegen. In diesem Zeitraum änderte sich die Wetterlage kurzfristig von „Continental“ zu „UK-Marine“ (vergleiche Tabelle 6.1). Durch den Weg über Großbritannien und den Ärmelkanal wurden Luftmassen mit einem erhöhten Acetaldehydmischungsverhältnis zum Kleinen Feldberg transportiert. Dieser Einfluss überlagert die Emissionen der lokalen Quellen und führt zu einer Abweichung von Modell und Messung. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von Acetaldehyd von ungefähr einem Tag (ARLANDER et al., 1995) ist die photochemische Produktion von Acetaldehyd in den transportierten Luftmassen wahrscheinlich. Bei Aceton/Propanal stimmen Modell und Messung besser überein. Wie bei Methanol zeigt sich der anthropogene Einfluss am 26.08.2011 und 2.09.2011 durch erhöhte Mischungsverhältnisse.

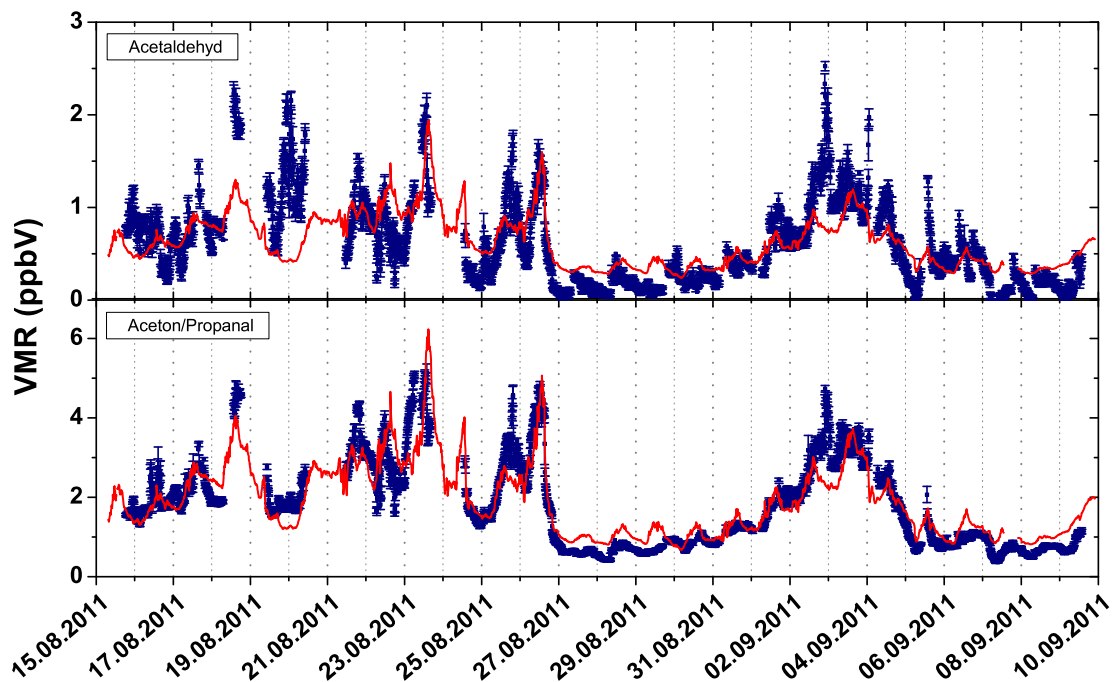


Abbildung 6.22.: Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd (oben) und Aceton/Propanal (unten). Die Messdaten sind dunkelblau eingezeichnet und mit der Standardabweichung versehen. In Rot sind die mit dem Modell berechneten Werte dargestellt.

6.5.3. Monoterpene

Monoterpene werden in Pflanzen produziert (GUENTHER et al., 1993) und sammeln sich in Reservoiren an (LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009) oder können direkt emittiert werden (MCKINNEY et al., 2011). Während die Menge direkter Emissionen von der Syntheserate und damit von der Lichtintensität und der Temperatur abhängt, wird die Emission aus Reservoiren im Wesentlichen von der Temperatur beeinflusst (LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009).

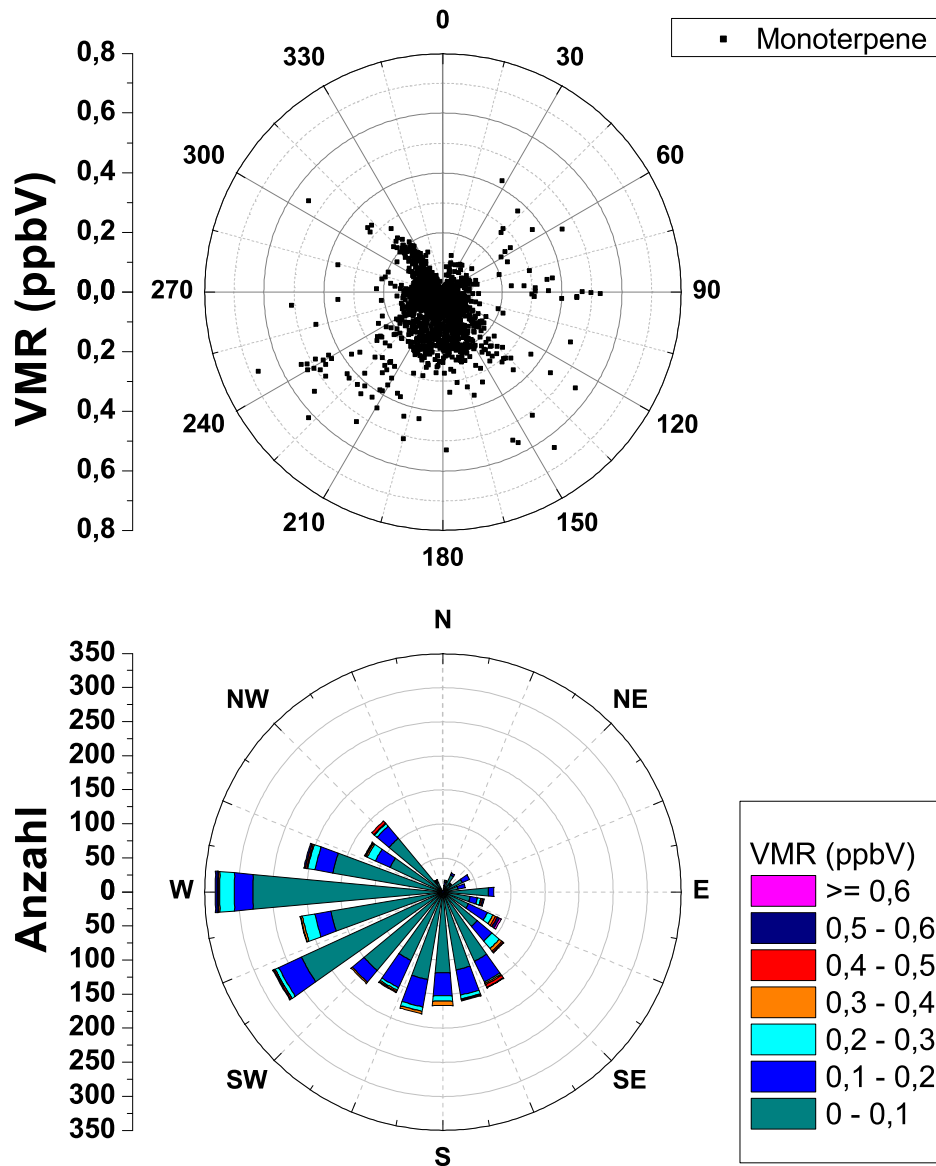


Abbildung 6.23.: Windrose der Monoterpene (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen (unten).

Die Windrose der Monoterpene (Abbildung 6.23) zeigt eine gleichmäßige Verteilung der Mischungsverhältnisse, dabei liegen die meisten in einem Bereich bis 0,02 ppbV. Die wenigen hohen Werte kommen aus keiner spezifischen Windrichtung, so dass man hier von einer lokalen Quelle ausgehen kann.

Im Tagesgang der Monoterpene (Abbildung 6.24, unten) sieht man einen Anstieg des Mischungsverhältnisses ab 5 h (UTC). Der höchste Wert wird gegen 16 h (UTC) erreicht. Anschließend fällt das VMR innerhalb von vier Stunden auf den Nachtwert von ca. 0,03 ppbV ab. Im Vergleich zum Tagesgang der Photolyserate von NO_2 (Abbildung 6.24, oben) steigt das Signal der Monoterpene mit knapper Verzögerung an und braucht ca. zwei Stunden länger, um das Minimum wieder zu erreichen. Der Verlauf zwischen diesen Zeitpunkten unterscheidet sich jedoch deutlich. Während die Photolysefrequenz symmetrisch ansteigt und abnimmt, ist der Tagesgang der Monoterpene unsymmetrisch mit einem flacheren Anstieg.

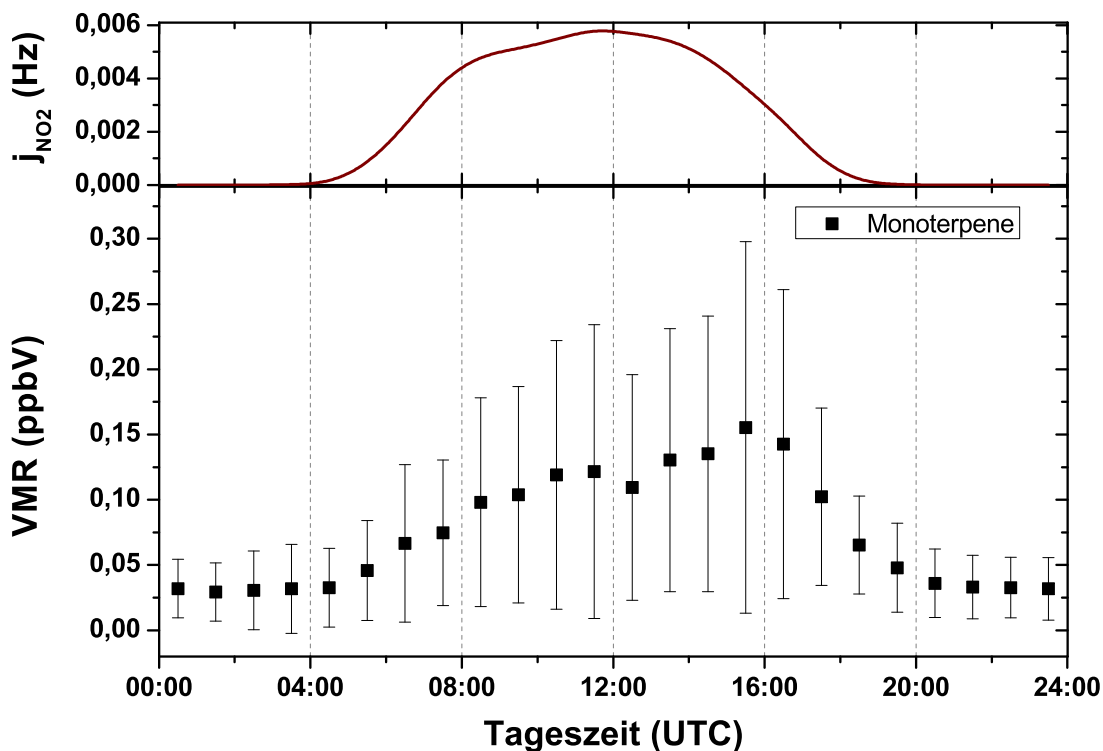


Abbildung 6.24.: Tagesgang der Monoterpene (unten) und der Photolyserate von NO_2 $j_{(\text{NO}_2)}$ (oben) als Maß für die Lichtintensität für den gesamten Kampagnenzeitraum. Die Daten wurden zunächst in 1-Stunden-Intervallen zusammengefasst. Dann wurden Mittelwerte dieser Intervalle über die gesamte Kampagne gebildet. Die Standardabweichung der Monoterpene ist eingezeichnet. Die Standardabweichung von $j_{(\text{NO}_2)}$ liegt oberhalb von 36 %.

Auch bei den Monoterpenen wurde vielfach Gleichung (6.5) zur Beschreibung kurzzeitiger Variation in den Emissionsraten angewendet. GUENTHER et al. (1993) fassen die Ergebnisse einiger Messungen einzelner Monoterpene von unterschiedlichen Baum- und Sträuchern zusammen und empfehlen, einen mittleren Wert von $\beta = 0,09 \text{ K}^{-1}$ einzusetzen. Ein Fit der PARADE-Daten der Monoterpene (siehe Abbildung 6.25) führt zu $\beta = (0,164 \pm 0,003) \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert liegt oberhalb des höchsten Wertes von $\beta = 0,144 \text{ K}^{-1}$ für α -Pinenemissionen der Kolorado-Tanne, den GUENTHER et al. (1993) aufführen. Dabei unterliegt der Wert von β mehreren Faktoren wie den jeweiligen Blatteigenschaften, den Jahreszeiten, Charakteristika der Pflanzenart und Dampfdruck und Löslichkeit der jeweiligen Monoterpene (GUENTHER et al., 1993).

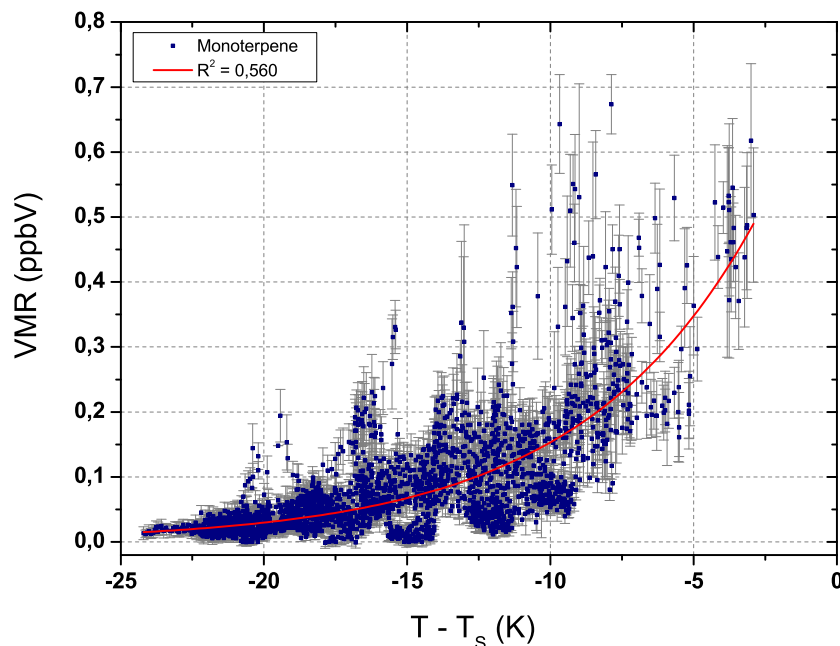


Abbildung 6.25.: Korrelation des VMR der Monoterpene zur Lufttemperatur. Die Lufttemperatur ist in K angegeben und um die Standardtemperatur von 30°C reduziert. So kann das Modell von GUENTHER et al. (1993) zur Beschreibung der exponentiellen Zunahme des VMR mit der Temperatur angewendet werden.

Die mit dem Modell berechneten Werte sind zusammen mit den Messwerten in Abbildung 6.26 dargestellt. Bei den Monoterpenen zeigt sich ein ausgeprägter Tagesgang, welcher in den Tagen nach der Gewitterfront in der Nacht zum 27.08.2011 besonders deutlich hervortritt. Diese Charakteristik wird auch vom Modell wiedergegeben. Dabei weisen die Messungen eine größere Differenz zwischen den Tag- und Nachtwerten auf, was den Einfluss der Lichtintensität widerspiegelt.

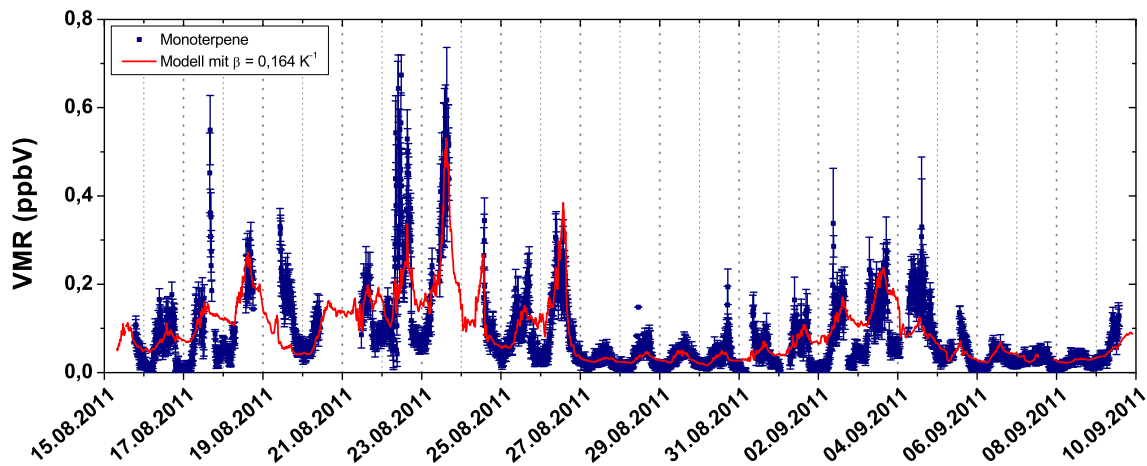


Abbildung 6.26.: Verlauf des Volumenmischungsverhältnisses der Monoterpene. Messdaten sind als blaue Punkte mit Standardabweichung und Modelldaten als rote Linie eingezeichnet.

6.5.4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Als Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse von Toluol und Ethylbenzol/Xylol beschrieben. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden hauptsächlich von anthropogenen Quellen emittiert. Während PARADE wurden auf dem Kleinen Feldberg nur sehr niedrige Werte unterhalb von 1 ppbV gemessen, was für eine saubere Luft spricht. Bei beiden Komponenten liegt der Großteil der Daten unterhalb von 0,2 ppbV. Es wurden aber auch vereinzelt erhöhte Werte bis 0,6 ppbV Toluol bzw. 0,8 ppbV Ethylbenzol/Xylol gemessen. Abbildung 6.27 zeigt die Verteilung der Mischungsverhältnisse von Toluol nach der Windrichtung. Die niedrigen Werte sind gleichmäßig um die Messstation verteilt. Höhere Werte kommen verstärkt aus Süden bis Südosten, d.h. aus Richtung Frankfurt und Frankfurt-Flughafen.

Die Daten von Ethylbenzol/Xylol in Abhängigkeit von der Windrichtung sind in Abbildung 6.28 dargestellt. Die Verteilung ist sehr homogen. Vereinzelt Werte aus Süden bis Südwesten sind erhöht. Das entspricht der Richtung aus Mainz und Wiesbaden. Die Windrosen von Ethylbenzol/Xylol und Toluol unterscheiden sich deutlich in ihrem Muster. Die jeweils erhöhten Werte kommen aus unterschiedlichen Windrichtungen. Daher kann man von unterschiedlichen Quellen ausgehen.

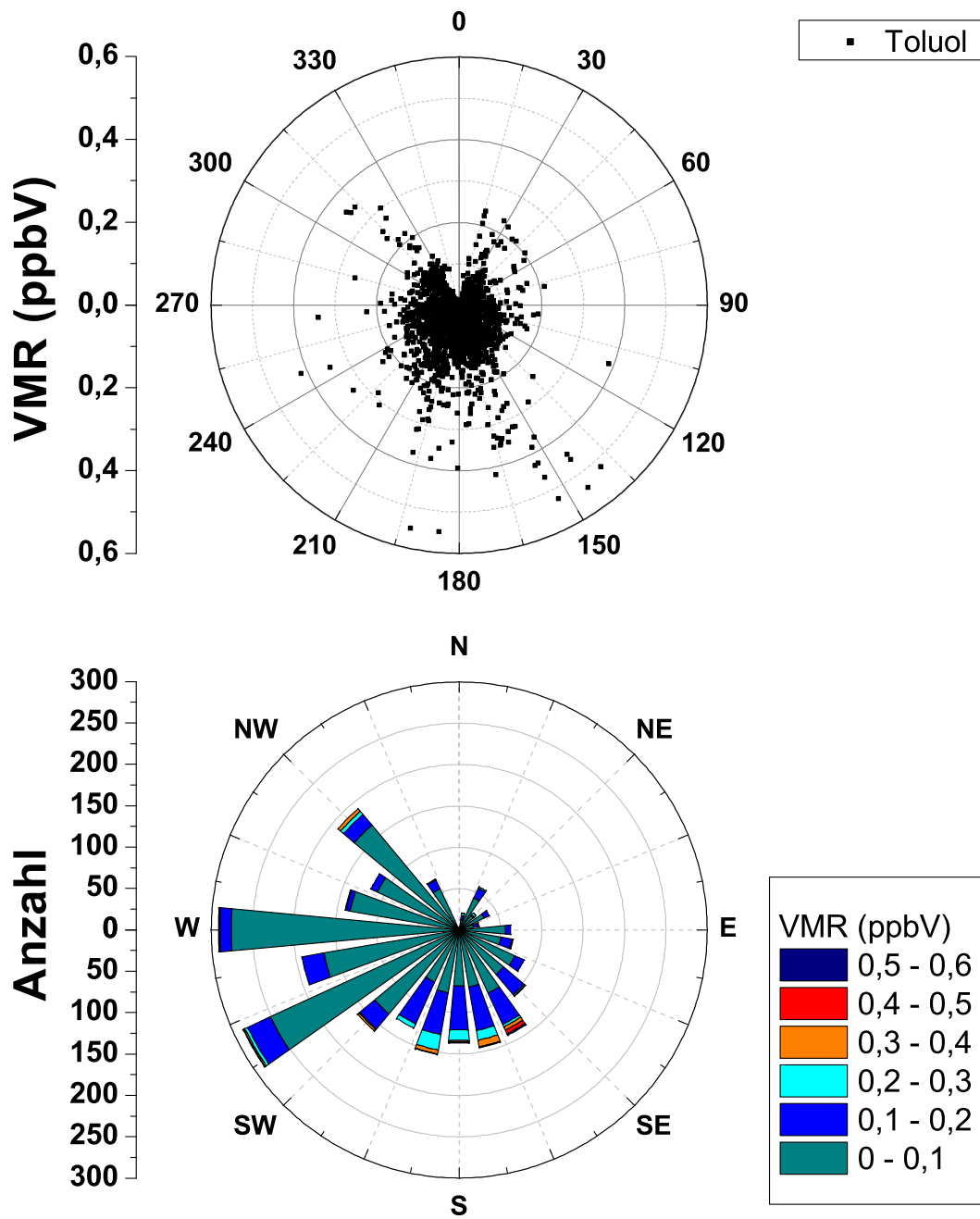


Abbildung 6.27.: Windrose von Toluol (oben) und Häufigkeit (unten) eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen.

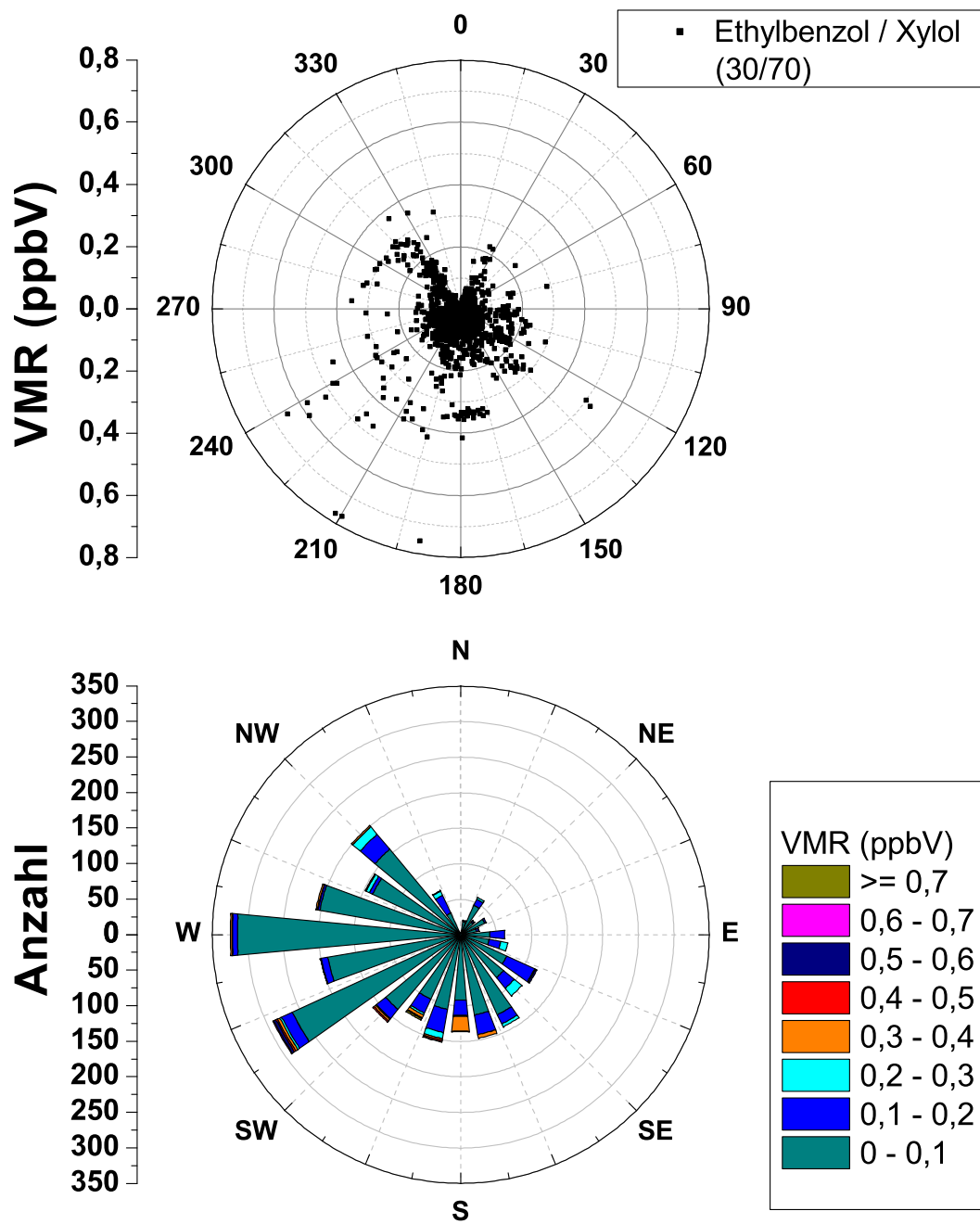


Abbildung 6.28.: Windrose von Ethylbenzol / Xylol (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen.

Die Einteilung der Daten nach den Windphasen, wie in Tabelle 6.1, Abschnitt 6.3 beschrieben, erlaubt eine detailliertere Betrachtung der Luftzusammensetzung am Kleinen Feldberg. Für die folgende Auswertung wurden feste Zeitpunkte für den Anfang und das Ende der einzelnen Phasen festgelegt. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Zeitpunkte nicht optimal gewählt wurden oder dass Übergangszustände nicht berücksichtigt wurden bzw. nur einer Phase zugeordnet wurden. Eine detaillierte Übersicht über die Einteilung und Benennung der Phasen findet sich in Tabelle 6.5.

Tabelle 6.5.: Detaillierte Einteilung der Kampagne basierend auf der in PHILLIPS et al. (2012) beschriebenen unterschiedlichen meteorologischen Situationen und Benennung der einzelnen Windphasen.

Bezeichnung	Anfang	Ende
c1	15.08.2011 - 00:00	16.08.2011 - 21:50
uk1	16.08.2011 - 22:00	17.08.2011 - 05:50
c2	17.08.2011 - 06:00	19.08.2011 - 21:50
uk2	19.08.2011 - 22:00	20.08.2011 - 06:00
c3	20.08.2011 - 06:10	26.08.2011 - 18:10
at1	26.08.2011 - 18:20	29.08.2011 - 11:50
uk3	29.08.2011 - 12:00	04.09.2011 - 23:50
at2	05.09.2011 - 00:00	Ende

c = Continental, uk = UK-Marine, at = Atlantic

Abbildung 6.29 zeigt noch einmal die Windrosen von Toluol (oben) und Ethylbenzol/Xylol (unten) diesmal in die verschiedenen Windphasen eingeteilt. Während der kontinentalen Windphase zeigt sich wieder die Einteilung der Komponenten auf verschiedene Quellen. Das wird besonders in Phase „c3“ deutlich. Die höchsten Werte beider Komponenten kommen aus unterschiedlichen Richtungen. In der Phase „UK-Marine“ zeigt sich für Phase „uk2“ ein unterschiedliches Verhalten. In Phase „uk3“ sieht die Verteilung beider Komponenten ähnlich aus. Im Gegensatz zu Toluol reichen die Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol/Xylol nicht mehr an das Maximum heran. Unter atlantischem Einfluss liegen beide Komponenten nur in sehr niedrigen Mischungsverhältnissen vor, da die Luft kaum anthropogen beeinflusst ist. Die Verteilung ist bei beiden ähnlich.

In Abbildung 6.30 sind die Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol/Xylol und Toluol für die einzelnen Windphasen gegeneinander aufgetragen. Dadurch wird die Korrelation zwischen Ethylbenzol/Xylol und Toluol für die Phasen „uk1“ und „uk3“ hervorgehoben. Für beide Phasen wurde ein linearer Fit angepasst, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien. Beide Korrelationskoeffizienten liegen über 91 %. Auch für Phase „at2“ deutet sich ein linearer Zusammenhang an. Bis auf einige Ausnahmen ist auch in Phase „c3“ eine Korrelation zu erkennen.

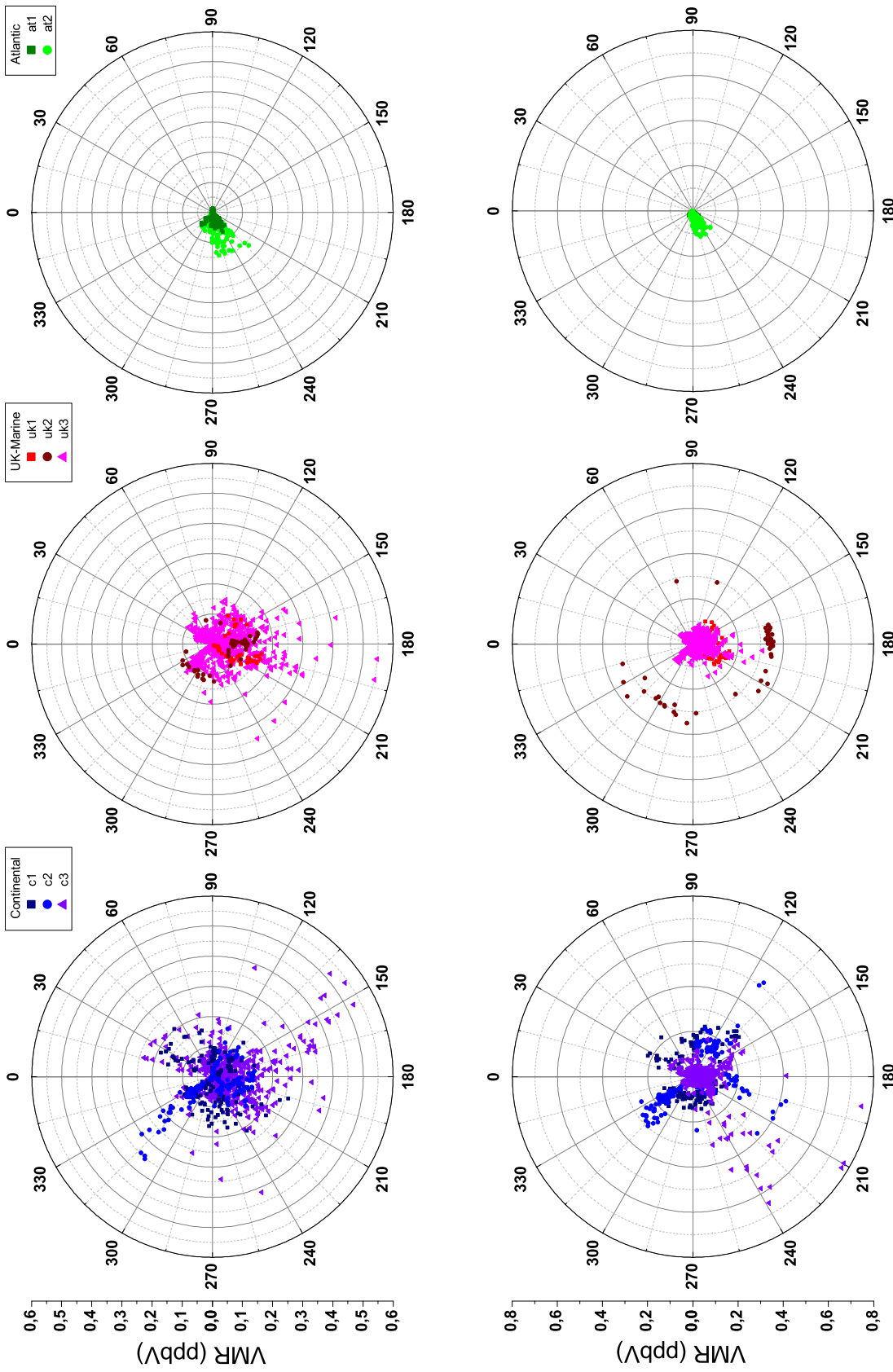


Abbildung 6.29.: Windrosen von Toluol (oben) und Ethylbenzol/Xylol (unten) aufgeteilt nach den Windphasen. In Blautönen sind die kontinentalen („Continental“) Windphasen gekennzeichnet. Mittig in Rottönen sind die Phasen „UK-Marine“ und in Grüntönen die Phasen „Atlantic“ dargestellt.

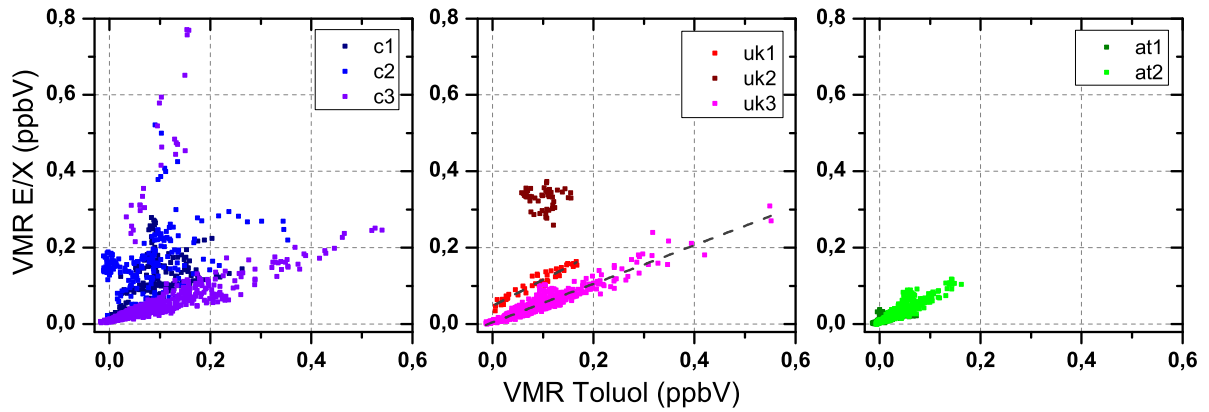


Abbildung 6.30.: Korrelationen der Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol/Xylol zu Toluol aufgeteilt nach den Windphasen. Fehlerbalken sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Als Tracer für anthropogene Emissionen wird das Mischungsverhältnis der Stickoxide (NO_x) herangezogen. Die Auftragung der Mischungsverhältnisse von Toluol und Ethylbenzol/Xylol gegen die Stickoxide (Abbildung 6.31) weist für Toluol eine stärkere Korrelation mit $R^2 = 0,573$ auf im Vergleich zu $R^2 = 0,240$ bei Ethylbenzol/Xylol. Die hohe Korrelation spricht für Verkehrsemissionen als vorwiegende Quelle.

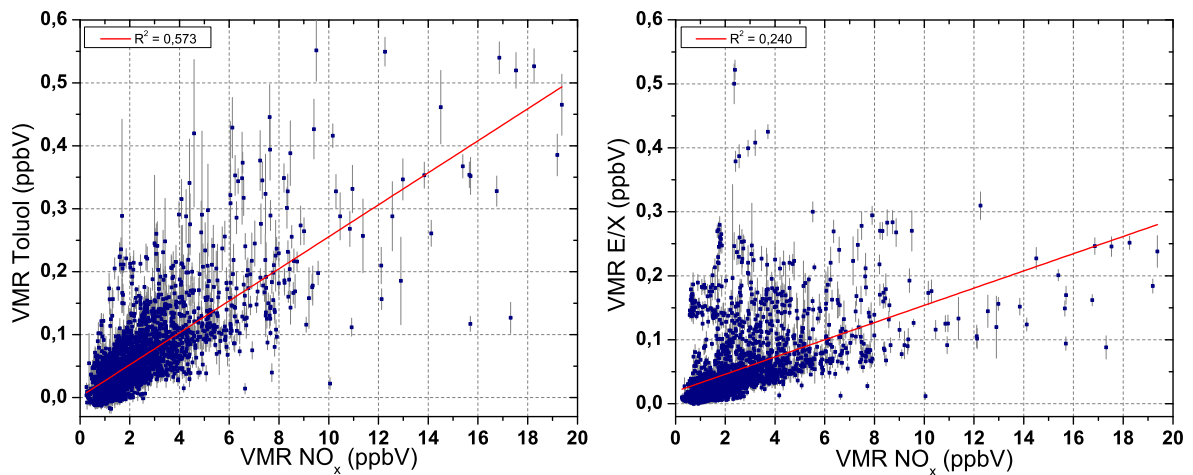


Abbildung 6.31.: Korrelationen von Toluol (links) und Ethylbenzol/Xylol (rechts) zu den Stickoxiden (NO_x).

Toluol wurde auch schon biogenen Quellen zugeordnet (HEIDEN et al., 1999). Um einen Zusammenhang zur Lufttemperatur zu prüfen, wurde das VMR dagegen aufgetragen (Abbildung 6.32). Ein Zusammenhang zwischen einer Zunahme der Toluolwerte und der Erhöhung der Lufttemperatur ist im Vergleich zu den oxigenierten VOC und den Monoterpenen (Abschnitte 6.5.1 - 6.5.3) nur sehr schwach ausgeprägt. Dennoch ist eine schwache Korrelation mit $R^2 = 0,148$ zu erkennen. Für Ethylbenzol/Xylol ist keine Korrelation mit der Lufttemperatur nachweisbar (Abbildung im Anhang E.4).

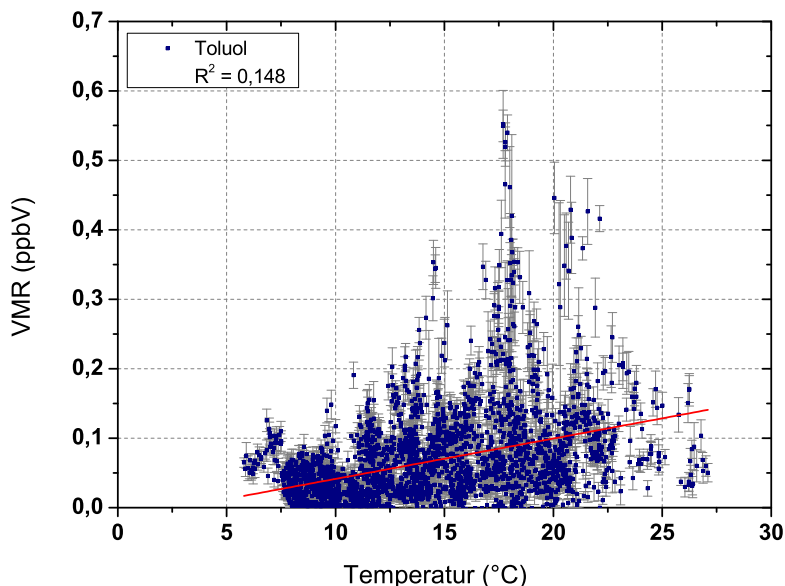


Abbildung 6.32.: Korrelation des VMR von Toluol zur Lufttemperatur.

Im Tagesgang von Toluol (Abbildung 6.33, unten) ist eine Struktur ausgeprägt, die um 11 h (UTC) ein Maximum erreicht. Jeweils zwei Stunden davor und danach sind die Werte ebenfalls erhöht. Im Mittel zeigt sich eine Verschiebung der Windrichtung (Abbildung 6.33, oben (schwarz)) zwischen 7 und 18 h von 200 zu 220°. Im selben Zeitraum nimmt die Windgeschwindigkeit um ca. 0,5 m/s ab (Abbildung 6.33, oben (rot)). Im Vergleich des Tagesgangs von Toluol mit der Windrichtung steigt Toluol eine Stunde nach Änderung der Windrichtung an, erreicht aber schon einige Stunden vor erneuter Änderung der Windrichtung wieder niedrige Werte. Dieser Sachverhalt legt nahe, dass morgens zunächst Toluolemissionen zum Kleinen Feldberg transportiert werden und im Laufe des Tages durch die Ausdehnung der planetaren Grenzschicht verdünnt werden. Der Tagesgang von Ethylbenzol/Xylol weist eine ähnliche Struktur auf, die aber deutlich weniger ausgeprägt ist (siehe Anhang E.4).

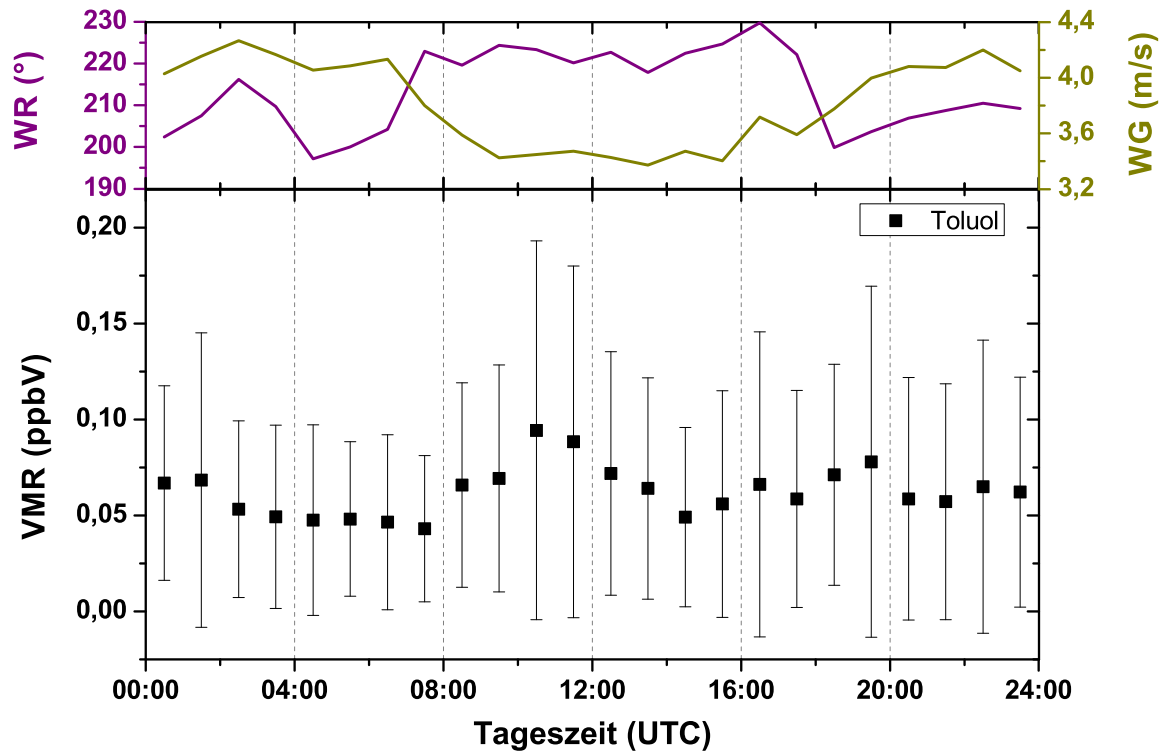


Abbildung 6.33.: Tagesgang der Windrichtung WR (oben, violett) und der Windgeschwindigkeit WG (oben, grün) und von Toluol (unten) für den gesamten Kampagnenzeitraum. Die Daten wurden zunächst in 1-Stunden-Intervallen zusammengefasst. Dann wurden Mittelwerte dieser Intervalle über die gesamte Kampagne gebildet. Die Standardabweichung für Toluol ist eingezeichnet. Die Standardabweichung der Windrichtung liegt im Bereich von 20 bis 45 % und die der Windgeschwindigkeit im Bereich von 30 bis 51 %.

6.6. Vergleich mit anderen Studien

In den vorhergegangenen Abschnitten wurden die Auswertung der Daten der PARADE-Kampagne beschrieben und einige Ergebnisse vorgestellt. Die oxigenierten VOC Methanol, Acetaldehyd und Aceton/Propanal zeigen ein ähnliches Verhalten, welches maßgeblich durch die Temperatur beeinflusst ist. Die Mischungsverhältnisse liegen deutlich über denen der Monoterpene und aromatischen Verbindungen. Auf dem Kleinen Feldberg wurde bereits im Jahr 2000 von Ende August bis Mitte September eine Messkampagne durchgeführt, bei der die oben genannten OVOC mittels Gaschromatographie gemessen wurden (FOLKERS, 2002). Die Lufttemperatur lag damals im Bereich von 6,4 °C bis 20,7 °C, d.h. die maximale Temperatur war um mehr als 6 °C niedriger als bei PARADE.

Die in 2000 gemessenen VMR lagen mit maximal 1 ppbV bei Methanol und 0,09 ppbV bei Acetaldehyd deutlich unter den bei PARADE gemessenen VMR von bis zu 11 ppbV Methanol und 2,6 ppbV Acetaldehyd. Im Gegensatz dazu kam Aceton im Jahr 2000 mit 23 bis 138 ppbV in einem vielfach höheren VMR vor. Obwohl in der gleichen Jahreszeit am Kleinen Feldberg gemessen wurde, scheint sich die Stärke der Quellen der OVOC verändert zu haben. In den elf Jahren zwischen den Kampagnen können sich der Bewuchs des Kleinen Feldberg und der Baumbestand im Umkreis verändert haben. Eine ähnlich starke Zunahme haben DE GOUW et al. (2012) für Ethanol in den USA von 2002 bis 2010 festgestellt. Dies erklären sie durch vermehrte Verwendung von E10-Kraftstoff im Verkehr. Gleichzeitig haben sie eine Abnahme von Acetaldehyd beobachtet, die sie auf eine Reduzierung der direkten Emissionen von Fahrzeugen zurückführen. Dennoch vermuten sie eine mögliche Zunahme von Acetaldehyd in den Abwindfahnen durch die Oxidation von Ethanol. Dieser Prozess könnte die Erklärung für den positiven Trend in den Mischungsverhältnissen von Acetaldehyd am Kleinen Feldberg, der in der Abwindfahne des Rhein-Main-Gebietes liegt, darstellen.

Im Vergleich mit anderen Studien, bei denen OVOC in ländlichen Gebieten gemessen wurden, zeigen sich bei PARADE ähnliche Werte. SECO et al. (2011) haben im Sommer (Juli - August 2009) in einem Nationalpark in Spanien geprägt von Steineichen VMR bis 13,4 ppbV Methanol, 3,4 ppbV Acetaldehyd und 6 ppbV Aceton gemessen. Im Winter (Februar - März 2009) lagen die maximalen VMR an selber Stelle nur 2 - 3 ppbV unter den Werten im Sommer (SECO et al., 2011, 2013). Die saisonalen Unterschiede der OVOC in ihren Mischungsverhältnissen führen sie auf erhöhte Pflanzenemissionen und eine verstärkte Photochemie im Sommer zurück. Während bei PARADE der Tagesgang der OVOC hauptsächlich durch die Temperatur geprägt ist, wurde der Tagesgang im spanischen Nationalpark hauptsächlich durch die Windverhältnisse bestimmt.

JORDAN et al. (2009b) haben über mehrere Jahre (2004 und 2005 - 2008) VOC in einer ländlichen Gegend gemessen. Die Messstation befand sich auf einer Farm mit Getreidefeldern, umgeben von Mischwald, in New Hampshire bei Durham in 24 km Entfernung zum Golf von Maine. Die Mischungsverhältnisse von Methanol erreichten im genannten Zeitraum Werte bis zu 40 ppbV. Im Herbst lagen sie eher im Bereich unter 10 ppbV. Für Acetaldehyd und Aceton wurde von Mischungsverhältnisse bis 5 bzw. 10 ppbV berichtet, wobei im Herbst das Maximum nur die Hälfte erreichte. Die Tagesgänge dieser OVOC wiesen bei JORDAN et al. (2009b) einen zu PARADE ähnlichen Verlauf mit einem Maximum am späten Nachmittag auf.

Im Gegensatz zu den OVOC wurden von FOLKERS (2002) in 2000 auf dem Kleinen Feldberg deutlich höhere Mischungsverhältnisse von Toluol mit Werten bis zu 1,65 ppbV festgestellt. Auch der Mittelwert lag bei PARADE 2011 mit 0,06 ppbV unter dem von 2000 mit 0,37 ppbV. Das spricht dafür, dass die Belastung mit Toluol durch Verkehrsemissionen oder die Industrie in den vergangenen Jahren abgenommen hat, während das Verkehrsaufkommen zugenommen hat. AMBROSE et al. (2010) haben im Sommer 2004 Toluolmessungen mit einem GC-FID und einem PTR-MS auf derselben Farm wie JORDAN et al. (2009b) in Durham, USA, in einer Umgebung mit Laub- und Mischwald durchgeführt. Sie haben auch relativ niedrige Mischungsverhältnisse von unter 0,2 ppbV

gemessen. Phasenweise waren die Werte höher bis maximal 0,42 ppbV (GC-FID) bzw. 0,52 ppbV (PTR-MS) und liegen damit nur geringfügig unter dem Maximalwert während PARADE mit 0,65 ppbV.

Die Monoterpene zeigen eindeutig ihren biogenen Charakter mit einer Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse sowohl von der Temperatur als auch von der Lichtintensität. Das Emissionsmodell gibt den Verlauf der Monoterpene in weiten Teilen gut wieder, wobei an manchen Tagen die Messwerte deutlich oberhalb des Modells liegen. Für dieses Verhalten konnte noch keine Ursache identifiziert werden. Möglicherweise waren besondere Stresssituationen für vermehrte Emissionen der Pflanzen verantwortlich.

Der durch den Fit bestimmte β -Faktor war höher als alle von GUENTHER et al. (1993) aufgeführten Werte für einzelne Monoterpene von verschiedenen Pflanzen. Das kann durch eine andere Zusammensetzung des Waldes in der Umgebung des Kleinen Feldbergs bedingt sein. Der hohe Wert des β -Faktors deutet auf eine schnelle Reaktion der Blätter auf eine Temperaturänderung hin. Auch die Zusammensetzung der Monoterpene beeinflusst den β -Faktor.

Der Tagesgang der Monoterpene mit einem Maximum am Nachmittag zeigt, dass die Quellen tagsüber stärker sind als die Senken. Zum Mittag hin wird der Anstieg der Monoterpene kurzfristig schwächer und ist zwischen 12 und 13 h (UTC) sogar rückläufig, bevor das Mischungsverhältnis am Nachmittag wieder ansteigt. Gegen 12 h (UTC) ist die Lichtintensität am stärksten und die OH-Konzentration erreicht ein Maximum, so dass kurzfristig mehr Monoterpene abgebaut werden, als emittiert werden. JORDAN et al. (2009b) beobachteten bei den Monoterpenen ein anderes Verhalten mit einer Abnahme der Mischungsverhältnisse am Tag und einem Minimum am Vormittag. Als Ursache nennen sie den Abbau durch OH-Radikale, der die Emissionen übersteigt.

6.7. Fazit

Mit PARADE wurde eine Messkampagne in einem abgelegenen Waldgebiet mit städtischem Einfluss durchgeführt. Über einen Zeitraum von 4 Wochen wurde mit dem PTR-ToF-MS kontinuierlich gemessen, wobei es kurze Unterbrechungen gab. Die Zusammensetzung der Luft wurde dabei durch unterschiedlichste meteorologische Bedingungen beeinflusst, was sich im zeitlichen Verlauf der Mischungsverhältnisse widerspiegelt.

Auf Grundlage der Vorarbeiten im Labor (siehe Kapitel 4) und unter Berücksichtigung realer Bedingungen wurden die Rohdaten in Mischungsverhältnisse umgerechnet und die Nachweisgrenzen bestimmt. Der Einfluss der Fragmentierung bei den relevanten Komponenten konnte mit Ausnahme von Benzol erfolgreich abgeschätzt und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Nachweisgrenzen reichen von 0,013 ppbV bei Ethylbenzol/Xylol bis 0,239 ppbV bei Methanol und liegen etwas höher im Vergleich zu Laborbedingungen (vergleiche hierzu Tabelle 4.17).

Im Vergleich mit zwei GC-Systemen wies das PTR-ToF-MS eine gute Übereinstimmung bei den Toluolmischungsverhältnissen mit dem GC-FID mit einer Korrelation von 96 % auf.

Die Daten von Methanol, Acetaldehyd, Aceton/Propanal, Toluol, Ethylbenzol/Xylol und der Summe der Monoterpene wurden ausgewertet und analysiert. Den größten Anteil haben die oxigenierten VOC mit Werten im Bereich einiger *ppbV*. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Monoterpene wurden Mischungsverhältnisse unter einem *ppbV* gemessen.

Die oxigenierten VOC zeigten alle ein ähnliches Verhalten während PARADE mit einer hohen Korrelation untereinander. Der biogene Charakter dieser Komponenten zeigte sich in einer ausgeprägten Abhängigkeit von der Lufttemperatur. Das wurde auch im Vergleich mit dem Modell von TINGEY et al. (1980) bzw. GUENTHER et al. (1993) deutlich. Das Modell gibt den Verlauf der Mischungsverhältnisse der OVOC gut wieder und zeigt Phasen mit anthropogenem Einfluss auf. Die Korrelationskoeffizienten (R^2) lagen im Bereich von 45 % bei Acetaldehyd und 72 % bzw. 79 % bei Methanol und Aceton/Propanal. Die Responsefaktoren β der OVOC lagen im Bereich der Literaturwerte. Teilweise zeigte sich ein anthropogener Einfluss. Bei Methanol wurden Abweichungen vom Modell mit erhöhtem NO_x aus Richtung des Frankfurter Flughafens in Zusammenhang gebracht. Bei Acetaldehyd zeigten sich einige Abweichungen, was für den Einfluss weiterer Quellen, z. B. photochemische Produktion, spricht.

Die Monoterpenemissionen am Kleinen Feldberg waren sowohl von der Temperatur als auch durch die Lichtintensität beeinflusst. Der Modellverlauf im Vergleich zu den Messdaten zeigt die Temperaturabhängigkeit mit $R^2 = 56$ %, wobei der ermittelte Responsefaktor mit $\beta = (0,164 \pm 0,003) K^{-1}$ deutlich über dem von GUENTHER et al. (1993) vorgeschlagenen und vielfach verwendeten Wert von $\beta = 0,09 K^{-1}$ liegt. Die Ursache für einige verhältnismäßig hohe Werte konnte bisher nicht geklärt werden. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität zeigte sich am deutlichsten im Tagesgang der Monoterpene, der parallel zur Photolyserate von NO_2 verlief. Am Kleinen Feldberg übertrifft die Quellstärke der Monoterpene tagsüber die Senke durch den OH-Abbau mit Ausnahme der Mittagszeit, zu der sich im Tagesgang ein Minimum zeigt.

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe konnte ein anthropogener Ursprung nachgewiesen werden, wobei sich die Quellen teilweise unterschieden haben. Bei Ethylbenzol/Xylol ist die Korrelation zu den Stickoxiden deutlich zu erkennen, dennoch gab es einige Werte, die davon abwichen. Der Ursprung ist noch nicht geklärt. Ein Zusammenhang zu biogenen Quellen wurde nicht ermittelt.

Die Belastung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen war während der kontinentalen Windphasen am höchsten (vergleiche Abbildung 6.29). Dabei wurde die Luft über weite Strecken nah am Erdboden über das europäische Festland transportiert und konnte dabei anthropogene Emissionen aufnehmen (siehe Abbildung 6.8, Abschnitt 6.3). Offensichtlich war die Luft abschnittsweise durch unterschiedliche Quellen aromatischer Kohlenwasserstoffe beeinflusst, was sich in der unterschiedlichen Verteilung von Toluol und Ethylbenzol/Xylol widerspiegelt. Während der Phase „UK-Marine“ zeigte sich, bis auf eine Ausnahme, eine größere Übereinstimmung dieser Komponenten bei niedrigeren Mischungsverhältnissen. Die niedrigsten Mischungsverhältnisse wurden während der atlantischen Phase detektiert, da die Luftmassen mit Ursprung über dem Atlantik nur wenige anthropogene Quellen passiert haben.

Die Messungen während PARADE deuten darauf hin, dass sich die Zusammensetzung der Luft am Kleinen Feldberg seit dem Jahr 2000 verändert hat. Methanol und Acetaldehyd waren 2011 im Mittel um einen Faktor 10 bzw. 20 höher als bei Messungen 11 Jahre zuvor. Aceton/Propanal und Toluol haben im Gegensatz dazu stark abgenommen. Im Mittel betragen die Mischungsverhältnisse 2011 nur noch 3,6 % bzw. 16,3 % der Werte von 2000, wobei hier die Summe aus Aceton und Propanal der PARADE-Kampagne mit den Werten von FOLKERS (2002) für Aceton alleine verglichen wurde. Der Vergleich zeigt, wie sich die Bedeutung einzelner VOC innerhalb von einem Jahrzehnt drastisch ändern kann. Kontinuierliche Messungen der Luftzusammensetzung in Hinblick auf VOC sind notwendig, um diesen Wandel zu verfolgen und den Einfluss auf die Luftqualität abschätzen zu können.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Messungen atmosphärischer Spurengase mittels PTR-ToF-MS. Sie ist im Wesentlichen in zwei Bereiche eingeteilt. Zum einen wird die Charakterisierung des Instrumentes ausführlich dargestellt und zum anderen werden Ergebnisse von Labor- und Feldmessungen präsentiert.

Um bei Feldmessungen und Studien an Reaktionskammern verlässliche Ergebnisse zu erzielen, wurde das Instrument im vor Hinein eingehend charakterisiert. Dabei wurde zunächst die Fragmentierung von organischen Verbindungen in der Driftröhre untersucht. Anschließend wurde die Transmissionskurve unter Berücksichtigung einiger Korrekturvorgänge bestimmt und Faktoren, die die Empfindlichkeit beeinflussen, analysiert.

Art und Intensität der Fragmentierung wurden anhand einiger Vertreter einzelner Stoffklassen untersucht. Je nach Stoffklasse zeigten sich spezifische Fragmente in den Spektren. Die Messungen der Aldehyde zeigten in der Regel den Verlust von H_2O . Ein spezifisches Fragment der Monoterpene mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ bildet sich durch den Verlust von C_4H_8 , so dass im Spektrum ein Signal von $\text{C}_6\text{H}_8\text{H}^+$ mit der Masse 81,0699 zu sehen ist. Die Intensität dieses Fragmentes lag je nach Monoterpen bei 52 bis 84% mit $E/N = 130 \text{ Td}$. Zudem wurde ein Signal der Masse 93,0699 mit einem mittleren Anteil von 4% als Fragment identifiziert, welches potenziell das Signal von Toluol überlagert. Aromatische Kohlenwasserstoffe, die eine Alkylgruppe mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen enthielten, bildeten ein Fragment entsprechend der Zusammensetzung von Benzol. Auch im Spektrum von Benzaldehyd konnte ein Fragment dieser Zusammensetzung nachgewiesen werden, allerdings mit einem deutlich niedrigeren Anteil. Bei den Aminen trat NH_4^+ als häufigstes Fragment auf. Häufig wurde auch ein Fragment der Form $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$ mit der Masse 58,0651 beobachtet.

Die Transmissionskurve wurde mit Hilfe von zwei Gasstandards bestimmt, so dass ein Massenbereich von 33 bis 181 abgedeckt werden konnte. In einem iterativen Verfahren wurden bei Berechnung der relativen Transmission der einzelnen Komponenten mehrere Korrekturen durchgeführt. Unter anderem wurde die Fragmentierung einzelner Komponenten berücksichtigt. Innerhalb der Fehler stimmen die Fitparameter der Transmissionskurve der verschiedenen Versionen überein, während der Fehler selbst reduziert werden konnte. Erwartungsgemäß zeigte sich eine Zunahme der relativen Transmission mit der Masse. Die erwartete Abhängigkeit in Form von \sqrt{m} konnte nicht bestätigt werden, stattdessen lag der Exponent von m im Bereich von 0,7. Die relative Feuchte des Gasstandards hatte keinen Einfluss auf die Parameter der Transmissionskurve. Es zeigte sich allerdings eine Abhängigkeit der relativen Transmission von der Temperatur der Gasflasche mit dem Gasstandard und des angeschlossenen Druckminderers.

Mithilfe der Transmissionskurve wurde die relative Transmission der Sauerstoffisotope des Primärions und des ersten Wasserclusters, die zur Normierung der gemessenen Signale dienen, berechnet. Mit Kalibrationsmessungen wurde die normierte Empfindlichkeit aus den normierten Signalen berechnet, so dass das Mischungsverhältnis der kalibrierten Komponenten in Proben unbekannter Zusammensetzung bestimmt werden kann. Zunächst wurde der Einfluss der relativen Feuchte der Probe auf die normierte Empfindlichkeit untersucht. Es stellte sich heraus, dass die meisten Komponenten in Bezug auf die Normierung mit dem Primärion eine geringere Feuchteabhängigkeit aufwiesen im Vergleich zur Normierung auf die Summe aus Primärion und erstem Wassercluster. Ausnahmen bildeten Ethylbenzol/Xylol und die Pinene.

Die Stabilität des Instrumentes wurde untersucht, indem in einem Zeitraum von zwei Monaten wiederholt Kalibrationsmessungen durchgeführt wurden und die normierte Empfindlichkeit bestimmt wurde. Für alle Komponenten zeigte sich im Wesentlichen ein stabiles Verhalten mit unterschiedlich stark ausgeprägten positiven Trends. Die normierte Empfindlichkeit der Pinene wies mit Abstand die größte Steigung mit $1 \frac{\%}{\text{Tag}}$ auf. Die Standardabweichungen der Mittelwerte lagen im Bereich von 4,3 % bei Benzol bis 21,4 % bei den Pinenen. Nach Reinigung der Ionenquelle und über den Zeitraum der PARADE-Kampagne hinweg zeigten sich teilweise andere Trends der normierten Empfindlichkeit. Die Nachweisgrenzen, die anhand der Untergrundmessungen während der Kalibrationen berechnet wurden, unterschieden sich für die einzelnen Komponenten stark und lagen im Bereich von 8 pptV bei Xylol/Ethylbenzol bis 180 pptV bei Methanol.

Die Anwendungsmöglichkeiten des PTR-ToF-MS wurden unter verschiedenen Messbedingungen und Anforderungen genutzt, indem es im Labor bei Produktstudien an Reaktoren und bei einer Feldkampagne zur parallelen Messung mehrerer VOC erfolgreich eingesetzt wurde.

Bei einigen Laborexperimenten diente das PTR-ToF-MS als wertvolle Ergänzung zu anderen Messtechniken. Die Vorteile des PTR-ToF-MS liegen in der hohen Zeitauflösung, wodurch atmosphärische Prozesse online verfolgt werden können, und in der hohen Massenauflösung, wodurch die Summenformeln unbekannter Produkte bestimmt werden können. Zudem erhält man mit jedem Scan ein komplettes Massenspektrum, so dass eine Vorauswahl bzw. eine Einschränkung auf einzelne Massenbereiche entfällt.

Es werden zwei Beispiele vorgestellt. Eine Messung diente zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Toluol an einer TiO_2 -Oberfläche unter Bestrahlung mit UV-Licht. Wandfarbe mit TiO_2 bietet eine Möglichkeit, die Luftqualität lokal zu verbessern, indem Schadstoffe an Oberflächen mit dieser Farbe abgebaut werden. Toluol wurde als Beispielsubstanz ausgewählt, um den Abbauprozess zu untersuchen. Zu 70 % wurde Toluol an der mit TiO_2 -Farbe präparierten Oberfläche abgebaut. Bei einem Einsatz von ca. 500 ppbV Toluol sind durch die Abbaureaktion oxigenierte VOC in nur sehr geringem Maße von deutlich unter 1 ppbV entstanden.

Bei der Photooxidation von 3-Methyl-2-Nitrophenol (3M2NP) wurde der Verlauf von Edukt und Produkten während des Experimentes aufgezeichnet. Primäre und sekundäre Produkte wurden anhand unterschiedlich steiler Anstiege der Signale differenziert. Mit

dem PTR-ToF-MS und mit dem zweiten Instrument (cAPECI-MS) wurden zwei Signale als Produkte identifiziert, ein primäres und ein sekundäres. Mit der hohen Massenauflösung des PTR-ToF-MS wurden die Summenformeln dieser Produkte bestimmt. Die Kombination mit cAPECI-MS erlaubte zudem eine strukturelle Interpretation des sekundären Produktes $C_7H_5NO_4$ der Photooxidation von 3M2NP.

Die Teilnahme an der PARADE-Kampagne 2011 im Taunus auf dem Kleinen Feldberg erbrachte einen umfassenden Datensatz flüchtiger organischer Verbindungen unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen. Die Mischungsverhältnisse der oxigenierten VOC Methanol, Acetaldehyd und Aceton/Propanal, der aromatischen Verbindungen Toluol und Ethylbenzol/Xylol und der Summe der Monoterpene wurden bestimmt. Damit wurden Vertreter verschiedener Emissionsquellen gemessen. In den Daten zeigte sich sowohl der Einfluss lokaler biogener Quellen als auch der Einfluss anthropogener Emissionen aus dem Rhein-Main-Gebiet. Methanol wies die höchsten Mischungsverhältnisse mit einem Maximum von 11 ppbV auf. Die niedrigsten Mischungsverhältnisse wurden für Toluol gemessen, die maximal einen Wert von 0,65 ppbV erreichten. Der biogene Charakter der oxigenierten VOC zeigte sich durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Mit einem ausschließlich von der Temperatur in exponentieller Form abhängigen Modell konnten die Mischungsverhältnisse gut reproduziert werden. Die Korrelationskoeffizienten lagen im Bereich von $R^2 = 0,45$ bis $0,79$. Abweichungen zwischen Modell und Messung treten bei Überlagerungen der lokalen biogenen Emissionen mit weiteren Quellen auf und können durch einen Vergleich leicht aufgespürt werden. Die Monoterpene zeigten ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit, die zusätzlich durch eine Abhängigkeit von der Lichtintensität überlagert wurde. Dasselbe Modell wie für die oxigenierten VOC führte zu einer guten Beschreibung des Verlaufes der Mischungsverhältnisse. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität wurde besonders im Tagesgang sichtbar und kann durch direkte Emissionen der in den Pflanzen produzierten Monoterpene erklärt werden. Die aromatischen Verbindungen konnten eher anthropogenen Quellen zugeordnet werden. Hinweise auf biogene Quellen wurden nicht gefunden. Phasenweise zeigte sich eine Aufteilung von Toluol und Ethylbenzol/Xylol auf unterschiedliche Quellen.

Der Vergleich mit Messungen aus dem Jahr 2000, die zur gleichen Jahreszeit auf dem Kleinen Feldberg mit einem GC-System durchgeführt wurden, lieferte Hinweise, dass sich die Luftzusammensetzung innerhalb einer Dekade zugunsten der oxigenierten VOC verändert hat. Im Mittel übertrafen die Mischungsverhältnisse von Methanol und Acetaldehyd bei PARADE die von 2000 um einen Faktor 10 bzw. 20. Die bei PARADE gemessenen Mischungsverhältnisse von Toluol waren im Vergleich hingegen um mehr als 80 % niedriger als 2000, was vermutlich auf eine Reduzierung der vom Verkehr emittierten Verbindungen zurückzuführen ist.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass das PTR-ToF-MS unter Berücksichtigung der hier dargelegten Eigenschaften der Fragmentierung, Transmission und Empfindlichkeit des Instrumentes hervorragend für Laboruntersuchungen atmosphärischer Prozesse und zeitlich hochaufgelöste in-situ Messungen von VOC unter Feldbedingungen geeignet ist.

Literaturverzeichnis

- AMBROSE, J.L., K. HAASE, R. RUSSO, Y. ZHOU, M. WHITE, E. FRINAK, C. JORDAN, H. MAYNE, R. TALBOT und B. SIVE (2010). *A comparison of GC-FID and PTR-MS toluene measurements in ambient air under conditions of enhanced monoterpene loading*. Atmospheric Measurement Techniques, 3.
- AMMANN, C., C. SPIRIG, A. NEFTEL, M. STEINBACHER, M. KOMENDA und A. SCHAUB (2004). *Application of PTR-MS for measurements of biogenic VOC in a deciduous forest*. International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 239, 87-101.
- ARLANDER, D. W., D. BRÜNING, U. SCHMIDT und D. H. EHHALT (1995). *The distribution of acetaldehyde in the lower troposphere during TROPOZ II*. Journal of atmospheric chemistry, 22(3):243–249.
- ATKINSON, R., S. M. ASCHMANN und J. N. PITTS (1986). *Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 ± 1 K*. International journal of chemical kinetics, 18(3):287–299.
- ATKINSON, ROGER (2000). *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*. Atmospheric environment, 34(12):2063–2101.
- AUVINEN, J. und L. WIRTANEN (2008). *The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality*. Atmospheric Environment, 42(18):4101 – 4112.
- BACSIK, Z., J. MINK und G. KERESZTURY (2005). *FTIR Spectroscopy of the Atmosphere Part 2. Applications*. Applied Spectroscopy Reviews, 40(4):327–390.
- BAJTAREVIC, AMEL, C. AGER, M. PIENZ, M. KLIEBER, K. SCHWARZ, M. LIGOR, T. LIGOR, W. FILIPIAK, H. DENZ, M. FIEGL et al. (2009). *Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath*. BMC cancer, 9(1):348.
- BEJAN, I., Y. A. EL AAL, I. BARNES, T. BENTER, B. BOHN, P. WIESEN und J. KLEFFMANN (2006). *The photolysis of ortho-nitrophenols: a new gas phase source of HONO*. Physical Chemistry Chemical Physics, 8(17):2028–2035.
- BÖHRINGER, H., D. FAHEY, W. LINDINGER, F. HOWORKA, F. FEHSENFELD und D. ALBRITTON (1987). *Mobilities of several mass-identified positive and negative ions in air*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 81(0):45 – 65.

- BLAKE, ROBERT S, P. S. MONKS und A. M. ELLIS (2009). *Proton-transfer reaction mass spectrometry*. Chemical reviews, 109(3):861–896.
- BRAVO, H., R. SOSA, P. SÁNCHEZ, E. BUENO und L. GONZÁLEZ (2002). *Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone*. Atmospheric Environment, 36(23):3843–3849.
- BUDZIKIEWICZ, H. und M. SCHÄFER (2005). *Massenspektrometrie, Eine Einführung*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30822-9.
- BUHR, K., S. VAN RUTH und C. DELAHUNTY (2002). *Analysis of volatile flavour compounds by Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry: fragmentation patterns and discrimination between isobaric and isomeric compounds*. International Journal of Mass Spectrometry, 221.
- CRC (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, W. M. Hayes (Editor)*. CRC Press, Boca Raton.
- CROWLEY, J. N., G. SCHUSTER, N. POUVESLE, U. PARCHATKA, H. FISCHER, B. BONN, H. BINGEMER und J. LELIEVELD (2010). *Nocturnal nitrogen oxides at a rural mountain-site in south-western Germany*. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(6):2795–2812.
- CUSTER, T. und G. SCHADE (2007). *Methanol and acetaldehyde fluxes over ryegrass*. Tellus B, 59(4):673–684.
- DE GOUW, J. und C. WARNEKE (2007). *Measurements of Volatile Organic Compounds in the Earth's Atmosphere Using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry*. Mass Spectrometry Reviews, Vol. 26, 223-257.
- DERPMANN, V., D. MÜLLER, I. BEJAN, H. SONDERFELD, S. WILBERSCHIED, R. KOPPMANN, K. J. BROCKMANN und T. BENTER (2013). *Capillary Atmospheric Pressure Electron Capture Ionization (cAPECI): A Highly Efficient Ionization Method for Nitro-Aromatic Compounds*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry, submitted.
- DIN 32645 (2008). *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DISKIN, ANN M., T. WANG, D. SMITH und P. SPANEL (2002). *A selected ion flow tube (SIFT), study of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ ions with a series of alkenes; in support of SIFT-MS*. International Journal of Mass Spectrometry, 218(1):87 – 101.
- DOTAN, I., D. L. ALBRITTON, W. LINDINGER und M. PAHL (1976). *Mobilities of CO_2^+ , N_2H^+ , H_3O^+ , $H_3O^+ \cdot H_2O$, and $H_3O^+ \cdot (H_2O)_2$ ions in N_2* . The Journal of Chemical Physics, 65(11):5028–5030.

- DRAXLER, R. R. und G. D. HESS (1998). *An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories*. Australian Meteorological Magazine, 47(4).
- FALL, R. (2003). *Abundant oxygenates in the atmosphere: A biochemical perspective*. Chemical reviews, 103(12):4941–4952.
- FALL, R. und A. A. BENSON (1996). *Leaf methanol - the simplest natural product from plants*. Trends in Plant Science, 1(9):296 – 301.
- FINLAYSON-PITTS, B. J. und J. N. J. PITTS (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, San Diego, London, ISBN: 978-0-12-257060-5.
- FOLKERS, A. (2002). *Sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen in der Troposphäre: Entwicklung und Anwendung einer gaschromatographischen Nachweismethode*. Dissertation.
- FUJISHIMA, A., T. N. RAO und D. A. TRYK (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1):1–21.
- GALBALLY, I. E. und W. KIRSTINE (2002). *The production of methanol by flowering plants and the global cycle of methanol*. Journal of Atmospheric Chemistry, 43(3):195–229.
- GALLUS, M. (2011). *Untersuchung des Abbauverhaltens leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) durch TiO₂-dotierte Gebäudefarben (Photosan)*. Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal.
- GE, X., A. WEXLER und S. CLEGG (2011). *Atmospheric amines - Part I. A review*. Atmospheric Environment, 45.
- GOLDSTEIN, A. H. und I. E. GALBALLY (2007). *Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere*. Environmental Science and Technology, 1514-1521.
- GOUW, J. A. DE, J. B. GILMAN, A. BORBON, C. WARNEKE, W. C. KUSTER, P. D. GOLDAN, J. S. HOLLOWAY, J. PEISCHL, T. B. RYERSON, D. D. PARRISH et al. (2012). *Increasing atmospheric burden of ethanol in the United States*. Geophysical Research Letters, 39(15).
- GRAUS, MARTIN, M. MÜLLER und A. HANSEL (2010). *High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 21(6):1037 – 1044.
- GUENTHER, A. (2013). *Biological and Chemical Diversity of Biogenic Volatile Organic Emissions into the Atmosphere*. ISRN Atmospheric Sciences, 2013.

- GUENTHER, A. B., X. JIANG, C. L. HEALD, T. SAKULYANONTVITTAYA, T. DUHL, L. K. EMMONS und X. WANG (2012). *The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2. 1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions*. Geoscientific Model Development Discussions, 5(2):1503–1560.
- GUENTHER, ALEX B., P. R. ZIMMERMAN, P. C. HARLEY, R. K. MONSON und R. FALL (1993). *Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 98(D7):12609–12617.
- HAICK, HOSSAM, Y. Y. BROZA, P. MOCHALSKI, V. RUZSANYI und A. AMANN (2014). *Assessment, origin, and implementation of breath volatile cancer markers*. Chemical Society Reviews.
- HANSEL, A., A. JORDAN, R. HOLZINGER, P. PRAZELLER, W. VOGEL und W. LINDINGER (1995). *Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 149/150, 609-619.
- HEIDEN, A. C., K. KOBEL, M. KOMENDA, R. KOPPMANN, M. SHAO und J. WILDT (1999). *Toluene emissions from plants*. Geophysical Research Letters, 26(9):1283–1286.
- HEMBECK, L. (2008). *Aufbau und Charakterisierung eines dynamischen Gas-mischsystems zur Kalibrierung eines Gaschromatograph-Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (GC-IRMS)*. Bachelor-Thesis, Bergische Universität Wuppertal.
- HERBIG, JENS, M. MÜLLER, S. SCHALLHART, T. TITZMANN, M. GRAUS und A. HANSEL (2009). *On-line breath analysis with PTR-TOF*. Journal of Breath Research, 3(2):027004.
- HEWITT, C. N., S. HAYWARD und A. TANI (2003). *The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere*. Journal of Environmental Monitoring, Vol. 5, 1-7.
- HODGSON, A. T., H. DESTAILLATS, D. P. SULLIVAN und W. J. FISK (2007). *Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications*. Indoor Air, 17(4):305–316.
- HUNTER, E.P.L. und S. LIAS (1998). *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 27.
- IONICON (2008). *Proton-Transfer-Reaction Time-Of-Flight Mass Spectrometer - Operating instructions V 1.1*. IONICON Analytik GmbH, Innsbruck.

- IONICON (2009). *Software Manual - PTRMS TOF Viewer 1.3, Version 1.3.4*. IONICON Analytik GmbH, Innsbruck.
- JACOB, D. J., B. D. FIELD, Q. LI, D. R. BLAKE, J. DE GOUW, C. WARNEKE, A. HANSEL, A. WISTHALER, H. B. SINGH und A. GUENTHER (2005). *Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012), 110(D8).
- JORDAN, A., S. HAIDACHER, G. HANEL, E. HARTUNGEN, L. MÄRK, H. SEEHAUSER, R. SCHOTTKOWSKY, P. SULZER und T. MÄRK (2009a). *A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS)*. International Journal of Mass Spectrometry, 286(2,3):122 – 128.
- JORDAN, C., E. FITZ, T. HAGAN, B. SIVE, E. FRINAK, K. HAASE, C. L., S. BUCKLEY und R. TALBOT (2009b). *Long-term study of VOCs measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences*. Atmospheric Chemistry and Physics, Vol.9, 4677-4697.
- JÜRSCHIK, S., P. SULZER, F. PETERSSON, C. MAYHEW, A. JORDAN, B. AGARWAL, S. HAIDACHER, H. SEEHAUSER, K. BECKER und T. MÄRK (2010). *Proton transfer reaction mass spectrometry for the sensitive and rapid real-time detection of solid high explosives in air and water*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 398(7-8):2813–2820.
- KARL, M., C. DYE, N. SCHMIDBAUER, A. WISTHALER, T. MIKOVINY, B. D’ANNA, M. MÜLLER, E. BORRAS, E. CLEMENTE, A. MUNOZ, R. PORRAS, M. RODENAS, M. VAZQUEZ und T. BRAUERS (2012). *Study of OH-initiated degradation of 2-aminoethanol*. Atmospheric Chemistry and Physics, 12.
- KARL, T., A. GUENTHER, C. SPIRIG, A. HANSEL und R. FALL (2003). *Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan*. Geophysical Research Letters, 30(23).
- KECK, L., U. OEH und C. HOESCHEN (2007). *Corrected equation for the concentrations in the drift tube of a proton transfer reaction-mass spectrometer (PTR-MS)*. International Journal of Mass Spectrometry, 264(1):92 – 95.
- KESSELMEIER, J. und M. STAUDT (1999). *Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology*. Journal of Atmospheric Chemistry, 33(1):23–88.
- KOPPMANN, R. und J. WILDT (2007). *Oxygenated Volatile Organic Compounds in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. R. Koppmann (Hrsg.), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, ISBN: 978-1-4051-3115-5.
- KRYLOV, E.V. und E. NAZAROV (2009). *Electric field dependence of the ion mobility*. International Journal of Mass Spectrometry, 285(3):149 – 156.

- LAOTHAWORNKITKUL, J., J. E. TAYLOR, N. D. PAUL und C. N. HEWITT (2009). *Biogenic volatile organic compounds in the Earth system*. *New Phytologist*, 183(1):27–51.
- LAUFS, S., G. BURGETH, W. DUTTLINGER, R. KURTENBACH, M. MABAN, C. THOMAS, P. WIESEN und J. KLEFFMANN (2010). *Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints*. *Atmospheric Environment*, 44(19):2341 – 2349.
- LIAS, S.G., J. BARTMESS, J. LIEBMAN, J. HOLMES, R. LEVIN und W. MALLARD (1988). *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(Supplement No. 1).
- LINDINGER, W. (1986). *Gaseous ion chemistry and mass spectrometry - Swarm methods*. J.H. Futrell (Hrsg.), John Wiley and Sons, New York.
- LINDINGER, W., A. HANSEL und A. JORDAN (1998a). *On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS): Medical applications, food control and environmental research*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173.
- LINDINGER, W., A. HANSEL und A. JORDAN (1998b). *Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels*. *Chem. Soc. Rev.*, 27(5):347–375.
- LINSEBIGLER, A. L., G. LU und J. T. YATES JR (1995). *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*. *Chemical Reviews*, 95(3):735–758.
- MACDONALD, R. C. und R. FALL (1993). *Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere*. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(11):1709 – 1713.
- MALEKNIA, S.D., T. BELL und M. ADAMS (2007). *PTR-MS analysis of reference and plant-emitted volatile organic compounds*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 262.
- MASON, E.A. und E. MCDANIEL (1988). *Transport Properties of Ions in Gases*. Wiley, New York.
- MAUDERLY, JOE L und J. C. CHOW (2008). *Health effects of organic aerosols*. *Inhalation toxicology*, 20(3):257–288.
- MCKINNEY, K. A., B. H. LEE, A. VASTA, T. V. PHO und J. W. MUNGER (2011). *Emissions of isoprenoids and oxygenated biogenic volatile organic compounds from a New England mixed forest*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10):4807–4831.

- MISZTAL, P.K., M. HEAL, E. NEMITZ und J. CAPE (2012). *Development of PTR-MS selectivity for structural isomers: Monoterpenes as a case study*. International Journal of Mass Spectrometry, 310(0):10 – 19.
- MÜLLER, M., M. GRAUS, T. M. RUUSKANEN, R. SCHNITZHOFFER, I. BAMBERGER, L. KASER, T. TITZMANN, L. HÖRTNAGL, G. WOHLFAHRT, T. KARL und A. HANSEL (2009). *First eddy covariance flux measurements by PTR-TOF*. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, Vol. 2, 3265-3290.
- NIELSEN, C. J., B. D'ANNA, C. DYE, C. GEORGE, M. GRAUS, A. HANSEL, M. KARL, S. KING, M. MUSABILA, M. MÜLLER, N. SCHMIDBAUER, Y. STENSTROM und A. WISTHALER (2010). *Atmospheric Degradation of Amines, Summary Report: Gas phase oxidation of 2-aminoethanol (MEA), CLIMIT project no. 193438*. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway, NILU OR 8/2010(<http://www.nilu.no>).
- NIELSEN, C. J., H. HERRMANN und C. WELLER (2012). *Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS)*. Chem. Soc. Rev., 41.
- PHILLIPS, G. J., M. J. TANG, J. THIESER, B. BRICKWEDDE, G. SCHUSTER, B. BOHN, J. LELIEVELD und J. N. CROWLEY (2012). *Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions*. Geophysical Research Letters, 39(10).
- PÖSCHL, ULRICH (2005). *Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects*. Angewandte Chemie International Edition, 44(46):7520–7540.
- REIMANN, S. und A. C. LEWIS (2007). *Anthropogenic VOCs in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. R. Koppmann (Hrsg.), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, ISBN: 978-1-4051-3115-5.
- SCHADE, G. W. und A. H. GOLDSTEIN (2001). *Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106(D3):3111–3123.
- SECO, R., J. PEÑUELAS, I. FILELLA, J. LLUSIÀ, R. MOLOWNY-HORAS, S. SCHALLHART, A. METZGER, M. MÜLLER und A. HANSEL (2011). *Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions*. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(24):13161–13179.
- SECO, ROGER, J. PEÑUELAS, I. FILELLA, J. LLUSIA, S. SCHALLHART, A. METZGER, M. MÜLLER und A. HANSEL (2013). *Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign*. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(8):4291–4306.

- SONDERFELD, H. (2010). *Charakterisierung eines Proton-Transfer-Reaktion-Flugzeit-Massenspektrometers (PTR-TOF-MS) für die hochzeitaufgelöste Messung atmosphärischer Spurengase*. Masterthesis, Bergische Universität Wuppertal.
- SOUKOULIS, CHRISTOS, L. CAPPELLIN, E. APREA, F. COSTA, R. VIOLA, T. MÄRK, F. GASPERI und F. BIASIOLI (2013). *PTR-ToF-MS, A Novel, Rapid, High Sensitivity and Non-Invasive Tool to Monitor Volatile Compound Release During Fruit Post-Harvest Storage: The Case Study of Apple Ripening*. Food and Bioprocess Technology, 6(10):2831–2843.
- SPANEL, P. und D. SMITH (1995). *Reactions of hydrated hydronium ions and hydrated hydroxide ions with some hydrocarbons and oxygen-bearing organic molecules*. The Journal of Physical Chemistry, 99(42):15551–15556.
- SPANEL, PATRIK, J. M. DOREN und D. SMITH (2002a). *A selected ion flow tube study of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with saturated and unsaturated aldehydes and subsequent hydration of the product ions*. International Journal of Mass Spectrometry, 213(2-3):163 – 176.
- SPANEL, PATRIK, Y. JI und D. SMITH (1997). *SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of aldehydes and ketones*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 165-166(0):25 – 37.
- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1997). *SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of alcohols*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 167-168(0):375 – 388.
- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1998a). *Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with several amines and some other nitrogen-containing molecules*. International Journal of Mass Spectrometry, 176(3):203 – 211.
- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1998b). *Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with several aromatic and aliphatic hydrocarbons*. International Journal of Mass Spectrometry, 181(1-3):1 – 10.
- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1998c). *Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with some organosulphur molecules*. International Journal of Mass Spectrometry, 176(3):167 – 176.
- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1998d). *SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of volatile carboxylic acids and esters*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 172(1-2):137 – 147.
- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1999a). *Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with several aromatic and aliphatic monosubstituted halocarbons*. International Journal of Mass Spectrometry, 189(2-3):213 – 223.

- SPANEL, PATRIK und D. SMITH (1999b). *Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with some chloroalkanes and chloroalkenes*. International Journal of Mass Spectrometry, 184(2-3):175 – 181.
- SPANEL, PATRIK, T. WANG und D. SMITH (2002b). *A selected ion flow tube, SIFT, study of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ ions with a series of diols*. International Journal of Mass Spectrometry, 218(3):227 – 236.
- STEINBACHER, M., J. DOMMEN, C. AMMANN, C. SPIRIG, A. NEFTEL und A. S. H. PREVOT (2004). *Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from laboratory and field measurements*. International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 239, 117-128.
- STEINER, A. H. und A. L. GOLDSTEIN (2007). *Biogenic VOCs in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. R. Koppmann (Hrsg.), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, ISBN: 978-1-4051-3115-5.
- SU, T. und W. CHESNAVICH (1982). *Parametrization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations*. The Journal of Chemical Physics, 76(10):5183–5185.
- TAIPALE, R., T. M. RUUSKANEN, J. RINNE, M. K. KAJOS, H. HAKOLA, T. POHJA und M. KULMALA (2008). *Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods*. Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 8, 6681-6698.
- TANI, A., S. HAYWARD, A. HANSEL und C. N. HEWITT (2004). *Effect of water vapour pressure on monoterpene measurements using proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)*. International Journal of Mass Spectrometry, 239:161–169.
- TANI, A., S. HAYWARD und C. HEWITT (2003). *Measurements of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)*. International Journal of Mass Spectrometry, 223–224.
- TANIMOTO, H., N. AOKI, S. INOMATA, J. HIROKAWA und Y. SADANAGA (2007). *Development of a PTR-TOF-MS instrument for real-time measurements of volatile organic compounds in air*. International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 263, 1-11.
- TINGEY, D. T., M. MANNING, L. C. GROTHAUS und W. F. BURNS (1980). *Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine*. Plant Physiology, 65(5):797–801.
- TOFWERK (2007). *TofInsight - User's Guide*. ToFwerk AG, Schweiz.
- TREMP, J., P. MATTREL, S. FINGLER und W. GIGER (1993). *Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere*. Water, Air, and Soil Pollution, 68(1-2):113–123.

- VIEHLAND, L.A. und E. MASON (1995). *Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range, IV*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 60(1):37 – 95.
- WARNEKE, C., C. VAN DER VEEN, S. LUXEMBOURG, J. A. DE GOUW und A. KOK (2001). *Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison*. International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 207, 167-182.
- WARNEKE, CARSTEN, J. A. DE GOUW, W. C. KUSTER, P. D. GOLDAN und R. FALL (2003). *Validation of Atmospheric VOC Measurements by Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry Using a Gas-Chromatographic Preseparation Method*. Environmental Science and Technology, 37(11):2494–2501.
- WESSEL, MATTHEW D., J. M. SUTTER und P. C. JURIS (1996). *Prediction of Reduced Ion Mobility Constants of Organic Compounds from Molecular Structure*. Analytical Chemistry, 68(23):4237–4243.
- WILLIAMS, J. (2004). *Organic trace gases in the atmosphere: An overview*. Environmental Chemistry, 1(3):125–136.
- WILLIAMS, J. und R. KOPPMANN (2007). *An Overview in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. R. Koppmann (Hrsg.), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, ISBN: 978-1-4051-3115-5.
- YERETZIAN, CHAHAN, A. JORDAN, R. BADOUD und W. LINDINGER (2002). *From the green bean to the cup of coffee: investigating coffee roasting by on-line monitoring of volatiles*. European Food Research and Technology, 214(2):92–104.
- ZHAO, J. und R. ZHANG (2004). *Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds*. Atmospheric Environment, 38.

A. Anhang - Fragmentierung

A.1. Aldehyde

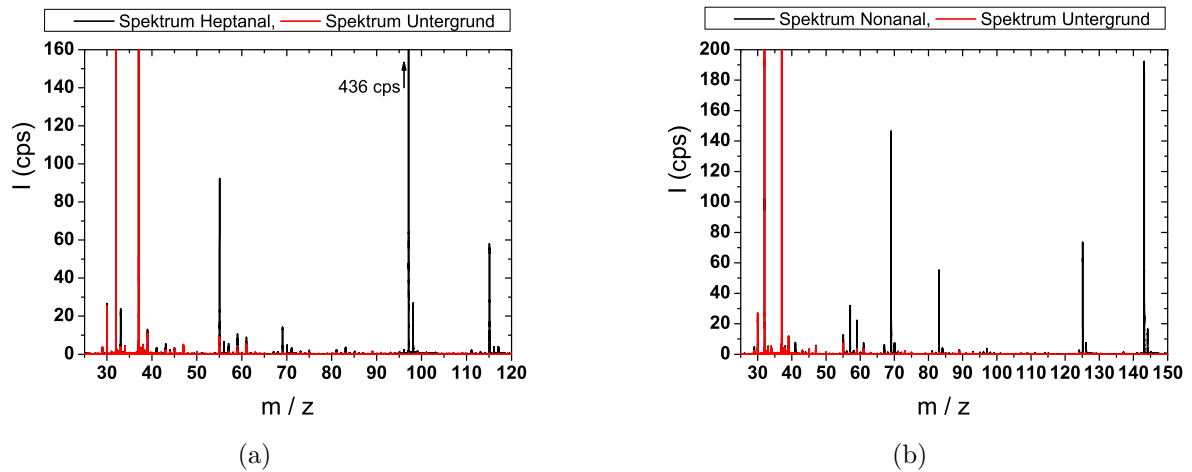


Abbildung A.1.: Spektren von Heptanal (a) und Nonanal (b). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen.

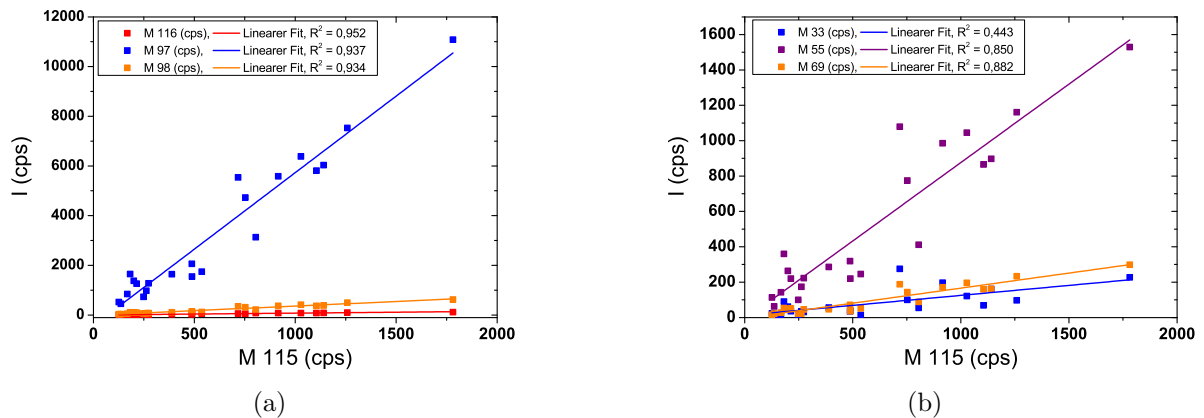


Abbildung A.2.: Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak für Heptanal.

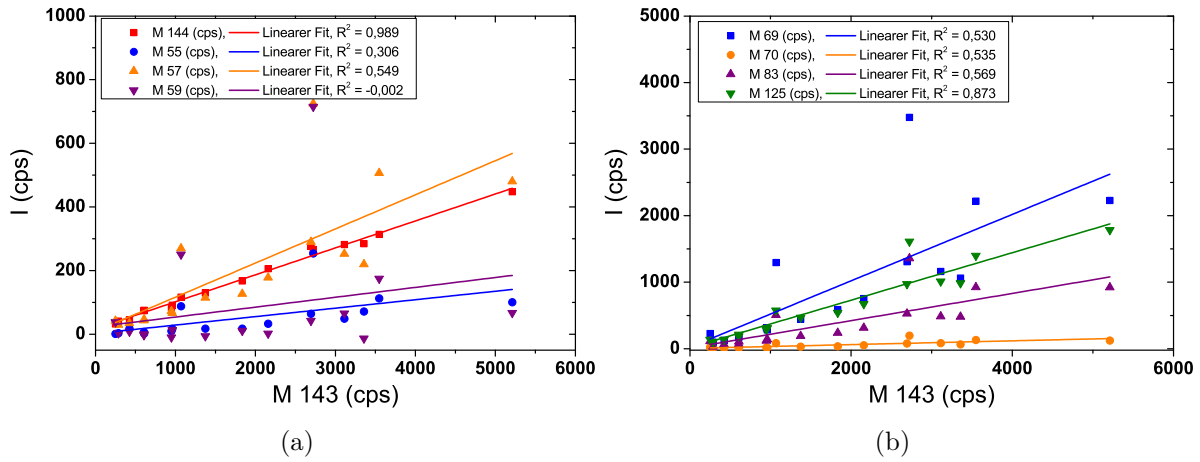


Abbildung A.3.: Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak für Nonanal.

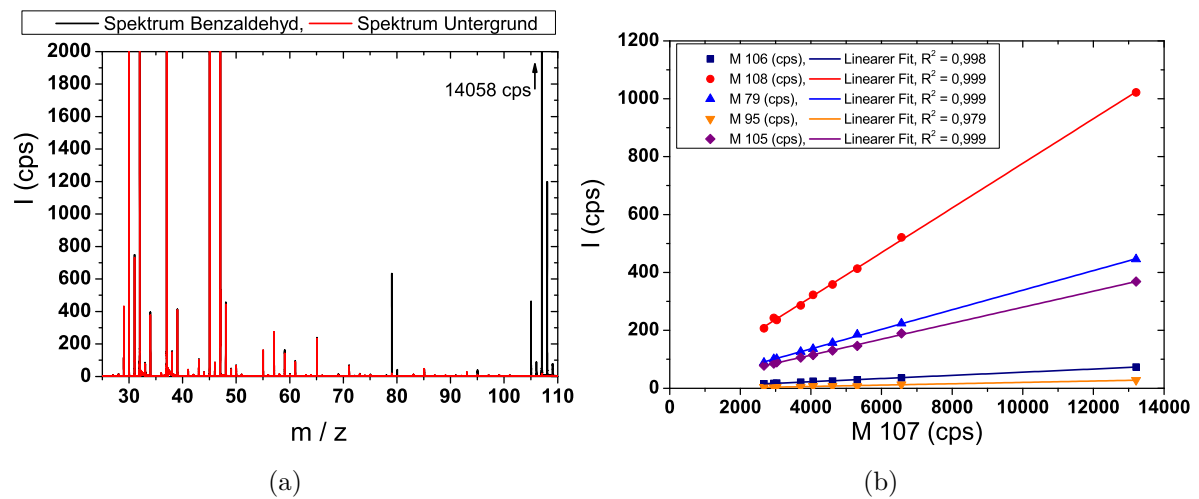


Abbildung A.4.: Spektrum von Benzaldehyd (a) und Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak.

Tabelle A.1.: Auswertung der Messung der Aldehyde zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimolekulations sind fett gedruckt.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stab Anteil (%)	R ²
Acetaldehyd	43	43,0175	C ₂ H ₃ OH ⁺	RH ⁺ - H ₂	43,0178	-7,0	1,77	1,01	0,982
	45	45,0331	C₂H₄OH⁺	RH⁺	45,0335	-8,9	100		
	46	46,0363	C(¹³ C)H ₄ OH ⁺	(RH ⁺)-Isotop	46,0368	-11,9	2,04	0,61	0,990
Propanal	31	31,0178	CH ₂ OH ⁺	RH ⁺ - C ₂ H ₄	31,0178	-1,3	1,50	0,41	0,862
	41	41,0386	C ₃ H ₄ H ⁺	RH ⁺ - H ₂ O	41,0386	0,6	2,09	0,53	0,912
	57	57,0351	C ₃ H ₄ OH ⁺	RH ⁺ - H ₂	57,0335	28,2	0,24	0,11	0,929
	58	58,0427	C ₃ H ₆ O ⁺	R ⁺	58,0413	23,8	1,44	0,44	0,972
	59	59,0465 - 59,0495	C₃H₆OH⁺	RH⁺	59,0491	-44 - 6,8	100		a)
	60	60,0549	C ₂ (¹³ C)H ₆ OH ⁺	(RH ⁺)-Isotop	60,0525	40,0	3,16	0,65	0,970
Benzaldehyd	79	79,054	C ₆ H ₆ H ⁺	RH ⁺ - CO	79,0542	-2,5	3,39	0,05	0,999
	95	95,0487	C ₆ H ₆ OH ⁺	RH ⁺ - C	95,0491	-4,2	0,16	0,03	0,979
	105	105,0321	C ₇ H ₄ OH ⁺	RH ⁺ - H ₂	105,0335	-13,2	2,85	0,06	0,999
	106	106,0389	C ₇ H ₆ O ⁺	R ⁺	106,0413	-22,8	0,57	0,02	0,998
	107	107,0472	C₇H₆OH⁺	RH⁺	107,0491	-18,1	100		
	108	108,0517	C ₆ (¹³ C)H ₆ OH ⁺	(RH ⁺)-Isotop	108,0525	-7,4	7,85	0,17	0,999
	33	33,0333	CH ₄ OH ⁺	RH ⁺ - C ₆ H ₁₀	33,0335	-5,8	2,65	1,31	0,443
	55	55,0544	C ₄ H ₆ H ⁺	RH ⁺ - C ₃ H ₈ O	55,0542	3,1	16,49	2,48	0,850
69	69,0707	C ₅ H ₈ H ⁺	RH ⁺ - C ₂ H ₆ O	69,0699	11,9	3,15	0,57	0,882	
97	97,1029	C ₇ H ₁₂ H ⁺	RH ⁺ - H ₂ O	97,1012	17,7	100		0,937	
98	98,107	C ₆ (¹³ C)H ₁₂ H ⁺	(RH ⁺)-Isotop - H ₂ O	98,1045	25,2	7,01	0,81	0,934	
115	115,1143	C₇H₁₄OH⁺	RH⁺	115,1117	22,2	21,16	6,44		
116	116,1197	C ₆ (¹³ C)H ₁₄ OH ⁺	(RH ⁺)-Isotop	116,1151	39,6	1,65	0,72	0,952	
Nonanal	55	55,0544	C ₄ H ₆ H ⁺	RH ⁺ - C ₅ H ₁₂ O	55,0542	3,1	2,48	2,55	0,306
	57	57,0697	C ₄ H ₈ H ⁺	RH ⁺ - C ₅ H ₁₀ O	57,0699	-3,1	11,09	6,22	0,549
	59	59,0489	C ₃ H ₆ OH ⁺	RH ⁺ - C ₆ H ₁₂	59,0491	-4,1	6,62	9,43	-0,002
	69	69,0707	C ₅ H ₈ H ⁺	RH ⁺ - C ₄ H ₁₀ O	69,0699	11,9	49,80	32,20	0,530
	70	70,0751	C ₄ (¹³ C)H ₈ H ⁺	(RH ⁺)-Isotop - C ₄ H ₁₀ O	70,0732	26,7	3,27	2,14	0,535
	83	83,0869	C ₆ H ₁₀ H ⁺	RH ⁺ - C ₃ H ₈ O	83,0855	16,5	21,20	13,11	0,569
	125	125,1365	C ₉ H ₁₆ H ⁺	RH ⁺ - - H ₂ O	125,1325	32,2	37,07	9,40	0,873
	143	143,149	C₉H₁₈OH⁺	RH⁺	143,1430	41,6	100		
144	144,1535	C ₈ (¹³ C)H ₁₈ OH ⁺	(RH ⁺)-Isotop	144,1464	49,3	10,25	1,69	0,989	
Kommentare:	a) Schwer zu kalibrieren bei dieser Messung; b) Weniger als Isotopenpeak; c) Hierbei handelt es sich wohl um eine Verunreinigung								

A.2. Monoterpene

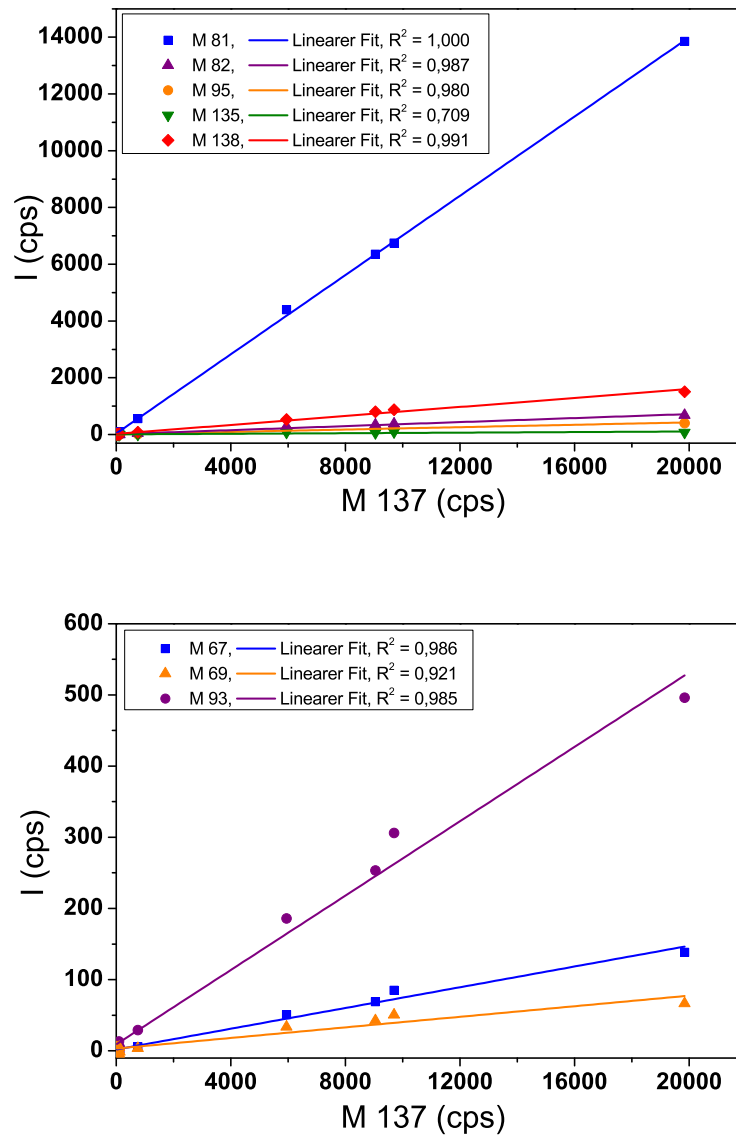


Abbildung A.5.: Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak für β -Pinen.

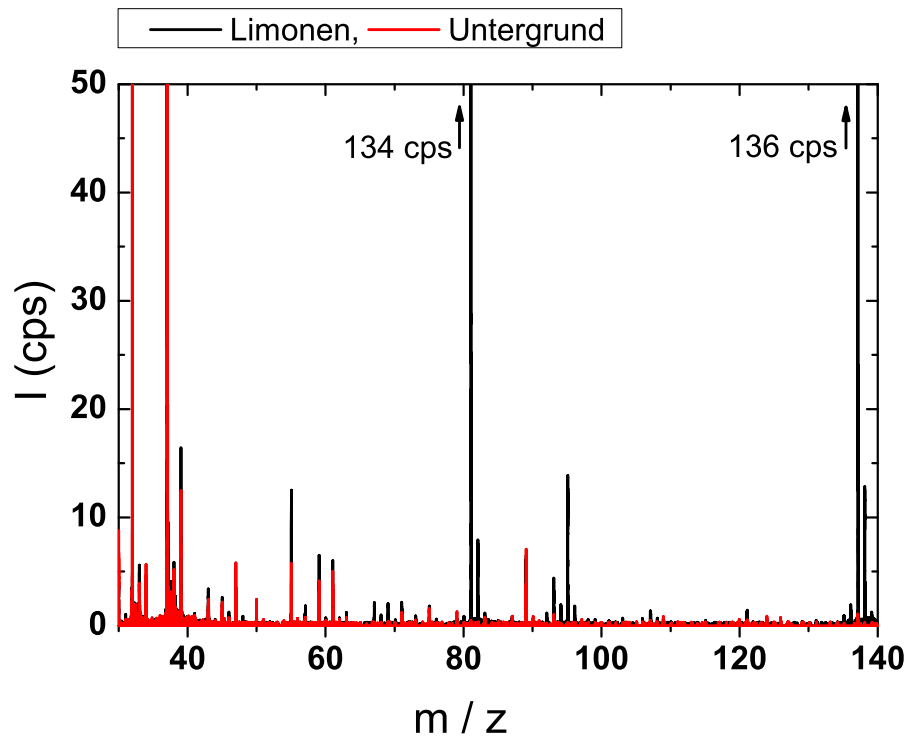
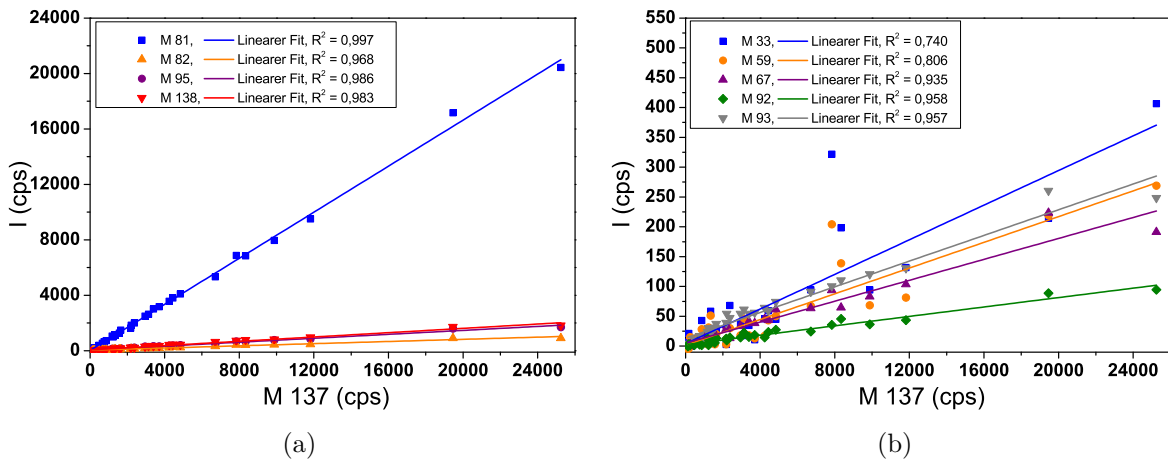


Abbildung A.6.: Spektrum von Limonen

Abbildung A.7.: Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak für Limonen.

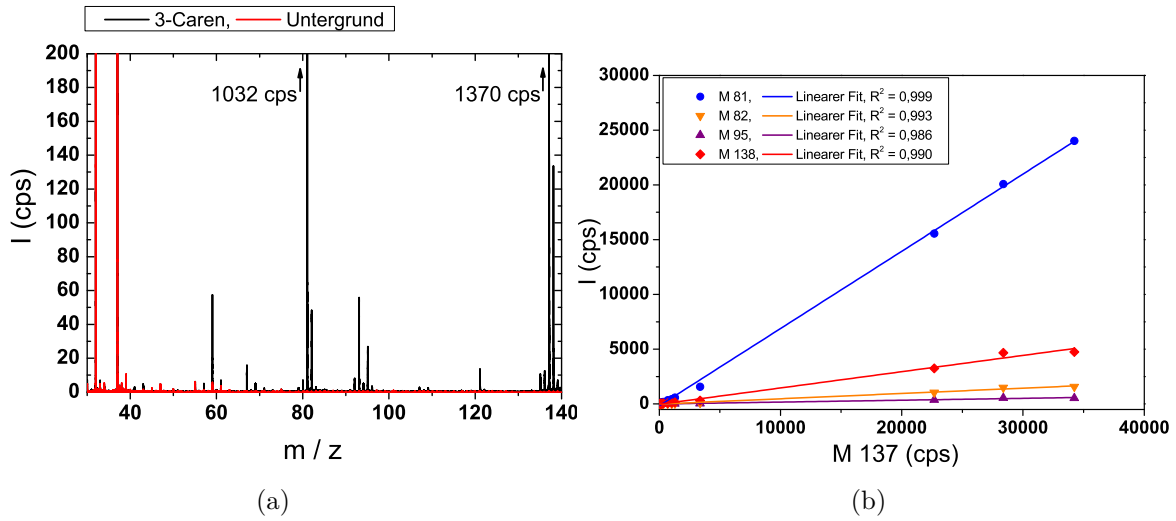


Abbildung A.8.: Spektrum von 3-Caren (a) und Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak.

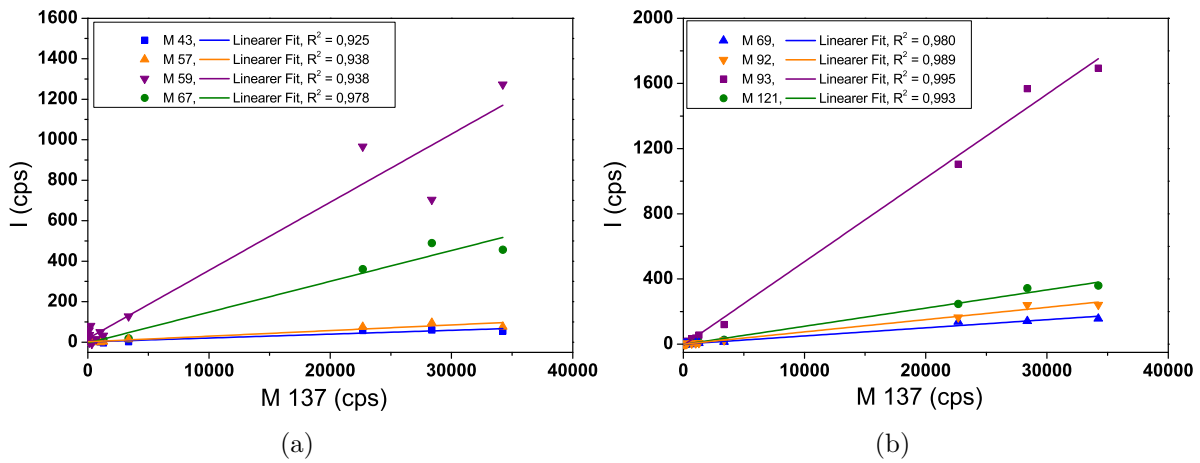


Abbildung A.9.: Korrelationen weiterer Fragmente zum RH^+ -Peak für 3-Caren.

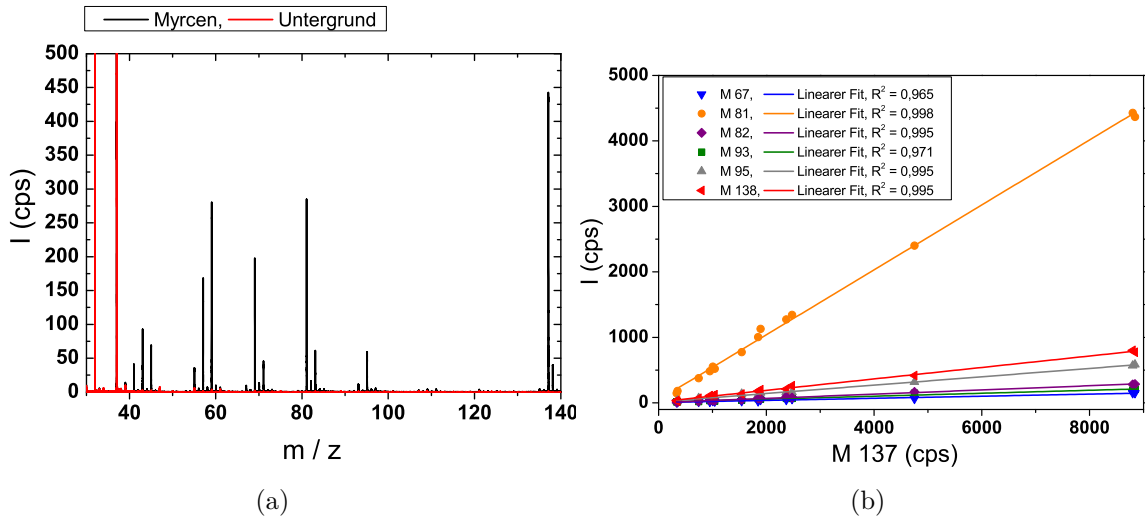


Abbildung A.10.: Spektrum von Myrcen (a) und Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak.

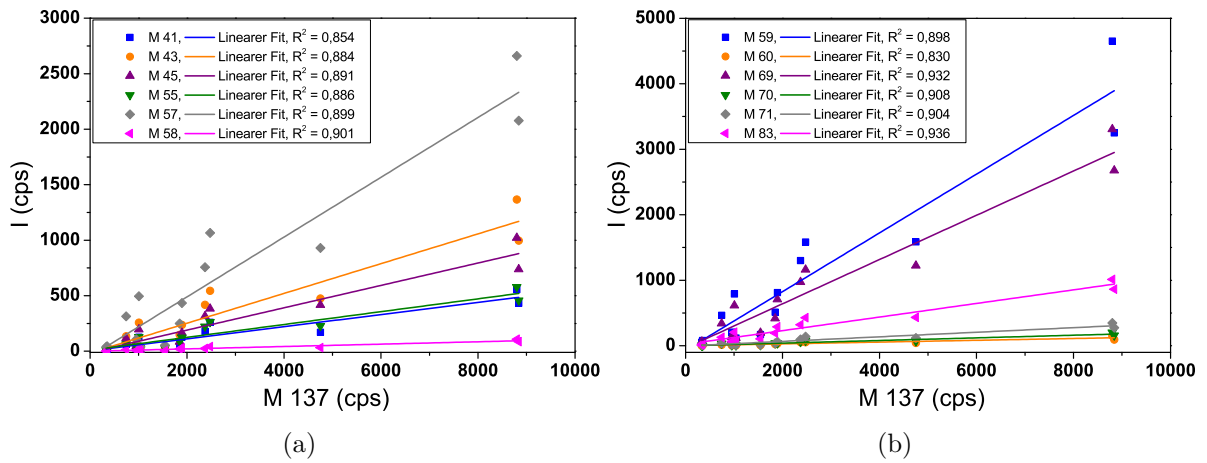


Abbildung A.11.: Korrelationen weiterer Fragmente zum RH^+ -Peak für Myrcen.

Tabelle A.2.: Auswertung (Teil 1) der Messung der Monoterpene zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküllions sind fett gedruckt.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2
alpha-Pinen	33	33,0329	CH ₄ OH ⁺		33,0335	-17,9	2,49	1,54	0,729
	57	57,0703	C ₄ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₆ H ₂	57,0699	7,4	0,55	0,40	
	59	59,0497	C ₃ H ₆ OH ⁺		59,0491	9,5	4,97	2,26	0,753 a)
	67	67,0554	C ₅ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₅ H ₁₀	67,0542	17,5	1,01	0,33	0,981
	81	81,0696	C ₆ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₄ H ₈	81,0699	-3,4	67,84	3,04	0,999
	82	82,0757	C ₆ H ₈ H ⁺ -Isotop		82,0732	30,1	4,20	0,78	0,994
	92	92,0617	C ₇ H ₈ ⁺		92,0621	-3,8	1,18	0,41	0,987
	93	93,0729	C ₇ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₈	93,0699	32,5	4,25	1,21	0,991
	95	95,0852	C ₇ H ₁₀ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₆	95,0855	-3,4	2,14	0,39	0,979
	121	121,102	C ₉ H ₁₂ H ⁺	RH ⁺ -CH ₄	121,1012	6,8	0,70	0,23	
	135	135,1194	C ₁₀ H ₁₄ H ⁺	RH ⁺ -H ₂	135,1168	19,0	1,33	1,12	0,880
	137	137,1341	C₁₀H₁₆H⁺	RH⁺	137,1325	11,7	100	100	
	138	138,1405	C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ -Isotop	RH ⁺ -Isotop	138,1358	33,8	9,65	1,30	0,996
	beta-Pinen	67	67,0554	C ₅ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₅ H ₁₀	67,0542	17,5	1,20	0,66
69		69,0706	C ₅ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₅ H ₈	69,0699	10,5	3,54	4,91	0,921
81		81,0668	C ₆ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₄ H ₈	81,0699	-38,0	81,05	16,97	1,000
82		82,0751	C ₆ H ₈ H ⁺ -Isotop		82,0732	22,8	4,97	2,20	0,987
93		93,0725	C ₇ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₈	93,0699	28,2	5,75	3,96	0,985
95		95,0884	C ₇ H ₁₀ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₆	95,0855	30,2	2,44	1,03	0,980
135		135,1215	C ₁₀ H ₁₄ H ⁺	RH ⁺ -H ₂	135,1168	34,6	1,19	1,13	0,709
137		137,1341	C₁₀H₁₆H⁺	RH⁺	137,1325	11,7	100	100	
138		138,1416	C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ -Isotop	RH ⁺ -Isotop	138,1358	41,8	10,56	2,79	0,991
Limonen		33	33,0333	CH ₄ OH ⁺		33,0335	-5,8	2,16	2,37
	59	59,0494	C ₃ H ₆ OH ⁺		59,0491	4,4	1,41	1,30	0,806
	67	67,0553	C ₅ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₅ H ₁₀	67,0542	16,0	1,11	0,35	0,935
	81	81,0705	C ₆ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₄ H ₈	81,0699	7,7	83,99	3,40	0,997
	82	82,0745	C ₆ H ₈ H ⁺ -Isotop		82,0732	15,5	5,62	1,25	0,968
	92	92,0645	C ₇ H ₈ ⁺		92,0621	26,6	0,55	0,36	0,958
	93	93,0713	C ₇ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₈	93,0699	15,3	1,61	0,57	0,957
	95	95,0868	C ₇ H ₁₀ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₆	95,0855	13,4	9,64	2,44	0,986
	137	137,1348	C₁₀H₁₆H⁺	RH⁺	137,1325	16,8	100	100	
	138	138,1396	C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ -Isotop	RH ⁺ -Isotop	138,1358		10,33	2,10	0,983
Kommentare:	a) Unwahrscheinliches Produkt bei der Fragmentierung von Pinen ?!								

Tabelle A.3.: Auswertung (Teil 2) der Messung der Monoterpene zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2	
3-Caren	43	43,054	$C_3H_3H^+$	$RH^+ - C_7H_{13}$	43,0542	-5,3	1,31	2,37	0,925	
	57	57,0694	$C_4H_8H^+$	$RH^+ - C_6H_8$	57,0699	-8,4	1,26	1,54	0,938	
	59	59,0496	$C_3H_6OH^+$		59,0491	7,8	14,75	17,75	0,938 b)	
	67	67,055	$C_5H_6H^+$	$RH^+ - C_5H_{10}$	67,0542	11,5	1,14	0,51	0,978	
	69	69,0698	$C_5H_8H^+$	$RH^+ - C_5H_8$	69,0699	-1,1	0,81	0,77	0,980	
	81	81,0652	$C_6H_8H^+$	$RH^+ - C_4H_8$	81,0699	-57,7	57,45	10,69	0,999 c)	
	82	82,0724	$C_6H_8H^+$ -Isotop		82,0732	-10,1	3,11	1,81	0,993	
	92	92,0653	$C_7H_8^+$		92,0621	35,3	0,88	0,61	0,989	
	93	93,0695	$C_7H_8H^+$	$RH^+ - C_3H_8$	93,0699	-4,0	5,04	1,37	0,995	
	95	95,0857	$C_7H_{10}H^+$	$RH^+ - C_3H_6$	95,0855	1,8	1,60	0,67	0,986	
	121	121,102	$C_9H_{12}H^+$	$RH^+ - CH_4$	121,1012	6,6	1,28	1,14	0,993	
	137	137,1348	$C_{10}H_{16}H^+$	RH^+	137,1325	16,8	100			
	138	138,1348	$C_{10}H_{16}H^+$ -Isotop	RH^+ -Isotop	138,1358	-7,5	11,80	2,72	0,990	
	Myrcen	41	41,0377	$C_3H_4H^+$	$RH^+ - C_7H_{12}$	41,0386	-21,4	5,39	3,50	0,854
		43	43,0538	$C_3H_3H^+$	$RH^+ - C_7H_{13}$	43,0542	-9,9	11,64	7,31	0,884
		45	45,0335	$C_2H_4OH^+$		45,0335	0,2	9,05	5,51	0,891
		55	55,0527	$C_4H_6H^+$	$RH^+ - C_6H_{10}$	55,0542	-27,7	5,88	3,35	0,886
		57	57,0697	$C_4H_8H^+$	$RH^+ - C_6H_8$	57,0699	-3,1	22,72	14,73	0,899
58		58,0725	$C_4H_8H^+$ -Isotop		58,0732	-12,6	1,09	0,53	0,901	
59		59,049	$C_3H_6OH^+$		59,0491	-2,4	38,32	21,42	0,898 d)	
60		60,0516	$C_3H_6OH^+$ -Isotop		60,0525	-14,9	1,43	0,74	0,830	
67		67,0546	$C_5H_6H^+$	$RH^+ - C_5H_{10}$	67,0542	5,6	2,06	0,54	0,965	
69		69,0696	$C_5H_8H^+$	$RH^+ - C_5H_8$	69,0699	-4,0	30,07	15,25	0,932	
70		70,0736	$C_5H_8H^+$ -Isotop		70,0732	5,3	1,85	1,27	0,908	
71		71,085	$C_5H_{10}H^+$	$RH^+ - C_5H_6$	71,0855	-7,4	3,23	1,72	0,904	
81		81,0692	$C_6H_8H^+$	$RH^+ - C_4H_8$	81,0699	-8,3	51,68	3,63	0,998	
82		82,0735	$C_6H_8H^+$ -Isotop		82,0732	3,3	3,38	0,38	0,995	
83		83,086	$C_6H_{10}H^+$	$RH^+ - C_4H_6$	83,0855	5,7	11,23	4,89	0,936	
93		93,0707	$C_7H_8H^+$	$RH^+ - C_3H_8$	93,0699	8,8	2,99	0,50	0,971	
95		95,084	$C_7H_{10}H^+$	$RH^+ - C_3H_6$	95,0855	-16,1	7,59	1,26	0,995	
137		137,1328	$C_{10}H_{16}H^+$	RH^+	137,1325	2,2	100			
138	138,1364	$C_{10}H_{16}H^+$ -Isotop	RH^+ -Isotop	138,1358	4,1	9,72	1,36	0,995		
Kommentare:	b) Vermutlich kein Fragment, eher Verunreinigung der Probe; c) Schlecht kalibriert, wg. Starken Konzentrationsschwankungen d) Vermutlich kein Fragment, eher Verunreinigung der Probe									

A.3. Aromatische Verbindungen

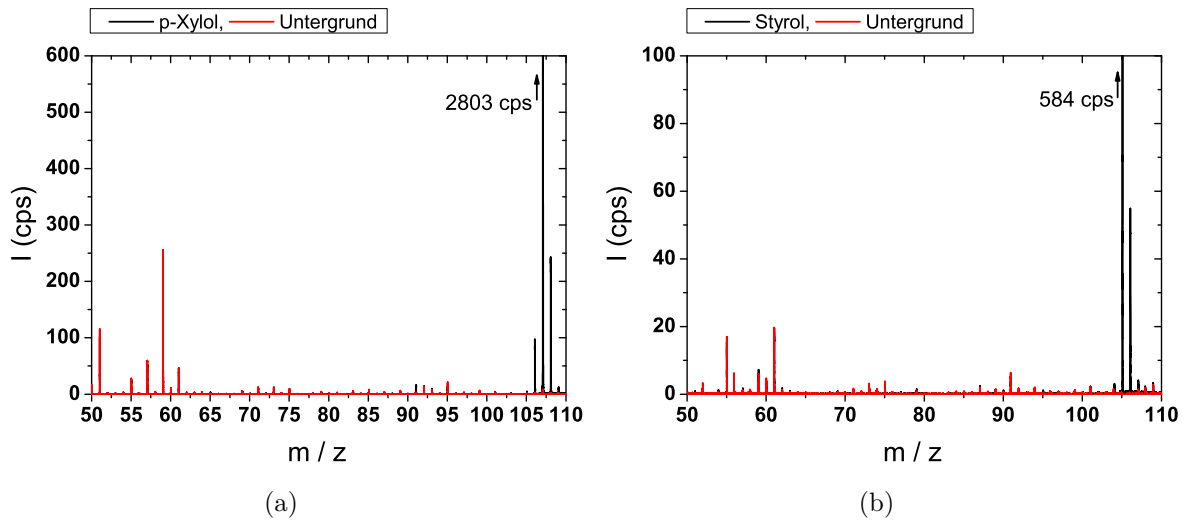


Abbildung A.12.: Spektren von p-Xylol (a) und Styrol (b).

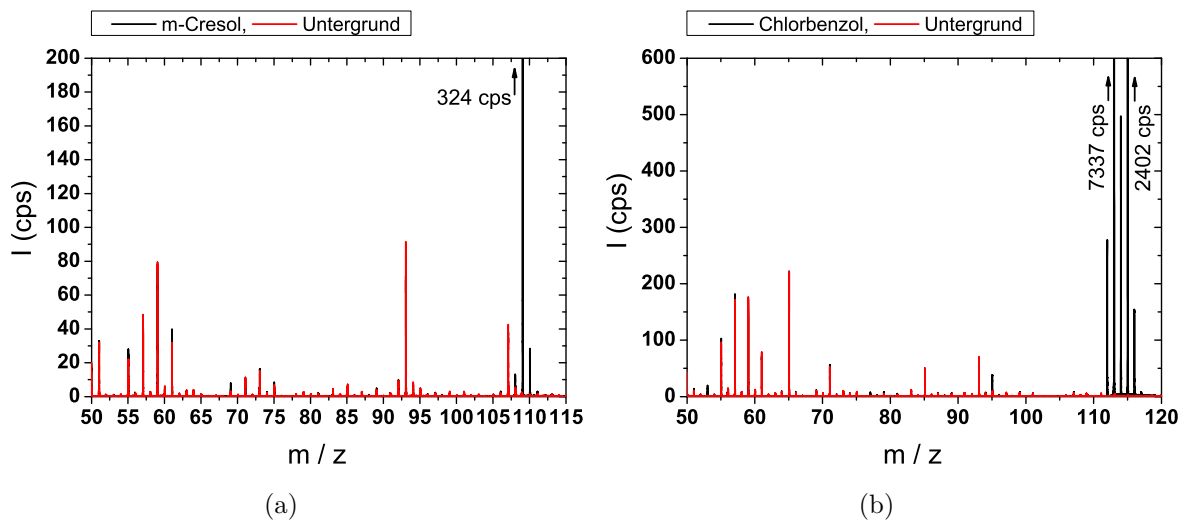


Abbildung A.13.: Spektren von m-Cresol (a) und Chlorbenzol (b).

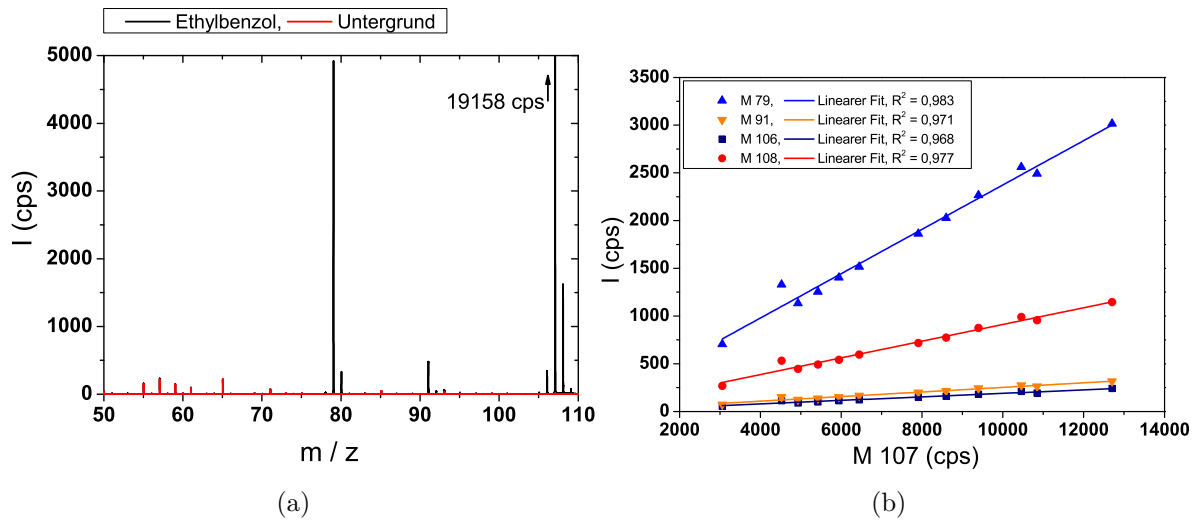


Abbildung A.14.: Spektrum von Ethylbenzol (a) und Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak (b).

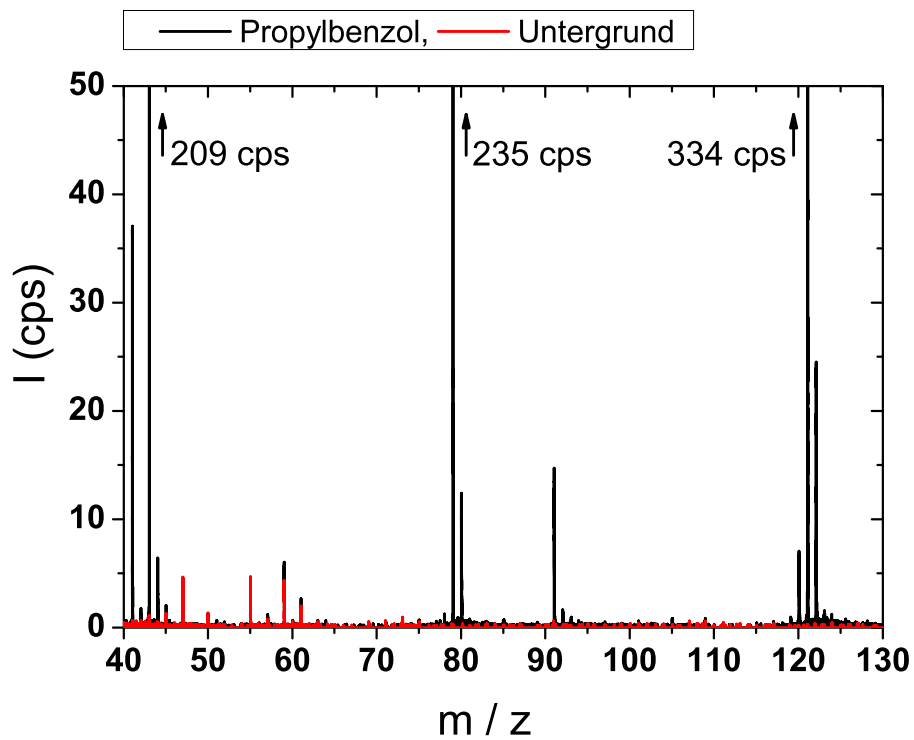


Abbildung A.15.: Spektrum von Propylbenzol.

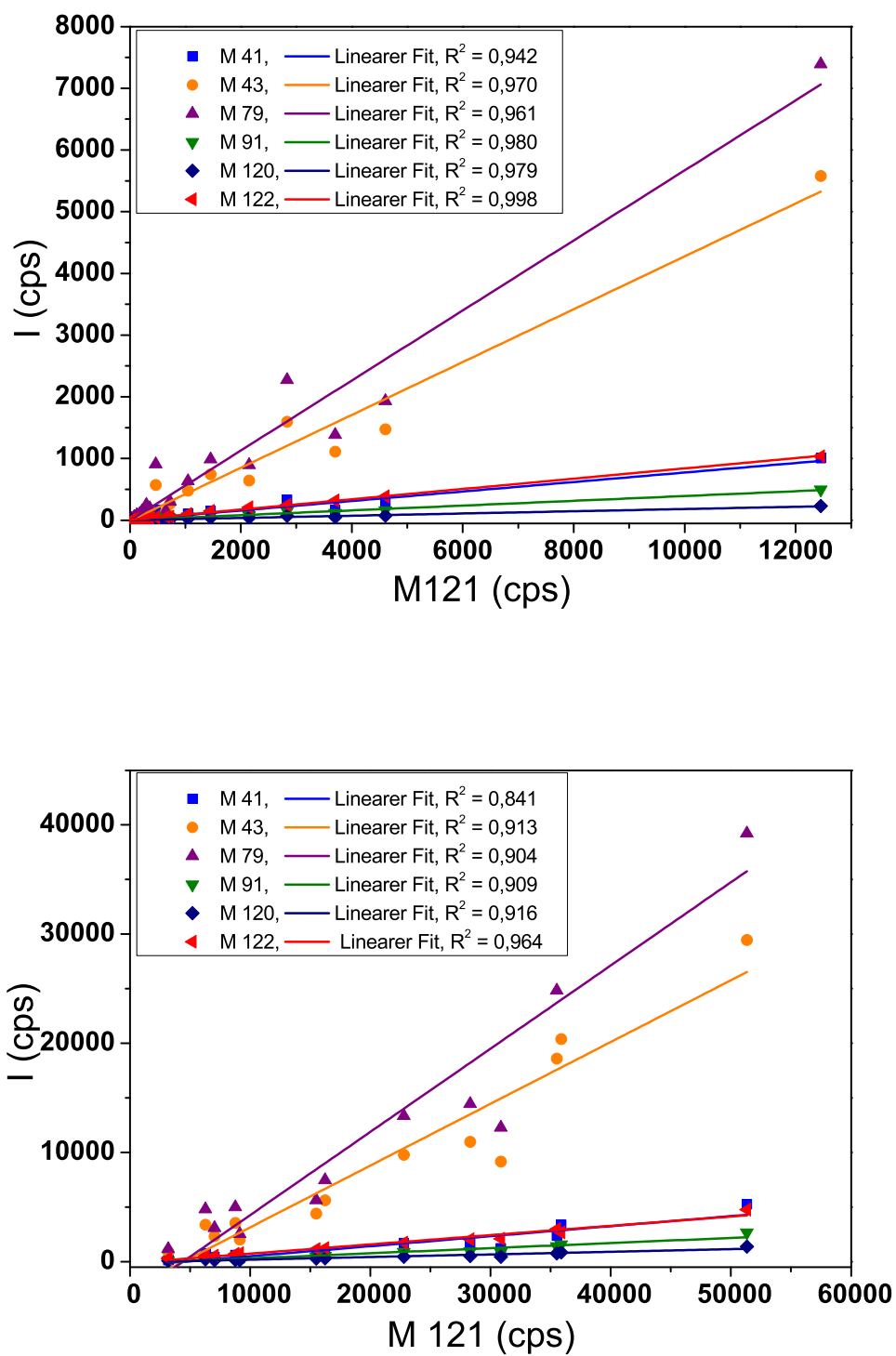


Abbildung A.16.: Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R⁺-Peaks zum RH⁺-Peak für Propylbenzol.

Tabelle A.4.: Auswertung (Teil 1) der Messung der Aromatischen Verbindungen zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten sind nur für Fragmente mit einem Anteil > 1 % angegeben.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massen- genauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R ²
Toluol Messung 1	91	91,0555	C ₇ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -H ₂	91,0542	14,0	0,19	0,06	
	92	92,0623	C ₇ H ₇ ⁺	R ⁺	92,0621	2,7	3,70	0,23	1,000
	93	93,0689	C₇H₈H⁺	RH⁺	93,0699	-10,5	100,00		
	94	94,0732		RH ⁺ -Isotop	94,0732	-0,3	7,80	0,41	1,000
Toluol Messung 2	51	51,0157	?				0,07	0,02	a)
	53	53,0015	?				0,03	0,01	b)
	53	53,0387	C ₄ H ₄ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₄	53,0386	2,3	0,04	0,01	
	91	91,0539	C ₇ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -H ₂	91,0542	-3,6	0,22	0,03	
	92	92,0611	C ₇ H ₇ ⁺	R ⁺	92,0621	-10,3	3,51	0,09	0,999
	93	93,0679	C₇H₈H⁺	RH⁺	93,0699	-21,2	100,00		
94	94,0717		RH ⁺ -Isotop	94,0732	-16,3	7,86	0,22	0,999	
p-Xylol	65	65,0398	C ₃ H ₄ H ⁺	RH ⁺ -C ₆ H ₈	65,0386	18,8	0,04	0,02	
	79	79,0558	C ₆ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₆	79,0542	20,2	0,03	0,03	
	91	91,0569	C ₇ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₂ H ₆	91,0542	29,4	0,33	0,07	
	105	105,0744	C ₈ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -H ₂	105,0699	43,1	0,15	0,03	
	106	106,0818	C ₈ H ₁₀ ⁺	R ⁺	106,0777	38,6	3,42	0,19	
	107	107,0825	C₈H₁₀H⁺	RH⁺	107,0855	-28,3	100,00		
	108	108,0932		RH ⁺ -Isotop	108,0889	40,0	8,80	0,24	
o-Xylol	65	65,0398	C ₃ H ₄ H ⁺	RH ⁺ -C ₆ H ₈	65,0386	18,8	0,13	0,10	
	79	79,0558	C ₆ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₃ H ₆	79,0542	20,2	0,23	0,15	
	91	91,0569	C ₇ H ₆ H ⁺	RH ⁺ -C ₂ H ₆	91,0542	29,4	0,40	0,08	
	105	105,0744	C ₈ H ₈ H ⁺	RH ⁺ -H ₂	105,0699	43,1	0,09	0,04	
	106	106,0818	C ₈ H ₁₀ ⁺	R ⁺	106,0777	38,6	3,52	0,10	
	107	107,0825	C₈H₁₀H⁺	RH⁺	107,0855	-28,3	100,00		
108	108,0932		RH ⁺ -Isotop	108,0889	40,0	8,51	0,39		
Kommentare:	a) nicht identifiziert; b) nicht identifiziert								

Tabelle A.5.: Auswertung (Teil 2) der Messung der Aromatischen Verbindungen zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten sind nur für Fragmente mit einem Anteil $> 1\%$ angegeben.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2	
Ethylbenzol	78	78,0447	$C_6H_6^+$	$R^+ - C_2H_4$	78,0464	-21,8	0,11	0,01		
	79	79,0533	$C_6H_6H^+$	$RH^+ - C_2H_4$	79,0542	-11,4	24,00	1,75	0,983	
	91	91,0537	$C_7H_6H^+$	$RH^+ - CH_4$	91,0542	-5,8	2,58	0,25	0,971	
	93	93,0687	$C_7H_8H^+$	$RH^+ - CH_2$	93,0699	-12,6	0,11	0,06		
	105	105,0686	$C_8H_8H^+$	$RH^+ - H_2$	105,0699	-12,2	0,12	0,01		
	106	106,0769	$C_8H_{10}^+$	R^+	106,0777	-7,6	1,93	0,18	0,968	
	107	107,0836	$C_8H_{10}H^+$	RH^+	107,0855	-17,7	100,00	100,00		
	108	108,0878		$RH^+ - \text{Isotop}$	108,0889	-10,0	9,30	0,79	0,912	
	Propylbenzol Messung 1	41	41,039	$C_3H_4H^+$	$RH^+ - C_6H_8$	41,0386	10,3	9,95	6,54	0,942
		43	43,054	$C_3H_6H^+$	$RH^+ - C_6H_6$	43,0542	-5,3	45,95	17,83	0,970
79		79,0525	$C_6H_6H^+$	$RH^+ - C_3H_6$	79,0542	-21,5	59,98	29,52	0,961	
91		91,0529	$C_7H_6H^+$	$RH^+ - C_2H_6$	91,0542	-14,6	5,54	2,35	0,980	
120		120,0946	$C_9H_{12}^+$	R^+	120,0934	10,4	2,46	1,44	0,979	
121		121,1006	$C_9H_{12}H^+$	RH^+	121,1012	-5,0	100,00	100,00		
122		122,1045		$RH^+ - \text{Isotop}$	122,1045	-0,3	10,53	4,28	0,998	
Propylbenzol Messung 2		41	41,0391	$C_3H_4H^+$	$RH^+ - C_6H_8$	41,0386	12,8	6,55	2,62	0,841
		43	43,0537	$C_3H_6H^+$	$RH^+ - C_6H_6$	43,0542	-12,2	39,79	12,05	0,913
		79	79,0555	$C_6H_6H^+$	$RH^+ - C_3H_6$	79,0542	16,4	53,81	17,55	0,904
	91	91,0576	$C_7H_6H^+$	$RH^+ - C_2H_6$	91,0542	37,0	3,61	0,86	0,909	
	120	120,1	$C_9H_{12}^+$	R^+	120,0934	55,4	2,05	0,51	0,916	
	121	121,1047	$C_9H_{12}H^+$	RH^+	121,1012	28,9	100,00	100,00		
122	122,1133		$RH^+ - \text{Isotop}$	122,1045	71,8	7,87	1,04	0,964		

Tabelle A.6.: Auswertung (Teil 3) der Messung der Aromatischen Verbindungen zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten sind nur für Fragmente mit einem Anteil $> 1\%$ angegeben.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2	
Chlorbenzol	51	51,0212	$C_4H_2H^+$		51,0229	-33,8	0,12	0,02		
	53	53,0015	C_3OH^+		53,0022	-13,0	0,03	0,01		
	53	53,0381	$C_4H_4H^+$		53,0386	-9,0	0,17	0,02		
	77	77,0407	$C_6H_4H^+$		77,0386	27,6	0,10	0,01		
	79	79,0536	$C_6H_6H^+$		79,0542	-7,9	0,05	0,01		
	81	81,0329	$C_5H_4OH^+$		81,0335	-7,3	0,03	0,00		
	95	95,0482	$C_6H_6OH^+$		95,0491	-9,9	0,36	0,03		
	112	112,0069	$C_6H_5Cl^+$	R^+	112,0074	-4,7	3,87	0,16	0,993	
	113	113,0133	$C_6H_5ClH^+$	RH^+	113,0153	-17,3	100,00			
	114	114,0181	$C_5(^{13}C)H_5ClH^+$	$RH^+ - (^{13}C)\text{Isotop}$	114,0186	-4,5	7,91	0,27	0,995	
	115	115,0112	$C_6H_5(^{37}Cl)H^+$	$RH^+ - (^{37}Cl)\text{-Isotop}$	115,0123	-9,6	32,45	0,80	0,997	
	116	116,0155	$C_5(^{13}C)H_5(^{37}Cl)H^+$	$RH^+ - (^{13}C, ^{37}Cl)\text{-Isot.}$	116,0157	-1,4	2,19	0,10	0,994	
	Butylbenzol	39	39,022	$C_3H_2H^+$		39,0229	-23,7	0,14	0,05	
		41	41,0382	$C_3H_4H^+$		41,0386	-9,2	4,84	0,11	0,998
53		53,0024	C_3OH^+	$RH^+ - C_7H_{10}$	53,0022	3,9	0,02	0,00		
53		53,0382	$C_4H_4H^+$		53,0386	-7,1	0,01	0,00		
57		57,0689	$C_4H_8H^+$	$RH^+ - C_6H_6$	57,0699	-17,1	100,00		1,000	
58		58,0724	$C_4H_8H^+ \text{-Isotop}$	$(RH^+) \text{-Isot.} - C_2H_6$	58,0732	-14,3	4,58	0,13	0,995	
59		59,0486	$C_3H_6OH^+$		59,0491	-9,2	6,05	3,06	0,343	
60		60,0516	$C_3H_6OH^+ \text{-Isotop}$		60,0525	-14,9	0,23	0,10		
78		78,047	$C_6H_6^+$		78,0464	7,7	0,14	0,02		
79		79,0538	$C_6H_6H^+$	$RH^+ - C_4H_8$	79,0542	-5,4	19,71	0,45	0,997	
80		80,0569	$C_6H_6H^+ \text{-Isotop}$	$(RH^+) \text{-Isot.} - C_4H_8$	80,0576	-8,5	1,32	0,05	0,988	
91		91,0543	$C_7H_6H^+$	$RH^+ - C_3H_8$	91,0542	0,8	2,17	0,12	0,998	
92		92,0618	$C_7H_7H^+$	$RH^+ - C_3H_7$	92,0621	-2,7	5,23	0,14	0,995	
93		93,0679	$C_7H_8H^+$		93,0699	-21,2	0,43	0,02	c)	
105		105,0704	$C_8H_8H^+$		105,0699	5,0	0,30	0,01		
133		133,1013	$C_{10}H_{12}H^+$		133,1012	0,9	0,63	0,18		
134		134,1098	$C_{10}H_{14}$	R^+	134,1090	6,0	2,25	0,06	0,995	
135	135,1161	$C_{10}H_{14}H^+$	RH^+	135,1168	-5,4	96,67	0,64			
136	136,1219	$C_9(^{13}C)H_{14}H^+$	$RH^+ \text{-Isotop}$	136,1202	12,6	10,68	0,26	0,996		
137	137,1254	$C_8(^{13}C)_2H_{14}H^+$	$RH^+ \text{-Isotop}$	137,1235	13,6	0,67	0,05			

Kommentare: c) Ungewöhnliches Fragment, wg. Ungerader Anzahl H-Atome - evtl. Fragment von R^+ , dafür aber sehr hoch

A.4. Amine und Amide

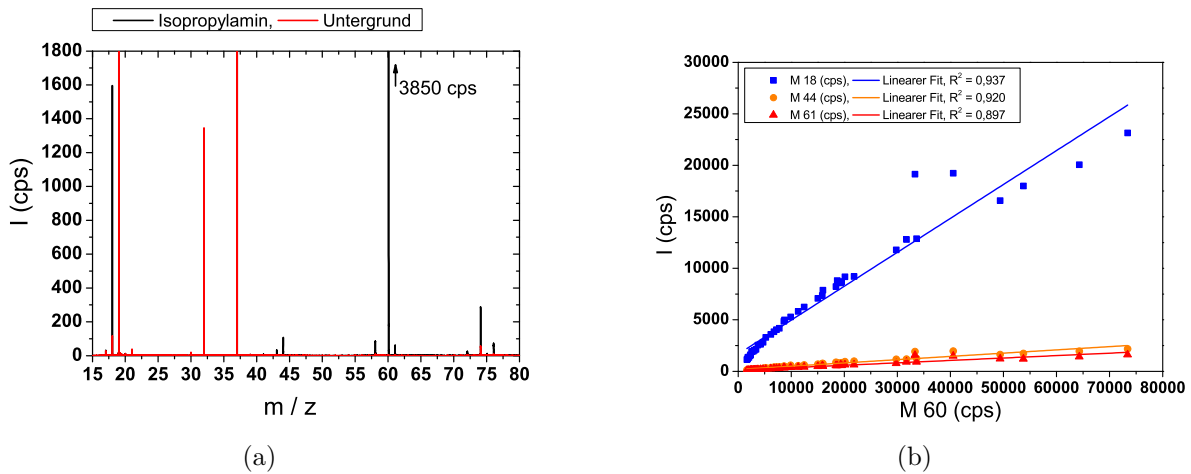


Abbildung A.17.: Spektrum von Isopropylamin (a) und Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak (b).

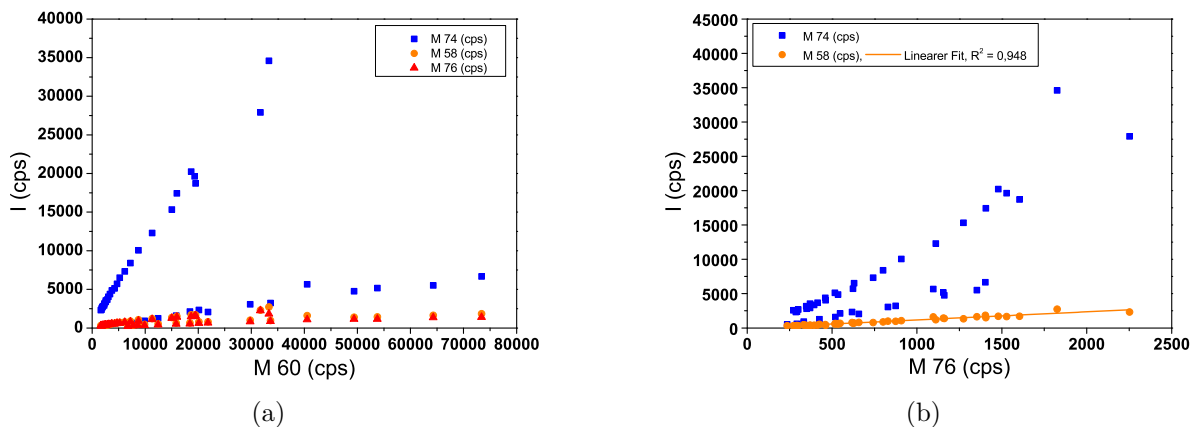


Abbildung A.18.: Korrelation der Peaks M58, M74 und M76 zum RH^+ -Peak von Isopropylamin, die nicht als Fragmente identifiziert wurden (a) und die Korrelation der Peaks M58 und M74 zu M76. Aufgrund der hohen Korrelation kann der Peak M58 als Fragment von M76 betrachtet werden.

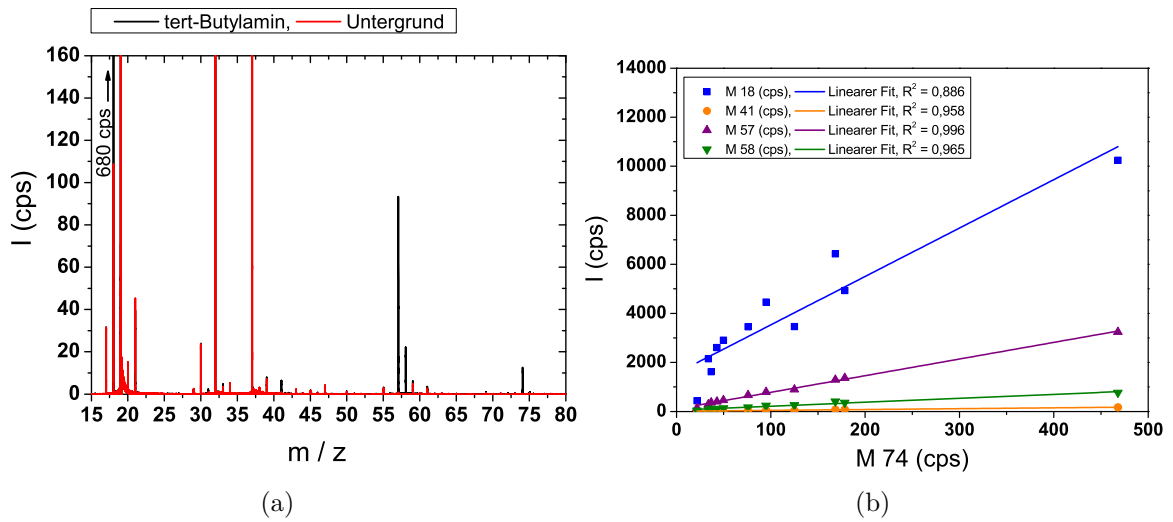


Abbildung A.19.: Spektrum von tert-Butylamin (a) und Korrelationen der Fragmente zum RH^+ -Peak.

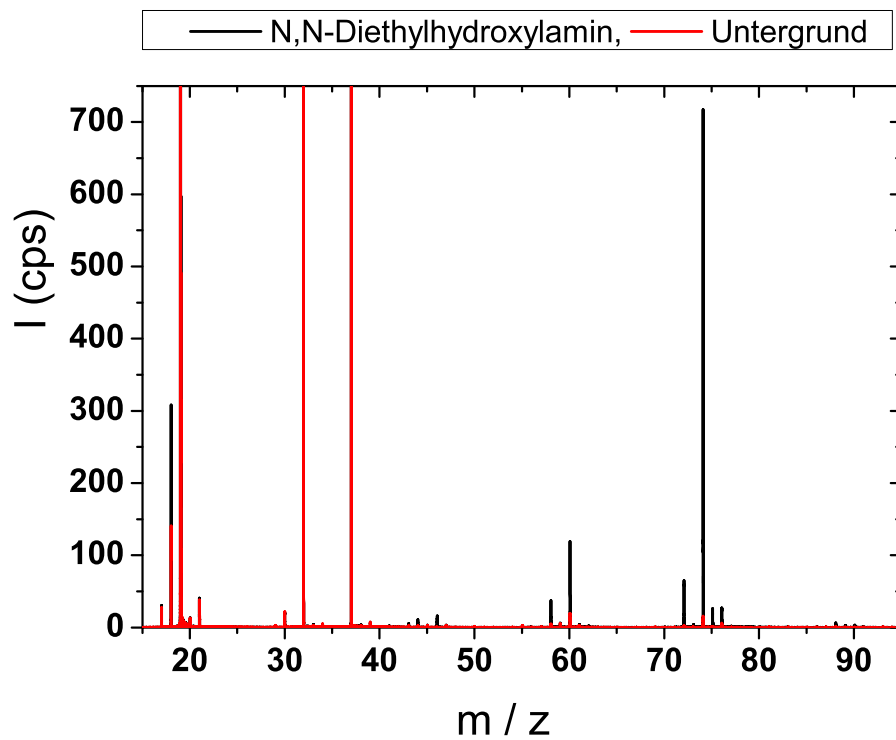


Abbildung A.20.: Spektrum von N,N-Diethylhydroxylamin.

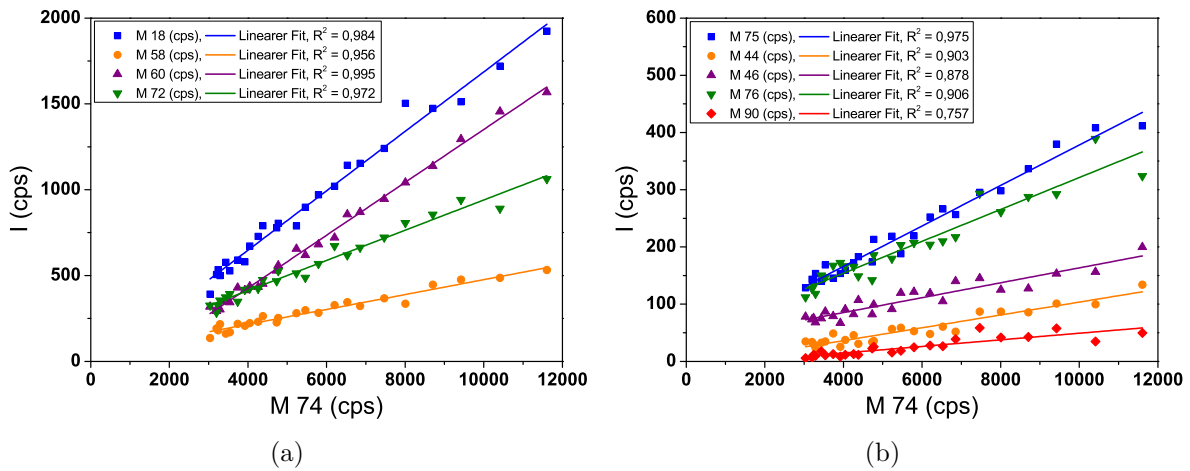


Abbildung A.21.: Korrelation des RH^+ -Peaks (M 90) und der Fragmente zum Fragment mit der höchsten Intensität (M 74).

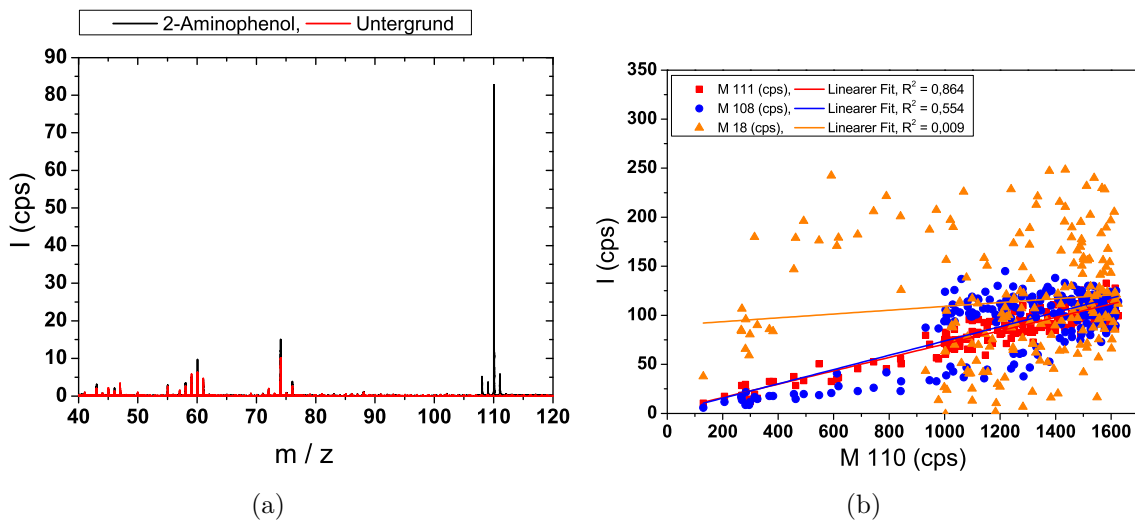


Abbildung A.22.: Spektrum von 2-Aminophenol (a) und Korrelation des Isotopenpeaks und möglicher Fragmente zum RH^+ -Peak.

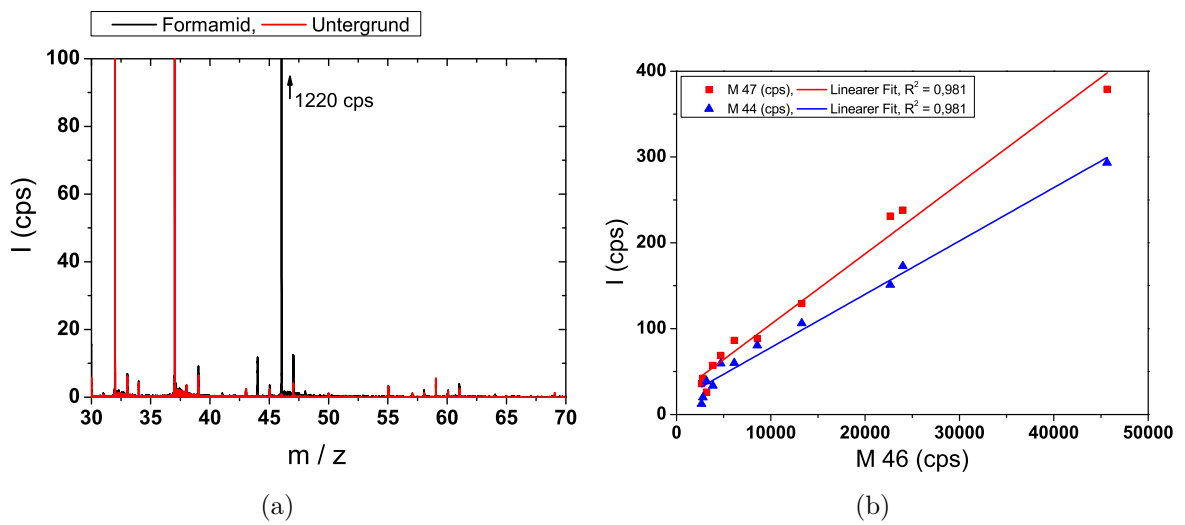


Abbildung A.23.: Spektrum von Formamid (a) und Korrelationen des Fragments und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak.

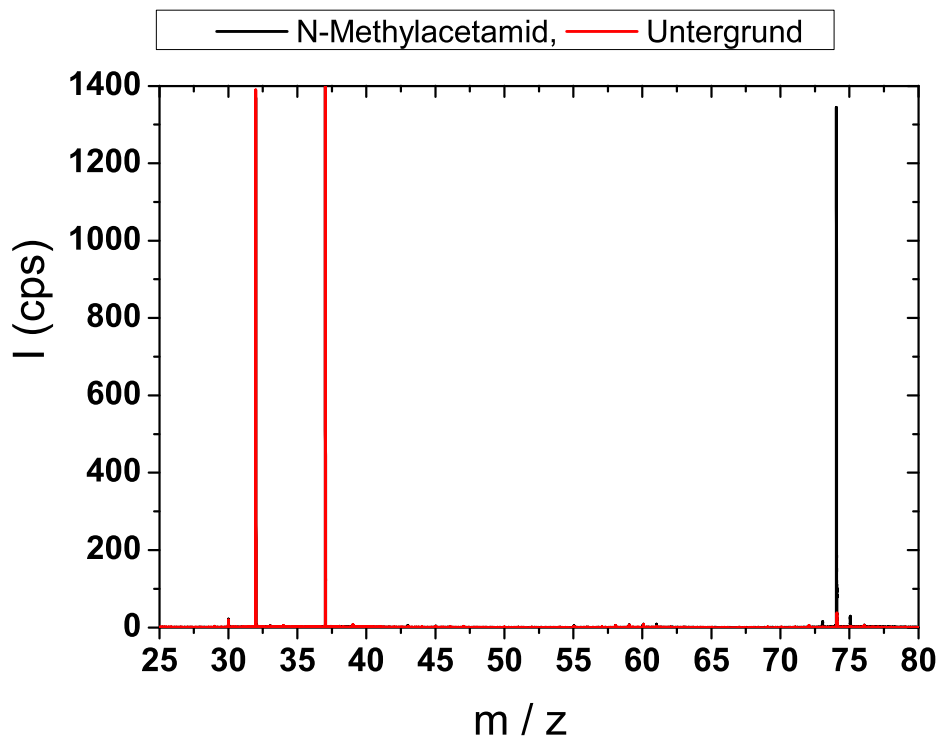


Abbildung A.24.: Spektrum von N-Methylacetamid

Tabelle A.7.: Auswertung (Teil 1) der Messung der Amine zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt.

	Nominale Masse	Gemesene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2
Isopropylamine	18	18,033	NH_4^+	$\text{RH}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$	18,0338	44,4	54,47	12,49	0,937
	44	44,0494	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_4$	44,0495	2,3	5,44	1,30	0,920
	58	58,0659	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{H}_2$	58,0651	13,3	9,70	5,33	a)
	60	60,0799	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NH}^+$	RH^+	60,0808	15,0	100,00		
	61	61,085		$\text{RH}^+ - \text{Isotop}$			3,85	0,96	0,897
	74	74,0965	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ + \text{CH}_2$	74,0964	1,3	79,98	55,91	b)
	76	76,0773	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NOH}^+$	$\text{RH}^+ + \text{O}$	76,0757	21,2	8,88	5,38	c)
tert-Butylamine	18	18,0332	NH_4^+	$\text{RH}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$	18,0338	33,3	100,00		0,886
	41	41,0393	$\text{C}_3\text{H}_4\text{H}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_7\text{N}$	41,0386	17,6	1,34	0,52	0,958
	57	57,0708	$\text{C}_4\text{H}_8\text{H}^+$	$\text{RH}^+ - \text{NH}_3$	57,0699	15,8	21,96	6,57	0,996
	58	58,0654	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_2$	58,0651	4,7	6,06	1,63	0,965
	74	74,0961	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NH}^+$	RH^+	74,0964	4,0	2,81	1,20	
	77	77,0813		$\text{RH}^+ - \text{Isotop}$			2,58	0,24	0,952
1-Amino-2-Propanol	18	18,0335	NH_4^+	$\text{RH}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	18,0338	16,6	12,70	2,24	0,932
	30	30,0332	CH_3NH^+	$\text{RH}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	30,0338	20,0	1,60	0,17	0,933
	58	58,0644	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{H}_2\text{O}$	58,0651	12,1	62,39	1,56	0,998
	76	76,0748	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NOH}^+$	RH^+	76,0757	11,8	100,00		
	77	77,0813		$\text{RH}^+ - \text{Isotop}$	77,0790	29,3	2,58	0,24	0,952
Diethylamine	18	18,0335	NH_4^+	$\text{RH}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$	18,0338	16,6	1,75	0,26	0,650
	58	58,065	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_4$	58,0651	1,7	3,67	0,26	0,961
	72	72,0816	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{H}_2$	72,0808	11,1	6,71	0,45	0,982
	74	74,0958	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NH}^+$	RH^+	74,0964	8,1	100,00		
	75	75,0988		$\text{RH}^+ - \text{Isotop}$	75,0998	13,1	2,98	0,22	0,963
Kommentare:									
a) Korreliert mit M76 und ist daher nicht als reales Fragment von Isopropylamin zu verstehen.									
b) Verunreinigung?; c) Verunreinigung?; d) Wahrscheinlich überlagert mit Isotop von M 57									
e) Korrelation deutlich niedriger als die von anderen Fragmenten, spricht für Verunreinigung									

Tabelle A.8.: Auswertung (Teil 2) der Messung der Amine zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimolekülions sind fett gedruckt.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2
N,N-Diethylhydroxylamine	18	18,0331	NH_4^+	$\text{RH}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	18,0338	38,8	16,33	1,16	0,984
	44	44,0499	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	44,0495	9,6	0,95	0,17	0,903
	46	46,0658	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	46,0651	14,6	1,98	0,32	0,878
	58	58,0649	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_4\text{O}$	58,0651	3,4	5,19	0,55	0,956
	60	60,0814	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_2\text{O}$	60,0808	10,0	11,51	1,46	0,995
	72	72,0818	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{H}_2\text{O}$	72,0808	13,9	10,01	0,72	0,972
	74	74,0996	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{O}$	74,0964	5,4	100,00		
	75	75,101	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NH}^+ - \text{Isotop}$	$(\text{RH}^+ - \text{O}) - \text{Isotop}$	75,0998	16,2	4,04	0,33	0,975
	76	76,0767	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NOH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{CH}_2$	76,0757	13,3	3,66	0,46	0,906
	90	90,0909	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NOH}^+$	RH^+	90,0913	4,4	0,40	0,14	0,757
2-Aminophenol	18	18,0332	NH_4^+		18,0338	33,3	11,00	8,78	0,009
	108	108,0465	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NOH}^+$	$\text{RH}^+ - \text{H}_2$	108,0444	19,4	7,22	2,16	0,554
	110	110,0617	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NOH}^+$	RH^+	110,0600	15,4	100,00		
	111	111,0659		$\text{RH}^+ - \text{Isotop}$	111,0634	22,6	7,04	0,92	0,864
Kommentare:	f) Sehr kleiner Peak; g) Die schlechte Korrelation spricht für eine Verunreinigung h) Teilt sich bei der Korrelation in 2 Bereiche auf								

Tabelle A.9.: Auswertung der Messung der Amide zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind in fett gedruckt.

	Nominale Masse	Gemessene Masse	Summenformel	Prozess	Exakte Masse	Rel. Massengenauigkeit (ppm)	Mittelwert Anteil (%)	Stabw Anteil (%)	R^2
N-Methylacetamide	42	42,0334	$C_2H_3NH^+$	$RH^+ - CH_4O$	42,0338	9,5	-	-	
	59	59,0487	$C_3H_6OH^+$	$RH^+ - NH$	59,0491	6,8	-	-	
	74	74,0594	$C_3H_7NOH^+$	RH^+	74,0600	8,1	100,00		
	75	75,0641		$RH^+ - \text{Isotop}$	75,0634	9,4	2,95	0,31	
Acetamide	18	18,033	NH_4^+		18,0338	44,4	28,70	7,30	0,958
	43	43,0162	$C_2H_2OH^+$	$RH^+ - NH_3$	43,0178	38,2	-	-	
	60	60,0431	$C_2H_5NOH^+$	RH^+	60,0444	21,7	100,00		
	61	61,0252	?		?		-	-	a)
Formamide	33	33,0331	CH_4OH^+	$RH^+ - NH$	33,0335	12,1			b)
	44	44,0129	$CHNOH^+$	$RH^+ - H_2$	44,0131	4,3	0,84	0,24	0,981
	46	46,0276	CH_3NOH^+	RH^+	46,0287	23,9	100,00		
	47	47,0312		$RH^+ - \text{Isotop}$	47,0321	19,0	1,17	0,27	0,981
	61	61,0273	?		?				
Kommentare:	a) Masse des Isotops liegt bei 61,0477; b) korreliert mit M 61, wahrscheinlich Verunreinigung								

B. Anhang - Gasstandards

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Cylinder CC305097 (2000 psi)



June 13, 2009

Multi-component calibration mix.

Compound	Concentration (ppb)	Uncertainty
Ethane	319	±5%
HFC-134a	79.1	±5%
Propane	192	±5%
Butane	131	±5%
Acetaldehyde	564	±5%
Methanol	1015	±5%
Pentane	110	±5%
Ethanol	404	±5%
Isoprene	133	±5%
Propanal	270	±5%
Acetone	265	±5%
2-Propanol	245	±5%
Hexane	93.9	±5%
Methacrolein	220	±5%
1-Propanol	248	±5%
Methyl Vinyl Ketone	204	±5%
Butanal	245	±5%
Methyl Ethyl Ketone	192	±5%
2-Butanol	174	±5%
2-Methyl-3-Buten-2-ol	216	±5%
Benzene	96.5	±5%
Heptane	79.1	±5%
1-Butanol	136	±5%
Pentanal	251	±5%
4-Methyl-2-Pentanone	126	±5%
Toluene	80.2	±5%
Octane	70.0	±5%
Hexanal	184	±5%
Ethylbenzene	71.0	±5%
<i>m</i> -Xylene	70.3	±5%
Nonane	60.3	±5%
α -Pinene	97.6	±5%
Propylbenzene	67.5	±5%
Decane	60.0	±5%
β -Pinene	98.0	±5%
Benzaldehyde	198	±5%
Undecane	47.8	±5%
Dodecane	46.4	±5%

Uncertainty is a conservative estimate of the combination of the uncertainties of the gravimetric preparation and analysis.

Abbildung B.1.: OVOC-Standard

	Air Liquide America Specialty Gases LLC	
---	--	---

Shipped From: 6141 EASTON ROAD, BLDG 1
PLUMSTEADVILLE PA 18949-0310 PO BOX 310

Phone: 800-331-4953 Fax: 215-766-7226

C E R T I F I C A T E O F A N A L Y S I S

RESTEK CORP PO#66742 110 BENNER CIRCLE BELLEFONTE PA 16823	PROJECT #: 01-29105-001 PO#: 66742 ITEM #: 01041901 HPI CUST ITEM #: 34423-PI DATE: 27Jul2010
---	---

CYLINDER #: ST0000143128 FILL PRESSURE: 1800 PSIG SCOTT LOT#: 020101J	ANALYTICAL ACCURACY: +/-10% PRODUCT EXPIRATION: 26Jul2011
---	--

COMPONENT	REQUESTED GAS CONC MOLES	ANALYSIS (MOLES)
BENZENE	100. PPB	110. PPB
CHLOROBENZENE	100. PPB	110. PPB
1,2-DICHLOROBENZENE	100. PPB	100. PPB
1,3-DICHLOROBENZENE	100. PPB	100. PPB
1,4-DICHLOROBENZENE	100. PPB	110. PPB
ETHYLBENZENE	100. PPB	110. PPB
STYRENE	100. PPB	93. PPB
TOLUENE	100. PPB	110. PPB
1,2,4 TRICHLOROBENZENE	100. PPB	110. PPB
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	100. PPB	110. PPB
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	100. PPB	100. PPB
M-XYLENE	100. PPB	110. PPB
O-XYLENE	100. PPB	110. PPB
P-XYLENE	100. PPB	110. PPB
UTROGEN	BALANCE	BALANCE

PART NUMBER: 34423-PI

MANUFACTURED DATE: 20Jul2010 SCOTTY SIZE: HPI


ANALYST: 
COLIN MCCARTY

Abbildung B.2.: TOA-Standard

C. Anhang - Kalibration

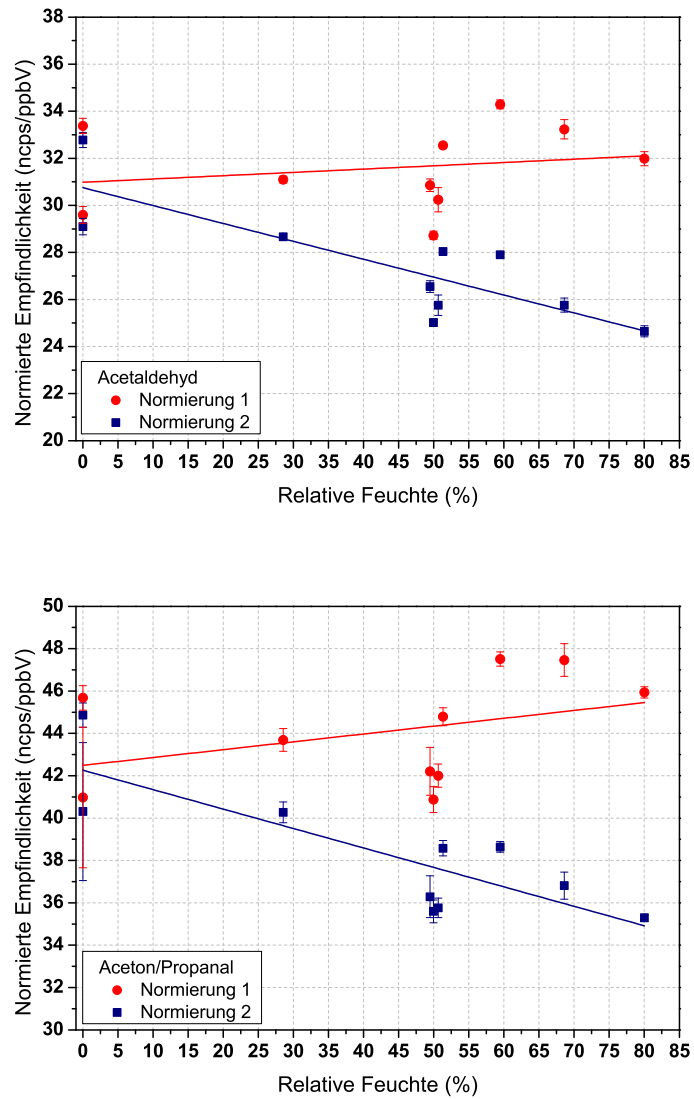


Abbildung C.1.: Normierte Empfindlichkeiten in Abhängigkeit der relativen Feuchten für Acetaldehyd (oben) und Aceton/Propanal (unten). Es sind jeweils die Ergebnisse der beiden Normierungen gezeigt.

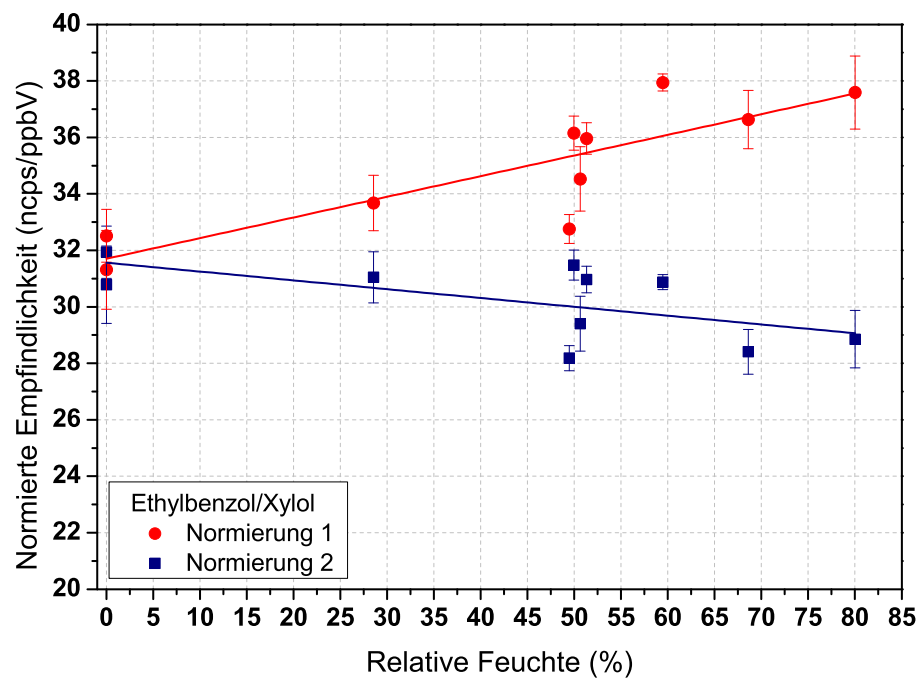


Abbildung C.2.: Normierte Empfindlichkeiten aufgetragen gegen die relative Feuchte für Ethylbenzol/Xylol. Es sind die Ergebnisse der beiden Normierungen gezeigt.

D. Anhang - Laborexperimente

D.1. Toluolabbau an TiO_2

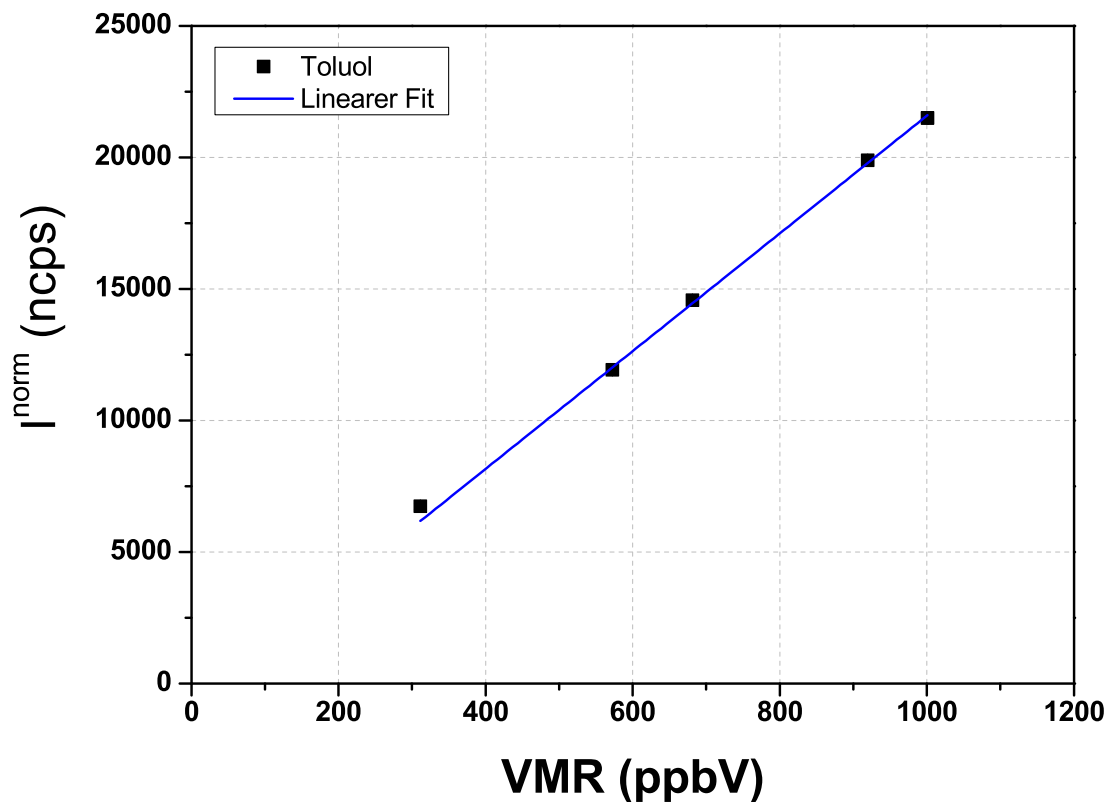


Abbildung D.1.: Kalibrationsgerade von Toluol zur Auswertung des Abbaus an einer TiO_2 -Oberfläche.

D.2. Photooxidation von 3M2NP

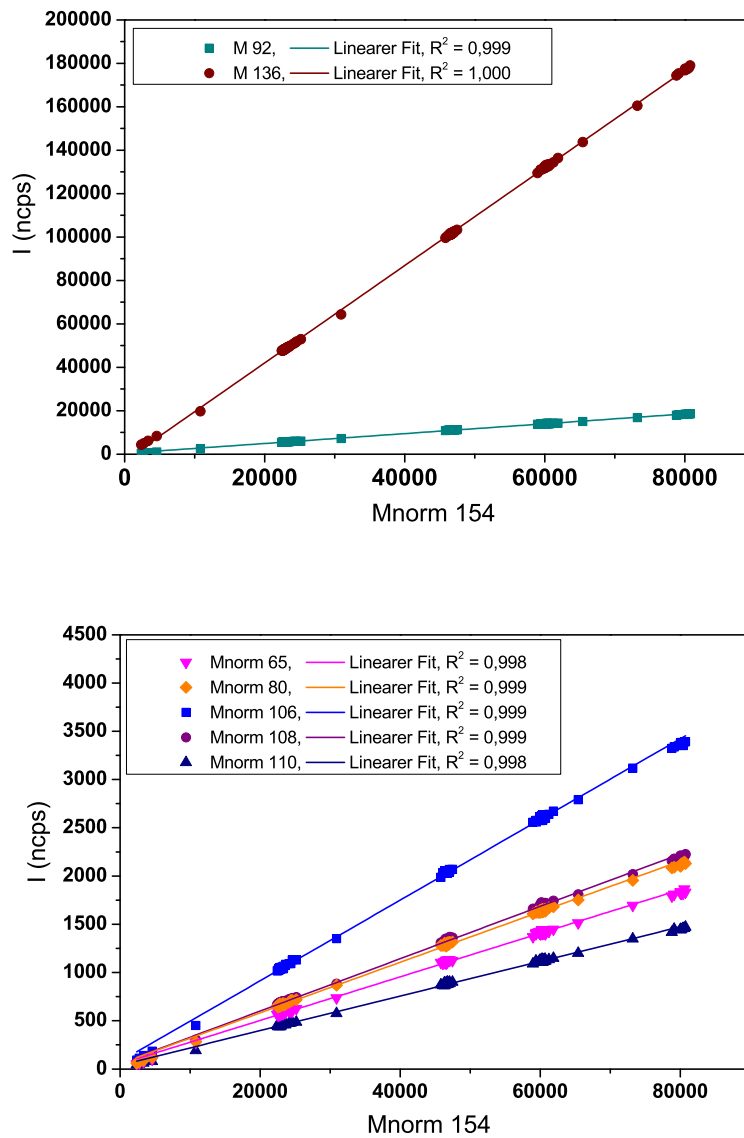


Abbildung D.2.: Korrelationen der Fragmente von 3-Methyl-2-nitrophenol zum Signal des Quasimoleküons.

E. Anhang - PARADE 2011

E.1. Untergrund

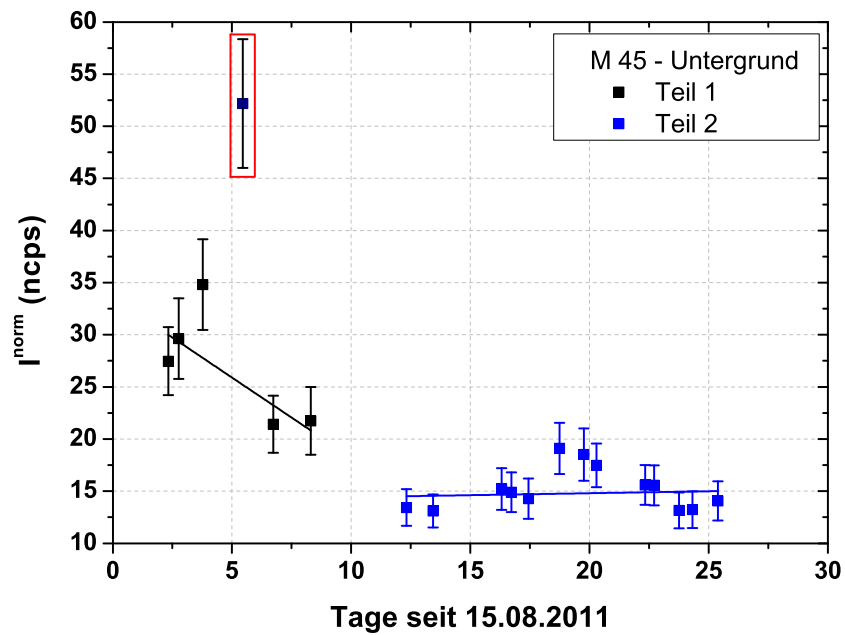


Abbildung E.1.: Normierter Untergrund von Acetaldehyd bei PARADE.

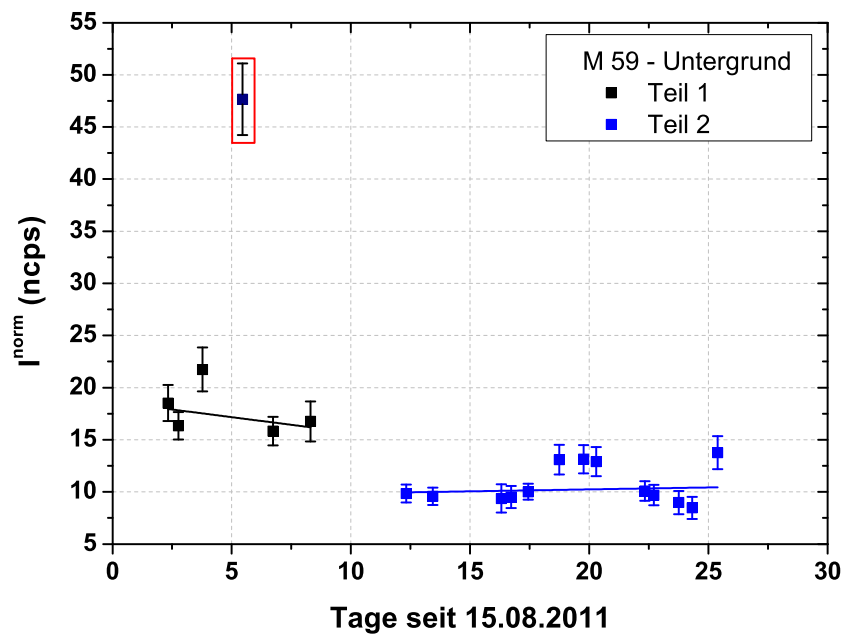


Abbildung E.2.: Normierter Untergrund von Aceton/Propanal bei PARADE.

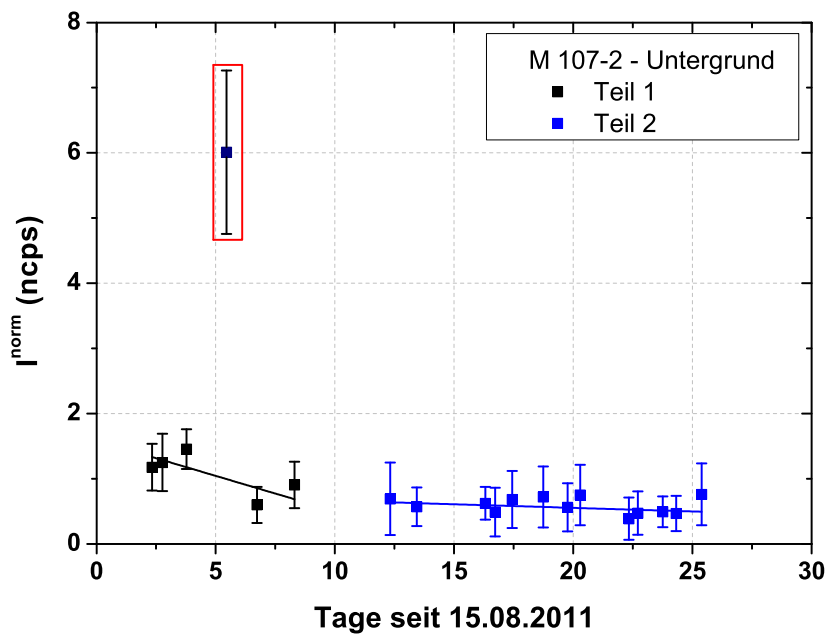


Abbildung E.3.: Normierter Untergrund von Benzol bei PARADE.

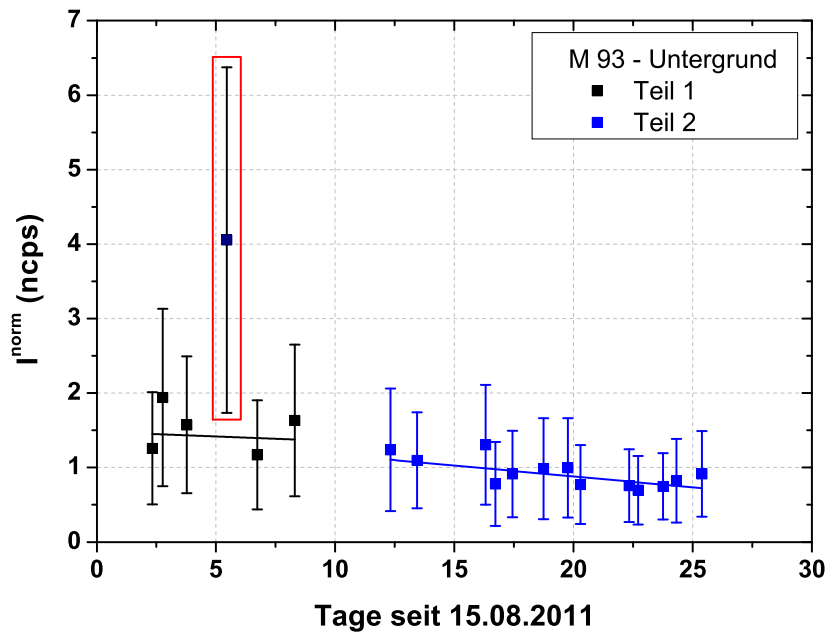


Abbildung E.4.: Normierter Untergrund von Toluol bei PARADE

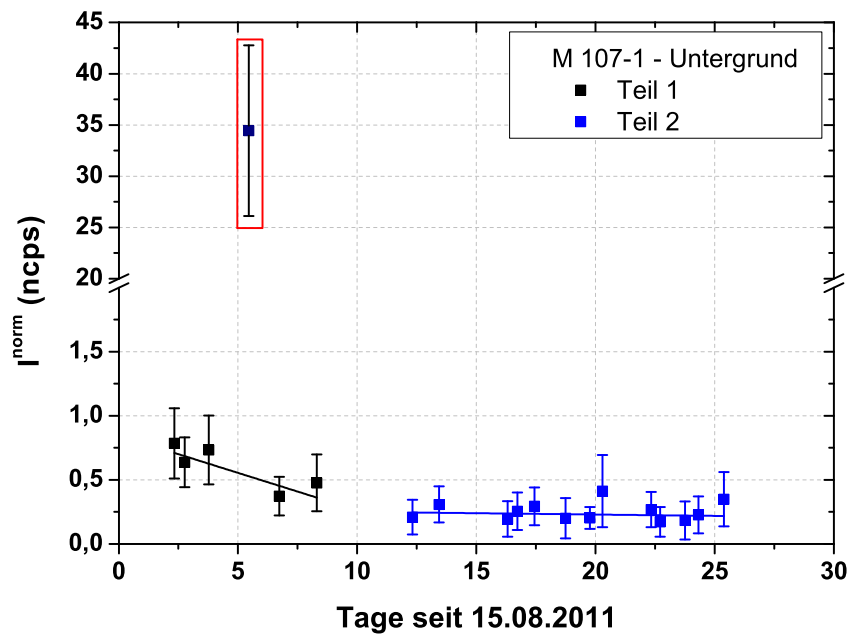


Abbildung E.5.: Normierter Untergrund von Benzaldehyd bei PARADE.

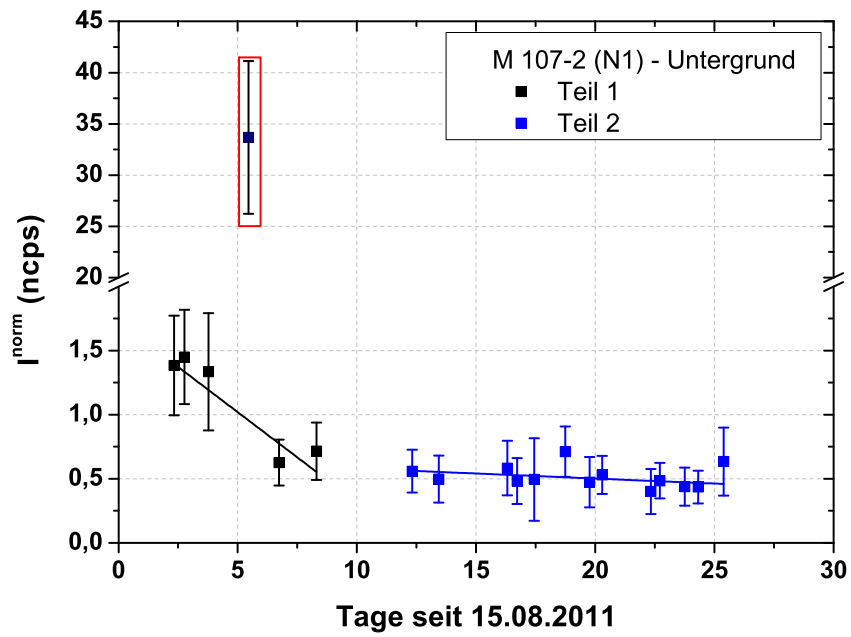


Abbildung E.6.: Normierter Untergrund (Normierung 1) von Ethylbenzol/Xylol bei PARADE.

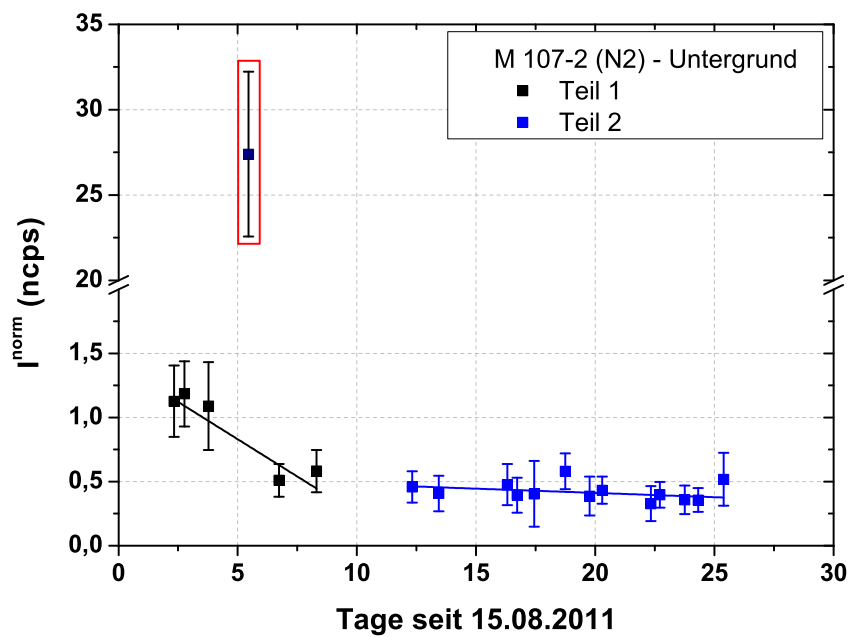


Abbildung E.7.: Normierter Untergrund (Normierung 2) von Ethylbenzol/Xylol bei PARADE.

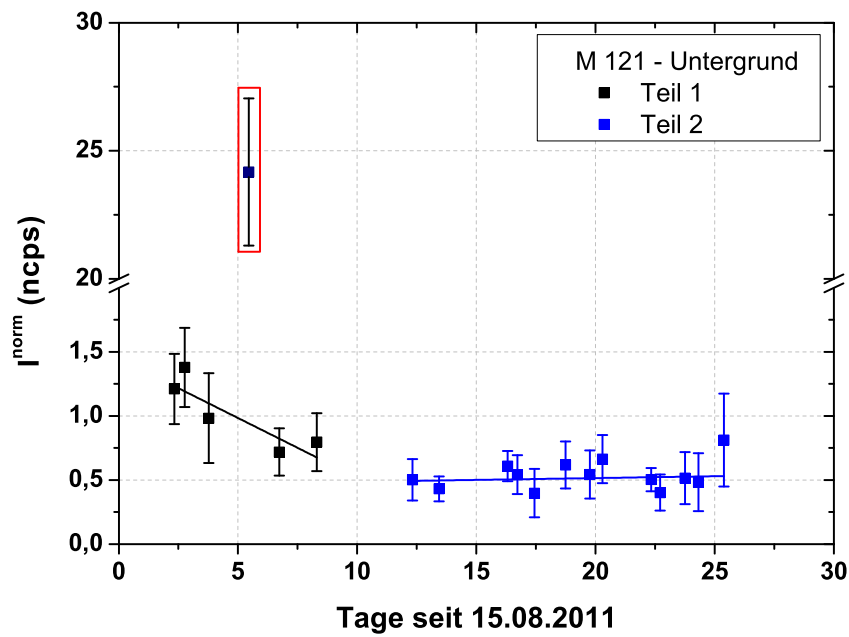
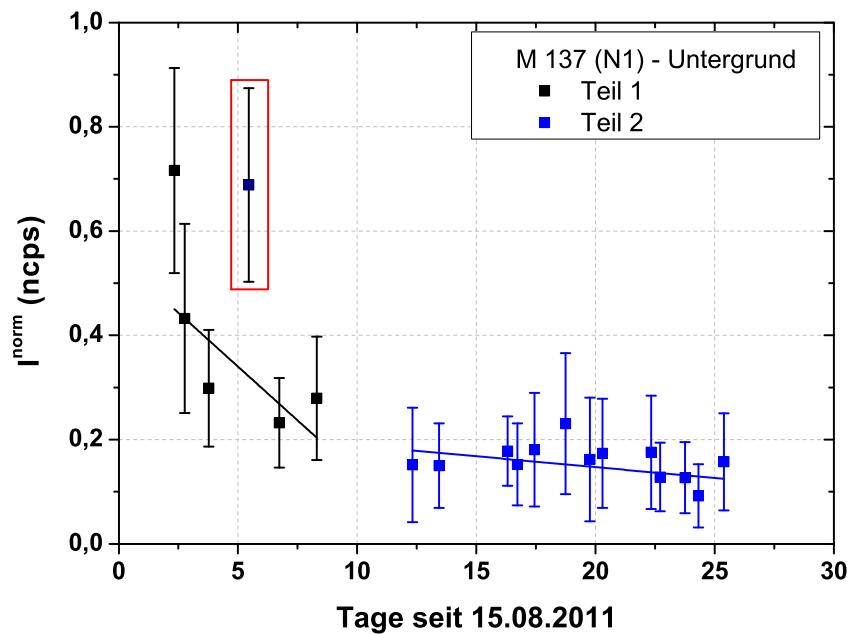
Abbildung E.8.: Normierter Untergrund der C_9 -Aromaten bei PARADE.

Abbildung E.9.: Normierter Untergrund (Normierung 1) der Monoterpane bei PARADE.

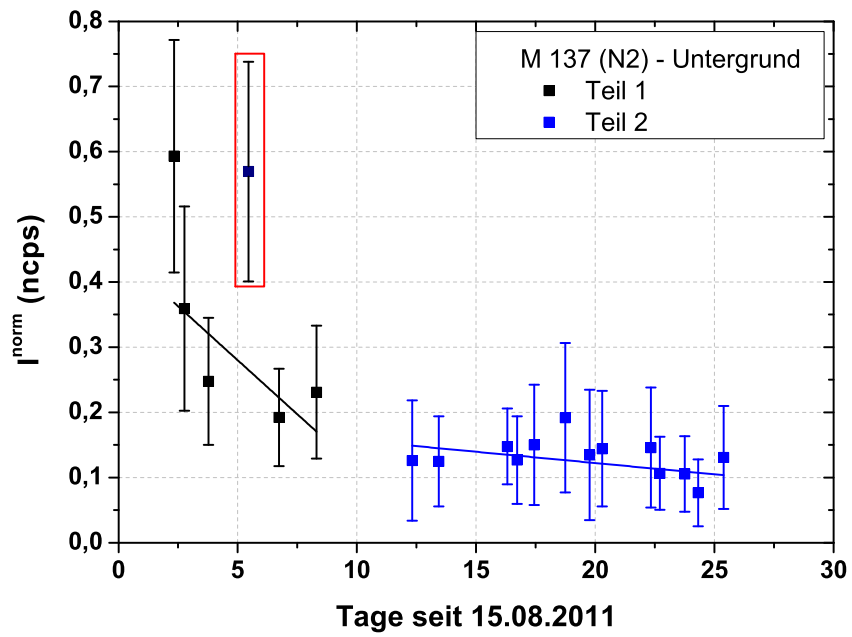


Abbildung E.10.: Normierter Untergrund (Normierung 2) der Monoterpene bei PARADE.

Tabelle E.1.: Parameter der linearen Regression mit Gewichtung der Fehler des Untergrundes bei PARADE. Die Daten wurden in zwei Abschnitten angepasst.

	Fit 1: 17.8.11 - 23.8.11				Fit 2: 27.8.11 - 9.9.11				Schnittpunkt	
	m	Δ m	b	Δ b	m	Δ m	b	Δ b		
	$\left(\frac{n_{cps}}{Tag}\right)$		(n_{cps})		$\left(\frac{n_{cps}}{Tag}\right)$		(n_{cps})			
Methanol	Norm. 1	-0,130	0,201	28,34	1,00	0,571	0,102	19,18	2,04	13,066911156
Acetaldehyd	Norm. 1	-1,535	0,706	33,57	4,03	0,038	0,123	14,05	2,43	12,412044072
Aceton/Propanal	Norm. 1	-0,293	0,442	18,63	2,29	0,037	0,101	9,50	1,94	27,650954528
Benzol	Norm. 1	-0,108	0,058	1,58	0,32	-0,011	0,007	0,77	0,15	8,337683691
Toluol	Norm. 1	-0,012	0,064	1,48	0,34	-0,029	0,010	1,47	0,21	-0,874776386 *
	Norm. 1	-0,033	0,006	1,55	0,11					
Benzaldehyd	Norm. 1	-0,058	0,022	0,85	0,12	-0,002	0,004	0,27	0,08	10,226465364
Etylbenzol/Xylol	Norm. 1	-0,141	0,039	1,73	0,25	-0,008	0,005	0,66	0,11	8,003076461
	Norm. 2	-0,116	0,031	1,41	0,20	-0,007	0,004	0,54	0,09	7,907301066
C ₉ H ₁₂ -Aromaten	Norm. 1	-0,093	0,029	1,45	0,17	0,003	0,006	0,46	0,12	10,333506981
Monoterpene	Norm. 1	-0,041	0,026	0,55	0,16	-0,004	0,002	0,23	0,04	8,510512129
	Norm. 2	-0,033	0,021	0,45	0,13	-0,003	0,002	0,19	0,03	8,566711590

* Da der Schnittpunkt der beiden Fits außerhalb der Messdaten liegt, wurde ein gemeinsamer Fit aller Untergrundwerte (außer 20.8.2011) durchgeführt (Siehe nächste Zeile).

E.2. Nachweisgrenze

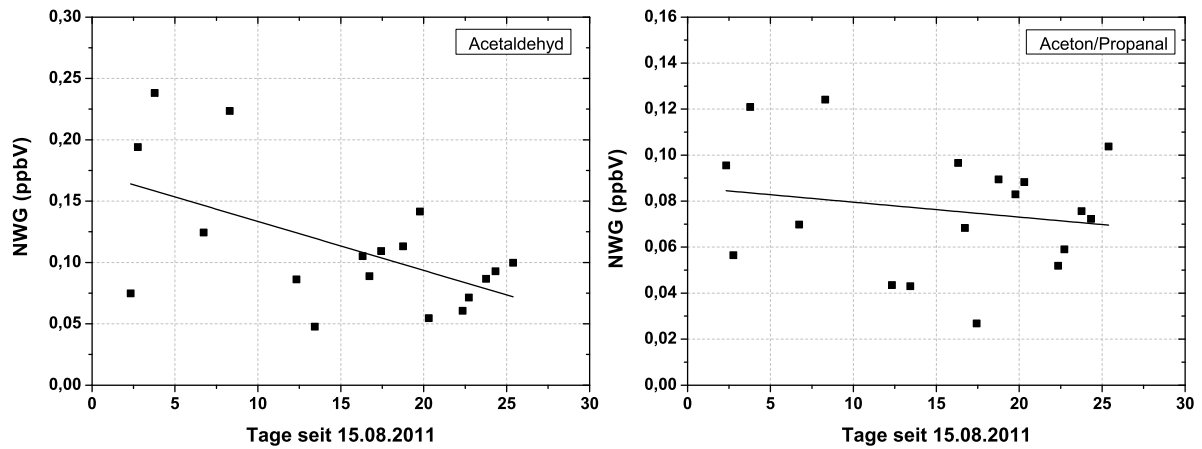


Abbildung E.11.: Nachweisgrenze für Acetaldehyd (links) und Aceton/Propanal (rechts) während PARADE.

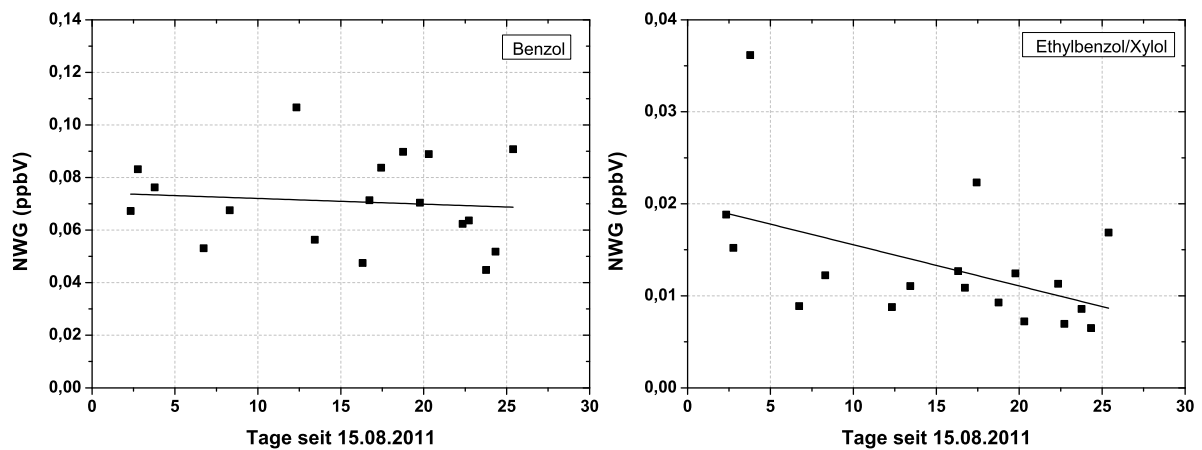


Abbildung E.12.: Nachweisgrenze von Benzol (links) und Ethylbenzol/Xylol (rechts) während PARADE.

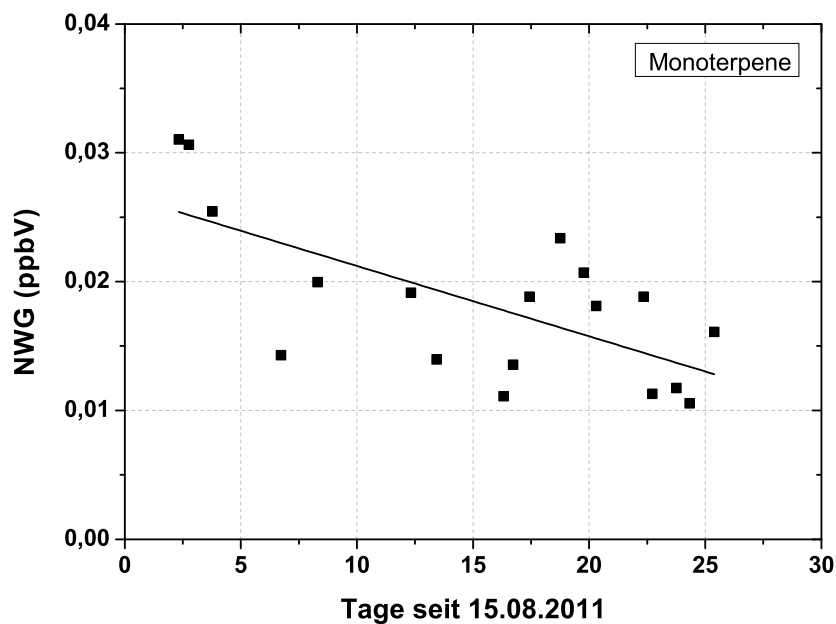


Abbildung E.13.: Nachweisgrenze der Monoterpene während PARADE.

Tabelle E.2.: Parameter der linearen Anpassung der Nachweisgrenzen während PARADE beginnend mit Tag 0 (15.8.2011).

	m	Δm	b	Δb
	$\left(\frac{\text{ppbV}}{\text{Tag}}\right)$		(ppbV)	
Methanol	0,0015	0,0013	0,216	0,022
Acetaldehyd	-0,0040	0,0015	0,173	0,025
Aceton/Propanal	-0,0007	0,0009	0,086	0,015
Benzol	-0,0002	0,0006	0,074	0,009
Toluol	-0,0009	0,0003	0,053	0,005
Ethylbenzol/Xylol	-0,0005	0,0002	0,020	0,003
Monoterpene	-0,0006	0,0002	0,027	0,003

E.3. Ausreißer

Tabelle E.3.: Zeiträume der 1-min-Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd und Aceton/Propanal, die als Ausreißer bzw. Artefakte betrachtet werden und aus dem Datensatz vor der weiteren Analyse entfernt wurden.

Datum	Uhrzeit (UTC)	
	Acetaldehyd	Aceton/Propanal
16.08.2011	08:24 - 09:34 h	08:24 - 09:34 h
17.08.2011	10:23 - 10:55 h	-
18.08.2011	14:11 - 14:29 h	-
22.08.2011	07:55 - 08:10 h	07:55 - 08:10 h
28.08.2011	08:23 - 09:00 h	08:23 - 09:00 h
30.08.2011	-	12:20 - 12:41 h
	-	06:34 h
	09:44 - 09:55 h	09:44 - 09:55 h
	-	11:31 - 15:10 h
	13:46 - 13:54 h	-
31.08.2011	14:13 - 14:23 h	-
	12:16 - 12:19 h	12:16 - 12:19 h
01.09.2011	08:26 - 09:04 h	08:26 - 09:04 h
	-	14:00 - 17:10 h

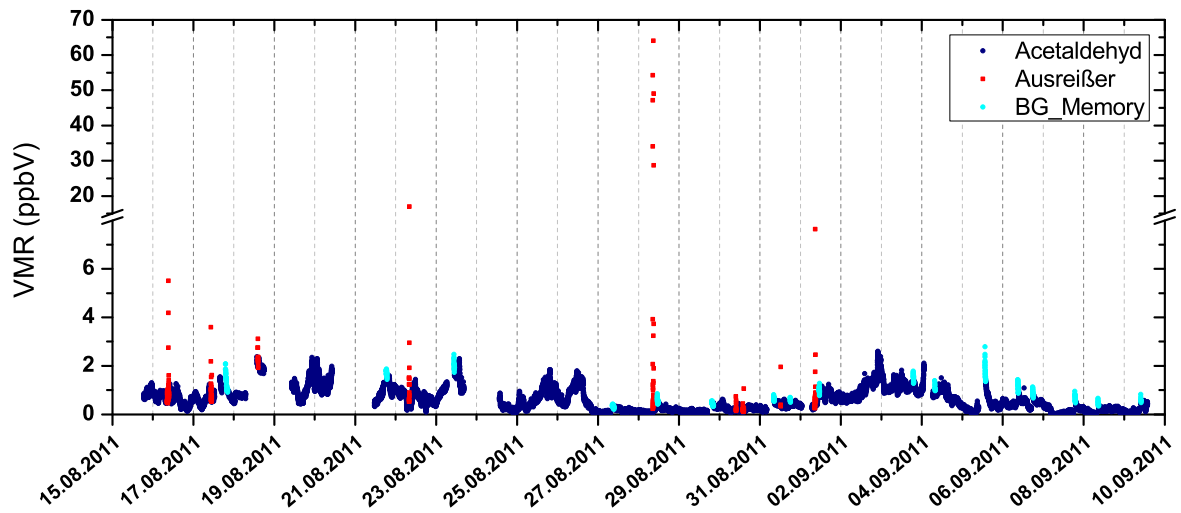


Abbildung E.14.: Volumenmischungsverhältnisse von Acetaldehyd während PARADE. Die Ausreißer sind in Rot und die durch die Untergrundmessungen hervorgerufenen Artefakte sind in Hellblau dargestellt.

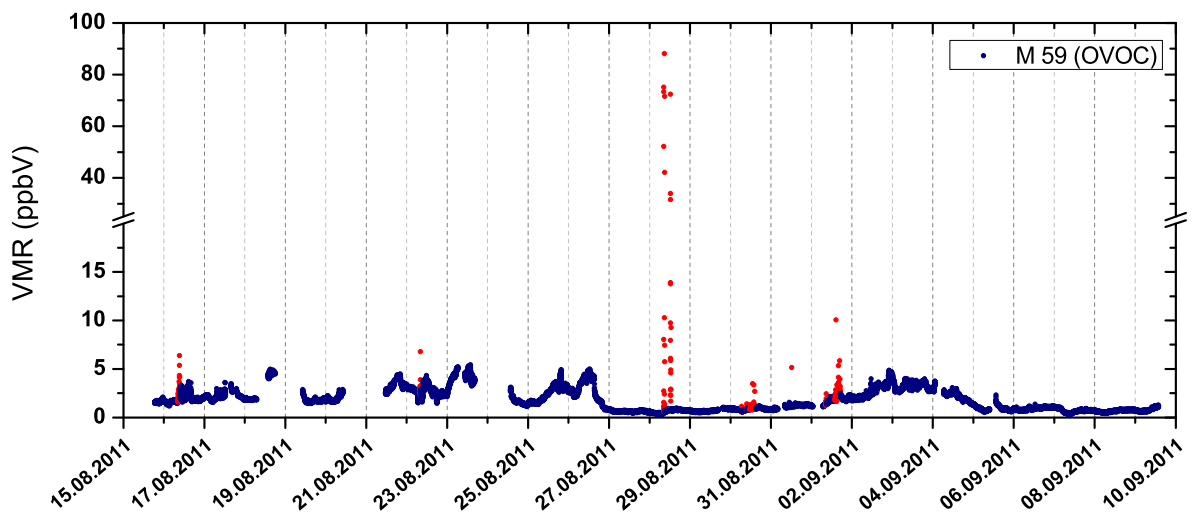


Abbildung E.15.: Volumenmischungsverhältnisse von Aceton/Propanal während PARADE. Die Ausreißer sind rot markiert.

Tabelle E.4.: Zeiträume nach Messung des Untergrundes der 1-min-Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd. Aufgrund des exponentiellen Abfalls der Daten nach den Untergrundmessungen wird von einer Kontamination mit Luft aus dem Container im Leitungssystem ausgegangen. Mit einem Fit ($y(x) = y_0 + A_1 * \exp(-x/\tau)$) wurde die Abklingzeit, in der das Signal auf $1/e$ abfällt, bestimmt. Diese Daten wurden für die weitere Auswertung entfernt.

Datum	Zeitraum (UTC)	Abklingzeit τ (min)
17.08.2011	19:03 - 19:59 h	82
21.08.2011	18:14 - 19:59 h	31
23.08.2011	10:27 - 10:59 h	19
27.08.2011	08:24 - 12:59 h	55
28.08.2011	11:02 - 13:02 h	30
29.08.2011	19:23 - 22:29 h	62
31.08.2011	08:04 - 08:59 h	21
	17:51 - 18:29 h	7
01.09.2011	10:58 - 11:59 h	22
02.09.2011	18:06 - 18:23 h	-
03.09.2011	18:47 - 19:59 h	21
04.09.2011	07:35 - 08:19 h	14
05.09.2011	13:22 - 15:19 h	30
06.09.2011	08:45 - 10:14 h	26
	17:39 - 18:59 h	19
07.09.2011	18:38 - 19:59 h	27
08.09.2011	08:26 - 09:59 h	19
09.09.2011	09:44 - 10:59 h	10

E.4. Weitere Ergebnisse

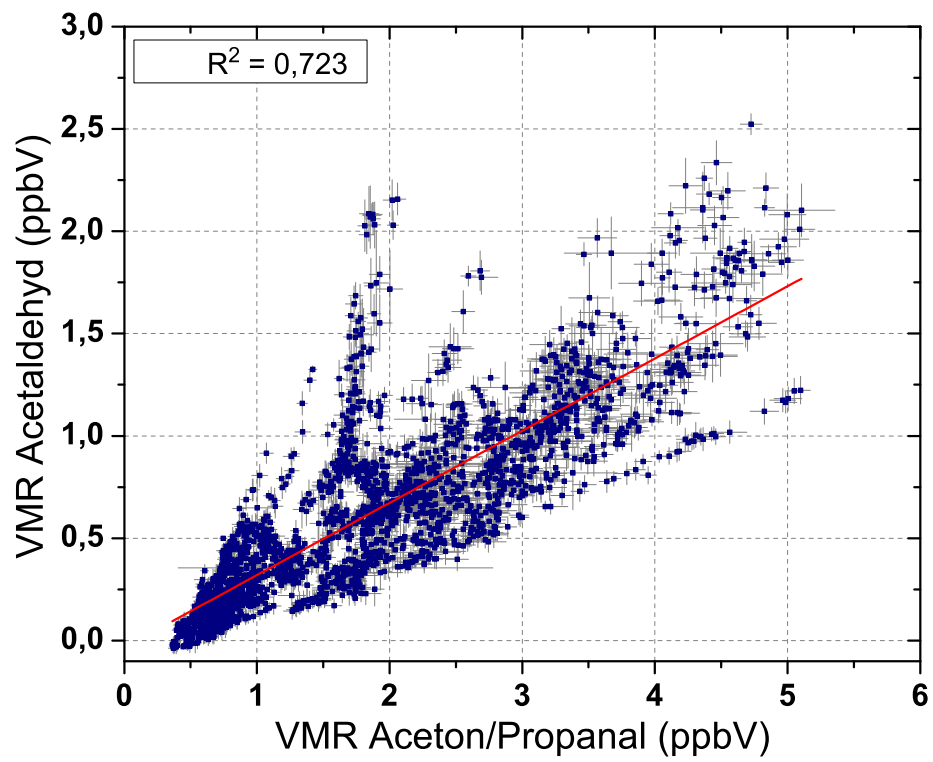


Abbildung E.16.: Korrelation zwischen Acetaldehyd und Aceton/Propanal.

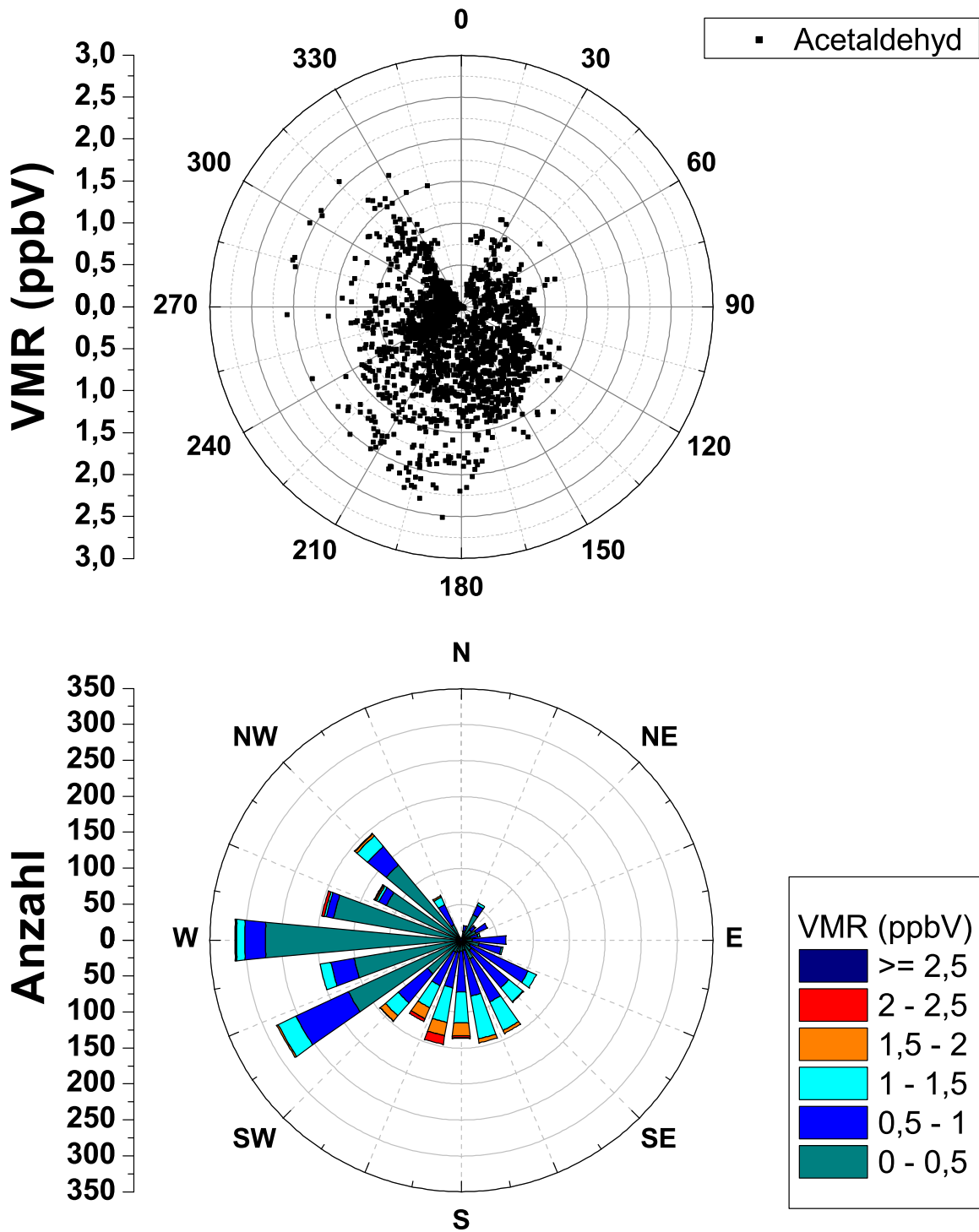


Abbildung E.17.: Windrose von Acetaldehyd (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Volumenmischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen.

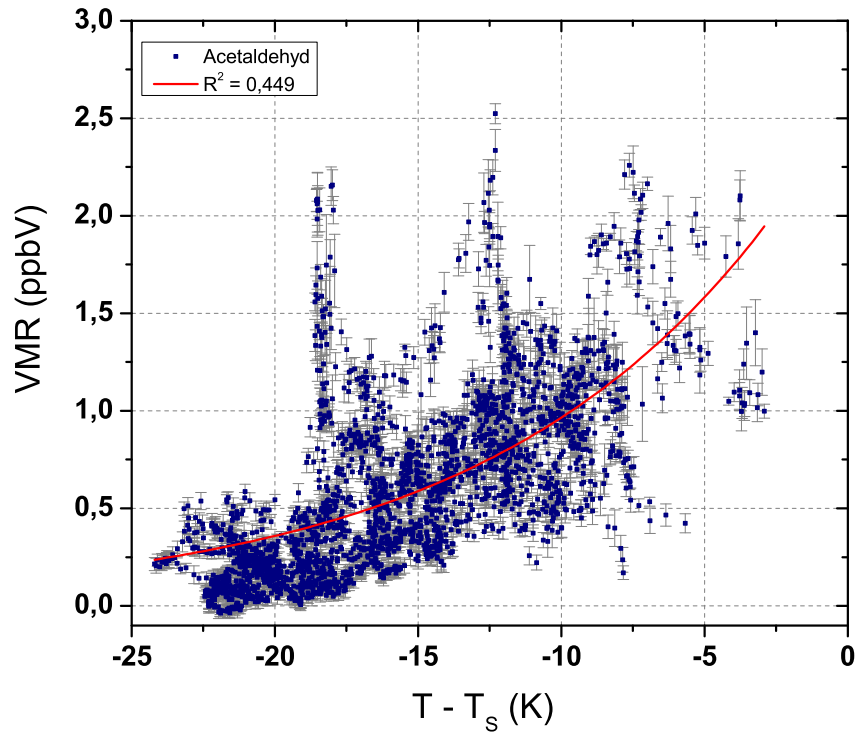


Abbildung E.18.: Volumenmischungsverhältnis von Acetaldehyd aufgetragen gegen die Temperatur.

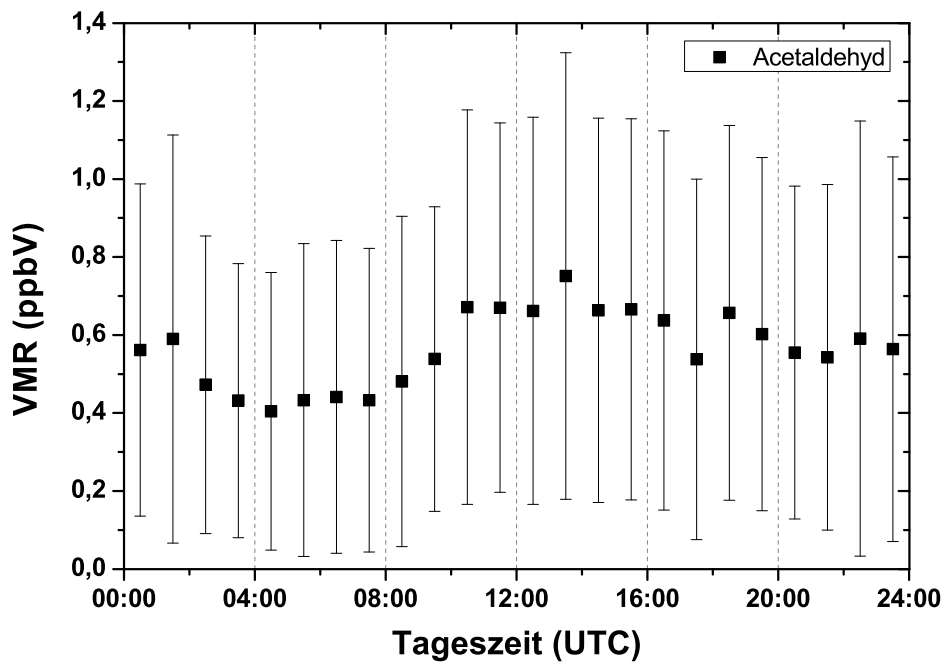


Abbildung E.19.: Tagesgang Acetaldehyd

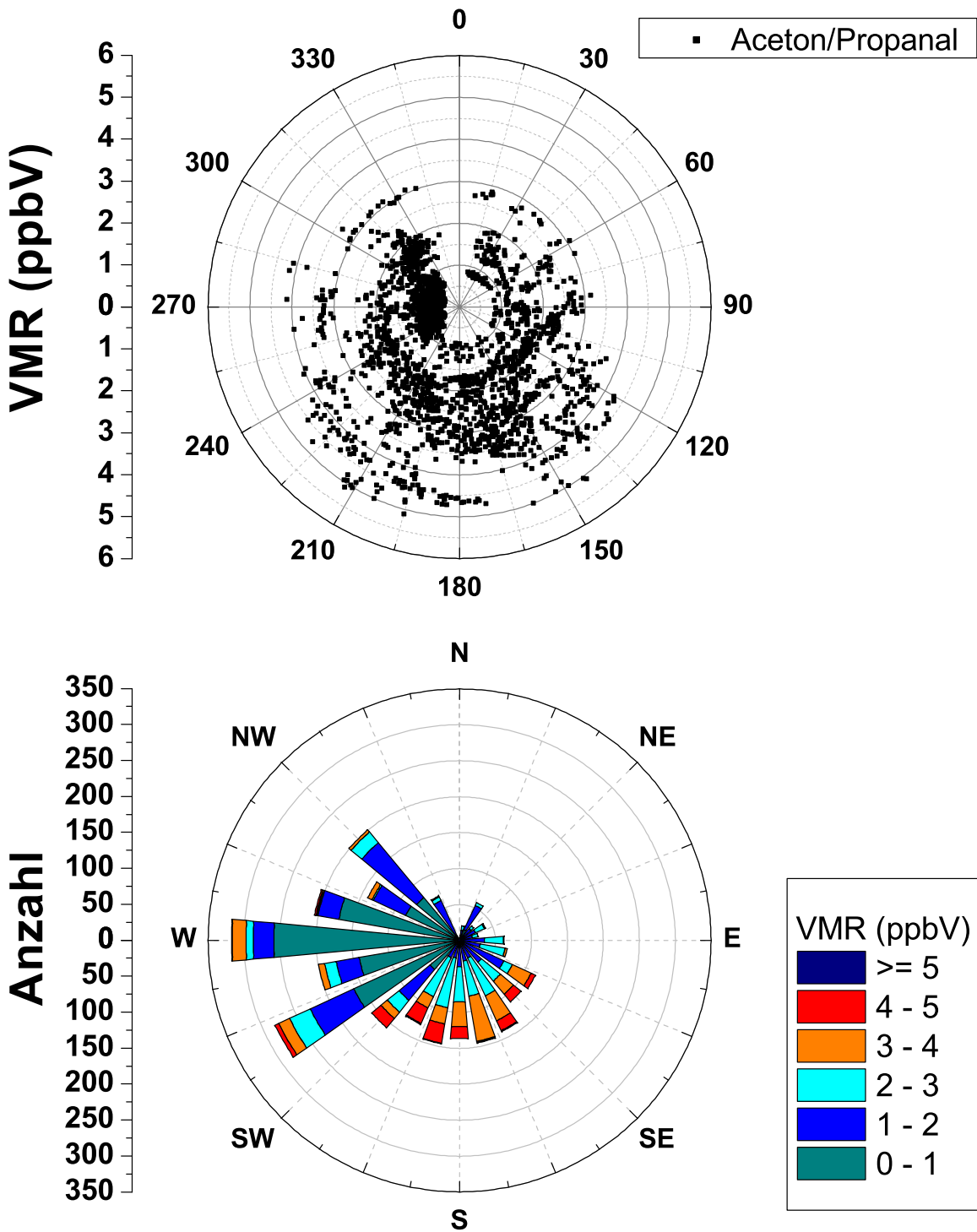


Abbildung E.20.: Windrose von Aceton/Propanal (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Volumenmischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen.

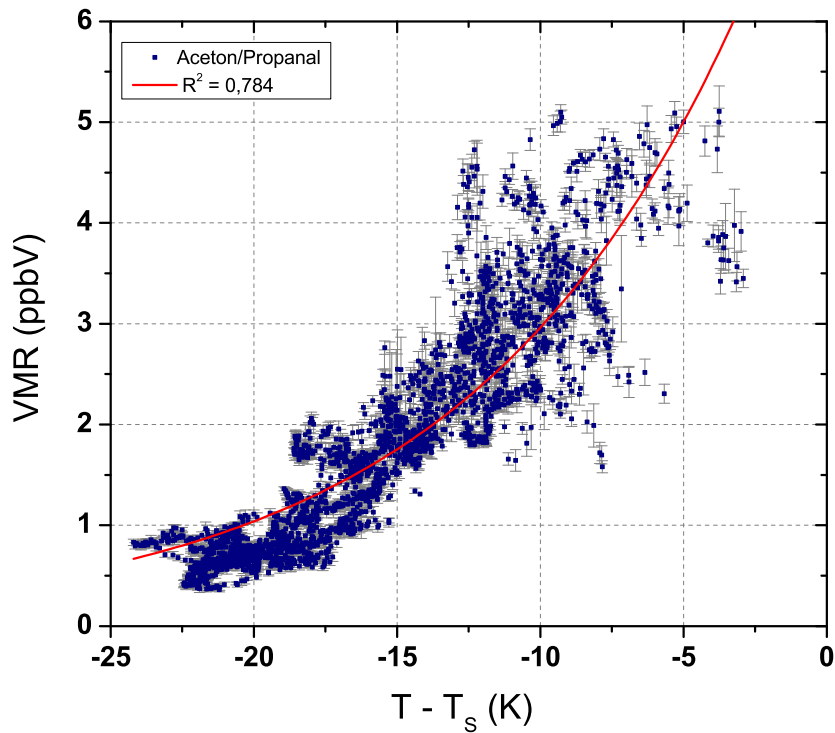


Abbildung E.21.: VMR von Aceton/Propanal aufgetragen gegen die Temperatur.

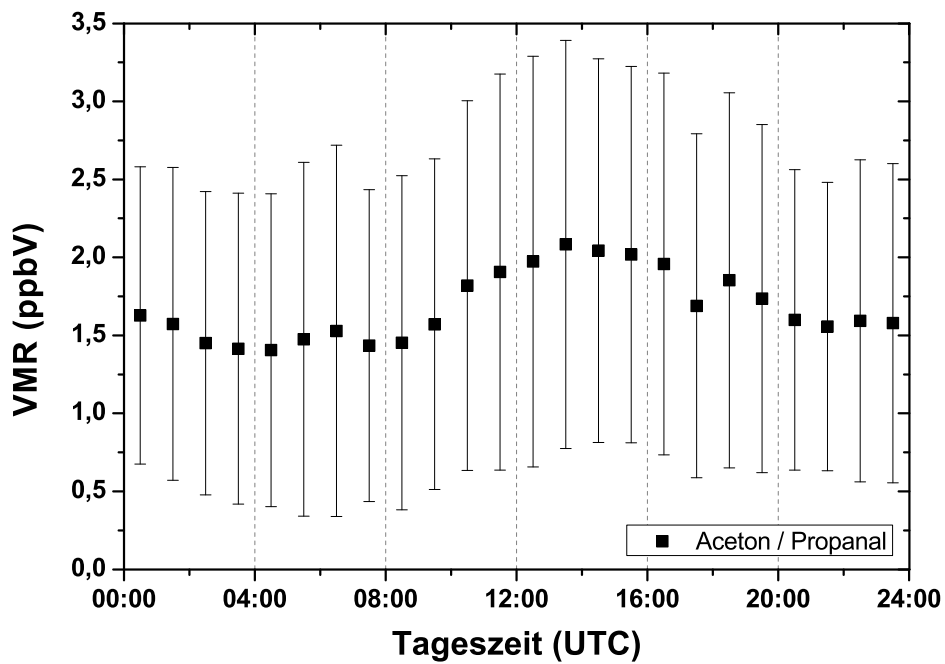


Abbildung E.22.: Tagesgang Aceton/Propanal

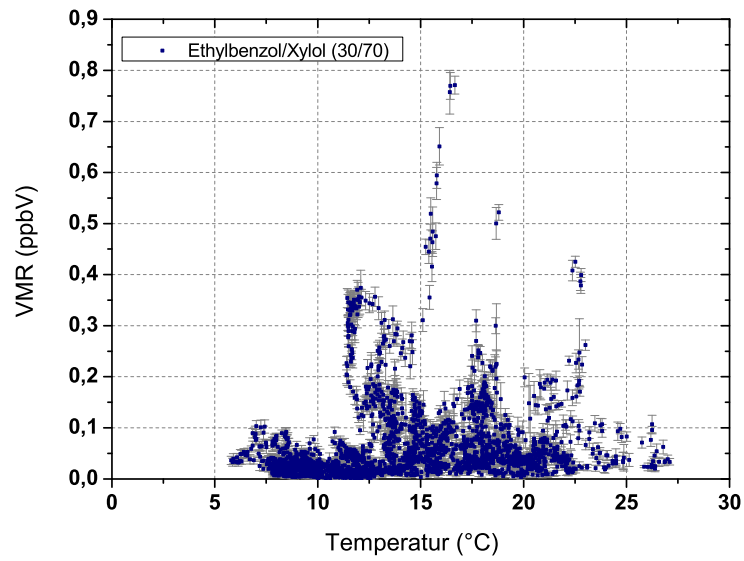


Abbildung E.23.: Korrelation des VMR von Ethylbenzol/Xylol zur Lufttemperatur.

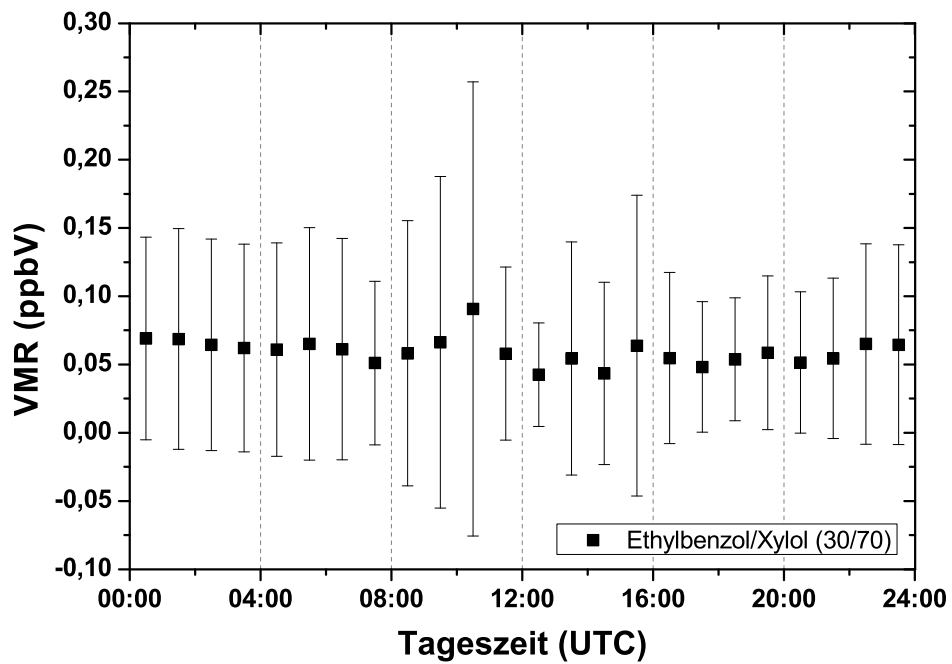


Abbildung E.24.: Tagesgang von Ethylbenzol/Xylol

Abbildungsverzeichnis

- 3.1. Schematische Darstellung des PTR-ToF-MS mit Ionenquelle, Driftröhre, Linsen-Transfer-System und Flugzeitmassenspektrometer (*engl.: Time of Flight Mass Spectrometer, ToF-MS*)(adaptiert von IONICON (2008)). 8
- 3.2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum von Toluol. Neben dem Peak des Quasimoleküls (RH^+) ist auch der Isotopen-Peak und der durch Ladungsübertragung entstandene Peak (R^+) zu sehen. 9
- 3.3. Ausschnitt aus dem Massenspektrum des PTR-ToF-MS. Es wurde ein Gasstandard gemessen, der Benzaldehyd, Ethylbenzol und Xylol enthält. Im Massenspektrum sind die protonierten Analyten dargestellt. 10

- 4.1. Spektren von Acetaldehyd (oben) und Propanal (unten). In Rot ist jeweils das Untergrundspektrum und in Schwarz das Spektrum der Probe dargestellt. Um auch die kleineren Peaks sichtbar zu machen, wurde die Skala der Ordinatenachse gekürzt und Werte der nicht vollständig dargestellten Peaks der Probe angegeben. Die Spektren wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td aufgenommen. 21
- 4.2. Korrelation der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks (nur bei Propanal) zum RH^+ -Peak für Acetaldehyd (oben) und Propanal (unten). Für alle dargestellten Peaks wurde der Untergrund abgezogen. Es sind alle Daten, die zur Berechnung des Anteils eines Peaks herangezogen wurden, in der Grafik gezeigt. Hohe Werte des Korrelationskoeffizienten sprechen für ein Fragment, niedrige Werte deuten auf eine Verunreinigung hin. Die Isotopenpeaks und der R^+ -Peak sind zum Vergleich aufgeführt. 22
- 4.3. Spektren von α -Pinen (oben) und β -Pinen (unten). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen. Beide haben die gleiche Summenformel und zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster. 26
- 4.4. Korrelation der Fragmente, des Isotopenpeaks und weiterer Peaks zum RH^+ -Peak für α -Pinen. 27
- 4.5. Intensität des Monoterpensignals (M 137) und zweier Fragmente (M 93 und M 81) als Funktion des E/N-Verhältnisses. Die Messung wurde bei einer relativen Feuchte von $\sim 50\%$ durchgeführt. 28
- 4.6. Spektren von Toluol (oben) und Butylbenzol (unten). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen. 31
- 4.7. Korrelation der Fragmente, des Isotopenpeaks und weiterer Peaks zum RH^+ -Peak für Butylbenzol. 32

4.8. Abhängigkeit der Signale von Xylol/Ethylbenzol (M 107), Propylbenzol (M 121) und Benzol (M 79) vom E/N-Verhältnis bei einer relativen Feuchte der Probe von $\sim 50\%$	33
4.9. Spektren von 1-Amino-2-propanol (oben) und Diethylamin (unten). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen.	36
4.10. Korrelation der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak für 1-Amino-2-propanol (oben) und Diethylamin (unten).	37
4.11. Spektrum von Acetamid (oben) und Korrelation des Fragmentes NH_4^+ zum RH^+ -Peak (unten). Der Isotopenpeak ist überlagert von einer Verunreinigung und wird daher nicht im Korrelationsplot gezeigt.	39
4.12. Version 1 (a) und 2 (b) der relativen Transmission. Die Daten des OVOC- und des TOA-Standards wurden gemeinsam mit einer Funktion der Form $y = a \cdot x^b$ gefittet. Die Fehler wurden für die Gewichtung herangezogen. Der Datenpunkt von Styrol (m/z 105, roter Kasten) wurde dabei nicht berücksichtigt.	45
4.13. Relative Transmission Version 3 (gefüllte Symbole, durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist auch Version 2 (offene Symbole, gestrichelte Linie) dargestellt.	48
4.14. Relative Transmission Version 3 mit drei unterschiedlichen Fitfunktionen: zwei allometrische Funktionen (A1) und (A2) und eine sigmoidale Boltzmannfunktion (SB).	50
4.15. Relative Transmission für zwei TOA-Messungen bei 0% (schwarz) und 50% (blau) relativer Feuchte.	51
4.16. Abhängigkeit der relativen Transmission von der Heizung der Gasflasche (GF) und des Druckminderers (DM).	52
4.17. Abhängigkeit der relativen Transmission von der Heizung der Gasflasche (GF) und des Druckminderers (DM). V indiziert, dass die Messung vor PARADE durchgeführt wurde, PA steht für die Messung während PARADE und N für nachher.	54
4.18. Relative Transmission mit ungeheizter Gasflasche vor (V2), während (PA) und nach (N1) PARADE (runde Symbole). Um den Bereich niedrigerer Massen abzudecken, wurden die Daten der Messungen V2 und N1 mit Daten aus Kalibrationsmessungen des OVOC-Standards im selben Zeitraum ergänzt und gemeinsam gefittet.	55
4.19. Normierte Signale (a) einer Kalibrationsmessung von Methanol (schwarz), Acetaldehyd (rot) und Aceton/Propanal (blau) mit Fitfunktionen, die an den Untergrund angepasst wurden (gestrichelte Linien). Im rechten Teil (b) sind die Signale nach Abzug des angepassten Untergrundes gezeigt. Aus diesen Daten wurde die Kalibrationsgerade erstellt.	58
4.20. Normierte Empfindlichkeiten für Methanol (a) und Pinen (b) in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Es sind jeweils die Ergebnisse der beiden Normierungen gezeigt.	62
4.21. Normierte Empfindlichkeiten für Benzol (a) und Toluol (b) bei unterschiedlichen relativen Feuchten.	63

4.22. Zeitserie der normierten Empfindlichkeiten. Die roten Punkte entsprechen Normierung 1 und die dunkelblauen Quadrate stellen Normierung 2 dar. Grau unterlegt ist die Phase, in der die Ionenquelle permanent eingeschaltet war. Der hellrote Streifen markiert den Zeitpunkt der Reinigung der Ionenquelle und der hellblaue Bereich entspricht dem Zeitraum der PARADE-Kampagne, währenddessen die Ionenquelle ebenfalls dauerhaft an war. Für jede Komponente wurden die Daten separat für Phase 1 und 2 mit einem linearen Fit ohne Gewichtung angepasst.	65
5.1. Aufbau der Messapparatur zum Abbauverhalten von Toluol an einer TiO ₂ -Oberfläche unter Bestrahlung mit UV-Licht.	70
5.2. Signalverlauf für Toluol (schwarze Linie, linke Achse) und die OVOC Formaldehyd (rot), Methanol (dunkelblau), Acetaldehyd (blau), Aceton/Propanal (pink) und Benzaldehyd (grün) mit gestrichelten Linien (rechte Achse). Die Phasen der Zugabe von Toluol bei eingeschalteten Lampen sind in hellblau und die Phase von Toluol bei ausgeschalteten Lampen ist in rot unterlegt. Ausgehend von dem Fehler der Steigung der Kalibriergeraden beträgt der Fehler des VMR von Toluol 7%.	71
5.3. Versuchsaufbau für die Verdünnungsreihe von 3-Methyl-2-nitrophenol. . .	73
5.4. Verdünnungsreihe mit 3-Methyl-2-nitrophenol. Das Mischungsverhältnis wurde mittels FTIR bestimmt. Die Standardabweichung ist beim PTR-ToF-MS als Fehlerbalken eingezeichnet.	74
5.5. Strukturformel und Spektrum von 3-Methyl-2-nitrophenol mit $m/z(\text{RH}^+) = 154, 0499$	75
5.6. Verlauf des Quasimolekülions und der Fragmente in Abhängigkeit des E/N-Verhältnisses	75
5.7. Aufbau für die Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol im Glasflussreaktor (GFR).	77
5.8. Verlauf der normierten Signale bei der Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol. Im oberen Teil sind das Quasimolekülion und das intensivste Fragment gezeigt. Im unteren Teil sind Signale von Produkten gezeigt. Bei ihnen wurde der Mittelwert des Untergrundes im Bereich von 0 bis 50 min abgezogen.	78
6.1. Karte der Umgebung des Kleinen Feldbergs (Quelle: Google Maps). Der Kleine Feldberg ist durch den roten Punkt markiert.	82
6.2. Ansicht der Kuppe des Kleinen Feldbergs (Quelle: Google Maps).	83
6.3. Messstation bei PARADE 2011. Die Aufnahme zeigt die vier Container des Taunus Observatoriums mit der aufgestockten Plattform, an der die Einlassleitungen befestigt wurden. Im linken unteren Bereich ist ein Teil eines der zusätzlichen Container zu sehen.	84
6.4. Einlassleitung und Einlass mit Filter für das PTR-ToF-MS.	85
6.5. Skizze zum experimentellen Aufbau bei PARADE.	86

6.6. Meteorologische Parameter während PARADE. Neben der Lufttemperatur (T) sind noch die relative Feuchte (RH) und die Windrichtung (WR) dargestellt.	87
6.7. Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Windrichtung. Die Skala an der linken Seite gibt die Anzahl der 10-min-Mittelwerte in einem Windgeschwindigkeitsintervall an.	87
6.8. Beispiele für Rückwärtstrajektorien für die drei Phasen: „Continental“ (oben), „UK-Marine“ (unten, links) und „Atlantic“ (unten, rechts). . . .	88
6.9. Normierter Untergrund von Methanol (oben) und Toluol (unten) bei PARADE. Der Wert vom 20.08.2011 wurde als Ausreißer betrachtet. Bei Methanol wurde der Untergrund mit zwei linearen Fits angepasst. Bei Toluol wurde ein Fit aller Daten (außer 20.8.11) durchgeführt.	91
6.10. Nachweisgrenze für Methanol (links) und Toluol (rechts) während PARADE. Aus der Standardabweichung jeder Untergrundmessung wurde die Nachweisgrenze berechnet und gegen die Zeit aufgetragen. Für den 20.08.2011 wurde die Nachweisgrenze nicht berechnet. Der lineare Fit soll einen möglichen Trend anzeigen.	92
6.11. Toluoldaten während PARADE gemessen mit dem PTR-ToF-MS (schwarz, 1 min Auflösung), einem GC-FID (rot, 20 min Auflösung) und einem GC-MS (blau, 35 min Auflösung).	96
6.12. Vergleich der PTR-ToF-MS-Daten mit Messungen von Toluol mit einem GC-FID.	96
6.13. Vergleich der PTR-ToF-MS-Daten mit einem GC-MS.	97
6.14. Volumenmischungsverhältnisse der ausgewerteten Komponenten während PARADE. Die zeitliche Auflösung beträgt 1 min. Bei Acetaldehyd und Aceton/Propanal sind die Ausreißer rot und das erhöhte Signal nach den Untergrundmessungen bei Acetaldehyd hellblau markiert.	98
6.15. Windrose von Methanol (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen (unten). . . .	101
6.16. Tagesgang der Temperatur (oben) und des VMR von Methanol (unten) für den gesamten Kampagnenzeitraum. Die Daten wurden zunächst in 1-Stunden-Intervallen zusammengefasst. Dann wurden Mittelwerte dieser Intervalle über die gesamte Kampagne gebildet. Die Standardabweichung wurde für Methanol eingezeichnet. Die Standardabweichung der Temperatur liegt im Bereich von 26 bis 34 %.	102
6.17. Exponentieller Zusammenhang zwischen dem VMR von Methanol zur Temperatur.	104
6.18. Verlauf des Mischungsverhältnisses von Methanol während PARADE. In Dunkelblau sind die Messungen als Mittelwerte über 10 Minuten mit Standardabweichung dargestellt. Die modellierten Mischungsverhältnisse sind als rote Linie eingezeichnet.	105
6.19. Verlauf von NO _x während PARADE (unten). Zum Vergleich ist ebenfalls die Windrichtung (oben) dargestellt.	105

- 6.20. Zwei Ausschnitte aus dem Verlauf der Methanolwerte (Messung und Modell) zusammen mit NO_x und der Windrichtung (WR, oben). Die aus der Umgebung des Frankfurter Flughafens (blau unterlegter Bereich) stammenden Luftmassen haben teilweise hohe NO_x -Mischungsverhältnisse zum Kleinen Feldberg transportiert. Ebenfalls darin enthaltenes anthropogen emittiertes Methanol führt zu einer Abweichung der Messungen vom Modell. 106
- 6.21. Korrelationen von Acetaldehyd (links) und Aceton/Propanal (rechts) zu Methanol. 107
- 6.22. Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd (oben) und Aceton/Propanal (unten). Die Messdaten sind dunkelblau eingezeichnet und mit der Standardabweichung versehen. In Rot sind die mit dem Modell berechneten Werte dargestellt. 108
- 6.23. Windrose der Monoterpene (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen (unten). . . . 109
- 6.24. Tagesgang der Monoterpene (unten) und der Photolyserate von NO_2 $j(\text{NO}_2)$ (oben) als Maß für die Lichtintensität für den gesamten Kampagnenzeitraum. Die Daten wurden zunächst in 1-Stunden-Intervallen zusammengefasst. Dann wurden Mittelwerte dieser Intervalle über die gesamte Kampagne gebildet. Die Standardabweichung der Monoterpene ist eingezeichnet. Die Standardabweichung von $j(\text{NO}_2)$ liegt oberhalb von 36 %. 110
- 6.25. Korrelation des VMR der Monoterpene zur Lufttemperatur. Die Lufttemperatur ist in K angegeben und um die Standardtemperatur von 30°C reduziert. So kann das Modell von GUENTHER et al. (1993) zur Beschreibung der exponentiellen Zunahme des VMR mit der Temperatur angewendet werden. 111
- 6.26. Verlauf des Volumenmischungsverhältnisses der Monoterpene. Messdaten sind als blaue Punkte mit Standardabweichung und Modelldaten als rote Linie eingezeichnet. 112
- 6.27. Windrose von Toluol (oben) und Häufigkeit (unten) eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen. 113
- 6.28. Windrose von Ethylbenzol / Xylol (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Mischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen. 114
- 6.29. Windrosen von Toluol (oben) und Ethylbenzol/Xylol (unten) aufgeteilt nach den Windphasen. In Blautönen sind die kontinentalen („Continental“) Windphasen gekennzeichnet. Mittig in Rottönen sind die Phasen „UK-Marine“ und in Grüntönen die Phasen „Atlantic“ dargestellt. 116
- 6.30. Korrelationen der Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol/Xylol zu Toluol aufgeteilt nach den Windphasen. Fehlerbalken sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. 117
- 6.31. Korrelationen von Toluol (links) und Ethylbenzol/Xylol (rechts) zu den Stickoxiden (NO_x). 117
- 6.32. Korrelation des VMR von Toluol zur Lufttemperatur. 118

6.33. Tagesgang der Windrichtung WR (oben, violett) und der Windgeschwindigkeit WG (oben, grün) und von Toluol (unten) für den gesamten Kampagnenzeitraum. Die Daten wurden zunächst in 1-Stunden-Intervallen zusammengefasst. Dann wurden Mittelwerte dieser Intervalle über die gesamte Kampagne gebildet. Die Standardabweichung für Toluol ist eingezeichnet. Die Standardabweichung der Windrichtung liegt im Bereich von 20 bis 45 % und die der Windgeschwindigkeit im Bereich von 30 bis 51 %.	119
A.1. Spektren von Heptanal (a) und Nonanal (b). Sie wurden mit einem E/N-Verhältnis von ~ 130 Td gemessen.	139
A.2. Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak für Heptanal.	139
A.3. Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak für Nonanal.	140
A.4. Spektrum von Benzaldehyd (a) und Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak.	140
A.5. Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak für β -Pinen.	142
A.6. Spektrum von Limonen	143
A.7. Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak für Limonen.	143
A.8. Spektrum von 3-Caren (a) und Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak.	144
A.9. Korrelationen weiterer Fragmente zum RH^+ -Peak für 3-Caren.	144
A.10. Spektrum von Myrcen (a) und Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak.	145
A.11. Korrelationen weiterer Fragmente zum RH^+ -Peak für Myrcen.	145
A.12. Spektren von p-Xylol (a) und Styrol (b).	148
A.13. Spektren von m-Cresol (a) und Chlorbenzol (b).	148
A.14. Spektrum von Ethylbenzol (a) und Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak (b).	149
A.15. Spektrum von Propylbenzol.	149
A.16. Korrelationen der Fragmente, des Isotopenpeaks und des R^+ -Peaks zum RH^+ -Peak für Propylbenzol.	150
A.17. Spektrum von Isopropylamin (a) und Korrelationen der Fragmente und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak (b).	154
A.18. Korrelation der Peaks M58, M74 und M76 zum RH^+ -Peak von Isopropylamin, die nicht als Fragmente identifiziert wurden (a) und die Korrelation der Peaks M58 und M74 zu M76. Aufgrund der hohen Korrelation kann der Peak M58 als Fragment von M76 betrachtet werden.	154
A.19. Spektrum von tert-Butylamin (a) und Korrelationen der Fragmente zum RH^+ -Peak.	155
A.20. Spektrum von N,N-Diethylhydroxylamin.	155

A.21. Korrelation des RH^+ -Peaks (M 90) und der Fragmente zum Fragment mit der höchsten Intensität (M 74).	156
A.22. Spektrum von 2-Aminophenol (a) und Korrelation des Isotopenpeaks und möglicher Fragmente zum RH^+ -Peak.	156
A.23. Spektrum von Formamid (a) und Korrelationen des Fragments und des Isotopenpeaks zum RH^+ -Peak.	157
A.24. Spektrum von N-Methylacetamid	157
B.1. OVOC-Standard	161
B.2. TOA-Standard	162
C.1. Normierte Empfindlichkeiten in Abhängigkeit der relativen Feuchten für Acetaldehyd (oben) und Aceton/Propanal (unten). Es sind jeweils die Ergebnisse der beiden Normierungen gezeigt.	163
C.2. Normierte Empfindlichkeiten aufgetragen gegen die relative Feuchte für Ethylbenzol/Xylol. Es sind die Ergebnisse der beiden Normierungen gezeigt.	164
D.1. Kalibrationsgerade von Toluol zur Auswertung des Abbaus an einer TiO_2 -Oberfläche.	165
D.2. Korrelationen der Fragmente von 3-Methyl-2-nitrophenol zum Signal des Quasimoleküls.	166
E.1. Normierter Untergrund von Acetaldehyd bei PARADE.	167
E.2. Normierter Untergrund von Aceton/Propanal bei PARADE.	168
E.3. Normierter Untergrund von Benzol bei PARADE.	168
E.4. Normierter Untergrund von Toluol bei PARADE.	169
E.5. Normierter Untergrund von Benzaldehyd bei PARADE.	169
E.6. Normierter Untergrund (Normierung 1) von Ethylbenzol/Xylol bei PARADE.	170
E.7. Normierter Untergrund (Normierung 2) von Ethylbenzol/Xylol bei PARADE.	170
E.8. Normierter Untergrund der C_9 -Aromaten bei PARADE.	171
E.9. Normierter Untergrund (Normierung 1) der Monoterpene bei PARADE.	171
E.10. Normierter Untergrund (Normierung 2) der Monoterpene bei PARADE.	172
E.11. Nachweisgrenze für Acetaldehyd (links) und Aceton/Propanal (rechts) während PARADE.	174
E.12. Nachweisgrenze von Benzol (links) und Ethylbenzol/Xylol (rechts) während PARADE.	174
E.13. Nachweisgrenze der Monoterpene während PARADE.	175
E.14. Volumenmischungsverhältnisse von Acetaldehyd während PARADE. Die Ausreißer sind in Rot und die durch die Untergrundmessungen hervorgerufenen Artefakte sind in Hellblau dargestellt.	177
E.15. Volumenmischungsverhältnisse von Aceton/Propanal während PARADE. Die Ausreißer sind rot markiert.	177
E.16. Korrelation zwischen Acetaldehyd und Aceton/Propanal.	179

E.17. Windrose von Acetaldehyd (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Volumenmischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen. . . .	180
E.18. Volumenmischungsverhältnis von Acetaldehyd aufgetragen gegen die Temperatur.	181
E.19. Tagesgang Acetaldehyd	181
E.20. Windrose von Aceton/Propanal (oben) und Häufigkeit eines bestimmten Volumenmischungsverhältnisses für die verschiedenen Windrichtungen. .	182
E.21. VMR von Aceton/Propanal aufgetragen gegen die Temperatur.	183
E.22. Tagesgang Aceton/Propanal	183
E.23. Korrelation des VMR von Ethylbenzol/Xylol zur Lufttemperatur. . . .	184
E.24. Tagesgang von Ethylbenzol/Xylol	184

Tabellenverzeichnis

4.1.	Übersicht über die gemessenen Aldehyde und ihre Fragmente.	20
4.2.	Übersicht über die gemessenen Monoterpene und ihre Fragmente.	24
4.3.	Übersicht über die gemessenen aromatischen Verbindungen und ihre Fragmente.	30
4.4.	Übersicht über die gemessenen Amine und ihre Fragmente.	35
4.5.	Übersicht über die gemessenen Amide und ihre Fragmente.	38
4.6.	Komponenten der beiden Gasstandards, die zur Bestimmung der Transmissionskurve eingesetzt wurden, sortiert nach der Masse. In der jeweils zweiten Spalte sind die Reaktionskonstanten mit Hinweis auf die Quelle angegeben.	44
4.7.	TIC-Koeffizienten. Version 1 bezieht sich auf die nicht transmissionskorrigierten Werte. Die Werte für Version 2 wurden durch die relative Transmission aus Version 1 korrigiert.	44
4.8.	Tabelle zur Korrektur der Transmissionskurve. Die mit Version 2 berechneten VMR wurden gegen die aus der Verdünnung vorgegebenen VMR aufgetragen und linear gefittet. Aus der Steigung m wurden die Korrekturfaktoren $K = 1/m$ berechnet. Beide Größen sind für den jeweiligen Gasstandard zusammengefasst.	47
4.9.	Fitergebnisse zur Transmissionskurve für die Versionen 1 bis 3.	49
4.10.	Übersicht über die Fitfunktionen der relativen Transmission.	49
4.11.	Fitergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Transmissionskurve.	53
4.12.	Relative Transmission für die ^{18}O -Isotope des Primärions und des ersten Wasserclusters zur Auswertung der PARADE-Daten.	55
4.13.	Protonenaffinitäten (PA) und Dipolmomente (μ_D) für die hier vorgestellten Komponenten.	59
4.14.	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Abhängigkeit der normierten Empfindlichkeit S^{norm} ausgewählter VOC von der relativen Feuchte der Probe. Die normierten Empfindlichkeiten wurden gegen die relative Feuchte aufgetragen und mit einer linearen Funktion ($y = m \cdot x + b$) ohne Gewichtung der Fehler angepasst. Die Parameter und ihre Fehler sind angegeben, ebenso wie der Mittelwert und die Standardabweichung der Messungen bei 50 % relativer Feuchte. Die Größe $\frac{1}{2} \text{Diff}_{max}(S^{norm})$ gibt die maximale Abweichung der normierten Empfindlichkeit für eine Messung bei Null oder 100 % RH vom Mittelwert bei 50 % relativer Feuchte an.	61
4.15.	Übersicht der Transmissionsfaktoren, die bei der Auswertung der Kalibrationsmessungen eingesetzt wurden.	64

4.16. Mittelwerte und Standardabweichung der normierten Empfindlichkeiten aufgeteilt in drei Phasen: Vor Reinigung der Ionenquelle (Phase 1) und vor (Phase 2a) und nach (Phase 2b) der PARADE-Kampagne. Außerdem ist ein Mittelwert aller sieben Messungen von Phase 2 zur Auswertung der Kampagnedaten angegeben (PARADE).	66
4.17. Mittlere Nachweisgrenzen und Standardabweichungen für die Komponenten des OVOC-Standards, bestimmt aus vier Messungen im Mai 2011 bei einer relativen Feuchte von 50 %. Es wurden jeweils 15 Datenpunkte bei einer Integrationszeit von 20 s zur Berechnung verwendet.	68
5.1. Anstiege der beobachteten Produkte als Differenz (Signal - Untergrund) beim Abbau von Toluol an einer TiO ₂ -Oberfläche unter Bestrahlung mit UV-Licht. Zusätzlich ist die Nachweisgrenze angegeben, die aus den Untergrundmessungen bestimmt wurde. Sowohl die Anstiege als auch die Nachweisgrenzen wurden für jede Abbauphase (Toluol mit Lampen an) aus jeweils zehn Werten berechnet. In der Tabelle aufgeführt sind die Mittelwerte mit Standardabweichung.	72
5.2. Auswertung zur Fragmentierung von 3-Methyl-2-nitrophenol. Die Zeile des Quasimolekülions ist fett gedruckt.	76
5.3. Beobachtete Produkte bei der Photooxidation von 3-Methyl-2-nitrophenol. Die Summenformeln wurden anhand der gemessenen Massen bestimmt.	79
6.1. Einteilung der Kampagne nach PHILLIPS et al. (2012) aufgrund der meteorologischen Bedingungen.	89
6.2. Faktoren für die Umrechnung der Untergrundwerte von trockener synthetischer Luft auf 50 % relative Feuchte.	90
6.3. Mittlere Nachweisgrenzen während PARADE.	92
6.4. Minimale und maximale VMR während PARADE, berechnet für die Daten mit 1 min Zeitauflösung mit Mittelwert (MW). Zudem ist der Bereich der Fehler in (%) mit Mittelwert für Mischungsverhältnisse, die oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, angegeben.	99
6.5. Detaillierte Einteilung der Kampagne basierend auf der in PHILLIPS et al. (2012) beschriebenen unterschiedlichen meteorologischen Situationen und Benennung der einzelnen Windphasen.	115
A.1. Auswertung der Messung der Aldehyde zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimolekülions sind fett gedruckt.	141
A.2. Auswertung (Teil 1) der Messung der Monoterpene zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimolekülions sind fett gedruckt.	146
A.3. Auswertung (Teil 2) der Messung der Monoterpene zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimolekülions sind fett gedruckt.	147

A.4. Auswertung (Teil 1) der Messung der Aromatischen Verbindungen zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten sind nur für Fragmente mit einem Anteil > 1 % angegeben.	151
A.5. Auswertung (Teil 2) der Messung der Aromatischen Verbindungen zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten sind nur für Fragmente mit einem Anteil > 1 % angegeben.	152
A.6. Auswertung (Teil 3) der Messung der Aromatischen Verbindungen zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten sind nur für Fragmente mit einem Anteil > 1 % angegeben.	153
A.7. Auswertung (Teil 1) der Messung der Amine zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt.	158
A.8. Auswertung (Teil 2) der Messung der Amine zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind fett gedruckt.	159
A.9. Auswertung der Messung der Amide zur Fragmentierung. Die Zeilen des Quasimoleküls sind in fett gedruckt.	160
E.1. Parameter der linearen Regression mit Gewichtung der Fehler des Untergrundes bei PARADE. Die Daten wurden in zwei Abschnitten angepasst.	173
E.2. Parameter der linearen Anpassung der Nachweisgrenzen während PARADE beginnend mit Tag 0 (15.8.2011).	175
E.3. Zeiträume der 1-min-Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd und Aceton/Propanal, die als Ausreißer bzw. Artefakte betrachtet werden und aus dem Datensatz vor der weiteren Analyse entfernt wurden.	176
E.4. Zeiträume nach Messung des Untergrundes der 1-min-Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd. Aufgrund des exponentiellen Abfalls der Daten nach den Untergrundmessungen wird von einer Kontamination mit Luft aus dem Container im Leitungssystem ausgegangen. Mit einem Fit ($y(x) = y_0 + A_1 * \exp(-x/\tau)$) wurde die Abklingzeit, in der das Signal auf $1/e$ abfällt, bestimmt. Diese Daten wurden für die weitere Auswertung entfernt.	178

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ralf Koppmann, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung in Form von einer stetigen Unterstützung mit vielen hilfreichen Diskussionen und Ratschlägen.

Herrn Prof. Dr. Peter Wiesen danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Dr. Iustinian Bejan, Valerie Derpmann und Michael Gallus danke ich für die Möglichkeit, das PTR-ToF-MS bei ihren Experimenten einzusetzen und für die gute Zusammenarbeit.

Für die Koordination der PARADE-Kampagne danke ich dem Team um Dr. John Crowley vom MPI für Chemie. Für die Unterstützung bei der Durchführung bedanke ich mich zudem bei Dr. Marc Krebsbach und Marcel vom Scheidt.

Für die Interpretation der mit dem PTR-ToF-MS während PARADE gewonnenen Daten wurden weitere Datensätze von der PARADE-Datenbank verwendet. Für die Bereitstellung danke ich dem IAU der Goethe-Universität Frankfurt am Main, Dr. Birger Bohn, Dr. Horst Fischer und seinen Mitarbeitern, Wei Song, Carina Sauvage und Dr. Jonathan Williams.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der Firma Ionicon Analytik GmbH, die bei technischen Problemen zügig Hilfestellungen geleistet haben.

Für die Beantwortung meiner Fragen zur Ionenmobilitäten von VOC danke ich Dr. Gary Eiceman von der New Mexico State University und Dr. Billy Boyle von Owlstone.

Der gesamten Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik danke ich für das angenehme Arbeitsklima, viele ideenreiche Diskussionen und praktische Tips.

Der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie danke ich für ihre unkomplizierte Arbeitsweise, die stete Bereitschaft für fachliche Diskussionen und viele Anregungen.

Meinem Freund Roman danke ich für die stete Motivation während der Promotion, die Übernahme von Vorkorrekturen dieser Arbeit und die sachkundigen und fokussierten Diskussionen.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie dafür bedanken, dass mir ihre volle Unterstützung während des Studiums und der Promotion immer sicher war. Meinem Papa danke ich zusätzlich für die Übernahme der sprachlichen Korrekturen.