

**Charakterisierung und erste Anwendungen eines
GC-P-IRMS zur Analyse von
Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in
atmosphärischen flüchtigen organischen
Verbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Bergischen Universität Wuppertal

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

von

Thomas Meisehen

Wuppertal 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160524-110422-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20160524-110422-9>]

Zusammenfassung

Transportprozesse in der Atmosphäre sind ein aktuelles und wichtiges Forschungsthema. Sie sind von grundlegender Bedeutung für Wetter- und Klimamodelle und ihre Kenntnisse entscheidend, um Ausbreitungen von Luftmassen zu verstehen und zu prognostizieren. Messungen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) liefern dabei einen wesentlichen Beitrag zur Analyse der entsprechenden Prozesse. Insbesondere die Analyse von Isotopenverhältnissen in VOC spielt in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle.

Während der Fokus bisheriger Analysen von Isotopenverhältnissen in atmosphärischen VOC hauptsächlich auf Kohlenstoffisotopen lag, beschäftigt sich diese Arbeit mit der Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen, die als wertvolle Zusatzinformationen genutzt werden können, um die Transportprozesse detaillierter zu untersuchen. Ein entsprechendes Messsystem wurde im Rahmen dieser Arbeit umfangreich charakterisiert und zur Analyse unbekannter Luftproben eingesetzt.

Die Charakterisierungsergebnisse zeigen, dass Tenax[®]TA ein geeignetes Adsorbens ist, um die bei der Analyse von Umgebungsluft nötigen Probenvolumina von bis zu 250 L anzureichern. Des Weiteren ergab eine detaillierte Analyse des Pyrolyse-Prozesses, bei dem die VOC bei 1450 °C in Wasserstoffmoleküle umgewandelt werden, dass das im Pyrolyse-Ofen verwendete Keramikrohr (Al_2O_3) regelmäßig mit einem leichten Kohlenwasserstoff konditioniert werden muss, um verlässliche Wasserstoffisotopen-Verhältnisse messen zu können. Die erreichbare Messgenauigkeit wurde mit Hilfe einer VOC-Test-Mischung untersucht. Dabei wurden Standardabweichungen (in δ -Werten) von weniger als 9 ‰ für die in der Test-Mischung enthaltenen Substanzen *n*-Pentan, Isopren, *n*-Heptan, 4-Methyl-2-pentanon, Toluol, *n*-Oktan, Ethylbenzol, *m/p*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol ermittelt. Zudem stimmen die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte für *n*-Pentan, *n*-Heptan, 4-Methyl-2-pentanon, Toluol und *n*-Oktan innerhalb von 9 ‰ mit den Ergebnissen einer unabhängigen Analyse der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse der entsprechenden Reinsubstanzen überein. Es wurde darüber hinaus eine anzureichernde Mindestmenge von ~ 50 ng Wasserstoff pro Substanz ermittelt, um die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse verlässlich bestimmen zu können.

Die Anwendbarkeit des Messsystems zur Analyse unbekannter Luftproben wurde durch zwei Messreihen demonstriert. Dazu wurde zum einen die Umgebungsluft am Standort der Bergischen Universität Wuppertal analysiert. Die gemessenen

$\delta^2\text{H}$ -Werte liegen für *n*-Pentan zwischen -196‰ und -86‰ , für Toluol zwischen -86‰ und -62‰ , für Ethylbenzol zwischen -94‰ und -16‰ , für *m/p*-Xylol zwischen -122‰ und -68‰ , für *o*-Xylol zwischen -75‰ und -35‰ und für 1,2,4-Trimethylbenzol zwischen -77‰ und -45‰ . Durch einen Vergleich mit entsprechenden Quellwerten aus anderen Studien konnten Verkehrsemissionen als größter Einflussfaktor auf diese Luftproben ausgemacht werden. Zum anderen wurden die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpenen gemessen. Dabei konnte eine durch Trockenstress der Pflanzen hervorgerufene Anreicherung in ^2H bei α -Pinen und 3-Caren gezeigt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Flüchtige Organische Verbindungen (VOC)	3
1.2	Analyse von Isotopenverhältnissen	6
1.2.1	Isotope in VOC	6
1.2.2	Bisherige Messungen	9
1.3	Ziel dieser Arbeit	12
2	Geräteaufbau und Messverfahren	15
2.1	Anreicherungssystem	18
2.2	Gaschromatograph und Quadrupol-Massenspektrometer	21
2.3	Pyrolyse-Prozess	25
2.4	Isotopenverhältnis-Massenspektrometer	26
2.5	VOC-Test-Mischung und Gasmischsystem	29
2.6	Software	31
3	Charakterisierung des Messsystems	33
3.1	Adsorbens im TDS	36
3.2	Einfluss des Pyrolyse-Prozesses auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	43
3.2.1	Konditionierung des Keramikrohres	43
3.2.2	Kohlenstoffschicht im Keramikrohr	48
3.2.3	Reduktion von Wasser im Pyrolyse-Ofen	50
3.2.4	Temperatur des Pyrolyse-Prozesses	52
3.3	Genauigkeit der Messungen	55
3.3.1	Präzision und Richtigkeit	56
3.3.2	Linearität und Detektionslimit	60
3.3.3	Auswirkung des H_3^+ -Faktors auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	61
3.3.4	Auswirkung der Peakintegration auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	63
3.3.5	Auswirkung des Feuchtegehalts der Luftprobe auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	66
3.4	Zusammenfassung der Charakterisierungsergebnisse	67
4	Erste Anwendungen des Messsystems	71

4.1	Analyse von Außenluftproben	71
4.1.1	Vorbereitungen	72
4.1.2	Messergebnisse	82
4.2	Analyse von Luftproben aus einer Pflanzenkammer	87
4.2.1	Die Pflanzenkammer	88
4.2.2	Vorbereitungen	90
4.2.3	Messergebnisse	93
5	Fazit und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	113
	Abbildungsverzeichnis	123
	Tabellenverzeichnis	127
	Abkürzungsverzeichnis	129
A	Anhang – Detaillierte Gaslaufpläne	131
B	Anhang – Ablaufsequenzen und Geräteeinstellungen	135
B.1	Ablaufsequenz des TDSG-L	135
B.2	Ablaufsequenzen des GC	136
B.3	Integrationseinstellungen	152
C	Anhang – Berechnung der Standardabweichung	155
D	Anhang – Adsorbenzien	157
E	Anhang – Weitere Messungen	161
E.1	Konditionierung des Pyrolyse-Rohres	161
E.2	Detektionslimit – VOC-Test-Mischung	162
E.3	Übersicht der Außenluftmessungen	164
E.4	Detektionslimit – Außenluft aus Gasflasche	166
E.5	Detektionslimit – Balkonluft	167
	Danksagung	169

Kapitel 1

Einleitung

Die Troposphäre bildet die unterste Schicht der Erdatmosphäre. Sie ist der Teil der Atmosphäre, mit dem die Menschen in direktem Kontakt stehen und erstreckt sich vom Boden bis in eine Höhe von etwa 8 km an den Polen und bis zu 18 km am Äquator. Das alltägliche Leben spielt sich in der Troposphäre ab. Es ist daher wichtig, physikalische und chemische Prozesse in diesem Bereich der Atmosphäre zu untersuchen, um beispielsweise Transportprozesse zu analysieren. Diese Transportprozesse sind sehr komplex, ihr Verständnis jedoch von grundlegender Bedeutung für Wetter- und Klimamodelle. Eine Vielzahl an chemischen Verbindungen gelangt durch unterschiedliche Quellen in die Atmosphäre. So spielt die Vegetation als biogene Quelle eine ebenso wichtige Rolle wie Auto- und Industrieabgase, welche zu den anthropogenen Quellen zählen. Darüber hinaus sind Biomasseverbrennungen vor allem in den Tropen eine weitere Quelle zahlreicher Substanzen. Solche Verbrennungen werden zur Energiegewinnung sowie zur Erschließung und Vorbereitung von landwirtschaftlichen Nutzflächen (Brandrodung) eingesetzt, können zu einem geringeren Anteil jedoch auch natürlichen Ursprungs sein. Die auf diesen Wegen in die Atmosphäre eingebrachten Substanzen sowie die durch anschließende chemische Reaktionen entstehenden Folgeprodukte sind zum Teil umwelt- oder gesundheitsschädlich. Beispiele sind Peroxyacetylnitrat (PAN) oder Ozon, die als Folgeprodukte der Oxidation von Kohlenmonoxid, Methan oder Kohlenwasserstoffen entstehen können. Ozon ist dabei nicht nur sehr gesundheitsschädlich sondern kann auch Pflanzen massiv schädigen. Andererseits ist Ozon in der über der Troposphäre liegenden Atmosphärenschicht – der Stratosphäre – essentiell für das Leben auf der Erde. Das stratosphärische Ozon absorbiert aus der solaren Strahlung einen Teil der energiereichen, gefährlichen UV-Strahlung, sodass diese nicht bis zum Erdboden gelangen kann. Allerdings wird diese schützende Ozonschicht durch eine bestimmte Gruppe von chemischen Verbindungen, den Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), die bis in die Stratosphäre gelangen, zerstört. FCKW stellen also, obwohl sie keine direkte gesundheits- oder um-

weltschädliche Wirkung haben, über den Umweg des stratosphärischen Ozonabbaus eine große Gefahrenquelle dar und sind ein weiteres Beispiel schädlicher Substanzen, die in die Atmosphäre eingebracht werden. Diese Beispiele zeigen, wie wichtig Untersuchungen von Transportwegen und Reaktionspfaden verschiedener Substanzen in der Atmosphäre sind, um die Ausbreitungen und Auswirkungen erklären und damit besser prognostizieren zu können. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise die Analyse des Austauschprozesses zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre ein aktuelles Forschungsgebiet. Dabei spielen auch großräumige Transportprozesse eine wichtige Rolle, die außerdem für eine globale Verteilung von lokal emittierten Substanzen verantwortlich sind. Ein prominentes Beispiel für einen solchen großräumigen Transportprozess ist der Asiatische Monsun, der ebenfalls Schwerpunkt aktueller Forschungen ist.

Die Luft besteht aus $\sim 78\%$ Stickstoff, $\sim 21\%$ Sauerstoff sowie aus jeweils etwa 1% Argon und Wasser. Daneben gibt es eine Vielzahl von Spurengasen, die in Mischungsverhältnissen von weniger als 1% vorkommen. Dazu zählen neben CO_2 , dessen Mischungsverhältnis heute bei etwa 400 ppmV (engl.: *parts per million by volume*, 10^{-6}) liegt, auch die sogenannten *Flüchtigen Organischen Verbindungen* (engl.: *Volatile Organic Compounds*; VOC), die in Abschnitt 1.1 vorgestellt werden. Spurengase, zu denen auch die oben erwähnten Substanzen aus biogenen und anthropogenen Quellen gehören, eignen sich aufgrund ihrer Vielzahl und ihrer Beteiligung an physikalischen und chemischen Vorgängen in der Atmosphäre besonders für die Analyse atmosphärischer Prozesse. Neben Messungen der Mischungsverhältnisse liefern die Isotopenverhältnisse dieser Substanzen dabei wichtige Informationen (z.B. photochemisches Alter oder Emissionsquellen; siehe Abschnitt 1.2). Die Analyse von Isotopenverhältnissen stellt das zentrale Thema dieser Arbeit dar. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten und charakterisierten Messsystem ist es möglich, die Verhältnisse von Wasserstoffisotopen in atmosphärischen VOC zu messen. Solche Analysen wurden bisher kaum durchgeführt, weil präzise Messungen – im Vergleich zur Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen – sehr schwierig sind. Die Messwerte liefern jedoch wertvolle Zusatzinformationen, um die atmosphärischen Prozesse detaillierter analysieren zu können. Gerade die kombinierte Messung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnissen stellt in diesem Zusammenhang eine vielversprechende Methode dar.

Im Folgenden werden die wichtigsten Informationen über atmosphärische VOC (Abschnitt 1.1) und die Analyse ihrer Isotopenverhältnisse (Abschnitt 1.2) erläutert. In

Abschnitt 1.3 wird schließlich das Ziel dieser Arbeit beschrieben.

1.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOC)

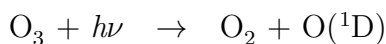
Zehntausende verschiedener VOC lassen sich in der Atmosphäre nachweisen. Ihre Mischungsverhältnisse liegen zwischen ppbV (engl.: *parts per billion by volume*, 10^{-9}) und pptV (engl.: *parts per trillion by volume*, 10^{-12}). Trotz dieses geringen Anteils sind diese Substanzen jedoch für eine Vielzahl chemischer Prozesse verantwortlich und prägen damit entscheidend das Verhalten der Atmosphäre (Koppmann, 2007). In der Literatur gibt es bis heute keine eindeutige Definition für VOC. Williams und Koppmann (2007) definieren sie als kohlenstoffhaltige Verbindungen mit höchstens 15 Kohlenstoffatomen, einem Dampfdruck von über 10 Pa bei 25 °C und einem Siedepunkt von bis zu 260 °C bei Atmosphärendruck.

Die Quellen von atmosphärischen VOC sind vielfältig, wobei zwischen biogenen und anthropogenen Emissionen zu unterscheiden ist. Biogene Emissionen wie beispielsweise Isopren, Methanol oder Monoterpene machen dabei mit ~ 1150 Tg Kohlenstoff (C) pro Jahr den größten Anteil aus (Guenther et al., 1995). An den biogenen Emissionen hat Isopren mit $\sim 44\%$ den größten Anteil. Anthropogene VOC, die hauptsächlich aus Auto- und Industrieabgasen stammen, wie z.B. Benzol oder Toluol, haben mit ~ 186 Tg (C) pro Jahr (Reimann und Lewis, 2007) zwar einen geringeren Anteil an den Gesamtemissionen, bringen dagegen jedoch oft umwelt-, klima- oder gesundheitsschädliche Substanzen in die Atmosphäre. In diesem Zusammenhang spielt auch die erhöhte Ozonbildung in bodennahen Schichten eine große Rolle. Bei hohen Konzentrationen von Stickoxiden und VOC, wie sie in Ballungsräumen vorkommen können, kann die Ozonkonzentration gesundheitsschädliche Werte erreichen (Stichwort: Smog). Im globalen Durchschnitt haben Emissionen aus der Verwendung fossiler Brennstoffe mit $\sim 40\%$ den größten Anteil an anthropogenen Emissionen. Den zweitgrößten Beitrag liefert mit $\sim 25\%$ die Biomasseverbrennung. Die Emissionsraten sind dabei lokal sehr unterschiedlich. Zum einen sind anthropogene Emissionen in besiedelten Regionen wesentlich größer als in ländlichen Regionen. Zum anderen sind auch die einzelnen Beiträge aus den unterschiedlichen Quellen regional sehr unterschiedlich. Während in Asien zum Beispiel die Verwendung fossiler Brennstoffe einen mehr als doppelt so großen Beitrag zu den anthropogenen Emissionen liefert wie Industrieprozesse, tragen diese beiden Quellen in OECD¹-

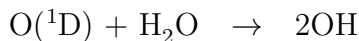
¹Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl.: *Organisation for Economic Co-operation and Development*, OECD)

Mitgliedsstaaten etwa zu gleichen Anteilen zu den anthropogenen Emissionen bei (Reimann und Lewis, 2007). Biomasseverbrennung stellt dagegen hauptsächlich in tropischen Regionen eine entscheidende Quelle dar, wo dieses Mittel häufig zur Vorbereitung und Erschließung landwirtschaftlicher Nutzflächen eingesetzt wird.

Der wichtigste Abbauprozess von VOC in der Atmosphäre ist die Oxidation, welche hauptsächlich durch OH-Radikale erfolgt und zu einem geringeren Anteil auch durch O_3 - und NO_3 -Radikale. Letztere spielen jedoch nur in der Nacht eine entscheidende Rolle. OH-Radikale werden gebildet, wenn Ozon-Moleküle durch UV-Strahlung in Sauerstoffmoleküle (O_2) und angeregte Sauerstoffatome ($O(^1D)$) aufgespalten werden.



Während die meisten $O(^1D)$ -Atome durch Stöße mit anderen Molekülen in ihren Grundzustand $O(^3P)$ übergehen und mit O_2 schließlich wieder zu O_3 reagieren, reagiert ein geringer Anteil von etwa 1 % - 10 % mit H_2O zu OH (Finlayson-Pitts und Pitts Jr., 2000, S. 179).



Die Oxidation der VOC durch OH-Radikale erfolgt prinzipiell über zwei verschiedene Reaktionswege. Zum einen kann ein Wasserstoffatom aus dem VOC-Molekül abstrahiert werden und zum anderen kann sich das OH-Radikal an das VOC-Molekül anlagern. Gesättigte Verbindungen, die nur Kohlenstoff-Einfachbindungen haben – wie die Alkane – werden dabei durch eine H-Abstraktion oxidiert, während ungesättigte Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung – wie die Alkene – durch die Anlagerung eines OH-Radikals oxidiert werden (Atkinson und Arey, 2003). Bei der Oxidation eines Alkans entsteht dabei nach der H-Abstraktion ein Wassermolekül und ein Alkyl-Radikal (R^\bullet), das mit Sauerstoff zu einem Alkyl-Peroxy-Radikal (RO_2^\bullet) reagiert. Dieses wiederum kann mit NO, NO_2 , HO_2 oder anderen Peroxy-Radikalen weiter reagieren. Schematisch ist diese Reaktionskette in Abbildung 1.1 gezeigt. Die einzelnen Reaktionspfade und Folgeprodukte hängen stark von der jeweiligen Substanz ab und werden hier nicht weiter diskutiert. Für detailliertere Informationen sei auf Fachliteratur wie Atkinson und Arey (2003) oder Finlayson-Pitts und Pitts Jr. (2000) verwiesen. Darüber hinaus können VOC zu einem geringen Anteil auch durch trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden.

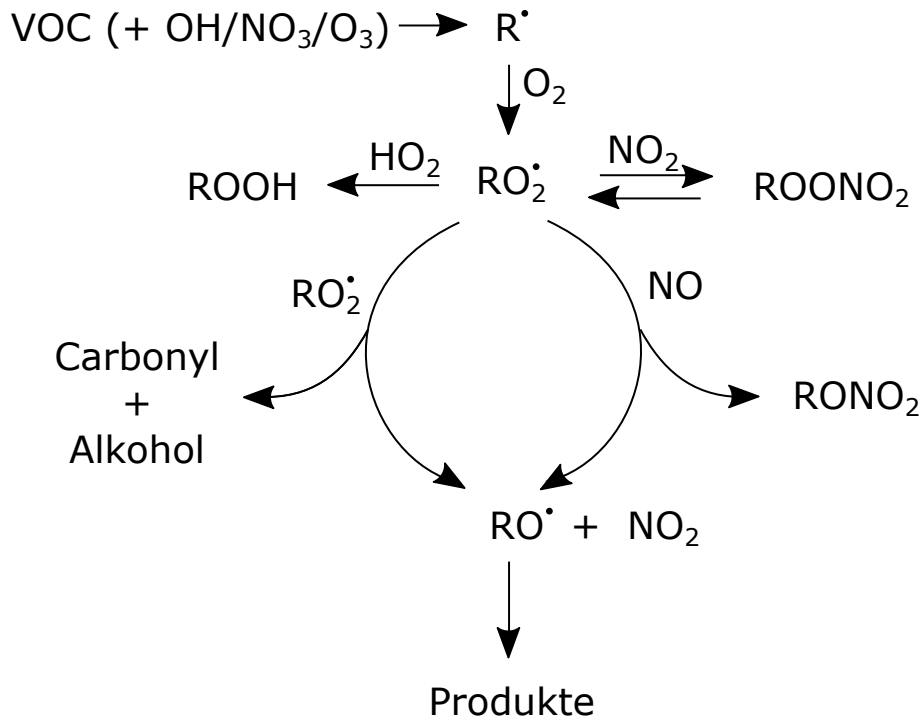


Abbildung 1.1: Allgemeine Abbaureaktion von Alkanen durch Oxidation. Nach Atkinson und Arey (2003).

Einige wenige Substanzen werden außerdem durch Photolyse aufgespaltet. Abhängig von den jeweiligen Reaktionsraten ergibt sich für die einzelnen VOC in der Atmosphäre eine sehr unterschiedliche Lebensdauer, die von wenigen Minuten bis hin zu einigen Monaten reicht. Als Lebensdauer ist dabei die Zeitspanne definiert, nach der die Anzahl der Moleküle auf den Bruchteil $1/e$ der anfänglichen Menge abgefallen ist.

Untersuchungen atmosphärischer VOC ermöglichen es, verschiedene Transportprozesse und chemische Reaktionen zu analysieren. Bedingt durch die sehr unterschiedliche Lebensdauer der einzelnen VOC in der Atmosphäre lassen sich diese Prozesse dabei auf verschiedenen Skalen von regionalen bis hin zu globalen Regionen untersuchen. So lassen sich die Verteilungen von Substanzen aus lokalen Quellen, wie aus Biomasseverbrennungen, oder die Transportwege von der Troposphäre in die Stratosphäre analysieren. Diese beiden Schichten sind durch eine natürliche Transportbarriere – der Tropopause – voneinander getrennt, sodass ein Transport von der Troposphäre bis in die Stratosphäre im Mittel sechs bis acht Jahre dauert. Der bereits erwähnte Asiatische Monsun ermöglicht in diesem Zusammenhang einen wichtigen Transportweg zwischen den beiden Schichten und ist daher von besonderem Interesse und Schwerpunkt aktueller Forschungen. Darüber hinaus sind die zahlreichen und teilweise noch unbekanntenen Reaktionspfade der VOC ein aktuel-

les Forschungsgebiet der Atmosphärenchemie. Eine zentrale Rolle bei der Analyse der genannten Prozesse spielt die im folgenden Abschnitt beschriebene Analyse der Verhältnisse stabiler Isotope.

1.2 Analyse von Isotopenverhältnissen

Die VOC bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, die in der Natur in unterschiedlichen Isotopen vorkommen. Verschiedene Isotope eines Elements unterscheiden sich nur in der Anzahl der Neutronen im Atomkern. Sie haben also die gleiche Anzahl an Protonen und Elektronen und damit auch dieselbe Ordnungszahl. Dabei wird das Isotop, dessen Kern ein Neutron mehr hat, als das *isotopisch schwerere* bezeichnet. Im Folgenden werden nur stabile Isotope betrachtet, die nicht radioaktiv zerfallen. Im Falle von Kohlenstoff existieren die beiden stabilen Isotope ^{12}C und ^{13}C , deren natürliche Vorkommen auf der Erde (bezogen auf den gesamten vorkommenden Kohlenstoff) bei 98,9 % (^{12}C) und 1,1 % (^{13}C) liegen (de Bièvre et al., 1984). Im Falle von Wasserstoff sind es mit ^1H und ^2H (auch Deuterium genannt) ebenfalls zwei stabile Isotope. Dabei ist das Vorkommen (bezogen auf den gesamten vorkommenden Wasserstoff) des ^2H -Isotops mit 0,01 % gegenüber dem ^1H -Isotop mit 99,99 % jedoch um zwei Größenordnungen geringer als bei den Kohlenstoffisotopen (de Bièvre et al., 1984).

1.2.1 Isotope in VOC

Die verschiedenen Isotope der einzelnen Elemente zeigen sich auch in den VOC. Beispielsweise ist jedes der in VOC vorkommenden Wasserstoffatome mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,01 % ein ^2H -Atom. Moleküle, die sich nur in der Zusammensetzung der Isotope unterscheiden, werden als *Isotopologe* bezeichnet. Das ^2H -Atom kann sich dabei an verschiedenen Positionen in dem VOC-Molekül befinden. Die ablaufenden chemischen Reaktionen, an denen die Isotopologe eines Moleküls beteiligt sind (z.B. die Abbaureaktion durch OH), sind gleich, unterscheiden sich allerdings in den Reaktionsraten aufgrund der durch die unterschiedliche Anzahl an Neutronen verursachte leichte Massendifferenz. Die größere Masse des schwereren Isotops bewirkt leicht größere Bindungsenergien, sodass die chemischen Reaktionen etwas langsamer ablaufen. Die unterschiedlichen Bindungsenergien sind in Abbildung 1.2 am Beispiel von Wasserstoffmolekülen schematisch dargestellt. Aufgrund der größeren Masse des ^2H -Atoms ist die Nullpunktsenergie bei einem Molekül aus einem ^1H - und einem ^2H -Atom geringer als bei einem Molekül aus zwei ^1H -Atomen, sodass

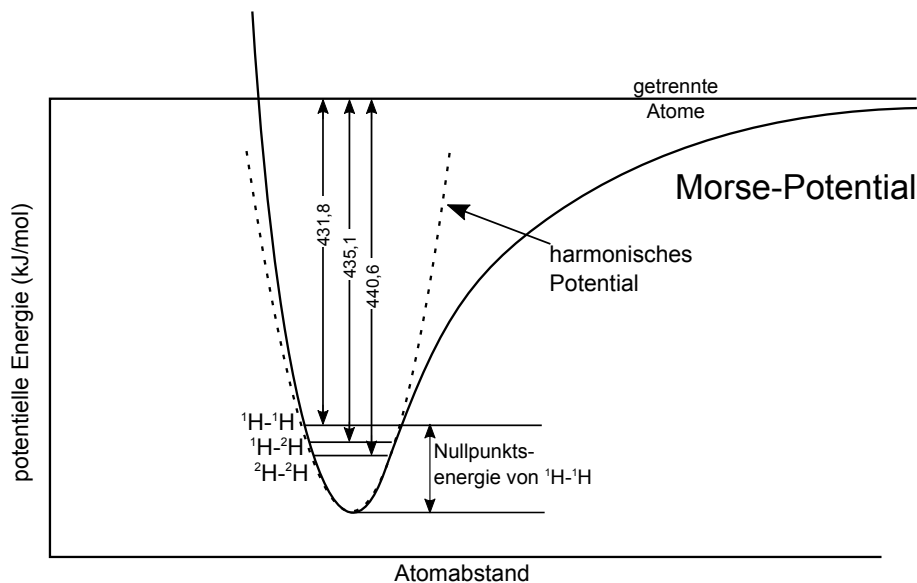


Abbildung 1.2: Die Nullpunktenergie eines Wasserstoffmoleküls aus einem ^1H - und einem ^2H -Atom ist aufgrund des Massenunterschieds der beiden Isotope geringer als bei einem Molekül aus zwei ^1H -Atomen. Folglich ist eine größere Energie nötig, um das Molekül zu dissoziieren. Die Bindungsenergie eines Wasserstoffmoleküls aus zwei ^2H -Atomen ist entsprechend noch größer. Nach Sharp (2007).

eine größere Energie für die Dissoziation des Moleküls nötig ist. Die Bindungsenergie eines Moleküls aus zwei ^2H -Atomen ist folglich noch größer. Analog ist auch die erforderliche Energie, die benötigt wird, um eine ($\text{C}-^2\text{H}$)-Bindung zu trennen, größer als bei einer ($\text{C}-^1\text{H}$)-Bindung. Für das Beispiel der H-Abstraktion bei der Oxidation von Alkanen bedeutet dies, dass Reaktionen, an denen ^2H -Atome beteiligt sind, langsamer ablaufen als Reaktionen mit ^1H -Atomen. Die relativen Unterschiede in den Reaktionsraten liegen dabei im Bereich einiger Promille bis weniger Prozente. Je länger sich die VOC-Moleküle in der Atmosphäre befinden, desto häufiger finden chemische Reaktionen statt. Da die isotopisch schwereren Isotopologe dabei stets langsamer reagieren, ändert sich im Laufe der Zeit das Verhältnis der Isotope der betrachteten Substanz. Eine solche Änderung des Isotopenverhältnisses wird als *Fraktionierung* bezeichnet. Sie tritt nicht nur während chemischer Reaktionen auf sondern spielt auch bei anderen Prozessen wie einem Phasenübergang (z.B. Verdunstung von Wasser) eine Rolle. Eine Erhöhung des ^2H -Anteils einer betrachteten Substanz wird in diesem Zusammenhang als *Anreicherung* in ^2H bezeichnet, eine Verringerung entsprechend als *Abreicherung* in ^2H . Die Bindungsenergie zwischen dem Wasserstoffatom und dem Kohlenstoffatom unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Anzahl der weiteren C-Atome, die an dieses Atom gebunden sind. Entsprechend hängen die Reaktionsraten von der Position des ^2H -Atoms im betrachteten

Molekül ab. Bei der Analyse stabiler Isotope in atmosphärischen VOC wird jedoch in der Regel das statistische Mittel betrachtet, sodass die Position des ^2H -Atoms in einem einzelnen Molekül nicht weiter berücksichtigt wird.

Die Analyse der Isotopenverhältnisse in VOC eignet sich dazu, die Zusammensetzung und Chemie der Atmosphäre zu untersuchen (Rudolph, 2007). Beispielsweise kann die Zeit bestimmt werden, die seit der Emission einer Substanz vergangen ist. Dazu muss allerdings (bei der Betrachtung eines Elements) das Isotopenverhältnis zum Zeitpunkt der Emission, also der Quellwert, sowie die Änderungsrate des Isotopenverhältnisses während des Aufenthalts in der Atmosphäre bekannt sein. Diese Änderungsrate wird für eine chemische Reaktion (z.B. die Abbaureaktion durch OH) aus dem Verhältnis der Reaktionsraten beider Isotopologe bestimmt und als **Kinetischer Isotopen Effekt (KIE)** bezeichnet. Die KIE müssen für alle VOC und für jede Reaktion in Laborexperimenten bestimmt werden.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Reaktionsraten nur um einige Promille oder höchstens wenige Prozente. Die KIE werden daher in Promille angegeben und liegen für Kohlenstoffisotope typischerweise zwischen 1 ‰ und 20 ‰ (Rudolph, 2007). Für Wasserstoffisotope sind die KIE aufgrund des größeren Massenunterschiedes der Isotope etwas größer. Die bisher gemessenen Werte liegen zwischen ~ 10 ‰ und ~ 100 ‰ (Iannone et al., 2004). Entsprechend liegen die Änderungen der Isotopenverhältnisse in atmosphärischen VOC auch im Promille-Bereich. Außerdem sollten die Analysen in verschiedenen Laboratorien weltweit vergleichbar sein. Aus diesen Gründen wird das Isotopenverhältnis relativ zu einem internationalen Standard gemessen. Ein solcher Standard ist allerdings sehr teuer und nur in begrenzten Mengen verfügbar. Üblicherweise wird daher ein Monitoringgas verwendet, das gegen einen internationalen Standard kalibriert ist. Durch dieses Monitoringgas, das während jeder Analyse einer Probe gemessen wird, kann das gemessene Isotopenverhältnis der Probe mit Bezug auf den internationalen Standard angegeben werden. Außerdem wird durch die Analyse des Monitoringgases regelmäßig der Zustand des Isotopenverhältnis-Massenspektrometers überprüft. Für die Angabe der Isotopenverhältnisse wird dabei die im Folgenden beschriebene δ -Notation verwendet.

δ -Notation

Die δ -Notation wird hier am Beispiel von Wasserstoff vorgestellt, ist aber für andere Elemente analog zu verstehen. Der für die Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen verwendete internationale Standard ist der von der internationalen Atomenergieorganisation mit Sitz in Wien bereitgestellte „**Vienna Standard Mean**

Ocean Water“ (VSMOW). Der aktuellen IUPAC²-Empfehlung folgend (Coplen, 2011) wird das Wasserstoffisotopen-Verhältnis mit Bezug auf VSMOW in dieser Arbeit als $\delta^2\text{H}$ bezeichnet und wie folgt berechnet: In der zu analysierenden Probe werden die beiden stabilen Wasserstoffisotope ^1H und ^2H separat detektiert und schließlich das Verhältnis $\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Probe}}$ beider Signale bestimmt. Dabei wird (auch bei anderen Elementen) immer das Verhältnis von seltenerem zu häufigerem Isotop gebildet. Zusätzlich wird bei jeder Analyse das entsprechende Verhältnis $\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Mon.}}$ des Monitoringgases gemessen und schließlich ein vorläufiger $\delta^2\text{H}_{\text{raw}}$ durch Formel 1.1 bestimmt.

$$\delta^2\text{H}_{\text{raw}} = \frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Mon.}}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Mon.}}} \quad (1.1)$$

Mit dem Wert $\delta^2\text{H}_{\text{Mon.-VSMOW}}$, der das Isotopenverhältnis des Monitoringgases in Bezug auf den internationalen Standard angibt, wird dann der $\delta^2\text{H}$ -Wert nach Formel 1.2 berechnet.

$$\delta^2\text{H} = \delta^2\text{H}_{\text{raw}} + \delta^2\text{H}_{\text{Mon.-VSMOW}} + \delta^2\text{H}_{\text{raw}} \cdot \delta^2\text{H}_{\text{Mon.-VSMOW}} \quad (1.2)$$

Da es sich bei den $\delta^2\text{H}$ -Werten – wie bei den KIE – um sehr kleine Werte handelt, werden sie üblicherweise in ‰ angegeben.

Neben dem VSMOW-Standard gibt es für Wasserstoffisotope noch weitere Standards, wie z.B. „Standard Light Antarctic Precipitation“ (SLAP) oder „Greenland Ice Sheet Precipitation“ (GISP). Die Standards unterscheiden sich dabei jeweils in ihrem Verhältnis von ^2H zu ^1H . Der SLAP-Standard hat auf der VSMOW-Skala ein Isotopenverhältnis von -428 ‰ (Coplen, 1988), der GISP-Standard ein Isotopenverhältnis von $(-189,5 \pm 1,2)$ ‰ (IAEA, 2007).

1.2.2 Bisherige Messungen

Die Analyse von Isotopenverhältnissen in VOC wurde zum ersten Mal von Rudolph et al. (1997) angewendet, wobei nur die Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse analysiert wurden. Mit solchen Messungen der Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse ist es seitdem möglich, die Emissionsquellen, das photochemische Alter, Transportprozesse und Aufenthaltszeiten von organischen Verbindungen in der Atmosphäre detailliert zu

²Die internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) ist eine weltweit anerkannte Institution, die Empfehlungen u.a. zur chemischen Nomenklatur, Terminologie, standardisierten Messmethoden und Atommassen herausgibt.

untersuchen (Tsunogai et al., 1999; Saito et al., 2002; Rudolph et al., 2002, 2003; Thompson, 2003; Archbold et al., 2005; Saito et al., 2009; Redeker et al., 2007). Wie bereits erwähnt, sind für die Interpretation der gemessenen Isotopenverhältnisse Messungen der KIE erforderlich, die bereits in mehreren Studien bestimmt wurden (z.B. Rudolph et al., 2000; Anderson et al., 2004; Iannone et al., 2004, 2005, 2008, 2010). Darüber hinaus sind Informationen über Quell-Werte wichtig. In diesem Zusammenhang wurden Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse in Emissionen aus Biomasseverbrennungen (Czapiewski et al., 2002), in der Nähe von Industriestandorten (Hembeck, 2010) und an verschiedenen weiteren Standorten, wie z.B. in urbanen oder maritimen Regionen gemessen (Rudolph, 2007, und Referenzen darin). Goldstein und Shaw (2003) sowie kürzlich Gensch et al. (2014) haben bisherige Arbeiten und Publikationen zur Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen in VOC zusammengefasst. Eine Übersicht der Anwendungen dieser Analysen in der Atmosphärenchemie wurde von Brenninkmeijer et al. (2003) erstellt.

Während der Fokus der bisherigen Arbeiten jedoch fast ausschließlich auf der Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen liegt, können durch Isotopenverhältnisse anderer Elemente zusätzliche Informationen gewonnen werden, um atmosphärische Prozesse noch genauer analysieren zu können. Vielversprechend ist in diesem Zusammenhang das Wasserstoffisotopen-Verhältnis. Die Wasserstoffisotope bieten mit einem Faktor 2 die größtmögliche Massendifferenz zweier stabiler Isotope eines Elements. Dies führt zu einem größeren KIE als bei Kohlenstoffisotopen (Iannone et al., 2004, 2005; Gensch et al., 2014) und folglich zu einer schnelleren Änderung des Isotopenverhältnisses in VOC während des Aufenthalts in der Atmosphäre. Allerdings müssen zur Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen aufgrund der oben diskutierten relativen natürlichen Häufigkeiten der Isotope wesentlich größere Probenvolumina angereichert werden als bei der Analyse der Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse, um das Detektionslimit des Isotopenverhältnis-Massenspektrometers zu erreichen (vgl. Abschnitt 3.3.2 und 4.1). Bei der Messung der Isotopenverhältnisse in VOC bei atmosphärischen Mischungsverhältnissen werden für die Analyse der Wasserstoffisotope Luftproben von ~ 250 L benötigt, während für die Analyse der Kohlenstoffisotope ~ 30 L ausreichen.

Ausgehend von bisher veröffentlichten Quell-Studien zu Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in Gesteinen, Erdöl, Sedimenten, pflanzlichen Wachsen und Aerosol-Partikeln (-250 ‰ bis -55 ‰; Xiong et al., 2005; Liu et al., 2006; Yeh und Epstein, 1981; Duan et al., 2011; Bi et al., 2005; Yamamoto und Kawamura, 2010) und den wenigen bekannten KIE (~ 10 ‰ bis ~ 100 ‰; Iannone et al., 2004, 2005) müssen Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in atmosphärischen VOC mit einer Präzision von

10 ‰ bis 20 ‰ (in δ -Werten) gemessen werden, um Isotopeneffekte identifizieren zu können.

In kürzlich erschienenen Publikationen wurden zum ersten Mal Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in atmosphärischen VOC gemessen. Von Eckstaedt et al. (2011a,b) haben Wasserstoff- und Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse in Emissionen eines Industrieschornsteins, aus Biomassenverbrennung sowie aus benzin- und dieselbetriebenen Fahrzeugen gemessen. Die Messungen ergaben $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen -280 ‰ und +30 ‰. Dabei ist jedoch anzumerken, dass diese Messungen bei offensichtlich sehr hohen Konzentrationen durchgeführt wurden. Kikuchi und Kawashima (2013) haben $\delta^2\text{H}$ -Werte von Benzol und Toluol ebenfalls in Autoabgasen analysiert und Werte zwischen -159,5 ‰ und -19,3 ‰ gemessen. Darüber hinaus haben sie Luftproben in der Nähe von Autostraßen gesammelt und für Toluol und Benzol $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen -174,4 ‰ und -35,0 ‰ gemessen. Bis auf eine Publikation von Rice und Quay (2009), die sich aber ausschließlich auf Formaldehyd beziehen, sind das (soweit bekannt) die bisher einzigen veröffentlichten Studien zu $\delta^2\text{H}$ -Werten in atmosphärischen VOC. Sie zeigen allerdings, dass es generell möglich ist, $\delta^2\text{H}$ -Werte in atmosphärischen VOC mit einer ausreichenden Präzision zu messen und unterschiedliche Quellen zu unterscheiden.

Darüber hinaus bietet eine kombinierte Messung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnissen die Möglichkeit, Unsicherheiten dieser Analysen zu reduzieren. Wie von Iannone et al. (2004) am theoretischen Beispiel von Rohöl vorgestellt, lässt sich durch die Kombination der Messungen beider Isotopenverhältnisse der Bereich der Quell-Werte eingrenzen (vgl. Abbildung 1.3). Die Unsicherheit des Quell-Wertes stellt bei der Analyse von Isotopenverhältnissen den größten Anteil an der Gesamtunsicherheit dar. Durch die Kombination der Messungen lässt sich jedoch der Bereich der Quell-Werte des Wasserstoffisotopen-Verhältnisses $\delta^2\text{H}_0$ von dem ursprünglichen Bereich (hellgrau) auf einen deutlich kleineren Bereich (schwarz) reduzieren. Dazu müssen allerdings beide KIE (für Wasserstoff und Kohlenstoff) der analysierten Substanz bekannt sein. Durch eine Extrapolation (schwarze Linie) kann aus den gemessenen Werten (schwarzer Punkt) und dem Bereich der Quell-Werte des Kohlenstoffisotopen-Verhältnisses $\delta^{13}\text{C}_0$ (gestrichelte Linien) der Quell-Wert des Wasserstoffisotopen-Verhältnisses besser abgeschätzt werden. Dieses Verfahren funktioniert allerdings nicht mehr, wenn unterschiedliche Luftmassen und damit verschiedene Emissionsquellen zu stark vermischt werden, da die KIE als einzige Ursache einer Änderung der Isotopenverhältnisse angenommen werden.

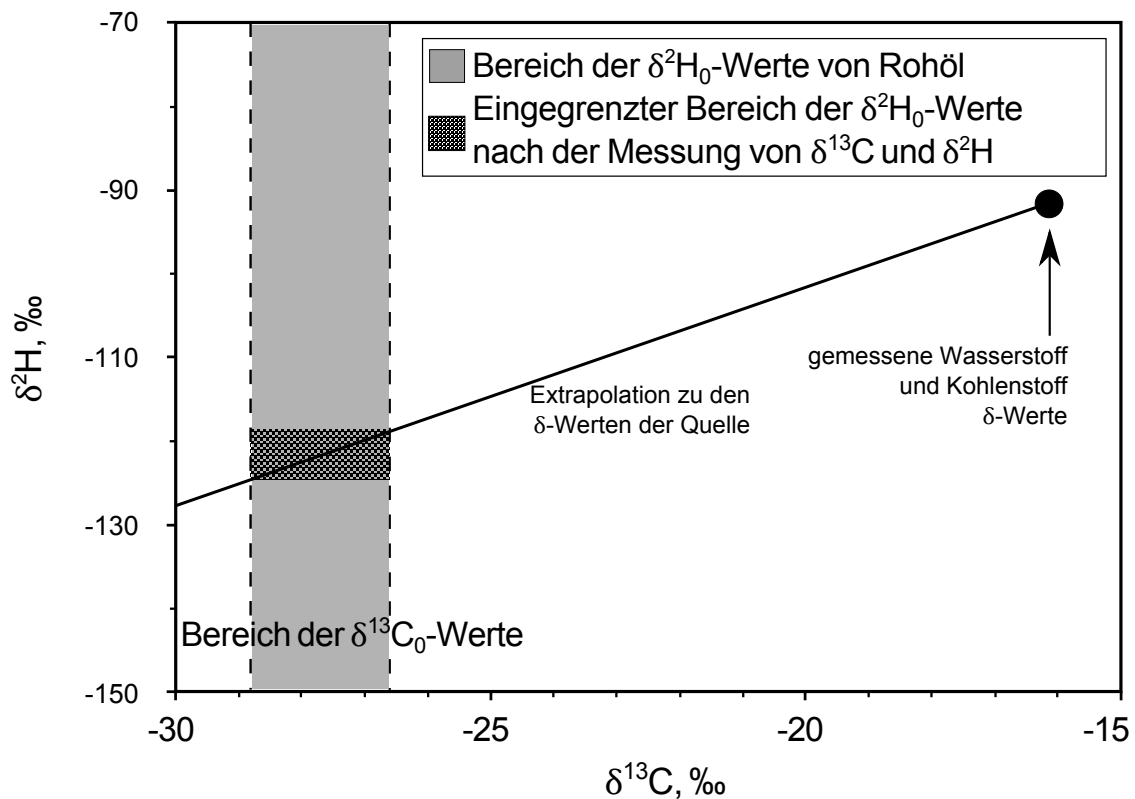


Abbildung 1.3: Durch eine zeitgleiche Messung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnissen ist es möglich, den Bereich der Quell-Werte einzugrenzen. Dazu wird über beide KIE (Wasserstoff und Kohlenstoff) von den gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werten zu dem Bereich der Quell-Werte des Kohlenstoffisotopen-Verhältnisses $\delta^{13}\text{C}_0$ extrapoliert. Somit lässt sich der Bereich der Quell-Werte des Wasserstoffisotopen-Verhältnisses $\delta^2\text{H}_0$ eingrenzen. Nach Iannone et al. (2004).

1.3 Ziel dieser Arbeit

Während dieser Arbeit wurde ein Messsystem zur Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in atmosphärischen VOC charakterisiert und erstmals zur Analyse unbekannter Luftproben eingesetzt. Basierend auf Erkenntnissen aus vorherigen Arbeiten zur Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen (Iannone et al., 2007; Wintel et al., 2013) wurden die dabei verwendeten Methoden weiterentwickelt. Außerdem wurde das System ausgehend von Vorarbeiten (Meisehen, 2013) für die Anreicherung größerer Probenvolumina angepasst und für die Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen optimiert. Der Aufbau des gesamten Messsystems wird in Kapitel 2 beschrieben. Um sicherzustellen, dass es während der Messung nicht zu Fraktionierungseffekten kommt, wurde das Messsystem außerdem umfangreich charakterisiert. Zur Charakterisierung, die in Kapitel 3 vorgestellt wird, zählt zudem eine Analyse der mit dem Messsystem erreichbaren Präzision und Richtigkeit, die mit Messungen

einer Test-Mischung bestimmt wurden. Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde bereits an anderer Stelle veröffentlicht (Meisehen et al., 2015).

Ziel ist es, das Messsystem zur Analyse von unbekanntem Außenluftproben oder Quellstudien einzusetzen. Die Anwendbarkeit wird in Kapitel 4 durch erste Analysen von Außenluftproben sowie durch die Analyse von Pflanzenemissionen demonstriert. Durch Letztere wurde untersucht, ob sich die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpenen ändern, wenn die Pflanzen in Form von Wassermangel gestresst sind. Mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Messsystems sollte es zukünftig möglich sein, die in Abschnitt 1.2.2 beschriebene zeitgleiche Messung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnissen durchzuführen. Dazu muss das System mit einem weiteren Messsystem zur Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen kombiniert werden.

Kapitel 2

Geräteaufbau und Messverfahren

Ein Messsystem zur Analyse von Isotopenverhältnissen in atmosphärischen VOC lässt sich grob in vier einzelne Segmente unterteilen. Zunächst wird ein Anreicherungssystem benötigt, um aus großvolumigen atmosphärischen Luftproben von mehreren 10 L bis 100 L die VOC zu separieren. Dieser Schritt ist nötig, um das Probenvolumen auf eine für die Gaschromatographie geeignete Menge (einige μL) zu reduzieren. Der Gaschromatograph (GC) bildet den zweiten Teil des Messsystems und wird verwendet, um die einzelnen VOC voneinander zu trennen, damit die Isotopenverhältnisse substanz-spezifisch gemessen werden können. An den GC angeschlossen ist außerdem ein Quadrupol-Massenspektrometer, um die Substanzen zu identifizieren und zu quantifizieren. Der dritte Teil besteht aus einem Verbrennungs- bzw. Pyrolyse-Ofen, in dem die VOC in Moleküle umgewandelt werden, deren Isotopenzusammensetzung schließlich im vierten Teil, dem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS), gemessen werden. Diese Umwandlung ist wichtig, da es sich beim IRMS um ein Sektorfeld-Massenspektrometer handelt, das nur Isotopologe eines bestimmten Moleküls detektieren kann. Es wird dabei im sogenannten *Continuous Flow* (CF) Modus gemessen, bei dem die gesamte Probe nach dem GC mit einem kontinuierlichen Trägergasstrom in das IRMS gelangt. Zwar wird in diesem Modus eine geringere Präzision erreicht als in dem alternativen *Dual Inlet* Modus, bei dem eine einzelne Substanz mehrfach und abwechselnd mit einer Standard-Probe gemessen wird, dafür bietet der CF-Modus den Vorteil, dass ein geringeres Probenvolumen benötigt wird. Das benötigte Probenvolumen unterscheidet sich etwa um den Faktor 10, weshalb für die Messung von VOC mit Mischungsverhältnissen, wie sie typischerweise in der Atmosphäre vorkommen (ppbV bis pptV), nur der CF-Modus geeignet ist.

Die ersten Messungen von Isotopenverhältnissen in atmosphärischen VOC konzentrierten sich ausschließlich auf Kohlenstoffisotope. Ein entsprechendes Messsystem wurde erstmals von Rudolph et al. (1997) zur Analyse atmosphärischer VOC ein-

gesetzt. Der grundlegende Aufbau dieses Messsystems hat sich seither nicht wesentlich geändert. Das Spektrum der analysierbaren VOC wurde jedoch erweitert und das Messverfahren hinsichtlich Präzision und Detektionslimit optimiert. Basierend auf Erfahrungen und erarbeiteten Methoden für solche Messungen (Iannone et al., 2007; Linke, 2012; Wintel et al., 2013) wurde ein neues System entwickelt, das es ermöglicht, Isotopenverhältnisse von Wasserstoff in atmosphärischen VOC zu messen. Es gibt dabei zwei wesentliche Unterschiede zur Analyse von Kohlenstoffisotopen. Erstens muss bezüglich des Detektionslimits ein wesentlich größeres Probenvolumen von bis zu 250 L Umgebungsluft angereichert werden, während ~ 30 L für die Kohlenstoffisotopen-Analyse ausreichen. Zweitens werden die VOC zur Messung von Wasserstoffisotopen in einem Pyrolyse-Prozess in Wasserstoffmoleküle umgewandelt, statt, wie bei der Analyse von Kohlenstoffisotopen, zu CO_2 verbrannt zu werden. Das in dieser Arbeit verwendete Messsystem besteht aus

1. Anreicherungssystem;
2. Gaschromatograph und Quadrupol-Massenspektrometer;
3. Pyrolyse-Ofen;
4. Isotopenverhältnis-Massenspektrometer.

Die detaillierte Funktionsweise der einzelnen Elemente wird im Folgenden beschrieben. In Abbildung 2.1 ist schematisch der Aufbau des gesamten Messsystems gezeigt (ein detaillierterer Gaslaufplan befindet sich außerdem im Anhang A). Die Kombination aus Gaschromatograph, Pyrolyse-Ofen und IRMS wird kurz als GC-P-IRMS bezeichnet (engl.: *Gas Chromatography Pyrolysis Isotope Ratio Mass Spectrometer*). Die einzelnen Komponenten werden über Computerprogramme gesteuert, die an den entsprechenden Stellen in den folgenden Abschnitten erwähnt und in Abschnitt 2.6 zusammengefasst werden. Außerdem werden alle Elemente, wenn sie nicht verwendet werden, mit Helium durchspült, um Kontaminationen zu vermeiden. Die im Folgenden genannten Betriebstemperaturen aller Geräte zwischen -170°C und 1450°C werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff bzw. elektrisches Heizen erreicht.

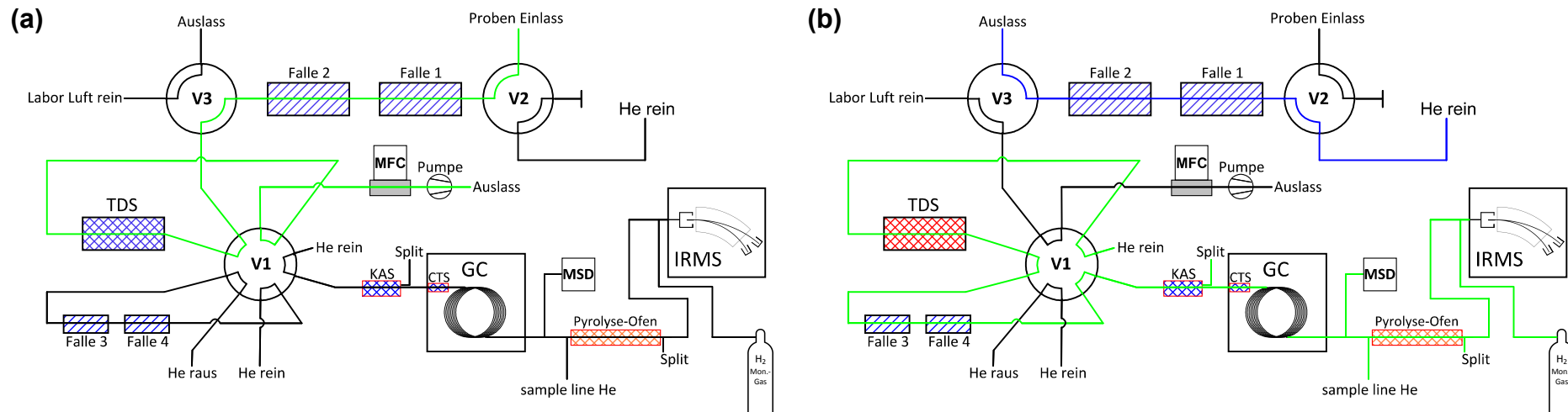


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Messsystems während der Probenanreicherung (a): das Probenvolumen wird durch Falle 1 und 2 (Reduktion von Wasser) sowie durch das Thermodesorptionssystem (TDS) gesaugt. Im TDS werden die VOC auf einem Adsorbens adsorbiert und vom Rest der Luft getrennt. Der Probenfluss ist als grüne Linie gekennzeichnet. Im Transfer-Modus (b) werden die VOC vom TDS desorbiert und gelangen mit Helium als Trägergas zum Kaltaufgabesystem (KAS) sowie zum *Cryo Trap System* (CTS). Dort werden sie kryogen fokussiert, anschließend im Gaschromatographen (GC) getrennt und im Quadrupol-Massenspektrometer (MSD) bzw. im Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) detektiert. Der Probenfluss ist in grün dargestellt, der zeitgleich ablaufende Spülprozess mit Helium in blau.

2.1 Anreicherungssystem

Um großvolumige Proben von 50 L bis 250 L zu analysieren, müssen in einem ersten Schritt die VOC, deren atmosphärische Mischungsverhältnisse im Bereich von ppbV bis pptV liegen, von den Hauptbestandteilen der Luft getrennt werden. Dies erfolgt in einem Anreicherungssystem, dem *Thermal Desorption System Gerstel-Large* (TDSG-L), entwickelt von der Firma Gerstel GmbH & Co. KG (Mülheim an der Ruhr, Deutschland). Neben vier Kältefallen zur Reduktion des Wassergehalts besteht dieses System aus einem Thermodesorptionssystem (engl.: *Thermal Desorption System*, TDS) zur Trennung der VOC von den Hauptbestandteilen der Luft und einer zweifachen kryogenen Fokussierungseinheit zur Aufgabe der Probe auf die Chromatographiesäule. Die Kältefallen sowie das TDS bestehen aus jeweils einem Edelstahlrohr mit einer Länge von 52,5 cm (Falle 1+2), 30 cm (TDS) bzw. 11 cm (Falle 3+4) und einem Innendurchmesser von 12 mm (Falle 1+2 und TDS) bzw. 5 mm (Falle 3+4). Die Edelstahlrohre sowie alle Rohrverbindungen zwischen den Elementen sind Sulfinert[®]-beschichtet (Restek GmbH, Bad Homburg, Deutschland), um Reaktionen zwischen dem Edelstahl und den zu untersuchenden Substanzen zu unterbinden. Während die Kältefallen nicht gefüllt sind, befindet sich im TDS ein Adsorbens. Im Laufe dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Adsorbentien verwendet. Zunächst war das TDS mit Glasperlen (60/80 mesh¹) (Konfiguration A) gefüllt. Diese wurden später ersetzt durch Tenax[®]TA (Konfiguration B), welches den Vorteil bietet, dass – im Gegensatz zu den Glasperlen – kein CO₂ adsorbiert wird, das den weiteren Messverlauf beeinträchtigt (siehe Abschnitt 3.1). Das Adsorbens befindet sich jeweils auf einer Länge von ~20 cm im TDS und ist auf beiden Seiten mit Glaswolle und Sulfinert[®]-beschichteten Edelstahlfedern fixiert. Schließlich folgt die doppelte kryogene Fokussierungseinheit, bestehend aus einem **KaltAufgabeSystem** (KAS) und einem *Cryo Trap System* (CTS). Bei dem KAS handelt es sich um ein 67,2 mm langes Glasrohr, *Liner* genannt, mit einem Innendurchmesser von 1,7 mm, das geheizt und gekühlt werden kann. Es ist auf einer Länge von ~28 mm mit Glasperlen (60/80 mesh) gefüllt, wodurch eine größere Oberfläche erreicht wird, auf der die Substanzen ausfrieren. Die Glasperlen sind zur Fixierung beidseitig mit Glaswolle gesichert. Das CTS wird genutzt, um die Substanzen in einem zweiten Schritt direkt auf der GC-Säule zu fokussieren. Es handelt sich um eine Vorrichtung, die es erlaubt, ein etwa 85 mm langes Säulenstück individuell zu kühlen und sehr schnell aufzuheizen. Die Fallen, das TDS und das KAS sind über Mehrwege-Ventile und 1/8"-Edelstahlrohre verbunden, die auf 120 °C geheizt sind, um Anlagerungen der

¹mesh ist eine Einheit der Maschenweite und bedeutet: Masche pro Zoll. Hier sind also Glasperlen gemeint, die mit einem solchen Sieb gefiltert wurden.

Substanzen an den Wänden zu unterbinden.

Die Probe gelangt am *Probeneinlass* des TDSG-L in das System und wird durch eine Membran-Pumpe durch die Fallen 1+2 sowie durch das TDS gesaugt. Dazu befinden sich die Ventile 1, 2 und 3 zu diesem Zeitpunkt in „Anreicherungsposition“ (siehe Abbildung 2.1 (a)). Hinter dem TDS ist ein Massenflussregler (engl.: *Mass Flow Controller*, MFC) installiert, der es ermöglicht, den Anreicherungsfluss zu messen und einzustellen. Über diese Einstellung sowie durch die Zeitspanne für diesen Anreicherungsschritt, kann das Probenvolumen definiert werden. Für alle Charakterisierungsexperimente (Kapitel 3) wurde mit einem Fluss von 1000 mL/min ein Volumen von etwa 50 L angereichert. Für Messungen von Außenluftproben (Abschnitt 4.1) wird der Fluss auf 1400 mL/min erhöht, um Zeit zu sparen, da hier bis zu 250 L angereichert werden. Die Fallen 1+2 sind in diesem Schritt auf -20°C gekühlt, wodurch ein Großteil des Wassers an der Oberfläche der Edelstahlrohre ausfriert. Die so getrocknete Probe gelangt anschließend zum TDS, wo die VOC auf den Glasperlen bei -170°C bzw. mit Tenax[®]TA bei 0°C adsorbiert werden. Die Hauptbestandteile der Luft (Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Argon (Ar)) werden dabei nicht adsorbiert, weil sie sich bei -170°C noch in der Gasphase befinden (Konfiguration A) und Tenax[®]TA diese Substanzen nicht adsorbiert. Sie passieren das TDS und werden über Ventil 1 durch die Pumpe abgesaugt. Im Gegensatz dazu friert CO_2 (Sublimationspunkt: $-78,5^{\circ}\text{C}$) zusammen mit den VOC auf den Glasperlen aus. Aufgrund des im Vergleich zu den VOC hohen Mischungsverhältnisses von CO_2 in der Atmosphäre von gegenwärtig etwa 400 ppmV, friert dadurch im nächsten Anreicherungsschritt der *Liner* mit CO_2 zu und blockiert den weiteren Probenfluss. Frühere Versuche, das CO_2 durch weitere Adsorbentien in den Fallen 1 und 2 zu reduzieren, haben nicht hinreichend funktioniert (Meisehen, 2013, vgl. auch Abschnitt 3.1). Daher wurden die Glasperlen durch Tenax[®]TA ersetzt. Der Vorteil von Tenax[®]TA ist das sehr kleine Durchbruchvolumen für Wasser und besonders für CO_2 (Helmig und Vierling, 1995). Es ist daher ein gebräuchliches Adsorbens zur Anreicherung von atmosphärischen VOC (vgl. z.B. Rudolph et al., 1990).

Im nächsten Schritt wird zunächst Ventil 2 in „Transferposition“ umgeschaltet. Dadurch ist es möglich, das TDS für zwei Minuten mit Helium zu spülen (Fluss: $\sim 50\text{ mL/min}$). Das ist wichtig, um z.B. im TDS verbliebenes, gasförmiges Wasser zu entfernen, bevor es zum KAS gelangt und dort im *Liner* festfrieren würde. Die adsorbierten Substanzen werden dadurch nicht beeinflusst. Anschließend werden auch Ventile 1 und 3 in „Transferposition“ umgeschaltet (vgl. Abbildung 2.1

(b)) und das TDS wird mit einer Rate von $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zur Desorptionstemperatur von $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Konfiguration A) bzw. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Konfiguration B) geheizt. Dadurch werden die VOC desorbiert und mit einem Heliumfluss von $110\text{ mL}/\text{min}$ für 20 min über das KAS gespült. Die Flussrichtung durch das TDS ist dabei umgekehrt zur Flussrichtung während der Adsorption. Zuvor gelangen die VOC noch durch zwei zusätzliche Kältefallen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) zur weiteren Reduktion des Wassergehalts. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch sehr schwerflüchtige VOC teilweise ausfrieren und aus der Probe entfernt werden. Im KAS werden die VOC bei einer Temperatur von $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf den Glasperlen im *Liner* fokussiert, bevor sie durch Aufheizen des KAS mit $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ auf $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ erneut desorbiert und mit dem Trägergasfluss des GC ($4\text{ mL}/\text{min}$) zum CTS transferiert werden. Dort werden die VOC bei $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem zweiten Schritt direkt auf der GC-Säule fokussiert. Der Transfer vom TDS zum KAS erfolgt dabei im sogenannten *Split*-Modus. Dabei ist ein Ventil hinter dem KAS geöffnet, sodass die Probe mit einem hohen Fluss von $110\text{ mL}/\text{min}$ vom TDS zum KAS übergeben werden kann und der Teil, der nicht ausgefroren wird, über einen *Split* aus dem System gelangt. Der Transfer vom KAS zum CTS erfolgt dagegen im *Splitless*-Modus, also mit geschlossenem Ventil. Dadurch ist gewährleistet, dass alle Substanzen vom KAS zum CTS und damit auf die GC-Säule gelangen. Der Fluss vom KAS zum CTS lässt sich dabei über den Säulenvordruck des GC einstellen, da dieser vor dem KAS bestimmt wird. Der Säulenvordruck wird von der GC-Software entsprechend der installierten Säule und dem eingestellten Säulenfluss berechnet und dem Temperaturprogramm des GC-Ofens angepasst. Für die Messungen während dieser Arbeit war ein Säulenfluss von $4\text{ mL}/\text{min}$ eingestellt. Nach 3 min Transferzeit vom KAS zum CTS wird auch das CTS mit $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ auf $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt, wodurch die Gaschromatographie gestartet wird. Sowohl das KAS als auch das CTS haben mit $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ sehr hohe Heizraten, die nötig sind, um schmale und damit möglichst basisliniengetrennte Peaks im Chromatogramm zu erhalten. Während der chromatographischen Trennung wird das TDSG-L entkoppelt, indem Ventile 1 und 3 in „Anreicherungsposition“ geschaltet werden. Dadurch können sowohl die Fallen als auch das TDS mit Helium gespült werden (hier für 90 min). Die Fallen werden dazu auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und das TDS auf die entsprechende Desorptionstemperatur geheizt. Das KAS wird nach dem Transfer der VOC auf das CTS ebenfalls für 40 min mit Helium ($35\text{ mL}/\text{min}$) gespült und dazu bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben. Eine Übersicht über alle Einstellungen des TDSG-L ist im Anhang B.1 zu finden.

2.2 Gaschromatograph und Quadrupol-Massenspektrometer

Mit Hilfe des GasChromatographen (GC) *GC 7890 A* von Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, CA, USA) werden die einzelnen VOC voneinander getrennt. Genauer gesagt geschieht diese Trennung mittels der als chromatographische „Säulen“ bezeichneten Kapillaren, die sich in einem Ofen befinden. Für den hier beschriebenen Aufbau wurde eine Kombination aus zwei Säulen verwendet. Auf eine unpolare 105 m lange Rtx[®]-1 Säule (Restek GmbH) folgt eine 60 m lange mittelpolare *midpolarity Crossbond[®] phase Rxi[®]-624Sil MS* Säule (Restek GmbH). Beide Säulen haben einen Innendurchmesser von 320 µm. Diese Kombination wurde schon erfolgreich zur Messung von Kohlenstoffisotopen in atmosphärischen VOC eingesetzt (Linke, 2012). Außerdem bietet dieser Aufbau den Vorteil, dass auch eine sogenannte 2D-Chromatographie durchgeführt werden kann. Dabei kann ein gewisser Anteil der Probe von der ersten Säule „ausgeschnitten“ werden und durch die zweite Säule weiter getrennt werden. Diese Möglichkeit wurde hier zunächst nicht genutzt, bietet aber für weitere Anwendungen das Potential einer besseren Trennung für bestimmte Substanzen. Des Weiteren kann die 2-Säulen-Kombination genutzt werden, um verbleibendes Wasser aus der Luftprobe chromatographisch zu trennen, um zu verhindern, dass Wasser in den Pyrolyse-Ofen bzw. das IRMS gelangt (siehe auch Abschnitt 3.2.3). Die Bezeichnung unpolar bzw. mittelpolar der beiden Säulen bezieht sich auf die Beschichtung der Säulen-Innenseiten (100% Dimethylpolysiloxan bei der unpolaren und 94% Dimethylpolysiloxan, 6% Cyanopropylphenyl bei der mittelpolaren) und beschreibt die Fähigkeit, mit den Substanzen eine polare Wechselwirkung eingehen zu können. Diese Beschichtung wird *stationäre Phase* genannt und hat bei beiden Säulen eine Filmdicke von 1,8 µm. Sie sorgt für die Trennung der Substanzen, die zusammen mit einem Trägergas, der *mobilen Phase*, durch die Säule fließen. Die Substanzen treten dabei mit der stationären Phase in Wechselwirkung, es stellt sich für jede Substanz ein Gleichgewicht zwischen den sich in beiden Phasen befindlichen Molekülen ein. Dieses Gleichgewicht ist substanz-spezifisch und hängt hauptsächlich von Dampfdruck und Polarität der jeweiligen Substanz ab (siehe Abbildung 2.2). Die mittlere Aufenthaltszeit in der stationären Phase ist also für jede Substanz unterschiedlich und wird als *Netto-Retentionszeit* bezeichnet. Die mittlere Zeit in der mobilen Phase wird als *Durchflusszeit* und die Summe von Durchfluss- und Netto-Retentionszeit als *Retentionszeit* bezeichnet. Da die Wechselwirkung zwischen den Phasen außerdem stark temperaturabhängig ist und die Retentionszeiten daher über die Temperatur gesteuert werden können, befindet sich

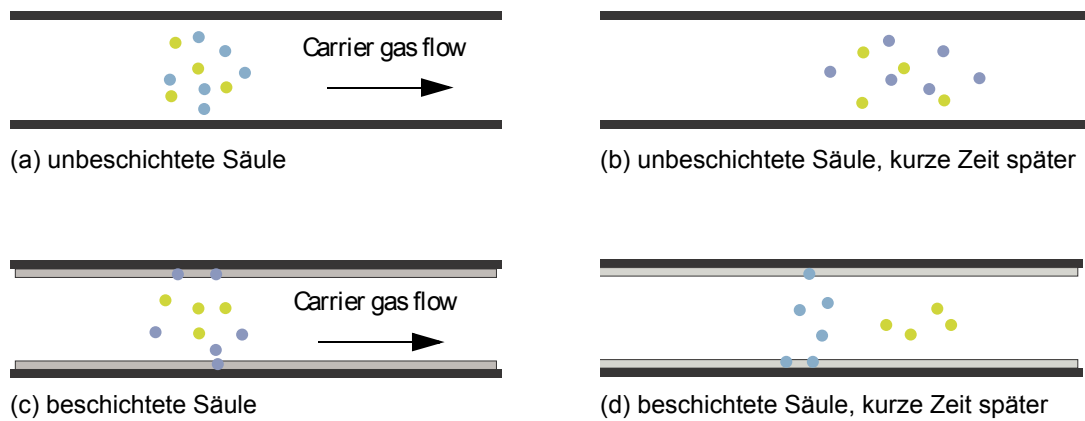


Abbildung 2.2: Prinzip der chromatographischen Trennung auf einer GC-Säule (Agilent Technologies, 2002): Bei einer unbeschichteten Säule (a) hat sich die Probe aus zwei Substanzen (blaue und grüne Punkte) nach einer gewissen Zeit im Trägergas weiterbewegt (b) und ist aufgrund von Diffusion verbreitert. Die Substanzen sind allerdings nach wie vor vermischt. Ist die Säule jedoch beschichtet (c), interagieren die Substanzen mit dieser Schicht (hier nur die „blaue“ Substanz). Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den sich in beiden Phasen befindlichen Molekülen ein, wodurch die Substanzen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Säule fließen. Somit sind sie nach einer gewissen Zeit getrennt (d).

die Säulen-Kombination in einem Ofen, der während einer Messung ein definiertes Temperaturprogramm durchläuft. Für weitere Informationen zur Gaschromatographie sei auf Fachliteratur (z.B. Poole und Poole, 1991) verwiesen.

Nach der Desorption der VOC vom CTS befindet sich der Ofen zunächst für 12 min bei -40°C und wird anschließend mit einer Rate von $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 200°C geheizt. Nach einer Minute, isotherm bei dieser Temperatur, folgt eine zweite Rampe mit einer Heizrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 230°C . Der Säulenfluss ist dabei auf $4\text{ mL}/\text{min}$ eingestellt. Da Säulenfluss und Säulenvordruck temperaturabhängig sind, wird der nötige Säulenvordruck von der Steuersoftware berechnet, automatisch an das Temperaturprogramm angepasst und entsprechend eingestellt (eine Übersicht über alle Einstellungen der verwendeten GC-Methode ist im Anhang B.2 zu finden). Das Trägergas, mit dem die Substanzen durch die Säule transportiert werden, muss chemisch inert und sehr rein sein, damit die Probe nicht beeinflusst wird. In dem hier beschriebenen Messsystem wird als Trägergas Helium mit einer Reinheit ≥ 6.0 (entspricht $99.99990\text{ Vol.-% Helium}$) verwendet. Dazu wird Helium aus der Gasversorgung mit einer Reinheit von 5.0 vor der Einspeisung in das System durch eine Reinigungskartusche (Modell 22020; Restek GmbH) geleitet, die den Reinheitsgrad auf ≥ 6.0 erhöht. Nach der chromatographischen Trennung wird der Probenfluss etwa im Verhältnis $1:9$ aufgeteilt. Während der größere Teil durch den Pyrolyse-Ofen zum IRMS gelangt, wird

der kleinere Anteil im Quadrupol-Massenspektrometer (**Massen**Selektiver **D**etektor, **M**SD) analysiert. Dies dient zur Identifizierung bzw. Quantifizierung der Substanzen.

Das MSD (*MSD 5975C*) der Firma Agilent Technologies Inc. wird bei einer Temperatur von 150 °C (Ionen-Quelle bei 230 °C) betrieben. Das grundlegende Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers beruht auf der Tatsache, dass nur Ionen eines definierten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ein bestimmtes elektrisches Quadrupol-Feld passieren und vom Detektor gemessen werden. Dieses Quadrupol-Feld wird durch 4 Stabelektroden erzeugt, an denen neben einer Gleichspannung zusätzlich eine hochfrequente Wechselspannung anliegt. Mit den Parametern der Gleich- und Wechselspannung lassen sich stabile Bahnen für Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis erzeugen, während alle anderen Ionen auf instabilen Bahnen herausgefiltert werden. Da sich diese Parameter sehr schnell variieren lassen, kann der in dieser Arbeit verwendete Massenbereich von 15 u bis 200 u mit einer Frequenz von 7 Hz durchfahren werden. Vor dem Quadrupolfeld werden die zu analysierenden Substanzen mittels Elektronenstößen ionisiert und in Richtung des Quadrupolfeldes beschleunigt. Neben den ionisierten Molekülen entstehen dabei auch stoff-spezifische, ionisierte Spaltprodukte, sodass für jede Substanz ein bestimmtes Muster als Massenspektrum aufgenommen wird. Für weitere Informationen zu Quadrupol-Massenspektrometern sei auf Fachliteratur (z.B. Gross, 2004) verwiesen. Nach der chromatographischen Trennung gelangen die Substanzen, im Idealfall vollständig getrennt und damit einzeln, in das MSD. Dort werden etwa sieben Massenspektren pro Sekunde aufgenommen (siehe Abb. 2.3 (b)). Indem alle Signale eines einzelnen Spektrums aufsummiert werden, erhält man den sogenannten *Total Ion Current* (TIC). Der TIC, aufgetragen gegen die Retentionszeit, ergibt schließlich das Chromatogramm (siehe Abb. 2.3 (a)), in dem für jede Substanz ein Peak entsteht. Mit Hilfe der Software *MSD ChemStation - data analysis* lässt sich das zu Grunde liegende Massenspektrum für jede Retentionszeit anzeigen und auswerten. Dadurch können die Peaks im Chromatogramm identifiziert werden, indem das zugehörige Massenspektrum mit Vergleichsspektren, die in Datenbanken (z.B. NIST 05²) hinterlegt sind, verglichen wird. In der Abbildung ist als Beispiel das Massenspektrum des im Chromatogramm markierten Peaks gezeigt. Durch einen Abgleich des Spektrums konnte dieser Peak als *n*-Oktan identifiziert werden. Wenn eine Test-Mischung aus bekannten Substanzen gemessen wird, lässt sich auf diese Weise jeder Substanz eine bestimmte Retentionszeit zuordnen. Darüber hinaus können unbekannte Sub-

²Das nationale Institut für Standards und Technologie (engl.: *National Institute of Standards and Technology*, NIST) ist eine Bundesbehörde der Vereinigten Staaten und gibt verschiedene Datenbanken zur Interpretation von massenspektrometrischen Messungen heraus.

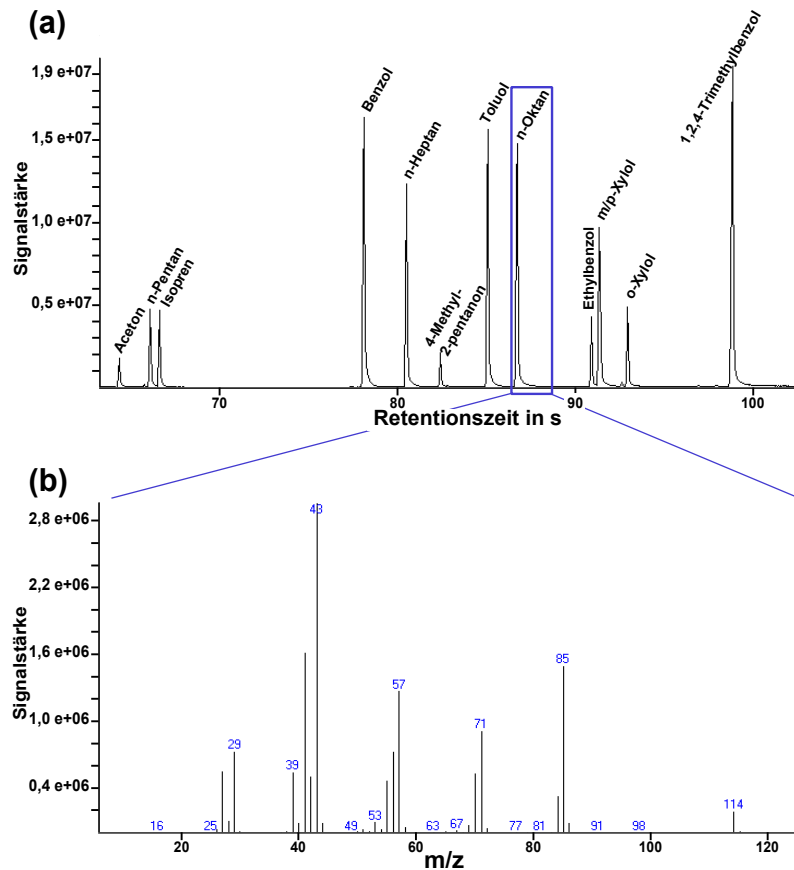


Abbildung 2.3: In einem MSD-Chromatogramm (a) kann für jede Retentionszeit das zugrunde liegende Massenspektrum (b) angezeigt werden. Über dieses Spektrum lässt sich die entsprechende Substanz identifizieren. Hier wird am Beispiel des markierten Peaks (*n*-Oktan) das zugehörige Massenspektrum gezeigt.

stanzen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch den Vergleich mit den Datenbanken identifiziert werden. Die Wahrscheinlichkeit ergibt sich dann aus dem Grad der Übereinstimmung der Spektren. Da eine solche Identifizierung für das IRMS-Signal nicht möglich ist, werden die Zuordnungen aus dem MSD-Chromatogramm durch einen Mustervergleich beider Signale auf das IRMS-Chromatogramm übertragen. Mit Hilfe des MSD können auch die Mischungsverhältnisse der Substanzen bestimmt werden. Dazu muss das MSD zunächst mit einer Konzentrations-Messreihe kalibriert werden. Die Test-Mischung, in der die Mischungsverhältnisse der enthaltenen Substanzen bekannt sind, wird dazu in unterschiedlichen Verdünnungen in synthetischer Luft gemessen. So erhält man eine Zuordnung zwischen Peakfläche im Chromatogramm und Mischungsverhältnis. Mischungsverhältnisse wurden während dieser Arbeit nicht bestimmt, sind jedoch eine wichtige zusätzliche Information bei zukünftigen Messungen von Außenluft.

2.3 Pyrolyse-Prozess

Bevor die Isotopenverhältnisse der VOC im IRMS bestimmt werden können, gelangen sie zunächst in den Pyrolyse-Ofen. Dieser spielt eine entscheidende Rolle, weil im IRMS nur Isotopologe eines Moleküls (hier $^1\text{H}_2$ und $^1\text{H}^2\text{H}$) gemessen werden können. Im Pyrolyse-Ofen werden die VOC in Wasserstoffmoleküle umgewandelt. Das bedeutet, die chemischen Bindungen der Substanzen werden aufgebrochen und die so entstehenden Wasserstoff- bzw. Deuterium-Atome rekombinieren zu $^1\text{H}_2$ bzw. $^1\text{H}^2\text{H}$, die schließlich im IRMS detektiert werden. Für diese Arbeit wurde der Pyrolyse-Ofen *GC 5* der Firma Isoprime Ltd. (Manchester, UK) verwendet. Ursprünglich befand sich in diesem Ofen ein mit Chrom-Pellets gefülltes Quarzrohr (Innendurchmesser $\sim 0,5$ mm) bei einer Betriebstemperatur von 1000°C . Durch oxidierte VOC und durch restliches Wasser aus der Probe gelangt Sauerstoff in den Pyrolyse-Ofen, wodurch die Chrom-Pellets während des Pyrolyse-Prozesses zu Chromoxid oxidieren. Da sich das Rohr außerdem mit Kohlenstoff zusetzt, der neben den Wasserstoffmolekülen bei der Pyrolyse entsteht, musste es regelmäßig ersetzt werden. Als Alternative kann ein Keramikrohr (Aluminiumoxid, Al_2O_3 ; Innendurchmesser $\sim 0,5$ mm) verwendet werden, das keine Füllung enthält. Die Pyrolyse findet hier nur durch die Temperatur statt, weshalb die Betriebstemperatur bei 1450°C liegt. Nach Angaben des Herstellers (persönliche Mitteilung) kann ein Keramikrohr, nach einmaliger Konditionierung, ohne Austausch weiter verwendet werden und wurde daher an Stelle des Quarzrohres installiert. Die Konditionierung vor der ersten Messung ist dabei nötig, um die Innenseite des Keramikrohres mit Kohlenstoff zu beschichten. Es stellte sich allerdings heraus, dass auch dieses Rohr – entgegen der Herstellerangaben – regelmäßig ausgetauscht bzw. neu konditioniert werden muss (siehe Abschnitt 3.2.1).

Die Substanzen gelangen nach dem GC durch eine deaktivierte Kapillare mit einem Innendurchmesser von $220\ \mu\text{m}$ in das Pyrolyse-Rohr mit einem etwa doppelt so großen Innendurchmesser. Um dabei einen konstanten Fluss durch das Pyrolyse-Rohr aufrecht zu erhalten und um Rückdiffusionen zu vermeiden, strömt kontinuierlich Helium, das sogenannte *sample line Helium*, durch das Rohr. Dieses wird über einen Vordruck gesteuert, der so eingestellt wird, dass am *open split* hinter dem Rohr ein Fluss von etwa $0,6\ \text{mL}/\text{min}$ gemessen wird. Die durch die Pyrolyse entstehenden $^1\text{H}_2$ - und $^1\text{H}^2\text{H}$ -Moleküle gelangen schließlich über eine ca. $1\ \text{m}$ lange, deaktivierte Kapillare (Innendurchmesser: $100\ \mu\text{m}$) in das IRMS. Die *open split* Verbindung bietet dabei zum einen den Vorteil, dass ein näherungsweise konstanter Druck im Pyrolyse-Rohr herrscht. Dadurch ist gewährleistet, dass eine konstante Menge der Substanzen, die wegen des Hochvakuums im IRMS durch die Kapilla-

re aus dem Pyrolyse-Ofen in das Massenspektrometer gesaugt werden, detektiert wird. Zum anderen wird das IRMS durch den *open split* vor möglichen Druckstößen geschützt.

2.4 Isotopenverhältnis-Massenspektrometer

Für die Messung des Isotopenverhältnisses wird das Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (engl.: *Isotope Ratio Mass Spectrometer*, IRMS) *IRMS 100* der Firma Isoprime Ltd. verwendet. Es handelt sich dabei – im Gegensatz zum MSD – um ein Sektorfeldmassenspektrometer, das kein komplettes Massenspektrum aufnimmt, sondern ausschließlich die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse 2 ($^1\text{H}_2$) und 3 ($^1\text{H}^2\text{H}$) misst. Dazu werden die Wasserstoffmoleküle in einer Ionen-Quelle durch Elektronenstöße ionisiert, anschließend beschleunigt, fokussiert und durch einen Elektromagneten die Flugbahn so definiert, dass die Ionen auf einen Detektor treffen. Die Flugbahnen unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Massen der beiden Ionen und lassen sich nach der Massenspektrometergleichung (Gross, 2004)

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 R^2}{2V} \quad (2.1)$$

berechnen, wobei m und z Masse und Ladung des Ions, B das magnetische Feld, V das elektrische Potential und R der Radius der Flugbahn sind. Über die Stromstärke des Elektromagneten lassen sich auch Flugbahnen anderer Ionen, z.B. Methan (siehe Abschnitt 3.2.4), zum Detektor leiten. Bei den Detektoren handelt es sich um Faraday-Becher. Das sind kleine „Metallbecher“, die auf einem konstanten Potential liegen und damit als Elektrode dienen. Jedes einfallende Ion erzeugt dort einen Stromimpuls, der über eine Verstärkung gemessen wird. Das Messsignal ist somit proportional zur Anzahl der einfallenden Ionen und wird als *Major*-Signal ($^1\text{H}_2$) und *Minor*-Signal ($^1\text{H}^2\text{H}$) bezeichnet. Es werden also zeitgleich zwei Chromatogramme im IRMS aufgenommen. Das Isotopenverhältnis wird schließlich durch einen Vergleich dieser beiden Massenspuren ermittelt und als Verhältnis zu einem Monitoringgas angegeben, wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben. Dieses Monitoringgas, bezogen von Air Liquide Deutschland GmbH (Düsseldorf, Deutschland), mit einem gegen VSMOW gemessenen Wert von -261‰ wird über eine sogenannte *reference gas injector box* von Isoprime Ltd. in das IRMS gegeben. Genau wie der Probenfluss gelangt auch das Monitoringgas über einen *open split* durch eine deaktivierte Kapillare (Innendurchmesser: $75\text{ }\mu\text{m}$) in das IRMS. Einzelne Monitoringgas-Peaks können

dabei über ein pneumatisch gesteuertes Ventil zum Chromatogramm hinzugefügt werden. Für die Messungen während dieser Arbeit wurden sowohl zum Beginn eines Chromatogramms (5 Peaks) als auch am Ende (2 Peaks) solche Monitoringgas-Peaks eingefügt, indem das Ventil jeweils für 30 s geöffnet wurde. Neben der Funktion, international vergleichbare Messwerte zu erhalten, werden durch den Bezug auf das Monitoringgas auch Variationen der IRMS-Ionen-Quelle korrigiert. Darüber hinaus wird das Monitoringgas für Stabilitäts- und Linearitätstest des IRMS verwendet. Diese im Folgenden beschriebenen Tests werden regelmäßig durchgeführt, um zu gewährleisten, dass sich das IRMS im angewendeten Messbereich stabil und linear verhält.

Stabilitätstest

Für den Stabilitätstest werden zehn Monitoringgas-Peaks aufgenommen und für jeden Peak das Isotopenverhältnis berechnet. Die Auswertung sollte theoretisch für jeden Peak den gleichen Wert ergeben. Daher ist die in Promille angegebene Standardabweichung vom Mittelwert dieser zehn Werte ein Maß für die Stabilität des IRMS. Laut Betriebsanleitung (Isoprime, 2009b) sollte diese Standardabweichung $\leq 0,2 \text{ ‰}$ sein.

Linearitätstest

Wie beim Stabilitätstest werden auch für den Linearitätstest zehn Monitoringgas-Peaks aufgenommen, wobei diesmal für jeden Peak der Monitoringgas-Druck geändert wird. Dies führt zu unterschiedlichen Signalstärken bzw. Peakgrößen, deren Bereich den gesamten für die Probenanalyse angewendeten Messbereich abdecken muss. Für die zehn Peaks werden wieder Isotopenverhältnisse bestimmt und deren Abweichung vom Mittelwert gegen die Peakhöhe aufgetragen. Die daraus ermittelte Steigung sollte laut Betriebsanleitung (Isoprime, 2009b) $\leq 0,2 \text{ ‰/nA}$ sein.

Durch Anpassen der Parameter der IRMS-Ionen-Quelle (Beschleunigungsspannung, Fokussierung), können Linearität und Stabilität sowie die Signalstärke optimiert werden. Das Monitoringgas wird außerdem für eine H_3^+ -Korrektur benötigt. Durch Kollisionen von $^1\text{H}_2^+$ -Ionen mit $^1\text{H}_2$ -Molekülen entstehen in der Ionen-Quelle des IRMS H_3^+ -Ionen, deren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ($m/z=3$) mit dem der $^1\text{H}_2^+$ -Ionen identisch ist. Sie erhöhen daher das *Minor*-Signal und verfälschen die Messung (Sessions et al., 2001a). Die Bildung von H_3^+ -Ionen hängt vom Partialdruck des Wasserstoffes in der Ionen-Quelle ab und der H_3^+ -Anteil am *Minor*-Signal kann daher auf Grundlage des *Major*-Signals berechnet und subtrahiert werden (Sessi-

ons et al., 2001b). Dazu muss allerdings ein H_3^+ -Faktor bestimmt werden, der den Bezug zwischen dem Partialdruck des Wasserstoffes und dem Anteil an H_3^+ -Ionen herstellt. Ähnlich wie beim Linearitätstest werden zu diesem Zweck Monitoringgas-Peaks bei unterschiedlichen Drücken aufgenommen. Ein Vergleich von *Major*- und *Minor*-Signal bei unterschiedlichen Drücken zeigt die durch H_3^+ -Ionen verursachte Abweichung, wodurch der H_3^+ -Faktor bestimmt werden kann. Der Faktor wird in der Software *Continous Flow Data Processing*, die zur Auswertung der IRMS-Chromatogramme verwendet wird, hinterlegt und die Daten werden bei der Auswertung automatisch korrigiert. Der H_3^+ -Faktor wird regelmäßig überprüft und muss vor allem nach einer Reinigung bzw. Erneuerung der IRMS-Quelle neu bestimmt werden.

Eine weitere Korrektur ist nötig, weil Helium-Ionen des Trägergases, die durch Kollision mit anderen Molekülen Energie verloren haben, eine Abweichung in ihrer Flugbahn erfahren. Dadurch würden sie ebenfalls in den Faraday-Becher zur Detektion der $^1H^2H$ -Ionen gelangen. Dies kann jedoch durch ein **ElektroStatisches Filter** (ESF) leicht verhindert werden, indem die Ionen noch ein weiteres Mal abgelenkt werden. Wie in Abbildung 2.4 skizziert, werden die beiden Ionen aufgrund der unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse wieder voneinander getrennt. Auch hier sei für detailliertere Informationen zur Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie auf Fachliteratur (z.B. de Groot, 2004) verwiesen.

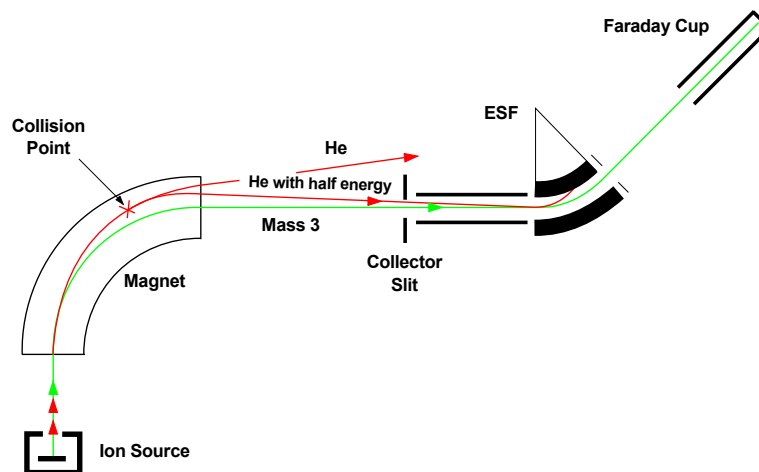


Abbildung 2.4: Helium-Ionen des Trägergases können durch Kollisionen mit anderen Molekülen Energie verlieren. Dadurch verändert sich ihre Flugbahn und die He-Ionen würden auf den Detektor der $^1H^2H$ -Ionen treffen. Um dies zu verhindern, werden die He-Ionen durch eine zusätzliche Ablenkung durch ein **ElektroStatisches Filter** (ESF) separiert. Aus Isoprime (2009a).

Die Auswertung der Chromatogramme und die Berechnung der $\delta^2\text{H}$ -Werte erfolgt schließlich über die Software *Continuous Flow Data Processing*. Die Peaks werden zunächst integriert, wobei die Integrationsparameter *Peak-Start* und *Peak-Ende* für jeden Peak kontrolliert und gegebenenfalls manuell angepasst werden. Die Einstellungen der verwendeten Integrationsmethode sind im Anhang B.3 zu finden. Über das Verhältnis der Peakflächen von *Minor*- zu *Major*-Signal von den Proben- und Monitoringgas-Peaks werden dann nach Formel 1.1 die $\delta^2\text{H}_{\text{raw}}$ -Werte berechnet und nach Formel 1.2 in $\delta^2\text{H}$ -Werte mit Bezug auf VSMOW umgerechnet.

2.5 VOC-Test-Mischung und Gasmischsystem

Neben dem oben erwähnten Monitoringgas zur Überprüfung des IRMS wurde eine VOC-Test-Mischung verwendet, um das komplette Messsystem zu charakterisieren und um die Retentionszeiten von einigen Substanzen zu bestimmen (vgl. Abschnitt 2.2). Diese Test-Mischung wurde in Zusammenarbeit mit der Atmosphärenchemie-Gruppe der Bergischen Universität Wuppertal hergestellt und bietet den Vorteil, dass zum einen die genaue Zusammensetzung der Mischung bekannt ist. Zum anderen liegen die einzelnen Substanzen noch in Reinform in der flüssigen Phase vor. Die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse dieser Reinsubstanzen wurden von der Firma Agrosolab (Jülich, Deutschland) per **E**lementar **A**nalyse (EA) und einem angeschlossenen IRMS bestimmt und dienen als Vergleichsmessung für die Charakterisierung des in dieser Arbeit beschriebenen Messsystems (siehe Kapitel 3). Für die Herstellung der VOC-Test-Mischung wurden insgesamt 16 VOC (vgl. Tabelle 3.1, S. 59) von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen, Deutschland) bezogen. Zunächst wurde abgeschätzt, welche prozentuale Menge jeder Substanz nötig ist, um in etwa die gleichen Mischungsverhältnisse in der endgültigen Mischung zu erhalten. Dieser Berechnung folgend wurde von jeder Substanz der entsprechende Anteil mit einer Mikroliterspritze entnommen und so eine flüssige VOC-Mischung aus den 16 Substanzen hergestellt. Von dieser Mischung wurden schließlich 100 μL aus der flüssigen Phase mit 3000 L gasförmigem Stickstoff der Reinheit 5.0 gemischt. Dazu wurde zunächst eine 50 L-Gasflasche (Aluminiumflasche), bezogen von Messer Industriegas GmbH (Siegen, Deutschland), gereinigt, indem sie gleichzeitig auf etwa 60 °C geheizt und bis auf $3 \cdot 10^{-6}$ hPa evakuiert wurde. Anschließend wurde sie mit Stickstoff (Reinheit 5.0) bis $1 \cdot 10^4$ hPa befüllt. Nach erneuter Evakuierung auf $1 \cdot 10^{-5}$ hPa wurde die Flasche dann über eine auf etwa 58 °C beheizte Edelstahlleitung mit einer 40 L-Flasche verbunden, die mit Stickstoff (Reinheit 5.0) auf $2 \cdot 10^5$ hPa gefüllt war. In den von der vollen zur leeren Flasche strömenden Stickstoff-Fluss wurden dann

über ein ebenfalls auf ca. 58 °C geheiztes Septum die 100 µL der VOC-Mischung hinzugefügt. Daraufhin wurde über eine parallele Edelstahlleitung die Flasche bis auf etwa $6 \cdot 10^4$ hPa weiter mit Stickstoff befüllt. Die Mischungsverhältnisse der VOC in dieser VOC-Test-Mischung wurden von der Atmosphärenchemie-Gruppe mit einem Messsystem – bestehend aus einem GC sowie einem Quadrupolmassenspektrometer bzw. Flammenionisationsdetektor – gemessen, das in der Arbeit von Niedojadlo (2005) beschrieben ist. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.1 auf Seite 59 zu finden und zeigen, dass die zuvor abgeschätzte Menge zu vergleichbaren Mischungsverhältnissen der einzelnen Substanzen geführt hat. Die Mischungsverhältnisse der Substanzen Methanol, Aceton, 4-Methyl-2-pentanon, Propanal und Hexanal konnten mit dem dabei verwendeten Messsystem nicht bestimmt werden. Dass die Mischungsverhältnisse von *o*-Xylol und Ethylbenzol stärker von den restlichen Werten abweichen, liegt darin begründet, dass diese beiden Substanzen zusammen mit *m/p*-Xylol als eine Mischung bestellt wurden und daher nur gemeinsam zugemischt werden konnten. Aus diesem Grund existiert auch nur ein gemeinsamer Wert für das durch Agroisolab mittels EA/IRMS bestimmte Wasserstoffisotopen-Verhältnis dieser drei Substanzen. Die Mischungsverhältnisse in der VOC-Test-Mischung wurden höher gewählt als sie üblicherweise in der Atmosphäre vorkommen. Die Mischung wurde für die Charakterisierungsmessungen jedoch mit synthetischer Luft noch weiter verdünnt. Dies hat auf der einen Seite den Vorteil, dass pro Messung wesentlich weniger von der VOC-Test-Mischung verbraucht wird und auf der anderen Seite können Luftproben mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen simuliert werden. Für die Mischung bzw. Verdünnung mit synthetischer Luft wird das von Hembeck (2008) beschriebene **Dynamische Gasmischsystem** (DGS) verwendet. Damit können außerdem Luftproben unterschiedlichen Feuchtegehalts simuliert werden, indem ein Teil der synthetischen Luft durch eine mit Reinstwasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet wird. Bei der synthetischen Luft handelt es sich um eine Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff (Messer Industriegase GmbH) der Reinheit 5.0, die zusätzlich noch durch eine Reinigungskartusche (Modell 22022) von Restek GmbH auf ≥ 6.0 gereinigt wird. Die verschiedenen Gasflüsse lassen sich durch drei Flussregler der Firma Bronkhorst Mättig GmbH (Kamen, Deutschland) einstellen, die sowohl manuell als auch über einen PC mit der Software *Flow DDE* gesteuert werden können. Die Probe gelangt schließlich durch eine Kunststoffleitung (Perfluoralkoxy (PFA), Innendurchmesser ~ 4 mm; Bohlender GmbH, Grünsfeld, Deutschland) vom DGS zum Probeneinlass am TDSG-L.

2.6 Software

Neben der bereits erwähnten Software *MSD ChemStation - data analysis* zur Auswertung der MSD-Chromatogramme, *Continuous Flow Data Processing* zur Auswertung der IRMS-Chromatogramme und *Flow DDE* zur Bedienung des DGS, werden noch weitere Computerprogramme verwendet. Diese sind im einzelnen *TDSG Large Control* zur Bedienung des TDSG-L, *MSD ChemStation* zur Bedienung des GC und des MSD, *IonVantage* zur Bedienung des IRMS sowie *IDL* zur weiteren Auswertung und graphischen Aufarbeitung der Messergebnisse. Zusammenfassend sind alle Programme mit Angabe der Version und ihrer jeweiligen Funktion in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Verwendete Software

Software	Version	Funktion
TDSG Large Control	1.1.3 / 1.1.5*	Bedienung des TDSG-L
MSD ChemStation	E.02.01.1177	Bedienung des GC und des MSD
MSD ChemStation -data analysis	E.02.01.1177	Auswertung der MSD-Chromatogramme
IonVantage	1.4.9.0	Bedienung des IRMS
Continuous Flow Data Processing	1.4.9.0	Auswertung der IRMS-Chromatogramme
Flow DDE	3.28	Bedienung des DGS
IDL	8.2.0	Auswertung und graphische Darstellung der Messergebnisse

*Version wurde für die Verwendung von Tenax®TA angepasst, um das TDS auf 300 °C heizen zu können

Kapitel 3

Charakterisierung des Messsystems

Bevor ein komplexes Messsystem, wie es in Kapitel 2 beschrieben ist, zur Messung von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in atmosphärischen Luftproben eingesetzt werden kann, muss es umfangreich charakterisiert werden. In Vorarbeiten wurden bereits die Einstellungen der Zeit und des Flusses, mit dem die Substanzen vom TDS über das KAS gespült werden, sowie die Transferzeit vom KAS zum CTS, untersucht (Meisehen, 2013). Die dort ermittelten, optimalen Einstellungen bezüglich Signalstärke und reproduzierbaren $\delta^2\text{H}$ -Werten sind

- ein Desorptionsfluss von 110 mL/min für 20 min vom TDS über das KAS
- eine Transferzeit von 3 min vom KAS zum CTS bei einem Fluss von 4 mL/min

Diese Einstellungen wurden für diese Arbeit übernommen, und darauf aufbauend wurde das System mit Bezug auf

1. ein geeignetes Adsorbens im TDS (Abschnitt 3.1)
2. den Einfluss des Pyrolyse-Prozesses auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte (Abschnitt 3.2)
3. die Genauigkeit der Messungen (Abschnitt 3.3)

charakterisiert. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert. Der wichtigste Aspekt ist dabei, sicherzustellen, dass im Laufe einer Messung keine Fraktionierungseffekte, z.B. während der Probenanreicherung, auftreten. Aus diesem Grund wurde die VOC-Test-Mischung hergestellt, bei der die Isotopenverhältnisse der enthaltenen Substanzen per EA/IRMS unabhängig bestimmt wurden und somit als bekannt vorausgesetzt werden. Die mit dem hier beschriebenen GC-P-IRMS erhaltenen Messergebnisse können mit den bekannten Werten verglichen und somit

die Qualität der Ergebnisse beurteilt werden. Es kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass schon durch die Entnahme einer geringen Menge jeder Substanz zur Herstellung der VOC-Test-Mischung eine leichte Fraktionierung stattgefunden hat.

Die Analyse der Reinsubstanzen per EA/IRMS wurde von Agroisolab (Jülich, Deutschland) durchgeführt. Für diese Messungen werden 1 bis 2 μL der Reinsubstanz mit einem *liquid injector HT3000* (HTA, Brescia, Italien) in den *Element Analyzer Eurovector 3000* (EuroVector, Mailand, Italien) injiziert. Die Isotopenverhältnisse der dort verbrannten Probe werden dann mit einem IRMS (Micromass, Manchester, Vereinigtes Königreich) bestimmt. Für die Messung der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse wird dazu vor dem IRMS ein Verbrennungsofen bei 1050°C verwendet, der mit Nickeloxid und Chrom gefüllt ist. Der entstehende Wasserstoff wird anschließend mit einer 2 m langen GC-Säule von eventuell weiteren, vorhandenen Substanzen getrennt. Als Laborstandards werden drei verschiedene Wasserproben verwendet, deren Wasserstoffisotopen-Verhältnis jeweils bekannt ist. Diese sind im Einzelnen: VSMOW, SLAP und GISP, jeweils bereitgestellt von der Internationalen Atomenergie-Organisation. Die Ergebnisse sind für alle Substanzen in Tabelle 3.1 auf Seite 59 zu finden. Agroisolab gibt für die Messwerte dabei eine Unsicherheit an, die sich nach Fehlerfortpflanzung zusammensetzt aus der Standardabweichung der Einzelmessungen und der Standardabweichung des entsprechenden Standards.

Für alle im Folgenden beschriebenen Versuche wurde die VOC-Test-Mischung verdünnt mit synthetischer Luft (Reinheit ≥ 6.0) gemessen. Falls nicht anders beschrieben, beträgt das Mischungsverhältnis von VOC-Test-Mischung zu synthetischer Luft dabei 1:75 (20 mL/min VOC-Test-Mischung; 1,5 L/min synthetische Luft). Dazu wurden die beiden Gase mit dem DGS gemischt, das über eine PFA-Leitung mit dem Probeneinlass des TDSG-L verbunden ist. Bei den unterschiedlichen Versuchen wurden dabei immer Mittelwerte und Standardabweichungen von mehreren Einzelmessungen verglichen. Aufgrund der geringen Anzahl an jeweiligen Einzelmessungen wurden die Standardabweichungen dabei unter Berücksichtigung der Studentischen t -Verteilung berechnet (siehe Anhang C). Ein typisches Chromatogramm des *Major*-Signals des IRMS ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Neben den 12 Peaks, die über das MSD-Chromatogramm identifiziert und den entsprechenden Substanzen aus der VOC-Test-Mischung zugeordnet wurden, sind die Monitoringgas-Peaks am Anfang (5 Peaks) und am Ende (2 Peaks) des Chromatogramms zu sehen. Unter Verwendung des in Abschnitt 2.2 beschriebenen GC-Programms (siehe auch Anhang B.2) können von 10 der 16 in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen verlässli-

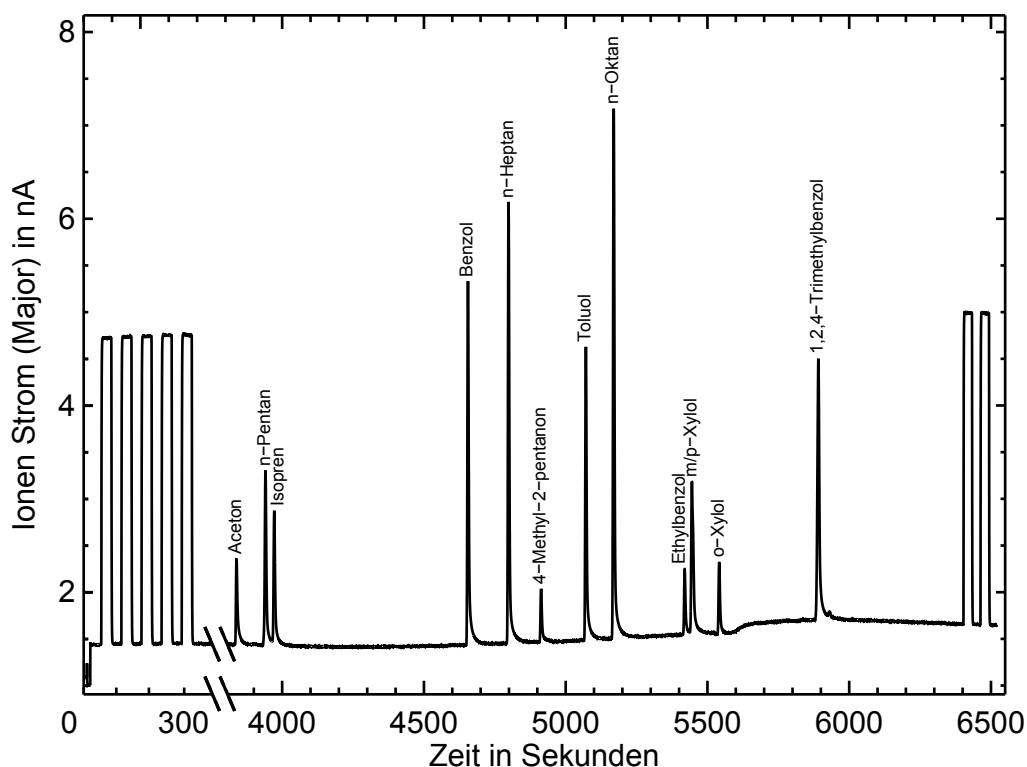


Abbildung 3.1: Gezeigt ist ein typisches Beispiel eines IRMS-Chromatogramms (hier nur *Major*-Signal). Zu Beginn (5 Peaks) und zum Ende (2 Peaks) jedes Chromatogramms wird das Monitoringgas gemessen. Die weiteren Peaks wurden durch das MSD identifiziert und entsprechend beschriftet.

che $\delta^2\text{H}$ -Werte bestimmt werden. Die Substanzen Methanol, *n*-Pentanal, Propanal und Hexanal können wegen zu kleiner Peakflächen, bzw. wegen einer Überlagerung mit einem Wasser-Hintergrundsignal bei Retentionszeiten unter 3800 s nicht ausgewertet werden. Dieses Wasser, das aus der Luftprobe stammt und während der Anreicherung nicht vollständig entfernt werden kann, beeinträchtigt auch die Auswertung des Aceton-Peaks. Daher wird ebenso auf die Analyse der $\delta^2\text{H}$ -Werte von Aceton verzichtet. Außerdem werden keine $\delta^2\text{H}$ -Werte von Benzol ausgewertet, weil das verwendete Adsorbens Tenax[®]TA ein signifikantes Benzol-Signal verursacht und dadurch die $\delta^2\text{H}$ -Werte des Benzols aus der Probe verfälscht werden. Dieser Nachteil von Tenax[®]TA ist bekannt (siehe z.B. de Bortoli et al., 1992), wird aber durch die Eigenschaft kompensiert, dass eine Vielzahl an VOC adsorbiert und damit analysiert werden kann (siehe Anhang D.2). Benzol ist zwar eine wichtige atmosphärische Verbindung, auf deren Analyse muss aber mit dem hier verwendeten Messsystem zunächst verzichtet werden. Für zukünftige Anwendungen können jedoch noch verschiedene Adsorbentien mit anderen Eigenschaften getestet und eingesetzt werden.

Auch eine Kombination aus mehreren Adsorbentien ist hier denkbar, wie sie beispielsweise von Komenda et al. (2003) verwendet wurde (siehe auch Gallego et al., 2010).

Mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen GC-Programm sind die meisten Substanzen der VOC-Test-Mischung im Chromatogramm basisliniengetrennt und können somit ohne Beeinflussung durch Nachbarpeaks ausgewertet werden. Einzige Ausnahmen sind hier die Peaks von *n*-Pentan und Isopren bzw. Ethylbenzol und *m/p*-Xylol. Sie sind zwar nicht basisliniengetrennt aber dennoch ausreichend voneinander separiert, um verlässliche $\delta^{2}\text{H}$ -Werte bestimmen zu können. Zu dem Peak von *m/p*-Xylol ist zu bemerken, dass diesem beide Substanzen, also *m*-Xylol und *p*-Xylol, zugrunde liegen. Mit dem aktuellen Aufbau und Programm des GC können diese beiden Substanzen nicht voneinander getrennt werden, sodass ein gemeinsamer $\delta^{2}\text{H}$ -Wert bestimmt wird.

3.1 Adsorbens im TDS

Wie bereits erwähnt, wurden während dieser Arbeit zwei verschiedene Adsorbentien im TDS verwendet und getestet. In der ursprünglichen Variante, bei der die VOC kryogen bei $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Glasperlen ausgefroren werden (Konfiguration A), wird auch CO_2 (Sublimationspunkt: $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit angereichert. Dadurch sind Messungen von Umgebungsluft auf ein Probenvolumen von etwa 30 L limitiert, da das CO_2 nach der Desorption vom TDS ansonsten die Kapazität des KAS übersteigt und der Probenfluss blockiert wird. Die heutigen etwa 400 ppmV CO_2 in der Atmosphäre entsprechen bei einem Probenvolumen von 30 L ca. 24 mg CO_2 und bei 250 L Probenvolumen ca. 200 mg CO_2 . Die Verwendung zusätzlicher Adsorbentien (Molekularsieb 13X bzw. NaOH) in den Fällen 1 und 2 des Anreicherungs-systems, um vor dem KAS neben Wasser auch CO_2 zu entfernen, stellte sich als keine geeignete Maßnahme heraus. Mit dem Molekularsieb 13X wurden neben CO_2 auch die meisten VOC der Testmischung entfernt. Durch eine Füllung mit NaOH wurde zwar das CO_2 aus der Probe ausreichend entfernt, der Probenfluss wurde allerdings nach wenigen Messungen deutlich verringert, weil sich das NaOH in Wasser löst und Natronlauge bildet bzw. mit CO_2 zu Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat reagiert. Durch diese Reaktionsprodukte wurde schließlich der Probenfluss durch die Falle beeinträchtigt (Meisehen, 2013). Die einzige Möglichkeit, die nötigen großen Probenvolumina bei der Verwendung von Glasperlen im TDS zu analysieren, besteht darin, die Adsorptionstemperatur im TDS von $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder noch weiter zu

erhöhen. Dadurch wird weniger CO₂ angereichert und der *Liner* im KAS friert nicht zu. Allerdings muss bei dieser Variante auf die Analyse sehr leichtflüchtiger Substanzen verzichtet werden, da diese bei der TDS-Temperatur von -110 °C ebenfalls nicht mehr ausreichend angereichert werden.

Um dennoch ohne Verlust einzelner Substanzen ausreichend große Probenvolumina analysieren zu können, die für das Detektionslimit des IRMS erforderlich sind (siehe Abschnitt 3.3.2), ist eine alternative Art der VOC-Adsorption notwendig. Die Glasperlen im TDS wurden zu diesem Zweck durch Tenax[®]TA ersetzt (Konfiguration B), das häufig zur Adsorption von VOC eingesetzt wird (vgl. z.B. Rudolph et al., 1990). Tenax[®]TA hat ein sehr geringes *Durchbruchsvolumen* für Wasser und CO₂ (Helmig und Vierling, 1995). Damit wird das temperaturabhängige Volumen eines Träger- oder Spülgases bezeichnet, das nötig ist, um die entsprechende Substanz durch das mit dem Adsorbens gefüllte Desorptionsröhrchen zu transportieren. Das bedeutet, bei einem sehr kleinen Durchbruchsvolumen wird sehr wenig von der entsprechenden Substanz angereichert, weil sie schon nach kurzer Zeit durch das komplette TDS-Rohr transportiert wurde. Dieser Prozess ist vergleichbar mit der Substanztrennung auf einer GC-Säule. Eine Übersicht über Durchbruchsvolumina einiger wichtiger, atmosphärischer VOC in Tenax[®]TA ist in Abbildung D.2 im Anhang zu finden. Für das in dieser Arbeit verwendete Messsystem wurde ein leeres TDS-Rohr mit ca. 7 g Tenax[®]TA (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) befüllt, auf beiden Seiten mit jeweils zwei Sulfiner[®]-beschichteten Edelstahlsieben und Glaswolle fixiert (siehe Abbildung 3.2) und anschließend im TDSG-L installiert. Der typischerweise verwendete Tempera-

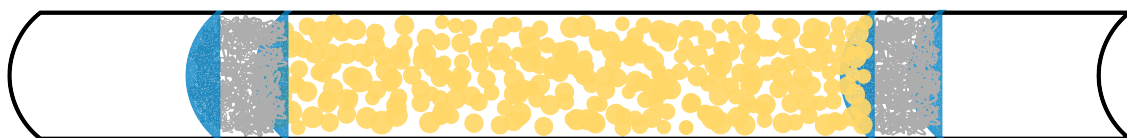


Abbildung 3.2: Ein TDS-Rohr wurde mit dem Adsorbens Tenax[®]TA (gelbe Punkte) gefüllt und beidseitig jeweils mit Glaswolle (grau) und zwei Edelstahlsieben (blau) fixiert.

turbereich zur Adsorption von VOC auf Tenax[®]TA liegt zwischen 0 °C und 30 °C und im Allgemeinen steigt das Durchbruchsvolumen mit sinkender Temperatur (Kroupa et al., 2004). Hier wurde zur Adsorption eine TDS-Temperatur von 0 °C gewählt, um möglichst große Durchbruchsvolumina zu erhalten. Desorbiert werden die VOC anschließend bei der laut Datenblatt (D.1 im Anhang) zu verwendenden Temperatur von 300 °C. Um das TDS bis zu dieser Temperatur heizen zu können, wurden einige Umbaumaßnahmen durch die Firma Gerstel GmbH & Co. KG vorgenommen. Zum einen musste das Isoliermaterial des TDS und die Installation des Heizdrahtes

sowie des Temperaturfühlers entsprechend angepasst werden, um bei Temperaturen bis 300 °C beständig zu sein. Zum anderen musste die Software-Version des *TDSG Large Control* erneuert werden (von Version 1.1.3 auf 1.1.5), um die entsprechenden Temperaturen einstellen zu können.

Ein mögliches Durchbrechen der VOC während der Anreicherung wurde während dieser Arbeit nicht untersucht. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass dies bei einzelnen Substanzen der Fall ist. Allerdings zeigen von Eckstaedt et al. (2011a) für die Messung von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen, dass ein Durchbrechen der Substanzen keinen signifikanten Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hat und nehmen daraufhin an, dass auch die $\delta^2\text{H}$ -Werte – wenn überhaupt – nur minimal beeinflusst werden. Auch Kikuchi und Kawashima (2013) finden bei ihren Messungen von Toluol und Benzol keinen signifikanten Einfluss eines möglichen Durchbrechens der Substanzen auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte. Sie haben zur Anreicherung ihrer Luftproben zwei mit Tenax[®]TA gefüllte Adsorptionsröhrchen (3 mm x 3 cm) verwendet und die Messergebnisse nach Anreicherungszeiten von 5 Minuten und 10 Stunden verglichen. Sie gehen davon aus, dass bei einer Anreicherungszeit von 10 Stunden ein Durchbrechen aufgetreten sein könnte, finden dabei jedoch keinen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte. Begründet durch die Erkenntnisse der beiden Studien wird auch für die Messungen dieser Arbeit angenommen, dass ein mögliches Durchbrechen einzelner VOC keinen Einfluss auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte hat. Aufgrund der hier verwendeten Menge von Tenax[®]TA sowie der Adsorptionstemperatur von 0 °C ist ein Durchbrechen jedoch sehr unwahrscheinlich (vgl. Kroupa et al., 2004).

Nach der Installation wurde das TDS zunächst auf 300 °C geheizt und mit einem Heliumfluss von ~ 400 mL/min etwa 1 Stunde gespült, um im Tenax[®]TA enthaltene Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde durch sogenannte Hintergrundmessungen überprüft, ob die Verwendung von Tenax[®]TA zu einem zusätzlichen Hintergrundsignal führt. Es wurden dabei zwei verschiedene Arten der Hintergrundmessung verwendet. Zum einen wurde eine reguläre Messung durchgeführt, wobei jedoch an Stelle der VOC-Test-Mischung nur die synthetische Luft „angereichert“ wurde. Zum anderen wurde ohne einen Anreicherungsprozess das TDS direkt auf 300 °C geheizt und eine Messung gestartet. Durch letztere Variante kann bestimmt werden, ob bei vorangegangenen Messungen Substanzen nicht vollständig desorbiert wurden und im Tenax[®]TA verblieben sind. Dieser als *Memory-Effekt* bezeichnete Einfluss auf nachfolgende Messungen muss verhindert werden, um die Luftproben unabhängig analysieren zu können. Unmittelbar nach der Installation und dem anschließenden Spülprozess fiel bei der „Anreicherung“ von synthetischer Luft ein

im Vergleich zu den Hintergrund-Messungen in Konfiguration A deutlich stärkeres Hintergrundsignal auf (Abb. 3.3 (a)+(b)). Die entsprechenden Peaks wurden

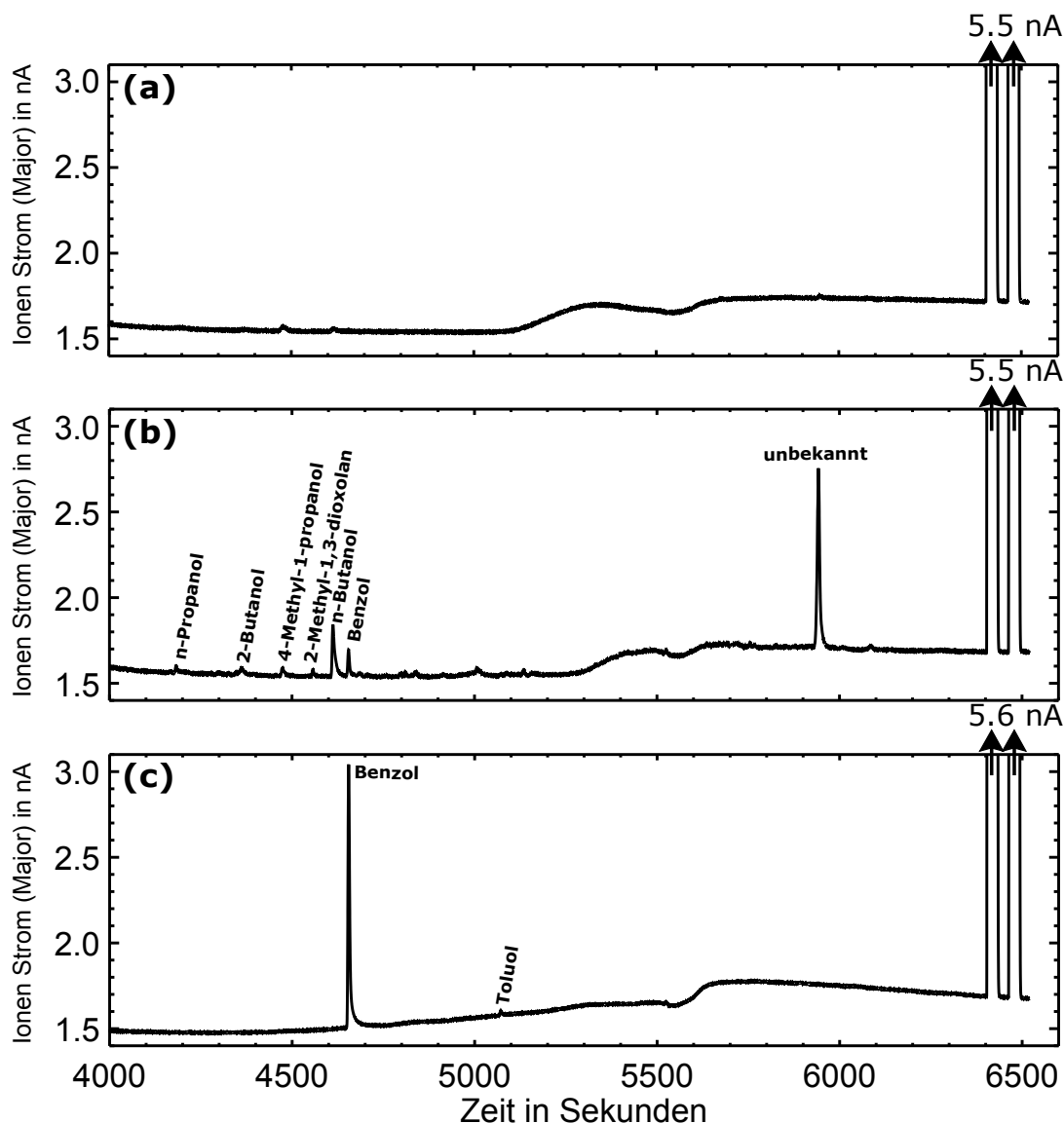


Abbildung 3.3: Um ein mögliches Hintergrundsignal bei der Verwendung von Tenax[®]TA zu ermitteln, wurden Hintergrund-Messungen mit synthetischer Luft (Reinheit ≥ 6.0) durchgeführt, wobei Glasperlen (a) und Tenax[®]TA (b) als Adsorbens im TDS verwendet wurde. Die aus dem Tenax[®]TA stammenden Substanzen wurden im MSD-Signal identifiziert. Diese Signale nahmen nach wiederholten Messungen und Spülprozessen ab, wohingegen der Benzol-Peak auf eine Peakhöhe von 3 nA anstieg (c).

im MSD-Chromatogramm identifiziert¹. Es handelt sich dabei um *n*-Propanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-1,3-dioxolan, *n*-Butanol, Benzol und eine unbekannte Substanz, die mit dem MSD nicht identifiziert werden konnte. Das Hintergrundsignal nahm jedoch nach mehreren Messungen deutlich ab, vermutlich weil

¹Die verwendeten Vergleichsdatenbanken sind Wiley 6n, Wiley 275 sowie NIST 05.

verbleibende Verunreinigungen im Tenax[®]TA durch die wiederholten Spülprozesse entfernt wurden. Nach insgesamt zwölf Messungen inklusive Spülprozess waren die Signale unterhalb der Nachweisgrenze des IRMS, sodass die Messungen von Luftproben nicht mehr beeinflusst werden. Einzige Ausnahme ist der oben angesprochene Benzol-Peak (Abb. 3.3 (c)), dessen Signal zunächst mit der Anzahl der Messungen weiter zunahm und schließlich konstant bei einer Peakhöhe von 3-4 nA blieb. Außerdem wurde ein geringer Anteil Toluol gefunden, der sehr wahrscheinlich ebenfalls auf ein vom Tenax[®]TA verursachtes Hintergrundsignal zurückgeht (de Bortoli et al., 1992). Der Anteil ist jedoch so gering, dass bei der Analyse von Luftproben kein signifikanter Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte zu erwarten ist. Zusätzliche Hintergrundmessungen, die anfangs nach jeder Messung der VOC-Test-Mischung durchgeführt wurden, zeigen keine weiteren Verunreinigungen oder Memory-Effekte. Das bedeutet, der Spülprozess, der nach jeder Messung durchgeführt wird, ist ausreichend, um alle möglicherweise im Tenax[®]TA verbleibenden Substanzen zu entfernen. Hierzu wird das TDS für 90 min mit Helium gespült (Fluss für 50 min bei ~ 200 mL/min und anschließend bei ~ 400 mL/min), während die TDS-Temperatur für 20 min bei der Desorptionstemperatur von 300°C bleibt und anschließend auf 220°C gesenkt wird, um das TDS nicht zu lange nahe der maximalen Betriebstemperatur zu betreiben.

Die Substanzen der VOC-Test-Mischung wurden jeweils in Konfiguration A und in Konfiguration B im TDS adsorbiert, die $\delta^2\text{H}$ -Werte der einzelnen Substanzen bestimmt und schließlich beide Anreicherungs-Varianten miteinander verglichen. In Abbildung 3.4 sind die jeweiligen $\delta^2\text{H}$ -Werte als Box-Plot dargestellt. Dabei ist für jede Substanz der entsprechende Mittelwert als schwarze Linie und der Medianwert als schwarze gestrichelte Linie gegeben. Außerdem geben die Größe der Box die Standardabweichung und die „Antennen“ den Minimal- und Maximalwert an. Die Anzahl der entsprechenden Einzelmessungen ist unter jeder Box bzw. „Antenne“ eingetragen. Obwohl für die Substanzen Isopren, *n*-Heptan und *o*-Xylol kleine Unterschiede von 38 ‰, 21 ‰ bzw. 33 ‰ im gemessenen Isotopenverhältnis zwischen Konfiguration A (blau) und Konfiguration B (grau) zu beobachten sind, stimmen die Ergebnisse der anderen Substanzen gut überein. Die Abweichungen sind bei Toluol, Ethylbenzol und *m/p*-Xylol zwar minimal größer als die Standardabweichungen aber kleiner als 15 ‰. Die Ergebnisse der anderen Substanzen stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein. Zu beachten ist, dass ein Teil der Abweichungen darauf zurückzuführen ist, dass zwischen beiden Messreihen das Filament der IRMS-Quelle erneuert werden musste. Das Filament dient zur Emission von Elek-

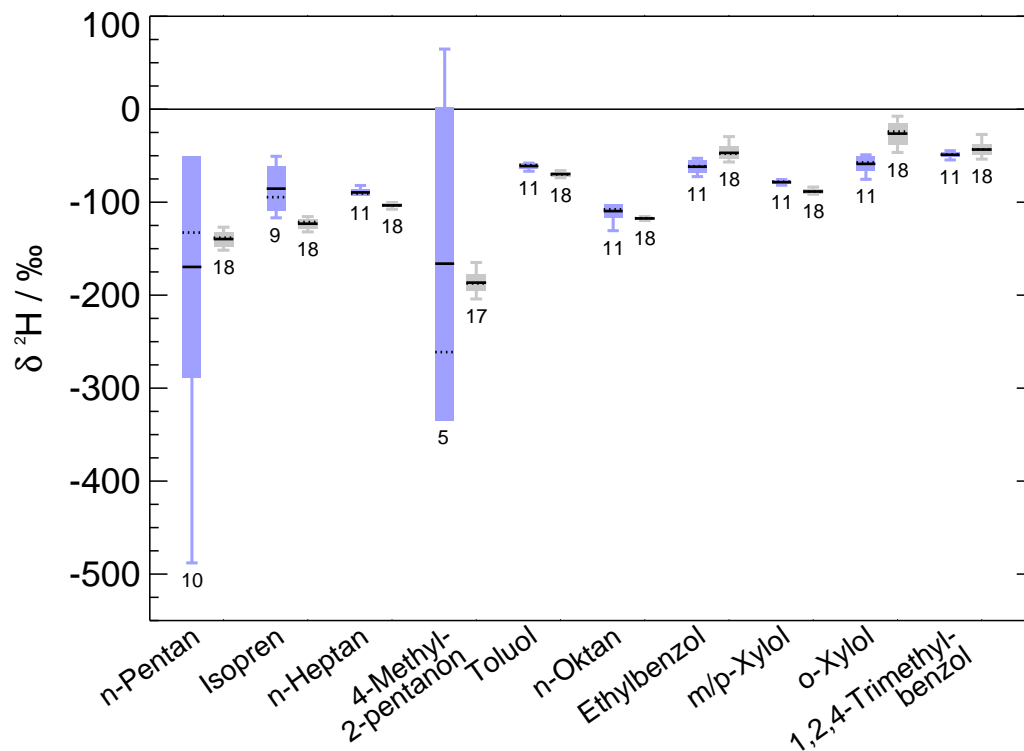


Abbildung 3.4: Die $\delta^2\text{H}$ -Werte wurden für die Substanzen der VOC-Test-Mischung mit Glasperlen (blaue Boxen) und mit Tenax[®]TA (graue Boxen) als Adsorbens im TDS bestimmt. Die Mittelwerte sind als schwarze Linien, die Medianwerte als schwarze gestrichelte Linien gezeigt und die Anzahl der jeweiligen Einzelmessungen ist unter den Boxen angegeben. Die Größe der Box gibt die Standardabweichung und die „Antennen“ den Minimal- und Maximalwert an. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Adsorptions-Varianten für die meisten Substanzen, aber eine höhere Präzision bei der Verwendung von Tenax[®]TA.

tronen für die Elektronenstoßionisation und brennt nach einer gewissen Betriebszeit durch. Nach dem Austausch des Filaments ist eine neue Justierung aller Quellenparameter sowie eine neue Bestimmung des H_3^+ -Faktors erforderlich. Normalerweise sollte das keine Auswirkung auf die Ergebnisse haben, da diese Justierung und der Bezug auf das Monitoringgas gerade sicherstellt, dass die Ergebnisse von solchen Effekten nicht beeinflusst werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass der H_3^+ -Faktor nicht so stabil ist wie erforderlich. Die entsprechende Variation hat folglich Auswirkungen auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte (siehe Abschnitt 3.3.3). Es ist weiterhin ersichtlich, dass die Messungen in Konfiguration B offensichtlich präzisere Ergebnisse liefern. Am deutlichsten ist das bei *n*-Pentan, Isopren und 4-Methyl-2-pentanon zu erkennen, bei denen sich die Standardabweichungen von 120 ‰, 24 ‰ bzw. 170 ‰ in Konfiguration A auf 7,6 ‰, 5,4 ‰ bzw. 8,8 ‰ in Konfiguration B verringert haben.

Ein Vergleich der Peakflächen im *Major*-Signal des IRMS zeigt darüber hinaus, dass in Konfiguration B eine größere Menge jeder Substanz aus dem gleichen Probenvolumen angereichert wird (Abbildung 3.5). Außerdem ist die angereicherte Substanzmenge bei der Verwendung von Tenax[®]TA wesentlich konstanter, wie die Standardabweichungen (Größe der Boxen) zeigen. In der Abbildung sind die relativen Peakflächen $A_{i_norm.}$ jeder Substanz als Box-Plot gezeigt. Die relativen Peakflächen werden

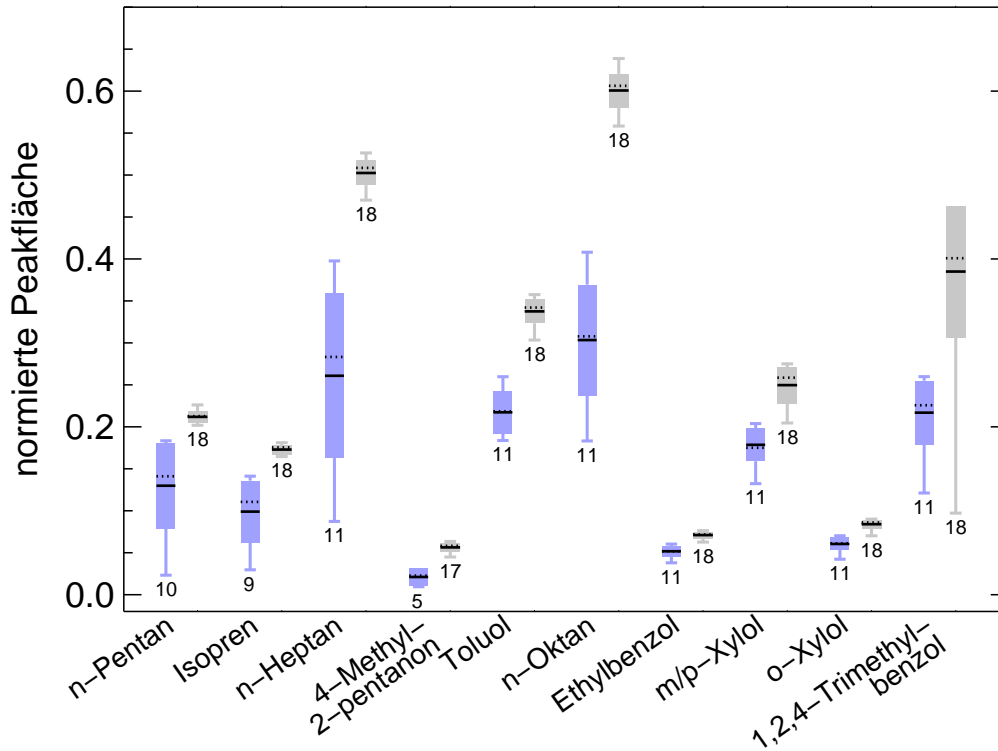


Abbildung 3.5: Ein Vergleich der Peakflächen zeigt, dass beim Wechsel von Glasperlen (blaue Boxen) auf Tenax[®]TA (graue Boxen) als Adsorbens im TDS sowohl eine größere als auch eine konstantere Menge jeder Substanz angereichert werden kann. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die Peakflächen der Substanzen sind jeweils auf die Peakflächen des Monitoringgases normiert (siehe Text für mehr Details).

dabei als Verhältnis der Fläche A_i eines Substanz-Peaks zur durchschnittlichen Fläche $\bar{A}_{Mon.}$ aller Monitoringgas-Peaks (mit gleichem Vordruck) des entsprechenden Chromatogramms angegeben (Formel 3.1).

$$A_{i_norm.} = \frac{A_i}{\bar{A}_{Mon.}} \quad (3.1)$$

Dadurch sind die Peakflächen unabhängig von Variationen des IRMS, die auf Instabilitäten der IRMS-Ionen-Quelle, z.B. durch die Alterung des Filaments, basieren. Die mittlere Zunahme der Peakflächen beträgt je nach Substanz zwischen 40 % und

170 % und könnte darin begründet sein, dass die Glasperlen für die VOC deutlich geringere Durchbruchvolumina haben als Tenax[®]TA (vgl. Abbildung D.3). Bei 1,2,4-Trimethylbenzol ist außerdem eine große Variabilität in der Peakfläche zu beobachten, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sich diese Substanz teilweise an den Wänden der Gasflasche anlagert. Trotz dieser großen Variation der Peakfläche weisen die $\delta^2\text{H}$ -Werte allerdings eine hohe Präzision auf. Im Gegensatz dazu ist die Peakfläche bei 4-Methyl-2-pentanon sehr konstant aber die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte haben – vor allem in Konfiguration A – eine große Streuung.

Des Weiteren zeigen erste Testmessungen (siehe Kapitel 4), dass Tenax[®]TA zur Anreicherung von bis zu 250 L Außenluft verwendet werden kann, ohne dass es zu anreicherungsbedingten Komplikationen während der Messung kommt. Tenax[®]TA stellt sich somit als geeignetes Adsorbens für die Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in atmosphärischen VOC heraus.

3.2 Einfluss des Pyrolyse-Prozesses auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte

Um die Messergebnisse interpretieren zu können, ist es wichtig, neben möglichen Fraktionierungseffekten auch alle anderen während der Messung stattfindenden Einflüsse auf die Isotopenverhältnisse zu kennen und zu analysieren. Die Messungen in dieser Arbeit zeigen, dass der Pyrolyse-Prozess, bei dem die VOC in Wasserstoffmoleküle umgewandelt werden, eine entscheidende Rolle spielt und die $\delta^2\text{H}$ -Werte maßgeblich beeinflussen kann. Die wichtigsten Aspekte sind dabei eine ausreichende Konditionierung des Keramikrohres, bei der die Innenwand des Keramikrohres mit Kohlenstoff beschichtet wird, und eine ausreichende Temperatur im Pyrolyse-Ofen. Die Erkenntnisse dazu werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.2.1 Konditionierung des Keramikrohres

Während des Pyrolyse-Prozesses werden die chemischen Bindungen der VOC aufgebrochen und die so entstehenden Wasserstoffatome rekombinieren zu $^1\text{H}_2$ und $^1\text{H}^2\text{H}$, aus deren Verhältnis im IRMS schließlich der $\delta^2\text{H}$ -Wert bestimmt wird. Der nach dieser Umwandlung verbleibende Kohlenstoff aus den VOC lagert sich an der Innenwand des Keramikrohres an. Laut Angaben des Herstellers (persönliche Mitteilung von Isoprime Ltd.) muss das Keramikrohr vor der ersten Verwendung konditioniert werden, um diese Kohlenstoffschicht erstmalig zu generieren. Anschließend soll der Kohlenstoff, der durch wiederholte Messungen entsteht, ausreichen, um die Schicht

aufrechtzuerhalten. Für die Konditionierung soll ein leichter Kohlenwasserstoff durch das Keramikrohr geleitet werden. In dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck zunächst Isobuten² und später Propan (Reinheit 3.5; Messer Industriegase GmbH) verwendet. Das Konditionierungsgas wird dem *sample line helium* beigemischt und somit durch das Keramikrohr geleitet. Dazu wird der O₂-Eingang des Pyrolyse-Ofens benutzt, der eigentlich dazu dient, im Falle von Kohlenstoffisotopen- oder Stickstoffisotopen-Analysen das Füllmaterial (CuO) im Verbrennungs-Ofen nach dessen Verbrauch neu zu oxidieren. Da dieser O₂-Eingang für die Messung von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen nicht verwendet wird, kann eine Flasche des Konditionierungsgases daran angeschlossen werden.

Entgegen der Herstelleraussagen stellte sich allerdings heraus, dass eine einmalige Konditionierung des Keramikrohres nicht ausreicht, um reproduzierbar die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse von VOC zu messen. Vielmehr zeigte sich, dass die Konditionierung nach einigen Messungen nicht mehr ausreicht, und die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte signifikant von den vorherigen Ergebnissen abweichen. Nach einer gewissen Anzahl an Messungen ist, wie in Abbildung 3.6 am Beispiel von *n*-Oktan gezeigt, ein „Sprung“ in den $\delta^2\text{H}$ -Werten zu beobachten. Jedes Symbol repräsentiert dabei eine Einzelmessung. Nachdem das Pyrolyse-Rohr für 5 min konditioniert wurde, konnten 5 Messungen (rote Punkte) durchgeführt werden, bevor signifikant niedrigere $\delta^2\text{H}$ -Werte gemessen wurden. Anschließend wurde erneut konditioniert, dieses Mal für 10 min. Die nachfolgend gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte (blaue Dreiecke) lagen dann zunächst wieder im vorherigen Bereich. Zwar ist die Anzahl der Messungen in diesem Bereich größer als nach der 5-minütigen Konditionierung, aber auch hier ist nach insgesamt 9 Messungen der „Sprung“ zu beobachten. Nach einer weiteren Konditionierung über 20 min konnte 19 mal gemessen werden (grüne Quadrate), bevor der „Sprung“ auftritt. Dieses Verhalten ist bei allen gemessenen Substanzen zu beobachten (Anhang E.1). Die Tatsache, dass die Anzahl der Messungen vor einem „Sprung“ der $\delta^2\text{H}$ -Werte offensichtlich von der Dauer der vorangegangenen Konditionierung abhängt, deutet darauf hin, dass die Kohlenstoffschicht während der Messungen abgebaut wird. Aus zwei Gründen werden die Messwerte vor dem „Sprung“ als verlässlicher angenommen. Erstens liegen diese Werte in dem Bereich des per EA/IRMS bestimmten $\delta^2\text{H}$ -Wertes der Reinsubstanzen (graue Linie in der Abbildung) und zweitens zeigen die Werte nach dem „Sprung“ eine deutlich größere Standardabweichung. In Abbildung 3.7 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen aus insgesamt fünf $\delta^2\text{H}$ -Werten zu sehen, nachdem der beschriebene

²Isobuten war im Chemikalienlager der Bergischen Universität Wuppertal als Reingas vorhanden und wurde für die ersten Konditionierungsversuche verwendet.

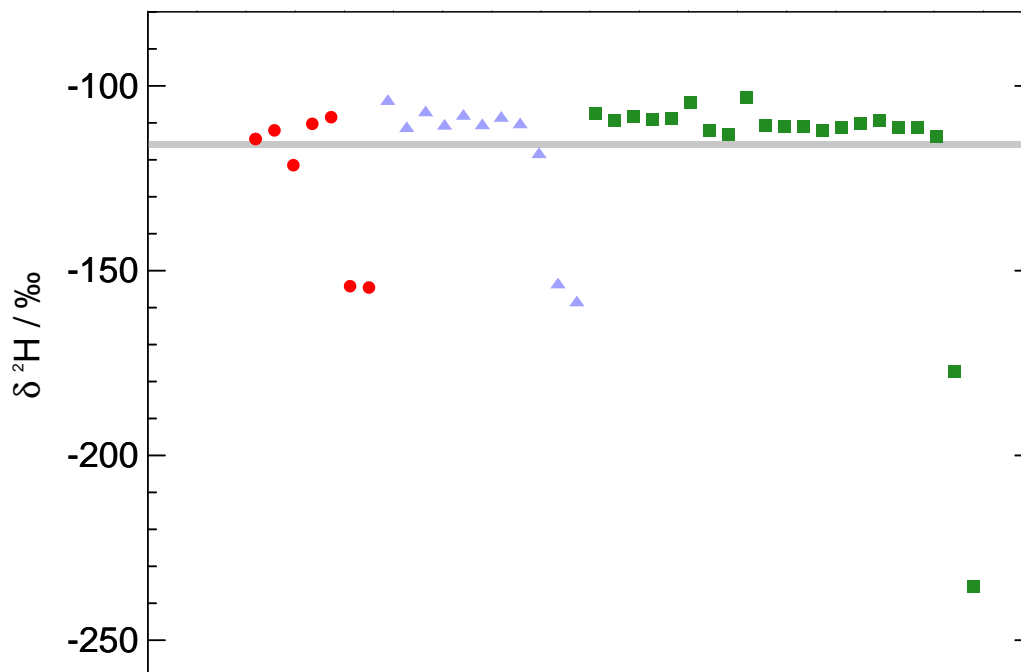


Abbildung 3.6: Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte (hier am Beispiel von *n*-Oktan) werden von dem Zustand der Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen signifikant beeinflusst. Jedes Symbol repräsentiert eine Einzelmessung, nachdem das Keramikrohr für 5 min (rote Punkte), 10 min (blaue Dreiecke) bzw. 20 min (grüne Quadrate) mit Propan konditioniert wurde. Nach einer gewissen Anzahl an Messungen, abhängig von der Dauer der Konditionierung, werden signifikant niedrigere $\delta^2\text{H}$ -Werte gemessen. Nach erneuter Konditionierung liegen die Werte wieder im zuvor gemessenen Bereich. Dieser Bereich stimmt außerdem sehr gut mit dem per EA/IRMS bestimmten Isotopenverhältnis überein, das hier als graue Linie eingezeichnet ist. Weitere Abbildungen der anderen Substanzen befinden sich im Anhang E.1.

„Sprung“ beobachtet wurde, also bei nicht mehr ausreichender Konditionierung des Keramikrohres (graue Boxen). Zum Vergleich sind die Ergebnisse vor dem „Sprung“, also bei ausreichender Konditionierung, gezeigt (blaue Boxen). Außer Isopren zeigen alle Substanzen eine deutlich größere Standardabweichung der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei nicht mehr ausreichender Konditionierung. Bei Toluol erhöht sie sich beispielsweise von 2,3 ‰ auf 25 ‰, bei *n*-Oktan von 1,3 ‰ auf 20 ‰. Auch hier ist zu erkennen, dass die $\delta^2\text{H}$ -Werte vor dem „Sprung“ (bei ausreichender Konditionierung) wesentlich besser zu den per EA/IRMS gemessenen Werten (rote Punkte) passen.

Dieser Einfluss der Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen bedeutet, dass eine VOC-Test-Mischung mit bekannten $\delta^2\text{H}$ -Werten der VOC regelmäßig gemessen werden muss, um den Zustand der Konditionierung zu überprüfen. Sobald

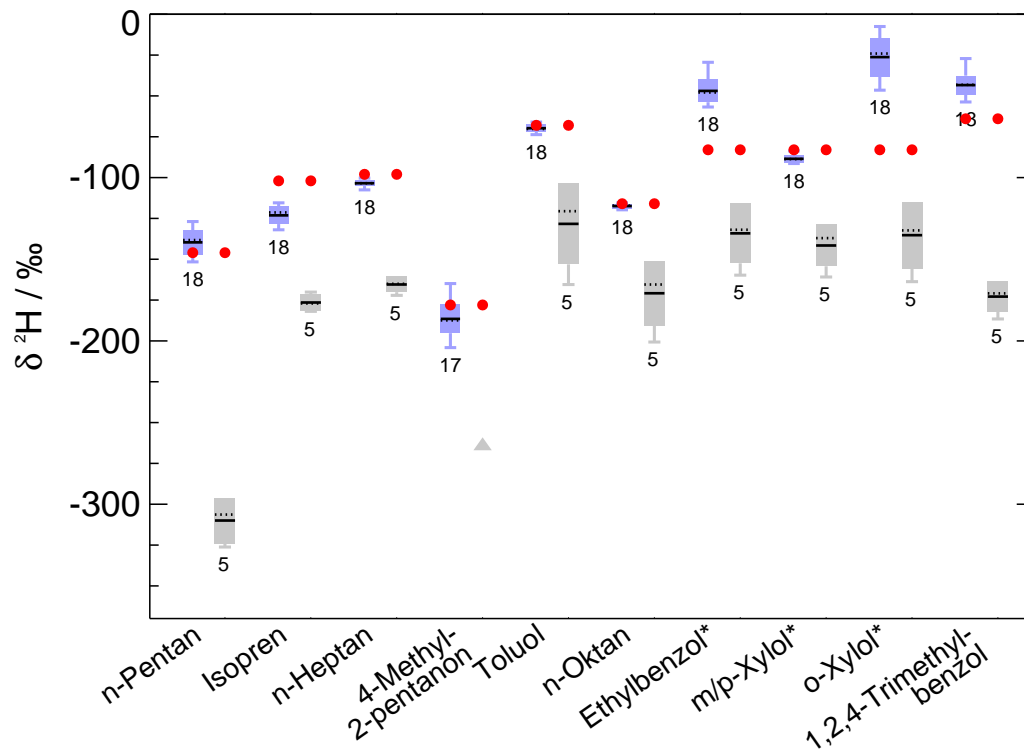


Abbildung 3.7: Die Standardabweichungen der $\delta^2\text{H}$ -Werte wurden bei ausreichender und bei nicht mehr ausreichender Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen bestimmt. Im Vergleich zu der Situation einer ausreichenden Konditionierung (blaue Boxen) steigt die Standardabweichung bei nicht mehr ausreichender Konditionierung (graue Boxen) stark an. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Für 4-Methyl-2-pentanon liegt nur ein $\delta^2\text{H}$ -Wert bei nicht mehr ausreichender Konditionierung vor, der als Dreieck gezeigt ist. Die roten Punkte geben den per EA/IRMS bestimmten $\delta^2\text{H}$ -Wert an. Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte der mit * markierten Substanzen sind nicht mit den per EA/IRMS erhaltenen Ergebnissen vergleichbar, weil sie nur in einer gemeinsamen Mischung vorlagen.

die $\delta^2\text{H}$ -Werte von den „normalen“ Werten abweichen, muss die Konditionierung erneuert werden. Im Laufe dieser Arbeit trat zudem einmal der Fall auf, dass eine Neu-Konditionierung keine Wirkung mehr zeigte. Trotz der oben beschriebenen Zugabe eines Kohlenwasserstoffes zum *sample line helium* konnten die zuvor gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte und Standardabweichungen nicht reproduziert werden. Erst durch einen Austausch des Keramikrohres konnte dieses Problem behoben werden. Für dieses Verhalten gibt es zur Zeit noch keine Erklärung. Es wäre allerdings möglich, dass sich mit zunehmender Betriebszeit die Eigenschaften des Keramikrohres verändern, sodass sich der Kohlenstoff nicht mehr ausreichend auf der Keramikoberfläche ansammeln kann. Es ist aufgefallen, dass die Keramikrohre nach einer mehrmonatigen Verwendung eine starke Deformierung in dem Bereich aufweisen, der sich in

der heißen Zone des Pyrolyse-Ofens befindet.

Für eine regelmäßige Wiederholung der Konditionierung ist es sinnvoll, die Zugabe des Konditionierungsgases zum *sample line helium* mit einer möglichst einfachen Bedienung zu realisieren. Dazu wird das Konditionierungsgas über ein pneumatisch gesteuertes Ventil (O_2 -Nadelventil des Pyrolyse-Ofens) für die gewünschte Konditionierungsdauer zum *sample line helium* zugemischt. Es stellte sich zunächst heraus, dass der Anteil des Konditionierungsgases dabei so hoch war, dass das Keramikrohr mit Kohlenstoff verstopfte. Nach einer Konditionierung über 10 min konnte am *open split* nach dem Pyrolyse-Ofen kein Fluss mehr gemessen werden und das Keramikrohr musste ausgetauscht werden. Deswegen wurde in den Gasfluss des Konditionierungsgases vor dem O_2 -Nadelventil eine etwa 1 m lange Restriktionskapillare (Innendurchmesser: 75 μm) eingesetzt, um den Fluss zu reduzieren. Dadurch genügt es, die Konditionierungsgasflasche aufzudrehen (Vordruck 600 hPa) und das O_2 -Ventil für die gewünschte Konditionierungszeit zu öffnen. Der Fluss am *open split* hinter dem Pyrolyse-Ofen erhöht sich dabei während der Konditionierung von $\sim 0,6$ mL/min auf ~ 2 mL/min und zeigt, dass neben dem Helium auch das Konditionierungsgas durch das Rohr fließt.

Der oben beschriebene Einfluss der Konditionierung stimmt nicht mit den Untersuchungen von Brass und Röckmann (2010) überein. Sie beobachteten, dass eine regelmäßige zusätzliche Konditionierung (in ihrem Fall mit Methan) negative Auswirkung auf die Bildung von Wasserstoffmolekülen während des Pyrolyse-Prozesses hat. Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Beobachtungen könnte das Material des Pyrolyse-Rohres sein. Während in dieser Arbeit eine Aluminiumoxid-Keramik (Al_2O_3) verwendet wurde benutzten Brass und Röckmann (2010) ein Rohr aus Siliciumdioxid (SiO_2).

Weiterhin beobachten Brass und Röckmann (2010) in ihrer Arbeit, dass die Kohlenstoffschicht im Pyrolyse-Rohr durch Wasser beeinflusst wird. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen während der ersten Außenluftmessungen aus dieser Arbeit überein. Durch das größere Probenvolumen von bis zu 250 L gelangt bei der Messung von Außenluft eine wesentlich größere Menge an Wasser in das System und potentiell auch in den Pyrolyse-Ofen. Dabei stellte sich heraus, dass bereits nach vier Außenluftmessungen die Kohlenstoffschicht nicht mehr ausreichend war, nachdem zuvor für 20 min konditioniert wurde.

Ein möglicher Prozess, durch den die Kohlenstoffschicht im Keramikrohr abgebaut wird, ist, dass Sauerstoff aus den Wassermolekülen mit dem Kohlenstoff zu CO

bzw. CO_2 reagiert. Weil Wasser außerdem eine Quelle zur Protonierung darstellt (Brand, 2004), wodurch die Bildung von H_3^+ -Molekülen erhöht und folglich das Wasserstoffisotopen-Verhältnis beeinflusst wird (siehe Abschnitt 2.4), sollte vermieden werden, dass Wasser in den Pyrolyse-Ofen gelangt. Um das zu erreichen, wurde die Chromatographie-Methode entsprechend angepasst, damit das Wasser chromatographisch entfernt werden kann, bevor es in den Pyrolyse-Ofen gelangt (siehe Abschnitt 3.2.3).

3.2.2 Kohlenstoffschicht im Keramikrohr

Der Grund für die Beeinflussung der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei abnehmender Kohlenstoffschicht könnte eine Selbstdiffusion von Sauerstoff aus der Aluminiumoxid-Keramik sein. Kornexl et al. (1999) berichten in ihrer Arbeit über einen Einfluss dieser selbstdiffundierenden Sauerstoffatome auf die Messung von Sauerstoffisotopen-Verhältnissen. Falls diese Sauerstoffatome auch einen Einfluss auf die Bildung von $^1\text{H}_2$ - und $^1\text{H}^2\text{H}$ -Molekülen haben, könnte das eine Erklärung für die starke Variation der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei einer abnehmenden Kohlenstoffschicht sein. Diese Schicht stellt einen Schutz zwischen der zu analysierenden Probe und der Keramik dar, sodass ein Kontakt zwischen der Probe und den Sauerstoffatomen unterbunden wird. Einen solchen Schutz haben Kornexl et al. (1999) in ihrer Arbeit gewährleistet, indem sie ein zweites Rohr aus Glaskohlenstoff in das Al_2O_3 -Keramikrohr geschoben haben, sodass es keinen Kontakt zwischen der Probe und der Keramik gibt. Ein solches Rohr-in-Rohr-Konzept ist für das hier vorgestellte System zur Zeit nicht realisierbar, weil entsprechende Rohre aus Glaskohlenstoff in den benötigten Dimensionen nicht hergestellt werden können. Die durch die Konditionierung auf der Rohrinenseite aufgebrauchte Kohlenstoffschicht scheint jedoch für eine gewisse Anzahl an Messungen ebenfalls einen ausreichenden Schutz zu bieten, muss allerdings regelmäßig überprüft und erneuert werden.

Um einen Eindruck von der Kohlenstoffschicht zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für kondensierte Materie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal mit einem **R**aster**E**lektronen**M**ikroskop (REM) Aufnahmen von der Innenwand des Keramikrohres angefertigt. Für einen entsprechenden Vergleich wurden sowohl ein unbeutztes Rohr als auch mehrere Segmente eines benutzten Rohres aufgenommen. Die Rohre wurden dazu in etwa 1-2 cm große Bruchstücke zerbrochen, deren Längsschnitte analysiert wurden. Die Segmente des benutzten Rohres stellen sich im Einzelnen

wie folgt dar:

- der Teil des Rohres auf der GC-Seite, der der GC-Ofen-Temperatur von maximal 230°C ausgesetzt ist (Segment A);
- der Teil des Rohres auf der IRMS-Seite, der außerhalb des Pyrolyse-Ofens der Raumtemperatur ausgesetzt ist (Segment B);
- der Teil des Rohres, der sich in der heißen Zone des Pyrolyse-Ofens bei 1450°C befindet (Segment C).

Schon mit bloßem Auge ist ein Unterschied zwischen Segment C und allen anderen Teilen zu erkennen. Als Beispiel sind in Abbildung 3.8 Photos der Bruchstücke aus Segment A (a) und aus Segment C (b) gezeigt. Die Bruchstücke aus Segment B und die des unbenutzten Rohres weisen genau wie Segment A (siehe Photo) keine Besonderheiten auf. Dagegen ist bei dem Bruchstück, das sich in der heißen Zone

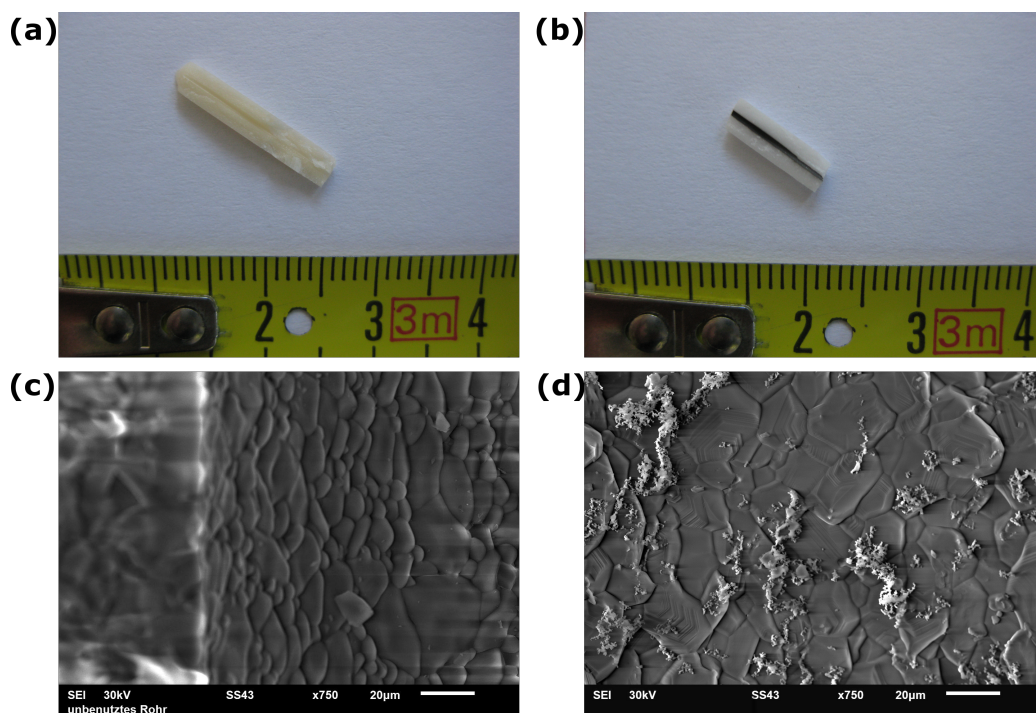


Abbildung 3.8: Die beiden Photos oben zeigen ein Stück des Keramikrohres, das sich auf der GC-Seite des Pyrolyse-Ofens befand (a) und zum Vergleich ein Stück aus der heißen Zone des Ofens (b). Die beiden unteren Bilder wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen und zeigen in 750-facher Vergrößerung die Oberfläche der Rohr-Innenseite der beiden Stücke. Der Teil außerhalb der heißen Zone (230°C) zeigt die typische Struktur einer Al_2O_3 -Keramik (c). Der Teil, der sich in der heißen Zone (1450°C) des Pyrolyse-Ofens befand, zeigt eine zusätzliche Struktur (d). Dabei handelt es sich wahrscheinlich um den Kohlenstoff, der aber offensichtlich nicht die komplette Keramikoberfläche bedeckt.

befand, eine schwarze Schicht auf der Rohr-Innenseite zu erkennen. Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop verstärken diesen Eindruck. Die REM-Bilder der Bruchstücke des unbenutzten Rohres sowie der Segmente A und B des benutzten Rohres zeigen dabei das gleiche Ergebnis. Zu sehen ist die typische Struktur von Al_2O_3 . Als Beispiel ist in Abbildung 3.8 (c) eine Aufnahme aus Segment A in 750-facher Vergrößerung gezeigt. Die Aufnahme des Segments aus der heißen Zone des Ofens unterscheidet sich davon, wie in Abbildung 3.8 (d) zu sehen ist. Hier ist eindeutig eine zusätzliche Struktur auf der Keramikoberfläche zu erkennen, die vermutlich vom Kohlenstoff stammt. Überraschender Weise bedeckt diese Kohlenstoffschicht aber nicht die komplette Oberfläche der Keramik. Vielmehr scheint sich der Kohlenstoff in mehreren Agglomeraten auf der Keramikoberfläche angesammelt zu haben. Das bedeutet, die Kohlenstoffschicht ist entweder nicht gleichmäßig auf der Keramikoberfläche verteilt oder die Schicht baut sich durch wiederholte Messungen sehr schnell ab. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass schon beim Aufbrechen des Keramikrohres, zur Herstellung der Längsschnitte, Teile der Kohlenstoffschicht von der Oberfläche entfernt wurden.

3.2.3 Reduktion von Wasser im Pyrolyse-Ofen

Wie oben erwähnt, sollte verhindert werden, dass nach der Anreicherung in der Probe verbliebenes Wasser in den Pyrolyse-Ofen gelangt. Mit Hilfe eines GC-Ventils, das sich zwischen den beiden GC-Säulen befindet, lässt sich das Wasser chromatographisch abtrennen. Die Probe wird erst zu einem bestimmten Zeitpunkt auf die zweite Säule gegeben, und zwar nachdem das Wasser die erste Säule bereits verlassen hat. Der gesamte Anteil der Probe, darunter auch das Wasser, wird vor diesem Zeitpunkt über einen Auslass aus dem System entfernt. Danach wird das GC-Ventil geschaltet und der restliche Teil der Probe zur weiteren Trennung auf die zweite Säule gegeben. Dadurch geht allerdings auch die Substanz Aceton der VOC-Test-Mischung verloren, weil sie nach der ersten Säule noch nicht vom Wasseranteil getrennt ist.

Es ist wichtig darauf zu achten, dass vor dem Schalten des GC-Ventils der Vordruck an der zweiten Säule angepasst wird. Dadurch wird verhindert, dass im Moment des Schaltens des Ventils der Säulenfluss durch einen zu großen Druckunterschied beeinträchtigt wird. Zu diesem Zweck wird über einen zusätzlichen Helium-Anschluss am GC der Vordruck der zweiten Säule so eingestellt, dass er dem Druck am Ende der ersten Säule entspricht (eine Übersicht über alle Einstellungen der angepassten GC-Methode ist im Anhang B.2 zu finden). Wie in Abbildung 3.9 gezeigt, kann das

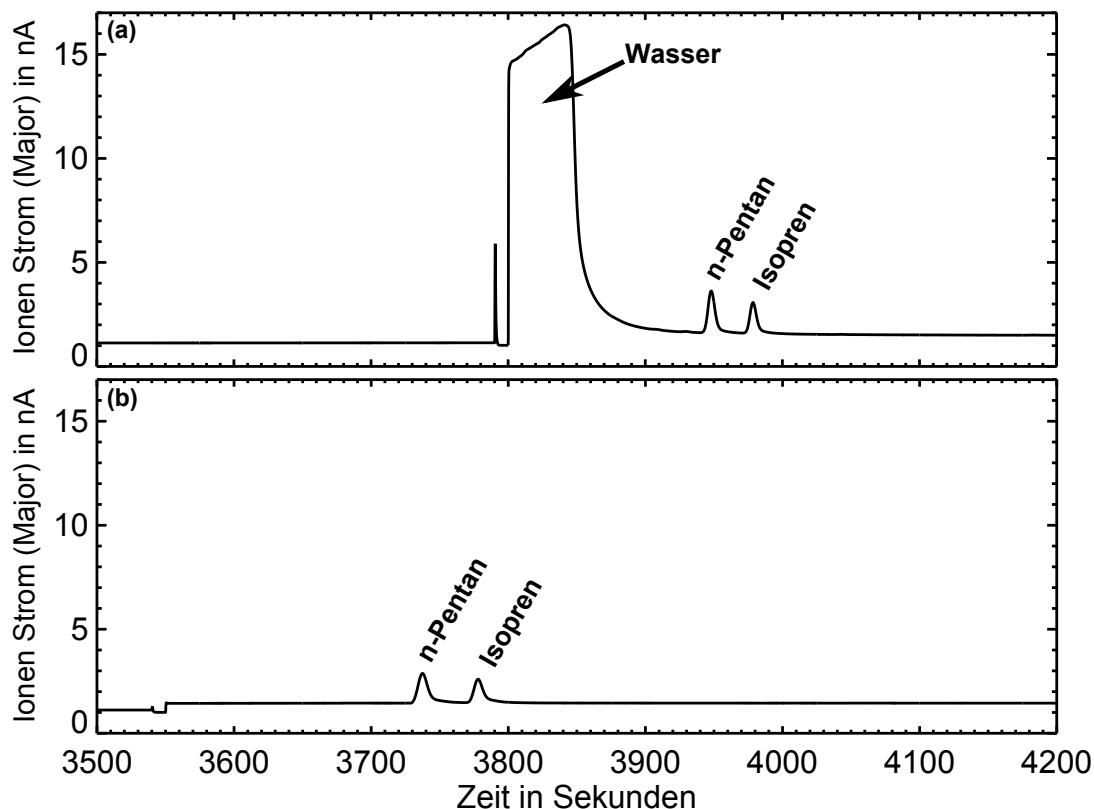


Abbildung 3.9: Mit Hilfe einer angepassten Ventilschaltung in der GC-Methode kann in der Probe verbliebenes Wasser nahezu vollständig entfernt werden. Dazu wird nicht mehr die gesamte Probe über beide Säulen gegeben (a), sondern die zweite Chromatographie-Säule erst hinzu geschaltet, nachdem der Wasseranteil die erste Säule bereits verlassen hat (b). Die Peaks sind in der Retentionszeit aufgrund der angepassten Methode nach vorne verschoben.

Wasser so nahezu vollständig entfernt werden. Durch die geänderte Methode sind die Peaks in der Retentionszeit nach vorne verschoben. Aufgrund der Entfernung des Wassers hält eine Konditionierung des Pyrolyse-Rohres wesentlich länger als zuvor. Während mit der ursprünglichen Methode eine 20-minütige Konditionierung für nur 4 Außenluftmessungen ausreichte, können mit der angepassten Methode mehr als 16 Außenluftmessungen (und zusätzliche 12 Messungen der VOC-Test-Mischung) nach einer 5-minütigen Konditionierung durchgeführt werden. Dass trotzdem nach einigen Messungen erneut konditioniert werden muss, liegt vermutlich an Sauerstoffatomen, die über oxigenierte Verbindungen in den Pyrolyse-Ofen gelangen. Das kann bei der Messung von atmosphärischen Luftproben allerdings nicht verhindert werden. Aufgrund der geringen Menge an Sauerstoff, die auf diese Weise in den Ofen gelangt, spielt das jedoch nur eine untergeordnete Rolle, sollte aber trotzdem in zukünftigen Analysen noch weiter untersucht werden.

3.2.4 Temperatur des Pyrolyse-Prozesses

Die Temperatur, bei der die Pyrolyse abläuft, hat einen großen Einfluss auf die entstehenden Produkte und ist damit eine weitere Fehlerquelle für die Messungen. Burgoyne und Hayes (1998) haben untersucht, welche Substanzen bei verschiedenen Temperaturen während der Pyrolyse von Propan entstehen. Bis zu einer Temperatur von 900 °C bleibt ein Teil des Propans nach der Pyrolyse erhalten, wird also nicht umgesetzt. Außerdem entsteht als Zwischenprodukt Methan, das bei einer Temperatur von etwa 1000 °C ein Maximum hat und erst bei Temperaturen von etwa 1400 °C nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bei Temperaturen über 1400 °C wird Propan dann komplett in Wasserstoff umgesetzt, ohne dass weitere Nebenprodukte entstehen. Dass Methan in das IRMS gelangt, muss vermieden werden, weil es genau wie Wasser eine mögliche Quelle zur Protonierung ist (vgl. Brand, 2004). Außerdem würde eine unvollständige Umsetzung der Substanzen in Wasserstoff während der Pyrolyse ganz offensichtlich die $\delta^2\text{H}$ -Werte verfälschen, weil nur ein Teil der zu analysierenden Substanz in $^1\text{H}_2$ und $^1\text{H}^2\text{H}$ umgewandelt werden würde. Um solche Einflüsse bei dem hier beschriebenen System auszuschließen, wurden die Anteile von Methan und Wasserstoff hinter dem Pyrolyse-Ofen bei unterschiedlichen Pyrolyse-Temperaturen gemessen. Dazu wurde das IRMS verwendet, das neben der regulären Detektion von Wasserstoffmolekülen zur Messung von Methan angepasst wurde. Die Magnet-Einstellungen wurden dazu entsprechend verändert, sodass sich Methan (CH_4 ; $m/z=16$) detektieren lässt. Um die richtige Einstellung zu finden, wurde an den O_2 -Einlass anstelle des Konditionierungsgases eine Methan-Flasche (Reinheit 4.5; Messer Industriegase GmbH) angeschlossen. Mit Hilfe des O_2 -Nadelventils konnte dann Methan durch den Pyrolyse-Ofen und schließlich in das IRMS geleitet werden. Der Magnetstrom des Elektromagneten sowie die Einstellungen der IRMS-Ionen-Quelle wurden mit Hilfe der entsprechenden Methan-Peaks hinsichtlich einer optimalen Signalstärke justiert.

Bei verschiedenen Pyrolyse-Temperaturen von 800 °C , 900 °C , 1000 °C , 1200 °C und 1450 °C wurde daraufhin die VOC-Test-Mischung gemessen (3-5 Messungen pro Temperatur) und die Menge an Wasserstoff sowie die entsprechenden Isotopenverhältnisse bestimmt. Zusätzlich wurde bei jeder Temperatur die im Pyrolyse-Ofen entstehende Menge Methan gemessen (4 Messungen pro Temperatur). Für eine übersichtlichere Darstellung sind die Resultate normiert, indem die Peakflächen jeder einzelnen Substanz aus allen Messungen (bei allen Temperaturen) zu einer substanzspezifischen „Gesamtpeakfläche“ aufsummiert sind. Für jede Substanz ist dann pro Temperatur die entsprechende Peakfläche als Anteil von dieser „Gesamtpeakfläche“ angegeben. Die Ergebnisse für alle Substanzen inklusive Standardabweichung sind

in Abbildung 3.10 als graue (CH_4) und blaue ($^1\text{H}_2$) Balken gezeigt. Als ein spezielles Beispiel ist die entsprechende Messreihe für *n*-Oktan in Form schwarzer Quadrate gezeigt, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung angeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ergebnisse mit denen von Burgoyne und Hayes (1998) übereinstimmen. Die Methanproduktion hat im Bereich von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ein Maximum und liegt bei Temperaturen von mehr als $1400\text{ }^\circ\text{C}$ unter der Nachweisgrenze des IRMS. Wasserstoff ist bis zu einer Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ nicht messbar. Das Signal steigt ab dieser Temperatur jedoch an und hat sein Maximum im Temperaturbereich zwischen $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Weil bei einer Temperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ aber gleichzeitig noch Methan entsteht, ist eine ausreichend hohe Temperatur von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ für die Pyrolyse notwendig. In Abbildung 3.11 sind außerdem die ermittelten $\delta^2\text{H}$ -Werte bei den unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Auch hier zeigt sich deutlich, dass niedrigere Temperaturen als $1450\text{ }^\circ\text{C}$ nicht geeignet sind, um die Wasserstoffisotopen-

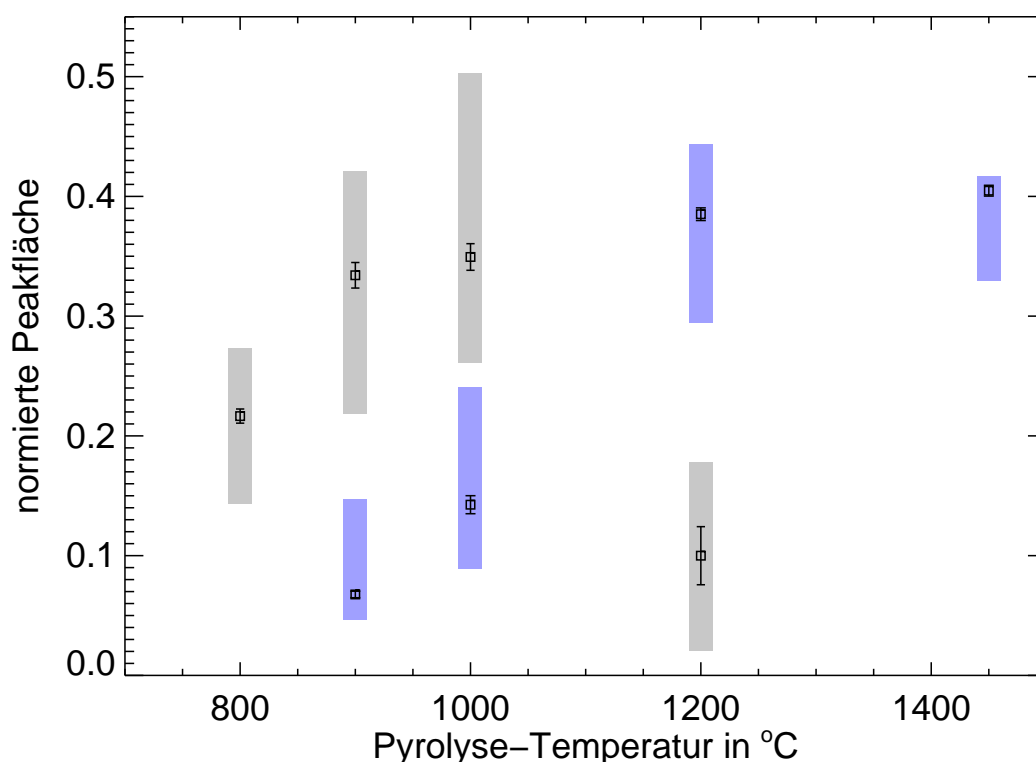


Abbildung 3.10: Während der Pyrolyse werden die VOC in Wasserstoff umgesetzt. Als Zwischenprodukt entsteht dabei ein temperaturabhängiger Anteil an Methan (CH_4). Die gemessenen Mengen an CH_4 (graue Balken) und $^1\text{H}_2$ (blaue Balken) sind für alle Substanzen zusammengefasst und in relativen Anteilen gezeigt. Als ein konkretes Beispiel ist die Messreihe von *n*-Oktan in Form schwarzer Quadrate dargestellt, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung angeben. Die Berechnung der relativen Signalstärken ist im Text erklärt.

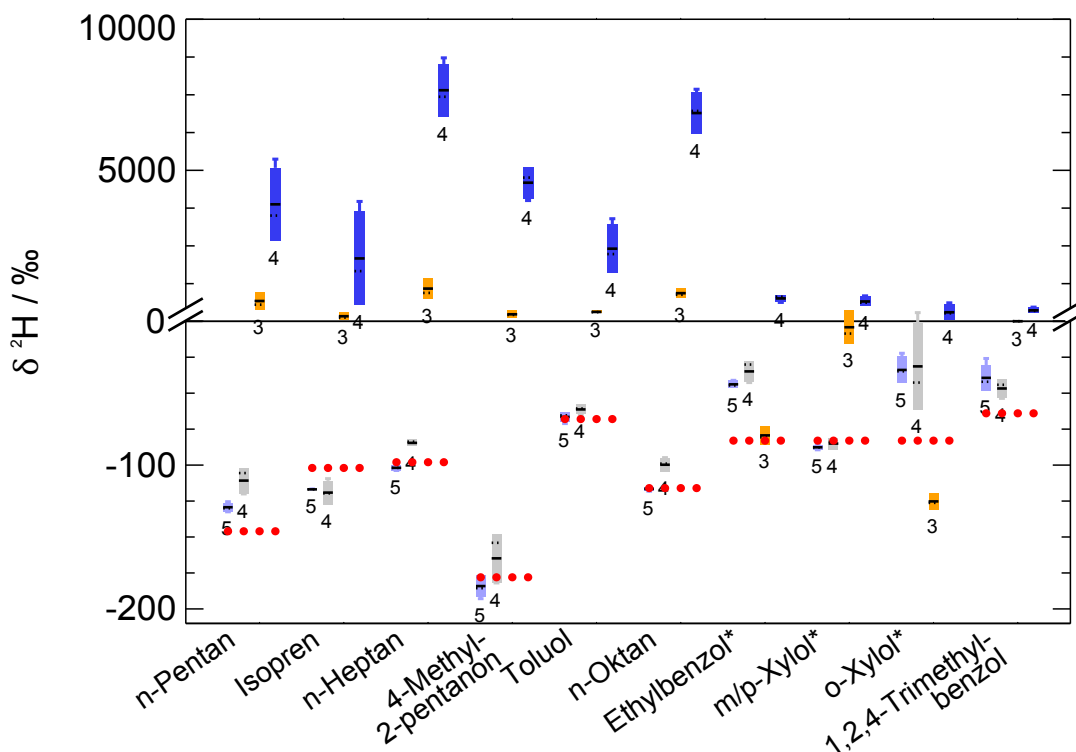


Abbildung 3.11: Die $\delta^2\text{H}$ -Werte der Substanzen aus der VOC-Test-Mischung wurden bei verschiedenen Pyrolyse-Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ sind als hellblaue Boxen, bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ als graue Boxen, bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ als orangefarbene Boxen und bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ als blaue Boxen dargestellt. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die von Agroisolab per EA/IRMS bestimmten $\delta^2\text{H}$ -Werte sind als rote Punkte gezeigt. Zu beachten ist die geänderte Skala bei positiven Werten. Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte der mit * markierten Substanzen sind nicht mit den per EA/IRMS erhaltenen Ergebnissen vergleichbar, weil sie nur in einer gemeinsamen Mischung vorlagen.

Verhältnisse zu messen. Während die Ergebnisse bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (hellblaue Boxen) die geringsten Standardabweichungen aufweisen und gut mit den von Agroisolab per EA/IRMS bestimmten Werten (rote Punkte) übereinstimmen (siehe auch Abschnitt 3.3.1), ergeben sich bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (graue Boxen) für die meisten Substanzen größere Standardabweichungen und für einige Substanzen auch größere $\delta^2\text{H}$ -Werte. Dieser Effekt verstärkt sich noch einmal extrem bei noch niedrigeren Temperaturen von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (orangefarbene Boxen) und $900\text{ }^\circ\text{C}$ (blaue Boxen) (zu beachten ist hier die geänderte Skala bei positiven Werten). Bei diesen Temperaturen zeigen sich im Vergleich zu den Ergebnissen bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ bei allen Substanzen signifikante Abweichungen der $\delta^2\text{H}$ -Werte. Bei einer Pyrolyse-Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ ist schließlich kein auswertbares Signal mehr vorhanden. Es wurde darauf verzichtet, höhere Temperaturen als $1450\text{ }^\circ\text{C}$ zu verwenden, um den Ofen nicht zu nahe an seiner maximalen

Betriebstemperatur von 1500 °C zu betreiben.

3.3 Genauigkeit der Messungen

Unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten Einflussfaktoren und der daraus resultierenden regelmäßigen Kontrolle bzw. notwendigen Erneuerung der Konditionierung des Pyrolyse-Rohres wurde die Genauigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte analysiert, die mit dem hier beschriebenen GC-P-IRMS erreicht werden kann. Um die Genauigkeit der Messungen zu beurteilen, sind verschiedene Fälle zu unterscheiden. Auf der einen Seite muss die Präzision der Messergebnisse untersucht werden, also wie gut sich die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte reproduzieren lassen. Dazu wurde die Standardabweichung aus mehreren Einzelmessungen bestimmt, bei denen mit denselben Methoden und Einstellungen die gleiche Luftprobe analysiert wurde. Auf der anderen Seite ist die Richtigkeit der Ergebnisse zu analysieren. Dazu wurde untersucht, in wie weit die $\delta^2\text{H}$ -Werte mit den per EA/IRMS bestimmten Isotopenverhältnissen übereinstimmen. Die Ergebnisse gelten schließlich als genau, wenn sie sowohl eine hohe Präzision als auch eine hohe Richtigkeit aufweisen. Des Weiteren ist vor der Analyse von unbekanntem Außenluftproben die Linearität des Messsystems zu bestimmen. Für die Analyse von Isotopenverhältnissen bedeutet das, die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte müssen unabhängig von der Konzentration und damit von der angereicherten Menge einer Substanz sein. Bei einer zu geringen angereicherten Substanzmenge liegen die $\delta^2\text{H}$ -Werte außerhalb des 3σ -Intervalls der Messungen mit ausreichender Substanzmenge. Diese mindestens erforderliche Menge einer Substanz gilt dann als das Detektionslimit des Systems.

Bezüglich der Präzision und Linearität des Messsystems sind zwei weitere Fälle zu unterscheiden. Zum einen wird die Stabilität und Linearität des IRMS regelmäßig mit Hilfe des Monitoringgases kontrolliert. Dazu werden, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, die Standardabweichung und Linearität der $\delta^2\text{H}$ -Werte aus mehreren Monitoringgas-Peaks bestimmt. Während der hier vorgestellten Messreihen wurden diese Werte regelmäßig kontrolliert und waren im Falle der Stabilität $<0,3\text{‰}$ und im Falle der Linearität $<0,4\text{‰/nA}$.

Während sich diese Überprüfung aber ausschließlich auf das IRMS bezieht, müssen zum anderen die Präzision, Richtigkeit und Linearität des gesamten Messsystems insbesondere im Hinblick auf mögliche Fraktionierungseffekte analysiert werden. Die Ergebnisse werden in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt. Zusätzlich werden noch weitere Einflussfaktoren auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte diskutiert. Diese sind der

H_3^+ -Faktor sowie die Integrationsmethode und der Feuchtegehalt der Probe.

3.3.1 Präzision und Richtigkeit

Nachdem sich Tenax[®]TA als geeignetes Adsorbens herausgestellt hat, wurde die Präzision und die Richtigkeit des gesamten Systems ermittelt, indem 18 Einzelmessungen der VOC-Test-Mischung unter Verwendung derselben Methoden durchgeführt wurden. Die gemessenen δ^2H -Werte sind in Abbildung 3.12 als Box-Plot gezeigt. Die

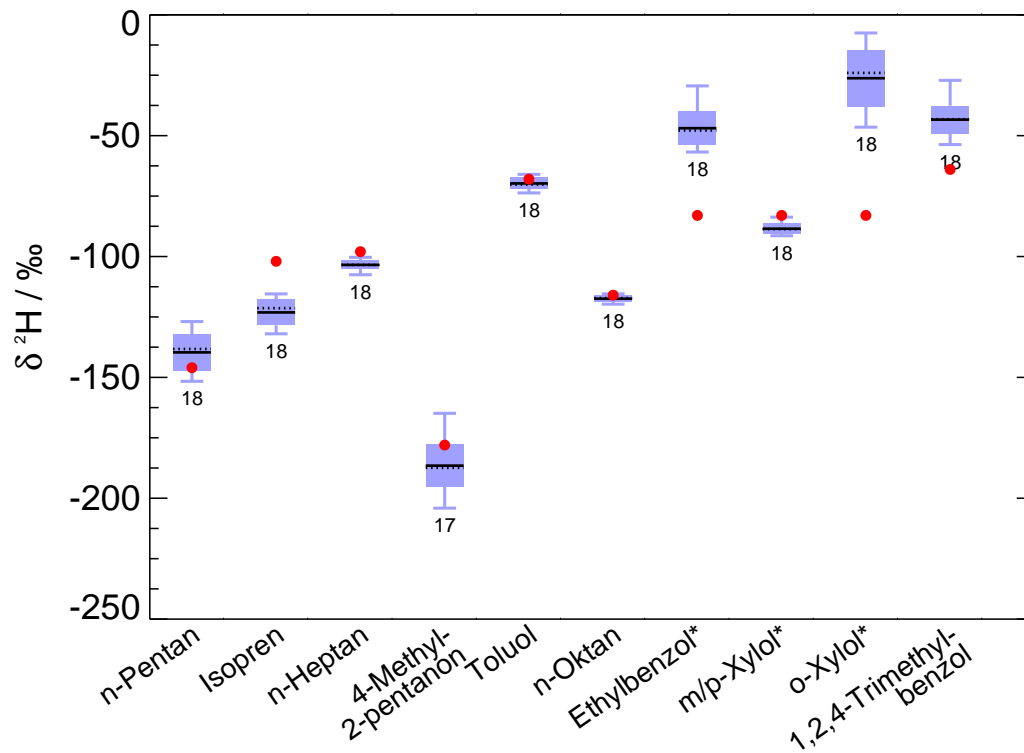


Abbildung 3.12: Aus 18 Einzelmessungen wurde die Präzision der δ^2H -Werte für die Substanzen der VOC-Test-Mischung bestimmt. Sie ist für alle Substanzen besser als 9 ‰ (außer *o*-Xylol: 12 ‰). Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die Richtigkeit lässt sich aus dem Vergleich mit den per EA/IRMS ermittelten δ^2H -Werte (rote Punkte) beurteilen. Beide δ^2H -Werte stimmen für die meisten Substanzen gut überein. Die gemessenen δ^2H -Werte der mit * markierten Substanzen sind nicht mit den per EA/IRMS erhaltenen Ergebnissen vergleichbar, weil sie nur in einer gemeinsamen Mischung vorlagen.

Standardabweichungen sind für *n*-Heptan, Toluol, *n*-Oktan und *m/p*-Xylol kleiner als 2,5 ‰ und für die restlichen VOC kleiner als 9,0 ‰. Einzige Ausnahme bildet *o*-Xylol mit einer Standardabweichung von 12 ‰. Dies könnte an Ungenauigkeiten bei der Peakintegration liegen, weil der *o*-Xylol-Peak stark von einem Hintergrundsignal beeinflusst wird. Die Ungenauigkeiten kommen dabei durch unregelmäßige

Peakformen oder Überlagerungen mehrerer Peaks zustande, sodass die Start- und Endpunkte oder die Basislinie des Peaks nicht präzise bestimmt werden kann. Das Hintergrundsignal ist auf ein einsetzendes *Säulenbluten* zurückzuführen, womit der Effekt bezeichnet wird, dass Teile der Beschichtung einer Chromatographiesäule bei thermischer Belastung gelöst werden. Dies führt zwangsläufig zu einem erhöhten Signal im Detektor. Alle ermittelten Standardabweichungen sind zusätzlich in Tabelle 3.1 zu finden und zeigen, dass die Präzision des Messsystems – zumindest für die hier untersuchten VOC – ausreichend ist, um Wasserstoffisotopen-Effekte in atmosphärischen VOC zu identifizieren (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Zur Beurteilung der Richtigkeit der Messungen werden die ermittelten $\delta^2\text{H}$ -Werte mit den per EA/IRMS erhaltenen Ergebnissen verglichen. Unter Berücksichtigung der oben genannten Standardabweichungen und der Unsicherheiten der per EA/IRMS gemessenen Isotopenverhältnisse stimmen die Ergebnisse gut überein (siehe Abbildung 3.12 und Tabelle 3.1). Bei *n*-Heptan, Toluol und *n*-Oktan weichen beide Mittelwerte um weniger als 5 ‰ voneinander ab. Die Unterschiede zwischen beiden Mittelwerten bei *n*-Pentan und 4-Methyl-2-pentanone sind kleiner als 9 ‰. Ein größerer Unterschied von 15 ‰ bzw. 20 ‰ ist lediglich bei 1,2,4-Trimethylbenzol bzw. Isopren zu beobachten. Die Abweichung bei Isopren ist möglicherweise auf Ungenauigkeiten bei der Peakintegration zurückzuführen, weil der Peak nicht basisliniengrenzt ist und dadurch eventuell vom Nachbarpeak (*n*-Pentan) beeinflusst wird. Bei 1,2,4-Trimethylbenzol ist außerdem, wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, eine große Variabilität in der Peakfläche zu beobachten, die wahrscheinlich mit Anlagerungen der Substanz an den Wänden der Gasflasche zu erklären ist. Dadurch ist der Anteil, der sich in der Gasphase befindet, stark druck- und temperaturabhängig. Die starke Variation der Peakfläche kann, wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, zu Abweichungen im $\delta^2\text{H}$ -Wert führen. Außerdem kann es durch die teilweise Anlagerung an den Wänden zu Fraktionierungseffekten kommen, die den Unterschied zwischen den beiden $\delta^2\text{H}$ -Werten erklären würden. Es kann auch schon während der Herstellung der VOC-Test-Mischung oder während der EA/IRMS-Messungen zu Fraktionierungseffekten gekommen sein. Des Weiteren ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse für die Xylole und Ethylbenzol nicht möglich, weil alle drei Substanzen als eine Mischung vorlagen. Das bedeutet, durch die Messung per EA/IRMS konnte nur ein gemeinsamer Wert für diese VOC bestimmt werden, der hier für alle drei Substanzen verwendet wird. Wenn das exakte Mischungsverhältnis der Xylole und des Ethylbenzols in der bestellten Mischung bekannt wäre, könnte abgeschätzt werden, wie sich der gemeinsame $\delta^2\text{H}$ -Wert zusammensetzt. Daraus könnte eventuell auf die Einzelwer-

te geschlussfolgert werden. Leider kann auf Rückfrage bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH die genaue Zusammensetzung nicht genannt werden.

Im Rahmen der Vergleichbarkeit zwischen den hier vorgestellten und den per EA/IRMS ermittelten Isotopenverhältnissen gibt es eine hohe Übereinstimmung, sodass von einer guten Richtigkeit des hier vorgestellten Messsystems ausgegangen werden kann.

Tabelle 3.1: Substanzen, die in der VOC-Test-Mischung enthalten sind, sowie deren Mischungsverhältnis und das entsprechende Volumen, das aus der flüssigen Phase in die Gasflasche injiziert wurde. Die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse (Mittelwerte $\overline{\delta^{2}\text{H}}$) und Standardabweichungen (σ), die mit dem in dieser Arbeit verwendeten GC-P-IRMS gemessen wurden, sowie die Ergebnisse der Elementar Analyse (EA/IRMS; Agroisolab) der flüssigen Reinsubstanzen sind aufgelistet. Außerdem ist die jeweilige für das Detektionslimit erforderliche minimale Substanzmenge angegeben.

Substanz- name	Summen- formel	injiziertes Volumen in μL	Mischungs- verhältnis in ppbV	$\overline{\delta^{2}\text{H}}$ (σ) / ‰	EA/IRMS (Agroisolab) $\delta^{2}\text{H}$ / ‰	minimale Substanzmenge in ng
Methanol	CH_4O	2,99	k. A. ^{a)}	k. A. ^{a)}	$-123,2 \pm 0,7$	k. A. ^{a)}
Propanal	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	5,42	k. A. ^{a)}	k. A. ^{a)}	$-123,6 \pm 0,9$	k. A. ^{a)}
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	5,42	k. A. ^{a)}	k. A. ^{a)}	$-130,4 \pm 1,2$	k. A. ^{a)}
<i>n</i> -Pentanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	8,04	k. A. ^{a)}	k. A. ^{a)}	$-127,8 \pm 0,7$	k. A. ^{a)}
<i>n</i> -Pentan	C_5H_{12}	6,73	306 ± 19	-139,7 (7,6)	$-146,6 \pm 1,3$	150
Isopren	C_5H_8	6,36	401 ± 24	-123,1 (5,4)	$-102,8 \pm 0,9$	240
Benzol	C_6H_6	7,29	523 ± 41	k. A. ^{b)}	$-113,0 \pm 1,0$	k. A. ^{b)}
Hexanal	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	9,35	k. A. ^{a)}	k. A. ^{a)}	$-51,4 \pm 0,7$	k. A. ^{a)}
<i>n</i> -Heptan	C_7H_{16}	9,35	406 ± 34	-103,2 (2,1)	$-98,4 \pm 1,1$	360
4-Methyl-2-pentanon	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	9,35	k. A. ^{a)}	-186,5 (8,7)	$-178,1 \pm 1,2$	k. A. ^{d)}
Toluol	C_7H_8	8,60	508 ± 42	-69,7 (2,5)	$-68,9 \pm 0,5$	310
<i>n</i> -Oktan	C_8H_{18}	10,66	401 ± 24	-117,4 (1,3)	$-116,2 \pm 0,9$	310
Xylole + Ethylbenzol ^{c)}	C_8H_{10}	9,91	k. A. ^{c)}	k. A. ^{c)}	$-83,8 \pm 1,1$	k. A. ^{c)}
Ethylbenzol	C_8H_{10}	k. A. ^{c)}	92 ± 8	-46,9 (7,1)	k. A. ^{c)}	110
<i>m/p</i> -Xylol	C_8H_{10}	k. A. ^{c)}	263 ± 15	-87,6 (2,2)	k. A. ^{c)}	190
<i>o</i> -Xylol	C_8H_{10}	k. A. ^{c)}	104 ± 11	-26 (12)	k. A. ^{c)}	120
1,2,4-Trimethylbenzol	C_9H_{12}	11,21	373 ± 58	-43,1 (5,4)	$-64,0 \pm 0,5$	500

^{a)} mit dem verwendeten Messsystem nicht bestimmbar

^{b)} der $\delta^{2}\text{H}$ -Wert von Benzol kann wegen eines vom Tenax[®]TA stammenden Benzol-Hintergrundsignals nicht unabhängig bestimmt werden.

^{c)} Diese Substanzen lagen in einer gemeinsamer Flüssigkeit vor. Entsprechend konnte nur ein gemeinsamer $\delta^{2}\text{H}$ -Wert per EA/IRMS gemessen werden. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messsystem ließen sich die Substanzen jedoch trennen und einzelne $\delta^{2}\text{H}$ -Werte bestimmen.

^{d)} Für 4-Methyl-2-pentanon konnte wegen einer starken Streuung der Einzelmessungen keine minimale Substanzmenge bestimmt werden.

3.3.2 Linearität und Detektionslimit

Die VOC-Test-Mischung wurde mit verschiedenen Verdünnungsverhältnissen in synthetischer Luft gemessen, um die Linearität des gesamten Systems zu überprüfen und das Detektionslimit zu bestimmen. Mit Hilfe des DGS wurden 2 L/min synthetische Luft (jeweils 1 L/min trocken und feucht) mit verschiedenen Flüssigkeiten der VOC-Test-Mischung zwischen 2 mL/min und 10 mL/min gemischt und insgesamt 50 L jeder Mischung angereichert. Die Verdünnungen der VOC-Test-Mischung in synthetischer Luft liegen entsprechend zwischen 1:1000 und 1:100. Durch diese Messreihe lässt sich außerdem das Detektionslimit des Messsystems bestimmen. Dazu werden für jede Substanz die $\delta^2\text{H}$ -Werte gegen die Peakfläche des *Major*-Signals des IRMS aufgetragen, wie es am Beispiel von *n*-Oktan in Abbildung 3.13 gezeigt ist. Die ent-

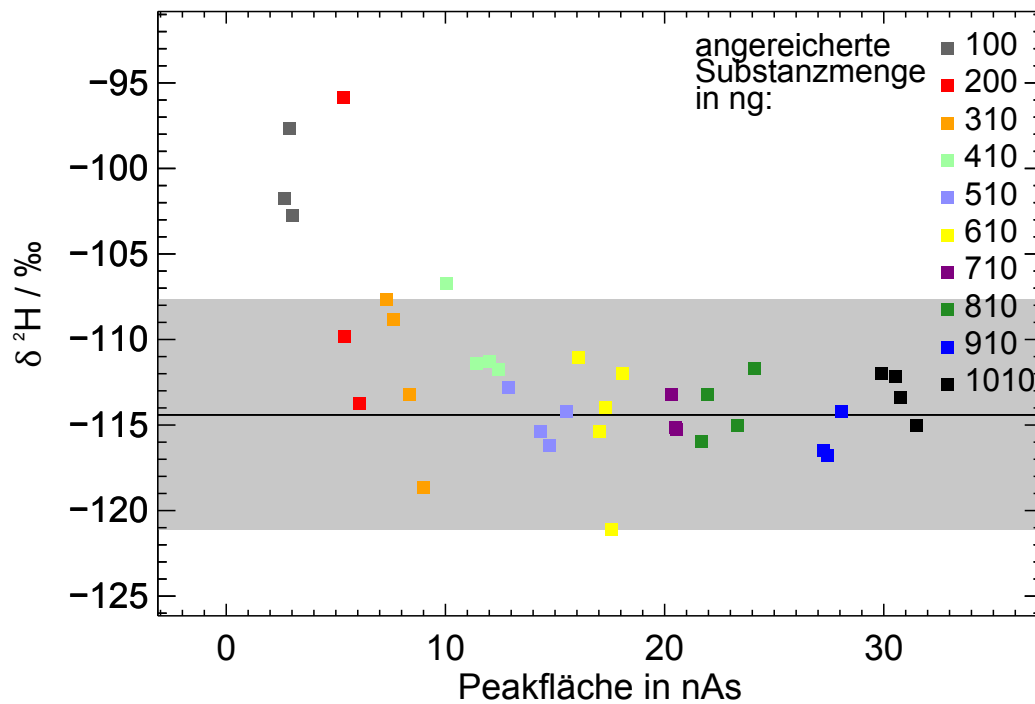


Abbildung 3.13: Um das Detektionslimit des Messsystems zu ermitteln, wurde die VOC-Test-Mischung in unterschiedlichen Verdünnungen gemessen. Die daraus berechnete Substanzmenge (hier *n*-Oktan) in ng ist farb-codiert. Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte sind gegen die Peakfläche des *Major*-Signals des IRMS aufgetragen. Aus allen Werten mit einer Peakfläche größer als 12 nAs wurde der Mittelwert berechnet, der als schwarze Linie zusammen mit der 3σ -Umgebung als grau schattierter Bereich eingezeichnet ist. Als Detektionslimit ergibt sich für *n*-Oktan eine anzureichernde Mindestmenge von 310 ng. Das entspricht ~ 50 ng Wasserstoff. Die entsprechenden Abbildungen zu den anderen Substanzen aus der VOC-Test-Mischung befinden sich im Anhang E.2.

sprechenden Abbildungen zu den anderen Substanzen aus der VOC-Test-Mischung befinden sich im Anhang E.2. Aus den bekannten Mischungsverhältnissen R der Substanzen in der VOC-Test-Mischung und dem entsprechenden Verdünnungsfaktor c in synthetischer Luft lässt sich die angereicherte Menge m (in g) der jeweiligen Substanz aus der analysierten Luftprobe (50 L) nach

$$m = \frac{R \cdot c \cdot 50 \cdot m_{mol}}{22,414} \quad (3.2)$$

berechnen. Dabei ist m_{mol} die molare Masse der Substanz und 22,414 L/mol das molare Volumen eines idealen Gases unter Normalbedingungen. In den Abbildungen ist diese Menge m jeder Substanz farblich gekennzeichnet. Aus den Werten, bei denen die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte offensichtlich stabil sind, wurde der Mittelwert berechnet und zusammen mit der 3σ -Umgebung als schwarze Linie mit grauer Schattierung eingezeichnet. Am Beispiel von n -Oktan wurden dazu die Werte mit Peakflächen größer als 12 nAs verwendet. Unterhalb einer gewissen Peakfläche bzw. Substanzmenge beginnen die $\delta^2\text{H}$ -Werte außerhalb der 3σ -Umgebung zu liegen. Daraus lässt sich die minimale Menge einer Substanz abschätzen, die erforderlich ist, um verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte messen zu können. Im Fall von n -Oktan ist die mindestens notwendige Menge etwa 310 ng. Die entsprechend ermittelten Mengen der anderen Substanzen sind in Tabelle 3.1 zu finden. In einem weiteren Schritt lässt sich aus dem Verhältnis der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in dem entsprechenden Molekül (bei n -Oktan: 18 Wasserstoffatome und 8 Kohlenstoffatome) die mindestens erforderliche Menge an Wasserstoff berechnen. Es ergibt sich dabei eine Mindestmenge von ~ 50 ng Wasserstoff pro Substanz, um verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte messen zu können. Mit größeren Mengen zeigen sich über die 3σ -Umgebung hinaus keine Abweichungen der $\delta^2\text{H}$ -Werte. Das Messsystem ist also in dem verwendeten Messbereich linear.

3.3.3 Auswirkung des H_3^+ -Faktors auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte

In der Ionenquelle des IRMS entstehen H_3^+ -Ionen durch Kollision von $^1\text{H}_2^+$ -Ionen mit $^1\text{H}_2$ -Molekülen. Da H_3^+ -Ionen, wie die $^1\text{H}_2^+$ -Ionen, ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z=3$ haben, erhöhen sie das *Minor*-Signal. Dieser Einfluss kann jedoch über den H_3^+ -Faktor korrigiert werden (siehe Abschnitt 2.4). Eine grundlegende Voraussetzung ist, dass dieser Faktor stabil ist (Variation kleiner als 0,1 ppm/nA), solange die IRMS-Ionen-Quelle weder gereinigt noch ausgetauscht wird. Für das hier beschriebene Messsystem stellte sich jedoch heraus, dass die Variation des H_3^+ -Faktors größer

war. Während der Messreihe zur Bestimmung der Präzision und Richtigkeit führten drei aufeinander folgende Bestimmungen des Faktors zu Ergebnissen zwischen 5,1 ppm/nA und 5,7 ppm/nA. Der H_3^+ -Faktor ist damit zwar – wie in der IRMS-Betriebsanleitung (Isoprime, 2009b) verlangt – kleiner als 10 ppm/nA aber weniger stabil als erforderlich. Um den Einfluss dieser Schwankung auf die Messergebnisse zu untersuchen, wurde dieselbe Messreihe aus neun Einzelmessungen mit unterschiedlichen H_3^+ -Faktoren von 5,0 ppm/nA, 5,3 ppm/nA und 5,8 ppm/nA, die den kompletten Bereich der Schwankung abdecken, neu prozessiert. In Abbildung 3.14 sind die entsprechenden δ^2H -Werte der Substanzen als Box-Plot gezeigt. Die Ergebnisse sind bei Verwendung eines Faktors von 5,0 ppm/nA als blaue Boxen, bei einem Faktor von 5,3 ppm/nA als graue Boxen und bei einem Faktor von 5,8 ppm/nA als orangefarbene Boxen gezeigt. Die δ^2H -Werte ändern sich abhängig vom verwendeten H_3^+ -Faktor, weil durch einen größeren Faktor angenommen wird, dass ein höherer Anteil des *Minor*-Signals von H_3^+ -Ionen stammt. Infolgedessen wird das Verhältnis

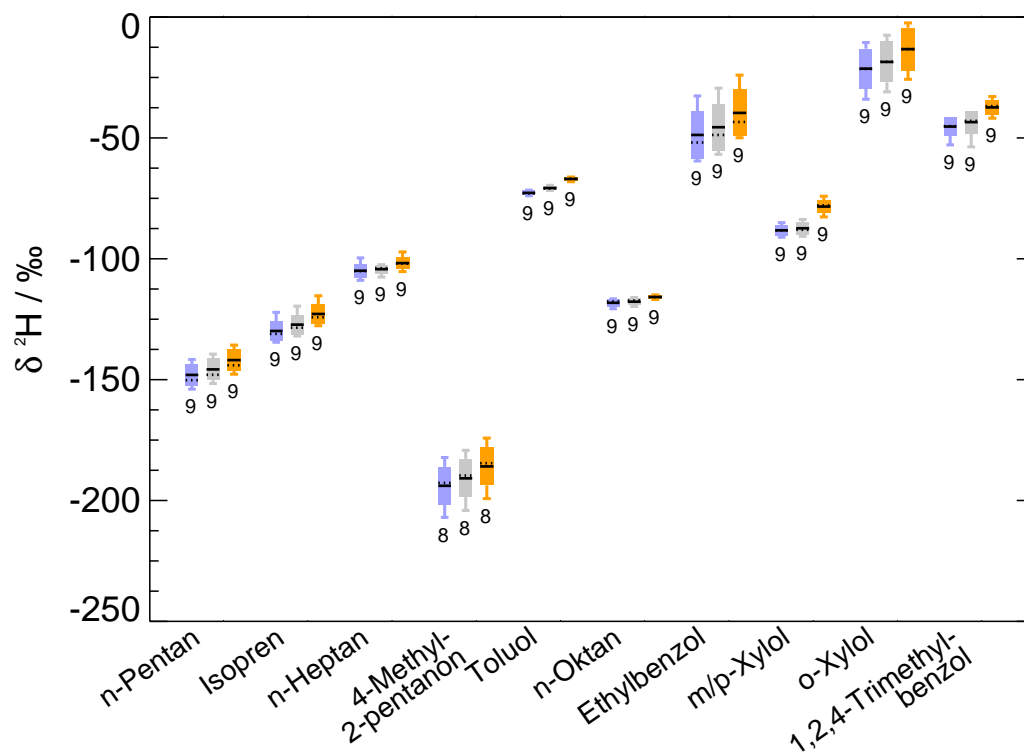


Abbildung 3.14: Dieselbe Messreihe aus neun Einzelmessungen wurde mit unterschiedlichen H_3^+ -Faktoren prozessiert, um den Einfluss dieses Faktors auf die δ^2H -Werte zu untersuchen. Dazu wurden die Faktoren 5,0 ppm/nA (blaue Boxen), 5,3 ppm/nA (graue Boxen) und 5,8 ppm/nA (orangefarbene Boxen) verwendet. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben.

$^2\text{H}/^1\text{H}$ kleiner und entsprechend ändern sich die $\delta^2\text{H}$ -Werte abhängig von der Größe der Monitoringgas- und Substanz-Peaks (vgl. Formel 1.1). Die Abweichungen der mittleren $\delta^2\text{H}$ -Werte bei der Verwendung der unterschiedlichen H_3^+ -Faktoren liegen zwischen 2‰ (*n*-Oktan) und 10‰ (*m/p*-Xylol), also im Bereich der oben beschriebenen Standardabweichungen. Der Einfluss eines instabilen H_3^+ -Faktors muss folglich bei einer detaillierten Analyse der Messunsicherheiten berücksichtigt werden. Es wurde darüber hinaus kontrolliert, ob sich der H_3^+ -Faktor über einen längeren Zeitraum (mehrere Monate) verändert. Die Messungen zeigen jedoch, dass der Faktor innerhalb der beobachteten Variation stabil bleibt. Es ist also kein Einfluss durch eine zeitliche Änderung des H_3^+ -Faktors zu erwarten.

3.3.4 Auswirkung der Peakintegration auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte

Wie bereits erwähnt, wird bei der Auswertung des IRMS-Chromatogramms die Integration bei jeder Messung für alle Peaks kontrolliert und gegebenenfalls angepasst. Die Grundeinstellungen der eigentlichen Integrationsmethode bleiben dabei unverändert (die verwendeten Parameter sind im Anhang B.3 angegeben), es wird jedoch der Start- und Endpunkt der jeweiligen Peakintegration überprüft. Wie in Abbildung 3.15 (a) gezeigt, kommt es vor, dass die von der Software *Continuous Flow Data Processing* gefundenen Start- und Endpunkte der Peaks bei einzelnen Messungen variieren können. Dies liegt zum Teil an unregelmäßigen Peakformen oder Schwankungen des Hintergrundsignals, das z.B. durch Säulenbluten verursacht wird. In der Abbildung sind die Peaks von Toluol (links) und *n*-Oktan (rechts) gezeigt, wobei das Messsignal in schwarz und der integrierte Bereich in grün dargestellt ist. Durch die manuelle Anpassung der Integrationsparameter *Peak-Start* und *Peak-Ende* wird gewährleistet, dass der gesamte Peak zum integrierten Signal beiträgt. Das ist wichtig, weil es während der Gaschromatographie auf der Säule zu einer leichten Trennung von Isotopologen kommt (Hübschmann, 2012, S. 188ff). Dies führt zu einer leichten Verschiebung der entsprechenden Peaks zwischen *Major*- und *Minor*-Signal, die für die Bestimmung des $\delta^2\text{H}$ -Wertes berücksichtigt werden muss. In Abbildung 3.15 (b) ist die Anpassung (*Peak-Ende*) beispielsweise für die Peaks Toluol und *n*-Oktan gezeigt. Da dieses manuelle Eingreifen jedoch eine Fehlerquelle darstellt, vor allem, weil der exakte Endpunkt des Peaks nicht bestimmt werden kann, muss quantifiziert werden, welche Auswirkung die Ungenauigkeit dieser Anpassung auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte hat. Dazu wurde bei der Auswertung einer Messung der Parameter *Peak-Ende* bezüglich der ursprünglichen Wahl zu höheren (c) bzw. zu niedrigeren Retentionszeiten (d) verschoben. Die Verschiebung deckt dabei den

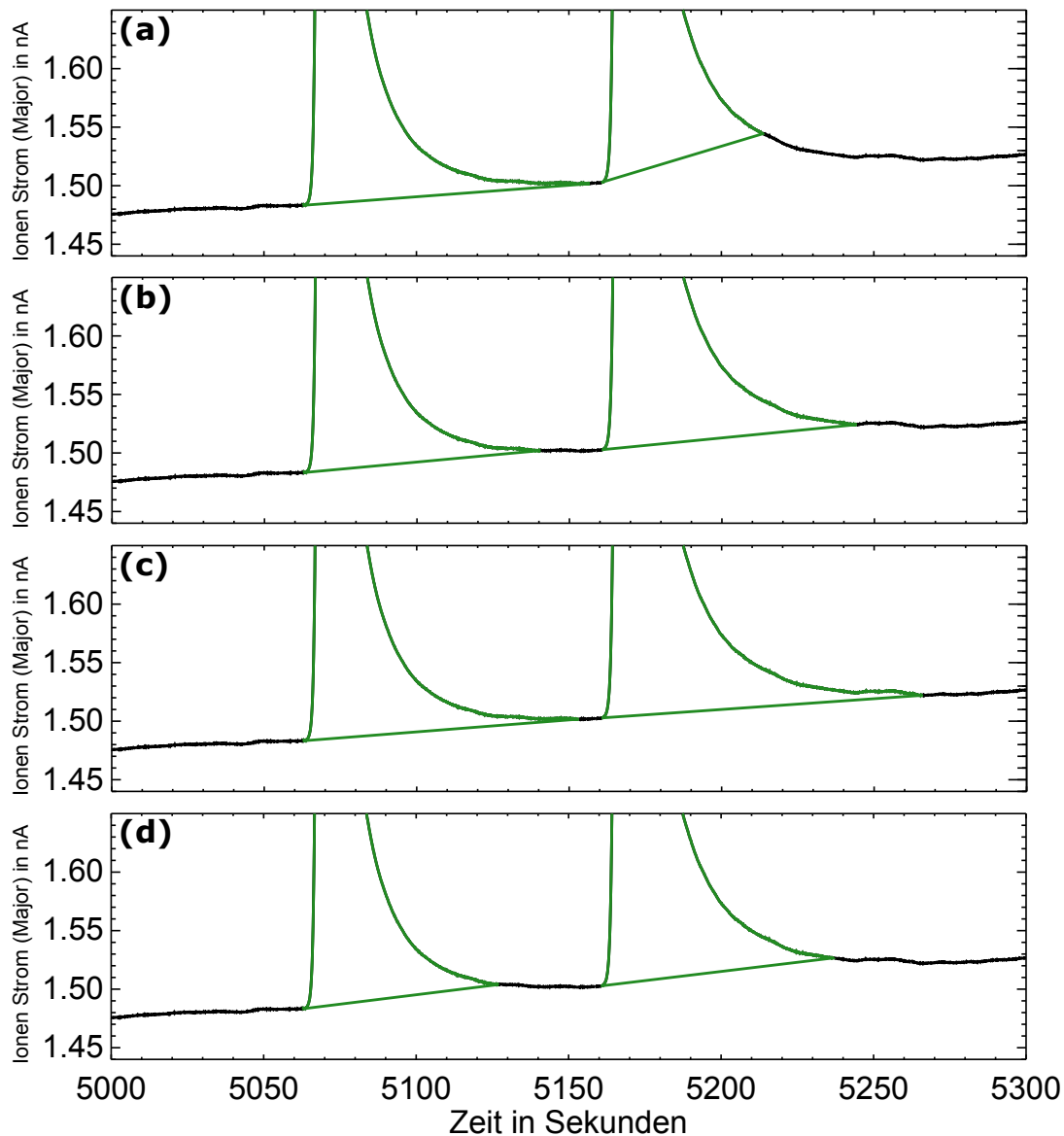


Abbildung 3.15: Durch unregelmäßige Peakformen oder Schwankungen des Hintergrundsignals kommt es vor, dass die von der Software gewählten Integrationsparameter *Peak-Start* und *Peak-Ende* der Peaks bei einzelnen Messungen variieren (a). Deshalb werden diese Parameter manuell angepasst (b). Um die dabei entstehende Ungenauigkeit im $\delta^2\text{H}$ -Signal abschätzen zu können, wurde die Wahl des Parameters *Peak-Ende* zu höheren (c) und zu niedrigeren Retentionszeiten (d) verschoben. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte wurden dann in allen drei Varianten berechnet (siehe Tabelle 3.2). Hier ist dieses Vorgehen am Beispiel von Toluol (linker Peak) und *n*-Oktan (rechter Peak) gezeigt. Das Messsignal ist dabei schwarz und der integrierte Bereich in grün dargestellt.

Bereich, in den die Wahl des Parameters hätte fallen können, sehr großzügig ab. Anschließend wurden die $\delta^2\text{H}$ -Werte in allen drei Fällen (*Peak-Ende*: ursprüngliche Wahl, höhere Retentionszeit und niedrigere Retentionszeit) berechnet (Tabelle 3.2). Für *n*-Pentan, Ethylbenzol und 1,2,4-Trimethylbenzol wurde keine Anpassung des

Tabelle 3.2: Berechnete $\delta^2\text{H}$ -Werte in ‰ nach manueller Anpassung des Endpunktes der Peakintegration (siehe Abbildung 3.15). Im Vergleich zu den Ergebnissen bei der ursprünglichen Wahl sind die $\delta^2\text{H}$ -Werte bei einer Verschiebung von *Peak-Ende* zu höheren bzw. zu niedrigeren Retentionszeiten aufgelistet. Außerdem ist die maximale Abweichung der $\delta^2\text{H}$ -Werte angegeben.

Substanz	$\delta^2\text{H}$ in ‰ bei Wahl von <i>Peak-Ende</i>			maximale Änderung von $\delta^2\text{H}$ in ‰
	ursprünglich	höhere Retentionszeit	niedrigere Retentionszeit	
<i>n</i> -Pentan	-133,9	-133,9	-133,9	0
Isopren	-115,1	-107,5	-118,9	11,4
<i>n</i> -Heptan	-104,4	-104,8	-104,0	0,8
4-Methyl-2-pentanon	-194,6	-202,2	-189,4	12,8
Toluol	-71,7	-72,2	-71,4	0,8
<i>n</i> -Oktan	-118,6	-120,0	-117,7	2,3
Ethylbenzol	-47,6	-47,6	-47,6	0
<i>m/p</i> -Xylol	-90,3	-90,9	-88,2	2,7
<i>o</i> -Xylol	-41,4	-44,2	-36,4	7,8
1,2,4-Trimethylbenzol	-44,7	-44,7	-44,7	0

Parameters *Peak-Ende* vorgenommen, weil dieser Punkt bei den genannten Substanzen durch Nachbarpeaks klar definiert ist. Ein Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte durch diese Nachbarpeaks kann selbstverständlich nicht ausgeschlossen werden. Die maximalen Abweichungen der $\delta^2\text{H}$ -Werte der anderen Substanzen liegen im Bereich der oben angegebenen Standardabweichungen bzw. knapp darüber, müssen also genau wie der Einfluss des H_3^+ -Faktors bei einer detaillierten Untersuchung der Messunsicherheiten berücksichtigt werden. Es ist allerdings zu beachten, dass der Integrations-Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte hier möglicherweise etwas überschätzt wurde, weil die Verschiebung des Parameters *Peak-Ende* zu höheren bzw. zu niedrigeren Retentionszeiten sehr großzügig gewählt wurde. Das Ergebnis bedeutet aber auch, dass ein Teil der oben präsentierten Variationen der $\delta^2\text{H}$ -Werte aus dem Integrationsprozess stammt und mit einer präziseren Integrationsmethode verringert werden könnte. Dafür ist geplant, ein für die Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen entwickeltes Programm zukünftig auf die Auswertung von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen anzupassen und für die Berechnung der $\delta^2\text{H}$ -Werte zu verwenden.

Auf eine vergleichbare Überprüfung einer Verschiebung von *Peak-Start* wurde verzichtet, weil dieser Punkt im Gegensatz zu *Peak-Ende* sehr genau festgelegt werden kann.

3.3.5 Auswirkung des Feuchtegehalts der Luftprobe auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte

Alle bisher vorgestellten Ergebnisse wurden mit Luftproben erzielt, die mit Hilfe des DGS befeuchtet wurden (42-44 % RH bei 24-26 °C). Feuchte Luftproben entsprechen den realen Bedingungen bei der Analyse von Außenluftproben. Trotzdem muss untersucht werden, ob der Feuchtegehalt einen Einfluss auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte hat. Dazu wurde die VOC-Test-Mischung, wie zur Bestimmung der Genauigkeit, in einem Verhältnis von 1:75 mit synthetischer Luft verdünnt aber diesmal, ohne einen Teil der synthetischen Luft durch die mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche zu leiten. Die aus diesen trockenen Luftproben (≤ 5 % RH bei 24-26 °C) gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte wurden mit der oben vorgestellten Messreihe zur Bestimmung der Genauigkeit verglichen. Wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist, stimmen die Ergebnisse für feuchte Luft (blaue Boxen) und trockene Luft (graue Boxen) innerhalb der Standardabweichungen überein. Aus den insgesamt 8 Messungen mit trockenen Luftproben konnte leider kein Wert für 4-Methyl-2-pentanon ermittelt werden, weil das entsprechende Signal in allen Messungen zu gering war. Die Abweichungen der Mittelwerte sind für fast alle Substanzen ≤ 3 ‰ und lediglich bei Ethylbenzol, *m/p*-Xylol und *o*-Xylol mit 9,0 ‰, 4,4 ‰ bzw. 7,4 ‰ etwas größer, jedoch auch hier noch innerhalb der Standardabweichungen beider Messreihen. Der Feuchtegehalt der Luftprobe hat also bei den hier untersuchten Substanzen keinen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse.

Im Rahmen dieses Vergleiches konnte jedoch festgestellt werden, dass der $\delta^2\text{H}$ -Wert von Aceton erheblich von Wasser beeinflusst wird, weil diese Substanz, wie schon beschrieben, mit den verwendeten GC-Säulen nicht vom Wasseranteil getrennt werden kann. Bei den beiden Messreihen zur Untersuchung eines Einflusses des Feuchtegehalts wurde noch die GC-Methode ohne eine chromatographische Entfernung des Wasseranteils verwendet. Der Aceton-Peak ist also bei diesen Messungen noch enthalten und eine Auswertung ergab einen Unterschied von 54 ‰ zwischen feuchter und trockener Luftprobe bei einer jeweiligen Standardabweichung von 15 ‰. Der bei den trockenen Luftproben gemessene $\delta^2\text{H}$ -Wert von -137 ‰ stimmt dabei innerhalb der Standardabweichung mit dem von Agrolab per EA/IRMS ermittelten Isotopenverhältnis von $(-130,4 \pm 1,2)$ ‰ überein, wohingegen der bei den feuchten Luftproben gemessene Wert von -192 ‰ signifikant niedriger ist.

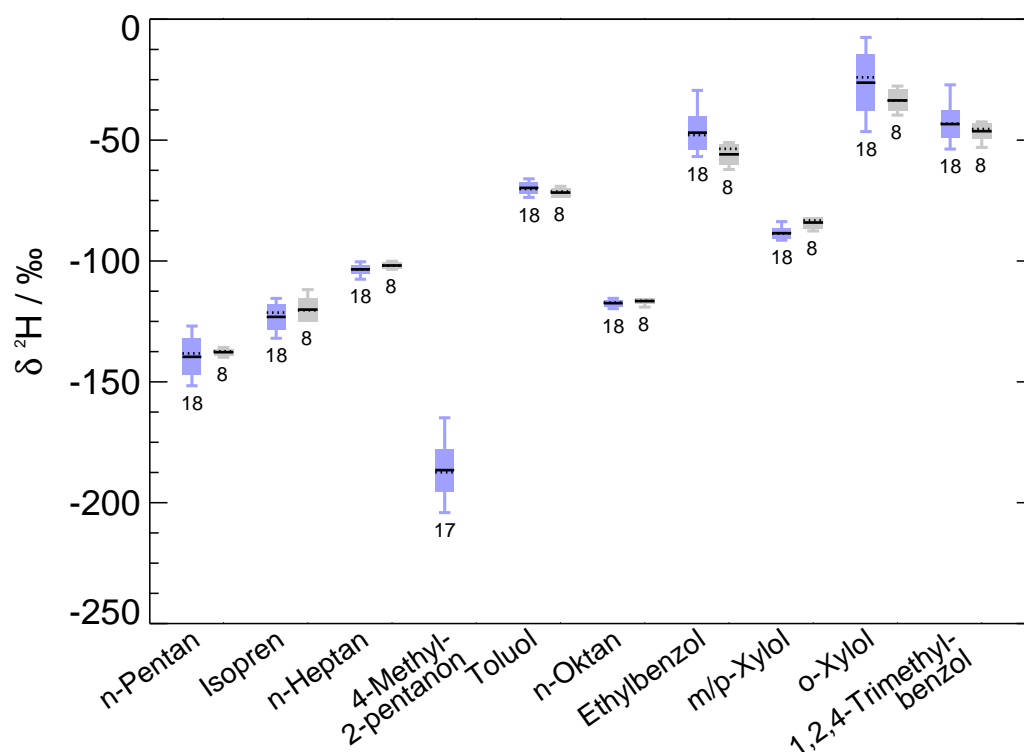


Abbildung 3.16: Mit zwei Messreihen wurde untersucht, ob der Feuchtegehalt der Luftproben einen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte hat. Es wurden dazu feuchte (blaue Boxen) und trockene (graue Boxen) Luftproben gemessen und die jeweiligen $\delta^2\text{H}$ -Werte bestimmt. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein, sodass kein signifikanter Einfluss des Feuchtegehalts auf die gemessenen Isotopenverhältnisse besteht.

3.4 Zusammenfassung der Charakterisierungsergebnisse

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass mit dem hier beschriebenen Messsystem Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in atmosphärischen VOC mit einer ausreichenden Präzision gemessen werden können, um entsprechende Effekte in atmosphärischen Prozessen zu identifizieren. Dazu sind jedoch einige Einflussfaktoren zu beachten.

Zunächst stellt sich Tenax[®]TA als ein geeignetes Adsorbens im TDS heraus, um die VOC während der Anreicherung von Wasser und CO₂ zu trennen. Das TDS wird dabei zur Adsorption bei 0 °C und zur Desorption bei 300 °C betrieben. Bei einer zuvor verwendeten Variante, bei der die VOC kryogen auf Glasperlen ausgefroren werden, übersteigt das dabei ebenfalls angereicherte CO₂ die Kapazität des KAS. Der *Liner* im KAS friert dadurch zu und der gesamte Probenfluss wird blo-

kiert. Das zu analysierende Probenvolumen ist damit auf etwa 30 L limitiert. Mit der Verwendung von Tenax[®]TA können hingegen die für das Detektionslimit des IRMS nötigen Probenvolumina von bis zu 250 L angereichert werden. Ein Vergleich beider Anreicherungsvarianten zeigt, dass die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmen oder nur geringe Abweichungen aufweisen. Darüber hinaus können bei der Verwendung von Tenax[®]TA präzisere Ergebnisse erreicht werden. Außerdem werden mit Tenax[®]TA als Adsorbens im TDS 40 % bis 170 % größere Peakflächen im *Major*-Signal des IRMS erreicht, die zudem eine geringere Streuung aufweisen als bei der kryogenen Anreicherung auf Glasperlen.

Der Pyrolyse-Prozess, bei dem die VOC in Wasserstoffmoleküle umgewandelt werden, hat einen großen Einfluss auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte. Nur mit einer Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen, die regelmäßig wiederholt werden muss, können verlässliche Messwerte der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse erzielt werden. Durch die Konditionierung wird eine Kohlenstoffschicht auf die Innenseite des Keramikrohres aufgebracht. Diese Schicht muss durch Messungen einer VOC-Test-Mischung regelmäßig überprüft werden, weil sie – entgegen der Herstellerangaben und der Beschreibung in anderen Publikationen – in dem hier verwendeten Messsystem durch wiederholte Messungen abgebaut wird. Dies geschieht vermutlich durch Reaktionen von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu CO und CO₂. Weil Wasser, das aus der zu analysierenden Luftprobe bis in den Pyrolyse-Ofen gelangt, eine große Quelle für Sauerstoff darstellt, wurde die GC-Methode angepasst, um den Wasseranteil chromatographisch zu separieren. Bei Verwendung dieser neuen GC-Methode bleibt die Kohlenstoffschicht deutlich länger erhalten. Eine mögliche Erklärung für die Beeinflussung der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei abnehmender Kohlenstoffschicht ist eine Selbstdiffusion von Sauerstoff aus der Aluminiumoxid-Keramik (Al₂O₃). Die Kohlenstoffschicht würde die zu analysierende Probe vor diesen Sauerstoffatomen schützen. Allerdings zeigen REM-Aufnahmen der Innenseite des Rohres in 750-facher Vergrößerung, dass die Kohlenstoffschicht dabei entweder nicht die gesamte Oberfläche der Keramik abdeckt oder der Abbauprozess sehr schnell abläuft.

Eine weitere wichtige Rolle während des Pyrolyse-Prozesses spielt die dabei verwendete Temperatur. Messungen bei unterschiedlichen Pyrolyse-Temperaturen zeigen, dass 1450 °C geeignet sind, um zu gewährleisten, dass während der Pyrolyse kein Methan entsteht, das einen signifikanten Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte hat. Die Menge an Methan erreicht ihr Maximum bei Temperaturen um 1000 °C und liegt bei Temperaturen über 1400 °C unter der Nachweisgrenze des IRMS.

Unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren des Pyrolyse-Prozesses und mit Tenax®TA als Adsorbens im TDS wurde mit einer VOC-Test-Mischung die Genauigkeit des Messsystems bestimmt. Die Analyse der Präzision ergab Standardabweichungen von weniger als 2,5 ‰ für *n*-Heptan, Toluol, *n*-Oktan und *m/p*-Xylol und weniger als 9 ‰ für die restlichen Substanzen der VOC-Test-Mischung (außer *o*-Xylol: 12 ‰). Die Richtigkeit wurde durch einen Vergleich mit Messungen der Reinstoffen per EA/IRMS (Agroisolab) bestimmt. Die beiden Ergebnisse stimmen innerhalb der Standardabweichungen und der Messunsicherheiten der EA/IRMS-Analyse für die meisten Substanzen überein. Für *n*-Heptan, Toluol und *n*-Oktan ist der Unterschied beider Mittelwerte kleiner als 5 ‰, für *n*-Pentan und 4-Methyl-2-pentanone kleiner als 9 ‰. Größere Abweichungen von 15 ‰ und 20 ‰ sind lediglich bei 1,2,4-Trimethylbenzol bzw. Isopren zu beobachten. Dies lässt sich eventuell mit Anlagerungen der Substanz an der Wand der Gasflasche (1,2,4-Trimethylbenzol) bzw. mit Ungenauigkeiten bei der Peakintegration (Isopren) erklären.

Außerdem wurde durch eine Messreihe mit unterschiedlichen Verdünnungen der VOC-Test-Mischung in synthetischer Luft das Detektionslimit bestimmt. Je nach Substanz liegt die anzureichernde Mindestmenge zwischen 110 ng und 500 ng, um verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte messen zu können. Das entspricht einer Menge an Wasserstoff von ~ 50 ng pro Substanz. Oberhalb dieses Detektionslimits wurden keine Nicht-Linearitäten gefunden.

Als weitere Einflussfaktoren auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte wurden schließlich noch der H_3^+ -Faktor sowie die Peakintegration und der Feuchtegehalt der Luftprobe diskutiert. Wiederholte Messungen zur Bestimmung des H_3^+ -Faktors ergaben Schwankungen zwischen 5,1 ppm/nA und 5,7 ppm/nA. Die durch diese Schwankung resultierende Abweichung der $\delta^2\text{H}$ -Werte liegt im Bereich der Standardabweichungen, die während der Analyse der Genauigkeit bestimmt wurden. Auch die durch eine manuelle Anpassung der Integrationsparameter *Peak-Start* und *Peak-Ende* verursachte Ungenauigkeit bei der Peakintegration führt zu Abweichungen in der Größenordnung der angegebenen Standardabweichungen. Beide Einflüsse müssen demzufolge bei einer detaillierten Untersuchung der Messunsicherheiten berücksichtigt werden. Ein signifikanter Einfluss des Feuchtegehalts der Probe auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte wurde nicht gefunden. Innerhalb der Standardabweichungen stimmen die Ergebnisse der beiden Messreihen mit feuchter und trockener Luftprobe überein.

Kapitel 4

Erste Anwendungen des Messsystems

Die Einsatzmöglichkeit des in dieser Arbeit beschriebenen Messsystems zur Analyse von unbekanntem Luftproben wurde durch zwei Anwendungen demonstriert, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zum einen wurde die Umgebungsluft am Standort der Bergischen Universität Wuppertal an 23 Tagen, verteilt über das Jahr 2015, analysiert (Abschnitt 4.1). Zum anderen wurden Luftproben aus einer Pflanzenkammer im Forschungszentrum Jülich untersucht. Dabei wurde analysiert, ob sich die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse der von Waldkiefern emittierten Substanzen ändern, wenn die Pflanzen in Form von Wassermangel gestresst sind (Abschnitt 4.2). Für die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden die in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Methoden verwendet sowie die dort diskutierten Einflussfaktoren berücksichtigt. Das bedeutet, die Konditionierung des Pyrolyse-Rohres wurde regelmäßig durch Messungen der VOC-Test-Mischung überprüft. Sobald eine Abnahme der Konditionierung zu beobachten war, wurden alle Messungen seit der vorangegangenen Kontrolle aussortiert und nicht für die weitere Analyse der $\delta^2\text{H}$ -Werte verwendet. Die Konditionierung wurde anschließend erneuert.

4.1 Analyse von Außenluftproben

Zur Analyse von Außenluftproben wurde Umgebungsluft vom Standort der Bergischen Universität Wuppertal angereichert. Dazu wurden Kunststoffleitungen (PFA bzw. FEP (Fluorethylenpropylen)) verwendet, die von außerhalb des Gebäudes direkt zum Probeneinlass des TDSG-L führen. Da sich das Universitätsgebäude in unmittelbarer Nähe der Wuppertaler Innenstadt (Elberfeld) befindet (vgl. Abbildung 4.1), ist davon auszugehen, dass die Verkehrsemissionen den größten Einfluss

auf die Umgebungsluft haben. Zu einem geringeren Anteil sind jedoch auch biogene Emissionen zu erwarten.



Abbildung 4.1: Als erste Anwendung des Messsystems zur Analyse von unbekanntem Proben wurde Umgebungsluft vom Standort der Bergischen Universität Wuppertal analysiert. Wie auf dem Satellitenbild zu erkennen ist, befindet sich das Universitätsgebäude in unmittelbarer Nähe der Wuppertaler Innenstadt (Elberfeld), sodass Verkehrsemissionen den größten Einfluss auf die analysierte Luft haben.

©Google Earth

©Landsat

4.1.1 Vorbereitungen

Bevor das Messsystem zur Analyse von Umgebungsluft verwendet werden konnte, mussten einige Vorbereitungen getroffen werden. Dazu gehörte zunächst, die Probeneinlassleitung zu charakterisieren, um sicherzustellen, dass diese Leitung während der Anreicherung keinen Einfluss auf die Luftprobe hat. Am Gebäude der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal ist eine Kunststoffleitung (Fluorethylenpropylen (FEP), Innendurchmesser ~ 10 mm; ESSKA.de GmbH, Hamburg, Deutschland) verlegt, die vom Dach des Gebäudes (ca. 30 m Höhe) in das Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik führt, in dem sich auch das hier beschriebene Messsystem befindet. Damit lässt sich Umgebungsluft aus einem relativ frei angeströmten Bereich sammeln. Mit einer Membran-Pumpe (DIVAC 0.8 T; Oerlikon Leybold Vacuum, Köln, Deutschland) wird durch diese

FEP-Leitung (im Folgenden Dachleitung genannt) ein ständiger Fluss von ~ 6 L/min aufrechterhalten. Über einen Bypass in der Leitung kann ein Teil aus diesem Fluss vom TDSG-L abgesaugt werden. Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses der Dachleitung auf die Luftproben wurde die VOC-Test-Mischung, mit der das Messsystem charakterisiert wurde (Kapitel 3), durch diese Leitung angereichert. Ein Vergleich der anschließend ermittelten $\delta^{2}\text{H}$ -Werte mit den Charakterisierungsergebnissen zeigt, welchen Einfluss die Dachleitung auf die Luftproben hatte. Zusätzlich wurde die Leitung mit Hintergrundmessungen auf mögliche Verunreinigung hin untersucht.

Zu diesem Zweck wurde das DGS zum Anfang der Leitung transportiert, sodass die synthetische Luft bzw. die VOC-Test-Mischung durch die Dachleitung zum TDSG-L gelangen konnte. Die Hintergrundmessungen mit synthetischer Luft zeigen dabei eine starke Verunreinigung der Dachleitung (siehe Abbildung 4.2 (a)). Im Vergleich

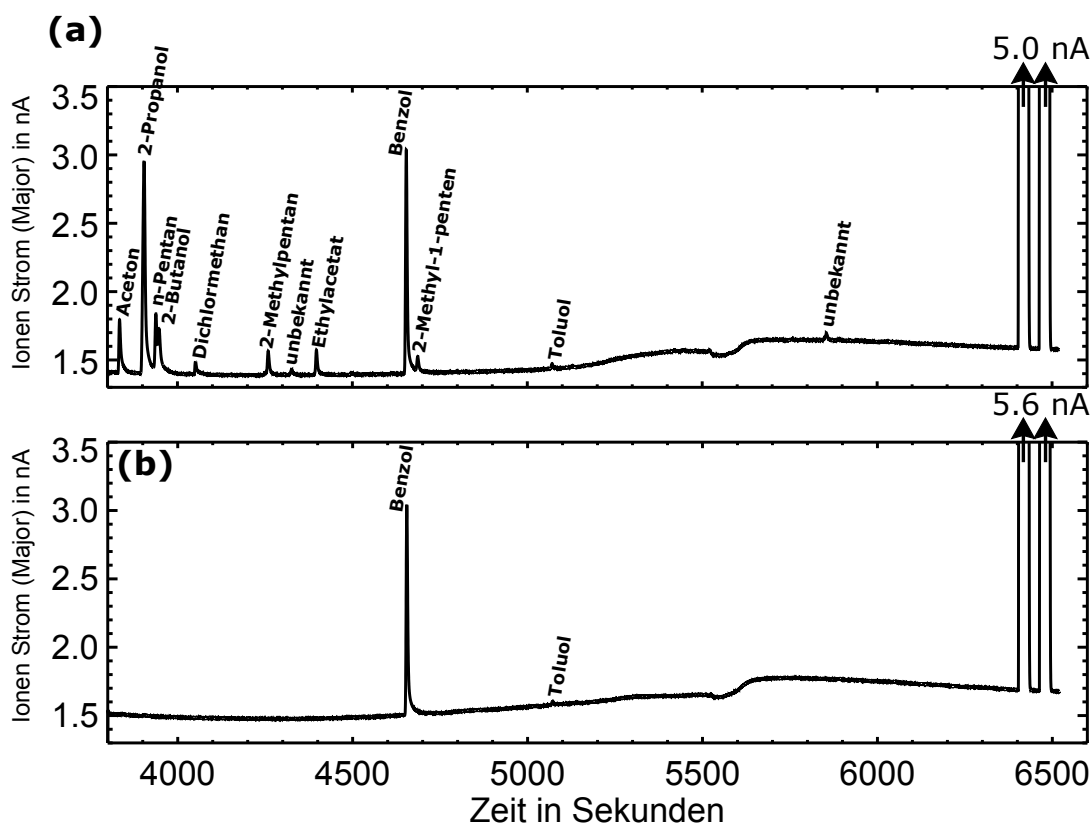


Abbildung 4.2: Zur Vorbereitung auf die Analyse von Umgebungsluft wurden Hintergrundmessungen mit synthetischer Luft durch zwei verschiedene Kunststoffleitungen durchgeführt. Gezeigt sind die entsprechenden IRMS-Chromatogramme (*Major*-Signal). Während die FEP-Leitung, die auf das Dach des Fakultätsgebäudes führt, eine starke Verunreinigung aufweist (a), zeigt die Messung durch die PFA-Leitung, mit der Luft vom Balkon des Fakultätsgebäudes angereichert wurde, lediglich den vom Tenax[®]TA stammenden Benzol- und Toluol-Hintergrund (b).

zu den Hintergrundmessungen, wie sie in Abschnitt 3.1 diskutiert wurden, sind im IRMS-Chromatogramm (*Major*-Signal) neben dem vom Tenax[®]TA stammenden Benzol- und Toluol-Hintergrund einige zusätzliche Peaks zu sehen. Diese können mit Hilfe des MSD identifiziert werden¹. Es handelt sich dabei um Aceton, 2-Propanol, *n*-Pentan, 2-Butanol, Dichlormethan, 2-Methylpentan, Ethylacetat und 2-Methyl-1-penten. Auch nach wiederholten Messungen, nachdem die Leitung folglich mehrfach mit synthetischer Luft gespült wurde, war keine Abnahme in den Intensitäten dieser Peaks zu beobachten.

Dennoch wurde zu Testzwecken die VOC-Test-Mischung durch die Dachleitung gemessen. Die Verwendung des DGS musste dazu jedoch angepasst werden, damit der zur Verfügung stehende Fluss größer ist als der Fluss, mit dem die Pumpe durch die Dachleitung saugt (~ 6 L/min). Dazu konnte für die VOC-Test-Mischung im DGS allerdings nicht der ursprüngliche Kanal verwendet werden, der auf maximal 20 mL/min einstellbar ist, da die Konzentration in der Gesamtmischung ansonsten zu gering wäre. Es wurde daher der Kanal verwendet, der sonst für die feuchte synthetische Luft benutzt wird (ohne Verwendung der Gaswaschflasche). Die VOC-Test-Mischung wurde darüber mit einem Fluss von 0,2 L/min (niedrigster einstellbarer Fluss) mit trockener synthetischer Luft gemischt, die über den verbleibenden Kanal mit 7 L/min zugemischt wurde. Auf diese Weise können zwar nur trockene Luftproben gemessen werden, aber wie in Abschnitt 3.3.5 gezeigt, hat der Feuchtegehalt der Luftprobe keinen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte.

Insgesamt wurden neun Messungen durchgeführt, bei denen das DGS über die Dachleitung mit dem TDSG-L verbunden war. Im Vergleich zu den Charakterisierungsmessungen aus Abschnitt 3.3 fallen dabei zunächst größere Peakflächen auf, obwohl das gleiche Probenvolumen (50 L) angereichert wurde (vgl. Abbildung 4.3). Die Peakflächen sind wie in Abschnitt 3.1 beschrieben nach Formel 3.1 jeweils auf die Flächen der Monitoringgas-Peaks normiert. Die Zunahme der Peakflächen ist damit zu erklären, dass durch die geänderten Flüsse im DGS die Verdünnung der VOC-Test-Mischung in synthetischer Luft bei 1:35 liegt und damit – verglichen mit den Charakterisierungsmessungen – halb so groß ist. Die Peakflächen bei der Verwendung der Dachleitung (grau) sind daher auch etwa doppelt so groß wie bei den Charakterisierungsmessungen (blau). Damit ist jedoch auf jeden Fall sichergestellt, dass die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge angereichert wurde. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, gibt es durch die Dachleitung trotzdem einen Einfluss auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte. Im Vergleich zu den Charakterisierungsmessungen (blau) zeigen die Messungen durch die Dachleitung (grau) eine deutlich

¹Die verwendeten Vergleichsdatenbanken sind Wiley 6n, Wiley 275 sowie NIST 05.

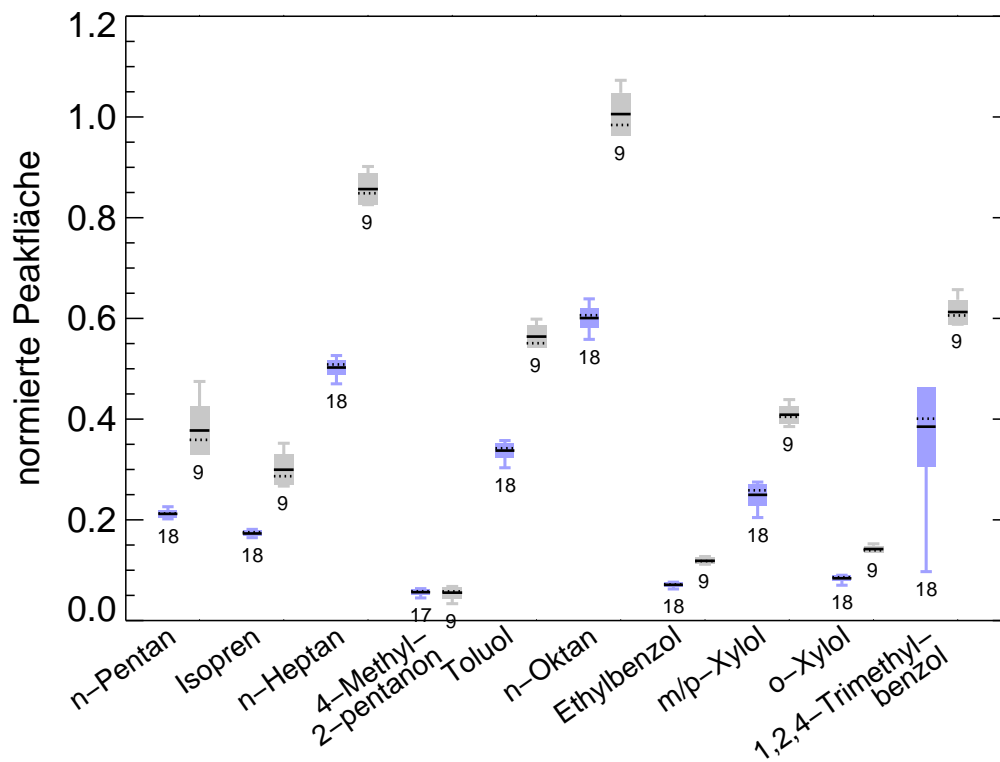


Abbildung 4.3: Die Messungen der VOC-Test-Mischung durch eine FEP-Leitung, die auf das Dach des Fakultätsgebäudes führt, wurden mit den Charakterisierungsmessungen verglichen. Die im Vergleich zu den Charakterisierungsmessungen (blaue Boxen) etwa doppelt so großen Peakflächen der Messungen durch die Dachleitung (graue Boxen) sind durch die geringere Verdünnung der VOC-Test-Mischung in synthetischer Luft zu erklären (siehe Text für mehr Details). Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die Peakflächen der Substanzen sind jeweils auf die Peakflächen des Monitoringgases normiert.

größere Standardabweichung der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei *n*-Pentan, Isopren, *n*-Heptan sowie 4-Methyl-2-pentanon. Darüber hinaus gibt es signifikante Unterschiede in den $\delta^2\text{H}$ -Werten von *n*-Heptan, Ethylbenzol und *o*-Xylol. Die Unterschiede sind zwar nur geringfügig größer als die Standardabweichungen, dennoch kann hier ein Einfluss der Dachleitung auf die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse der verschiedenen Substanzen nicht ausgeschlossen werden. Die starke Variation der $\delta^2\text{H}$ -Werte von *n*-Pentan, Isopren und *n*-Heptan liegt wahrscheinlich an einem Einfluss der bei den Hintergrundmessungen beobachteten Verunreinigung. Die Peaks, die von dieser Verunreinigung stammen, liegen im Chromatogramm bei den gleichen Retentionszeiten wie die Substanzen, bei denen die größere Standardabweichung zu beobachten ist. Daher sind die Substanz-Peaks nicht mehr basisliniengetreunt und es kommt zu Ungenauigkeiten bei der Peakintegration. Außerdem zeigen die Hintergrundmessungen

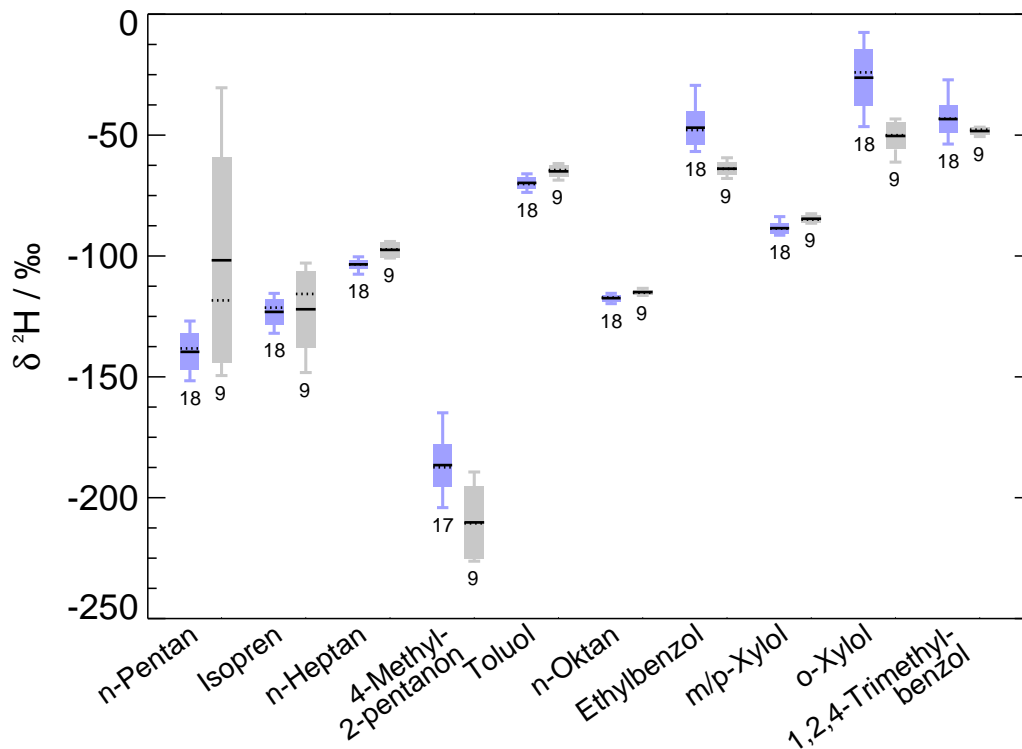


Abbildung 4.4: Die Messungen der VOC-Test-Mischung durch eine FEP-Leitung, die auf das Dach des Fakultätsgebäudes führt, wurden mit den Charakterisierungsmessungen verglichen. Im Vergleich zu den Charakterisierungsmessungen (blaue Boxen) zeigen die Messungen durch die Dachleitung (graue Boxen) zum Teil größere Standardabweichung. Außerdem ist für einige Substanzen eine Abweichung der mittleren $\delta^2\text{H}$ -Werte zu beobachten. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben.

einen erheblichen Anteil an *n*-Pentan, sodass diese Substanz aus der VOC-Test-Mischung nicht mehr unabhängig analysiert werden kann. Das erklärt zum Teil auch die Abweichung des mittleren $\delta^2\text{H}$ -Wertes von $\sim 40\text{‰}$ zwischen beiden Messreihen bei *n*-Pentan.

Aufgrund der verschmutzten Dachleitung und des daraus resultierenden Einflusses auf die Messungen der $\delta^2\text{H}$ -Werte wurde darauf verzichtet, diese Leitung für die Analyse von Außenluft zu verwenden. Stattdessen wurde eine PFA-Leitung (etwa 8 m lang, Innendurchmesser $\sim 4\text{ mm}$; Bohlender GmbH) charakterisiert, die aus dem Labor auf einen Balkon verlegt wurde. Diese Leitung wurde ebenfalls an das DGS angeschlossen und sowohl durch Hintergrundmessungen mit synthetischer Luft als auch durch Messungen der $\delta^2\text{H}$ -Werte von den in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen analysiert. Die Hintergrundmessungen zeigen außer dem vom Tenax[®]TA stammenden Benzol- und Toluol-Hintergrund keine weiteren Verunreinigungen (Abbildung 4.2 (b)). Der Vergleich der $\delta^2\text{H}$ -Werte ist in Abbildung 4.5 gezeigt, wobei die

Ergebnisse, die während der Charakterisierung (Abschnitt 3.3) erzielt wurden, als blaue Boxen und die Ergebnisse mit der PFA-Leitung als graue Boxen dargestellt sind. Die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte stimmen bei *n*-Pentan, Toluol, Ethylbenzol

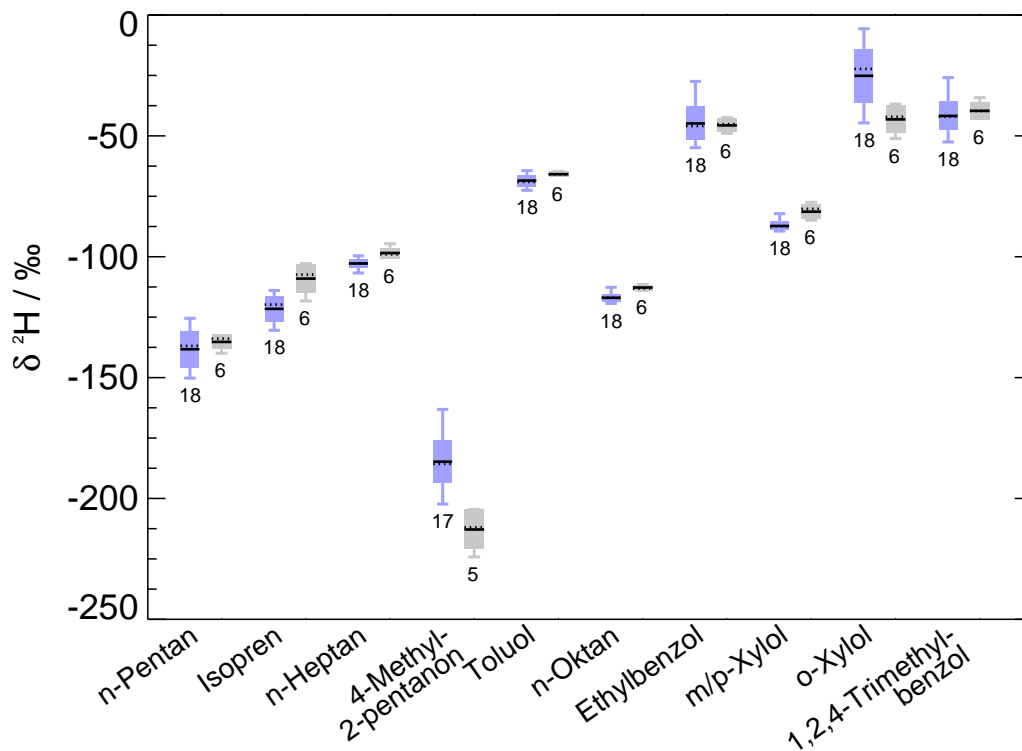


Abbildung 4.5: Die Messungen der VOC-Test-Mischung durch eine PFA-Leitung, die auf den Balkon des Fakultätsgebäudes verlegt wurde, wurden mit den Charakterisierungsmessungen verglichen. Im Vergleich zu den Charakterisierungsmessungen (blaue Boxen) zeigen die Messungen durch die PFA-Leitung (graue Boxen) eine vergleichbare Standardabweichung und nur geringe Abweichungen der mittleren $\delta^2\text{H}$ -Werte einiger Substanzen. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben.

und 1,2,4-Trimethylbenzol innerhalb der Standardabweichungen überein. Darüber hinaus sind nur geringe Abweichungen der mittleren $\delta^2\text{H}$ -Werte bei Isopren (Abweichung 13 ‰), *n*-Heptan (4 ‰), 4-Methyl-2-pentanon (28 ‰), *n*-Oktan (4 ‰), *m/p*-Xylol (6 ‰) und *o*-Xylol (18 ‰) zu beobachten, die aber nur minimal größer sind als die entsprechenden Standardabweichungen. Zusätzliche Hintergrundmessungen nach den Analysen der VOC-Test-Mischung zeigen außerdem keine durch die PFA-Leitung verursachten Memory-Effekte. Die Unterschiede zwischen den $\delta^2\text{H}$ -Werten der Xylole gehen vermutlich auf ein sich mit der Zeit verstärkendes, alterungsbedingtes Säulenbluten zurück. Es ist daher geplant, die Chromatographiesäulen nach Abschluss dieser Arbeit zu erneuern. Im Gegensatz zu der Dachleitung ist mit der PFA-Leitung bezüglich der $\delta^2\text{H}$ -Werte jedoch keine Verschlechterung der Präzision

zu beobachten. Diese Leitung wurde daher für eine erste Analyse von Außenluftproben verwendet.

Für die erste Anwendung des Messsystems zur Analyse von Außenluftproben beschränken sich die Messungen auf die Substanzen, die sich auch in der VOC-Testmischung befinden. Diese Substanzen sind über ihre Retentionszeiten im Chromatogramm identifizierbar. Das Messsystem wurde bezüglich dieser Substanzen charakterisiert und die erreichbare Genauigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte ist bekannt (Abschnitt 3.3). Um die Präzision der Messungen unter realen Bedingungen bei der Analyse von unbekanntem Außenluftproben zu überprüfen, wurde mit mehreren Messungen „dieselbe Luftprobe“ analysiert. Dazu wurde Außenluft ($\sim 250\text{ L}$) vom Balkon vor dem Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik angereichert und gleichzeitig – ebenfalls auf dem Balkon – eine 10 L-Gasflasche (Aluminiumflasche; Luxfer Gas Cylinders Ltd., Nottingham, UK) mit Außenluft auf $\sim 1,8 \cdot 10^5\text{ hPa}$ befüllt. Zuvor wurde diese Flasche gereinigt, indem sie mehrfach geheizt, evakuiert und mit synthetischer Luft befüllt wurde (dieser Reinigungszyklus ist in Abschnitt 4.2.2 näher beschrieben). Nachdem keine Verunreinigungen mehr in der Flasche nachzuweisen waren, wurde sie abschließend auf $1,4 \cdot 10^{-7}\text{ hPa}$ evakuiert. Zum Befüllen der Flasche mit Außenluft wurde ein Kompressor (Modell SA-3; RIX Industries, Benicia, CA, USA) verwendet. Das Befüllen bis auf $1,8 \cdot 10^5\text{ hPa}$ dauerte dabei etwa 40 min. Anschließend wurden mit vier Messungen jeweils $\sim 250\text{ L}$ der Außenluft aus dieser Flasche analysiert und mit der direkten Messung der Außenluft verglichen. Dass die Verwendung des Kompressors dabei – wenn überhaupt – nur einen geringen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der Substanzen hat, wurde bei den Vorbereitungen zur Analyse der Luftproben aus der Pflanzenkammer (im Forschungszentrum Jülich) nachgewiesen (siehe Abschnitt 4.2.2). Um zu überprüfen, ob bei den Messungen von Außenluft die für das Detektionslimit nötigen Substanzmengen angereichert wurden (vgl. Abschnitt 3.3.2), müssen die Peakflächen der Einzelmessungen mit der entsprechenden Peakfläche aus der Messreihe zur Ermittlung des Detektionslimits verglichen werden. Beispielhaft ist dieses Vorgehen in Abbildung 4.6 für *m/p*-Xylol und *o*-Xylol gezeigt. Die relativen Peakflächen sind dabei nach Formel 3.1, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, mit Bezug auf das Monitoringgas berechnet. Für jede Substanz sind die in Abschnitt 3.3.2 ermittelten mittleren Flächen, bei denen noch verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte gemessen werden können, als graue Balken gezeigt, wobei der Fehlerbalken den mittleren Fehler des Mittelwertes angibt. Die Peakflächen der einzelnen Außenluftmessungen sind als orangefarbener Balken (Außenluft) bzw. blaue Balken (Außenluft aus Gasflasche) dargestellt und mit der Nummer der Messung

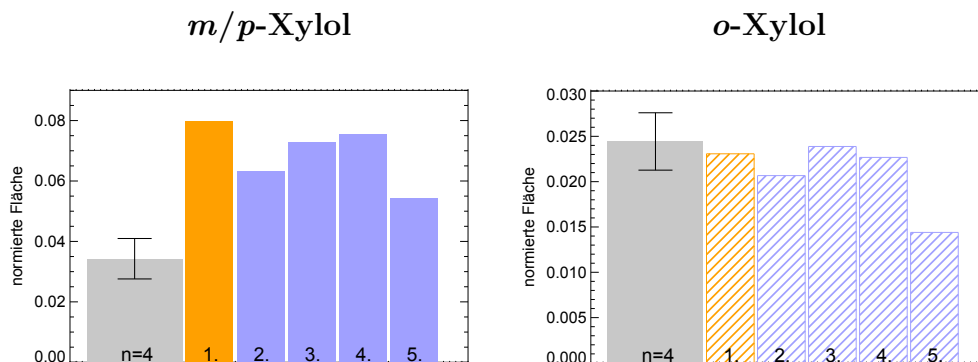


Abbildung 4.6: Damit sichergestellt ist, dass bei der Analyse von Außenluft die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge der jeweiligen Substanz angereichert wird, werden die Peakflächen der Einzelmessungen verglichen mit der entsprechenden mittleren Peakfläche aus der Messreihe, in der die VOC-Test-Mischung in verschiedenen Verdünnungen gemessen wurde. Die Mindestmenge ist dabei als grauer Balken gezeigt, wobei der Fehlerbalken den mittleren Fehler des Mittelwertes angibt. Die Peakflächen der einzelnen Außenluftmessungen sind als orangefarbener Balken (Außenluft) bzw. blaue Balken (Außenluft aus Gasflasche) dargestellt und mit der Nummer der Messung beschriftet. Eine ausreichende Peakfläche ist durch einen ausgefüllten Balken, eine nicht ausreichende Fläche durch einen schraffierten Balken gekennzeichnet. Die Peakflächen sind jeweils auf die Peakflächen des Monitoringgases normiert (siehe Text für mehr Details). Die entsprechenden Abbildungen der anderen Substanzen sind im Anhang E.3 zu finden.

beschriftet. Wenn die Peakfläche über der für das Detektionslimit nötigen Fläche liegt, ist der Balken ausgefüllt, ansonsten schraffiert. In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei allen fünf Messungen eine ausreichende Menge *m/p*-Xylol angereichert wurde. Bei *o*-Xylol hingegen liegen alle Peakflächen unterhalb der nötigen Mindestmenge. Trotzdem wurden diese Messungen weiter ausgewertet, weil der Unterschied nur sehr gering ist und bei den Messungen 1, 3 und 4 noch innerhalb der Messunsicherheit (Fehlerbalken) liegt. Einzige Ausnahme ist die 5. Messung, bei der die Peakfläche deutlich unterhalb dieser Grenze liegt und die daher für die Bestimmung des $\delta^{2}\text{H}$ -Wertes aussortiert wurde. Dieses Auswahlverfahren wurde für alle Substanzen durchgeführt (Anhang E.3), sodass die $\delta^{2}\text{H}$ -Werte für *n*-Pentan (Messung 1-5), Toluol (1-5), Ethylbenzol (1-4), *m/p*-Xylol (1-5), *o*-Xylol (1-4) und 1,2,4-Trimethylbenzol (1-4) analysiert werden konnten. Die restlichen in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen, wie das von biogenen Quellen emittierte Isopren, konnten in der Außenluft nicht nachgewiesen werden oder die zugehörigen Peakflächen liegen deutlich unterhalb des Detektionslimits. Die gemessenen $\delta^{2}\text{H}$ -Werte sind in Abbildung 4.7 (a) für jede Einzelmessung als orangefarbener Balken (Außenluft) bzw. blaue Balken (Außenluft aus Gasflasche) gezeigt. Ein möglicher-

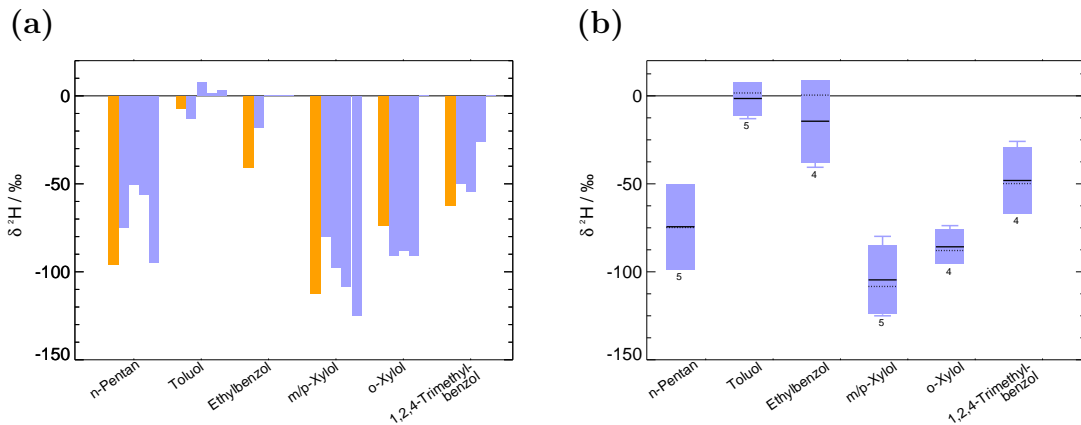


Abbildung 4.7: Es wurde insgesamt fünf mal „dieselbe Luftprobe“ vom Balkon vor dem Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal gemessen. (a): Der orangefarbene Balken zeigt den $\delta^2\text{H}$ -Wert aus der direkten Messung der Außenluft. Zum Vergleich zeigen die blauen Balken die entsprechenden Werte aus den vier Messungen einer 10 L-Gasflasche, die zeitgleich zu der direkten Messung mit Außenluft befüllt wurde. (b): Aus allen fünf Messungen wurden die mittleren $\delta^2\text{H}$ -Werte, die Mediane sowie die Standardabweichungen berechnet. Der Box-Plot ist wie in Abbildung 3.4 beschrieben.

weise kleiner Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Luftproben könnte damit zusammenhängen, dass für die direkte Messung der Außenluft insgesamt drei Stunden lang angereichert werden musste. Die Außenluft in der Gasflasche repräsentiert dagegen nur einen 40-minütigen Ausschnitt aus dieser Zeitspanne. Da dieser Effekt – wenn überhaupt – nur minimal ist, wurden alle Messungen zusammengefasst und die entsprechenden Standardabweichungen bestimmt, um einen Eindruck der Präzision bei realen Außenluftmessungen zu bekommen (Abbildung 4.7 (b)). Die Mittelwerte und Standardabweichungen der analysierten Substanzen sind außerdem in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es kann bei der Analyse von realen Außenluftproben nicht

Tabelle 4.1: Wasserstoffisotopen-Verhältnisse (Mittelwerte $\overline{\delta^2\text{H}}$) und Standardabweichungen (σ) aus insgesamt fünf Messungen „derselben Außenluftprobe“ (4 mal Außenluft aus Gasflasche und 1 mal direkte Messung der Außenluft)

Substanz	$\overline{\delta^2\text{H}}$ / ‰	σ / ‰
n-Pentan	-74	24
Toluol	-2	10
Ethylbenzol	-14	24
m/p-Xylol	-105	20
o-Xylol	-86	10
1,2,4-Trimethylbenzol	-48	19

die Präzision erreicht werden, wie sie in Abschnitt 3.3.1 ermittelt wurde. Das liegt zum Teil daran, dass durch die Vielzahl der Substanzen in der Außenluft die Peakintegration sehr schwierig ist, weil die Peaks nicht mehr basisliniengetrennt sind. Ein typisches IRMS-Chromatogramm einer Messung von Außenluft ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Die geringe Substanzmenge, die für die meisten Substanzen knapp unter

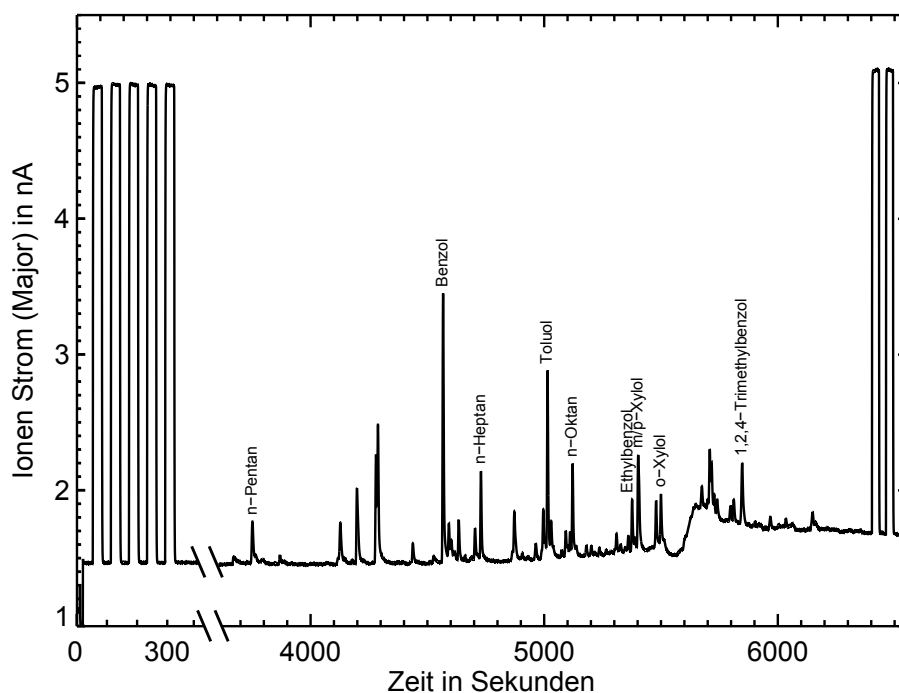


Abbildung 4.8: Gezeigt ist ein typisches Beispiel eines IRMS-Chromatogramms (hier nur *Major*-Signal) bei der Analyse von Außenluft. Zu Beginn (5 Peaks) und zum Ende (2 Peaks) jedes Chromatogramms wird das Monitoringgas gemessen. Die aus der VOC-Test-Mischung bekannten Substanzen, die auch in der Außenluft nachgewiesen werden konnten, sind entsprechend beschriftet.

dem in Abschnitt 3.3.2 bestimmten Detektionslimit liegt, ist eine weitere Erklärung für eine schlechtere Präzision. Für größere Substanzmengen müssten noch größere Probenvolumina angereichert werden, worauf wegen des erheblichen Zeitaufwandes zunächst verzichtet wurde. Unter gewissen Einschränkungen der Präzision lassen sich mit der oben diskutierten PFA-Leitung jedoch Außenluftproben vom Balkon vor dem Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal analysieren. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte können mit der hier ermittelten Präzision angegeben werden (vgl. Tabelle 4.1). Die Standardabweichungen liegen dabei für alle Substanzen unter 25 ‰ und für Toluol und *o*-Xylol sogar bei 10 ‰.

4.1.2 Messergebnisse

An insgesamt 23 verschiedenen Tagen wurden Außenluftproben gemessen, indem Luftproben von dem Balkon vor dem Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik angereichert wurden. Diese Tage, verteilt über das Jahr 2015, waren im Einzelnen 15 Tage im Frühjahr zwischen dem 13. Februar und dem 23. März, der 2. und 3. Juli im Sommer und sechs Tage im Herbst zwischen dem 25. September und dem 5. November (vgl. Tabelle E.1 im Anhang). Zur Anreicherung von 200 L bzw. 250 L Probenvolumen wurde ein Sammelfluss von 1400 mL/min verwendet und die Anreicherungszeit der TDSG-L-Methode auf die entsprechende Zeit angepasst. Analog zu dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Vorgehen wurden von allen Messungen die Peakflächen der zu analysierenden Substanzen verglichen mit der mittleren Peakfläche, die bei der Bestimmung des Detektionslimits als Minimum gefunden wurde, um verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte bestimmen zu können. Als Beispiel ist in Abbildung 4.9 der entsprechende Vergleich für Toluol gezeigt. Die Abbildungen der anderen Substanzen sind im Anhang E.4 zu finden. Analog zu Abbildung 4.6 können daraus die Messungen bestimmt werden, die zur weiteren Analyse der $\delta^2\text{H}$ -Werte verwendet werden (ausgefüllte Balken).

Die nach diesem Auswahlprozess berechneten $\delta^2\text{H}$ -Werte sind in Abbildung 4.10 sowie Tabelle 4.2 zu finden. Dabei ist in der Abbildung für jede Substanz der Bereich aller gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte als blau schraffierte Fläche gezeigt und die jeweilige Anzahl der Einzelmessungen angegeben. Es werden an dieser Stelle keine Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet, weil die einzelnen Messungen an verschiedenen Tagen und zu unterschiedlichen Uhrzeiten durchgeführt wurden. Die Messungen können daher nicht zusammengefasst werden. Es wurde jedoch untersucht, ob die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte mit der Jahreszeit oder der Tageszeit, zu der die Umgebungsluft analysiert wurde, in Zusammenhang stehen. Dabei konnte allerdings keine signifikante Korrelation gefunden werden. Es wird daher für jede analysierte Substanz der gesamte Bereich aller gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte angegeben. Der auffallend große Bereich der $\delta^2\text{H}$ -Werte von *n*-Pentan (-506 ‰ bis -25 ‰) ist hauptsächlich durch jeweils zwei Ausreißer nach oben und nach unten zu erklären. Die entsprechenden Werte von -375 ‰ und -506 ‰ wurden an jeweils einem Tag im Februar und im März, die Werte von -43 ‰ und -25 ‰ an jeweils einem Tag im März und Oktober gemessen. Auffällig ist, dass bei drei dieser Messungen die Peak-Intensitäten aller anderen Substanzen zu klein sind, sodass ausschließlich der $\delta^2\text{H}$ -Wert von *n*-Pentan ausgewertet werden kann. Bezieht man diese Ausreißer nicht mit in die Auswertung ein, liegen die $\delta^2\text{H}$ -Werte von *n*-Pentan zwischen -196 ‰ und -86 ‰. In der Abbildung ist der gesamte Bereich aller Werte für *n*-Pentan in grau und der Bereich unter Ausschluss

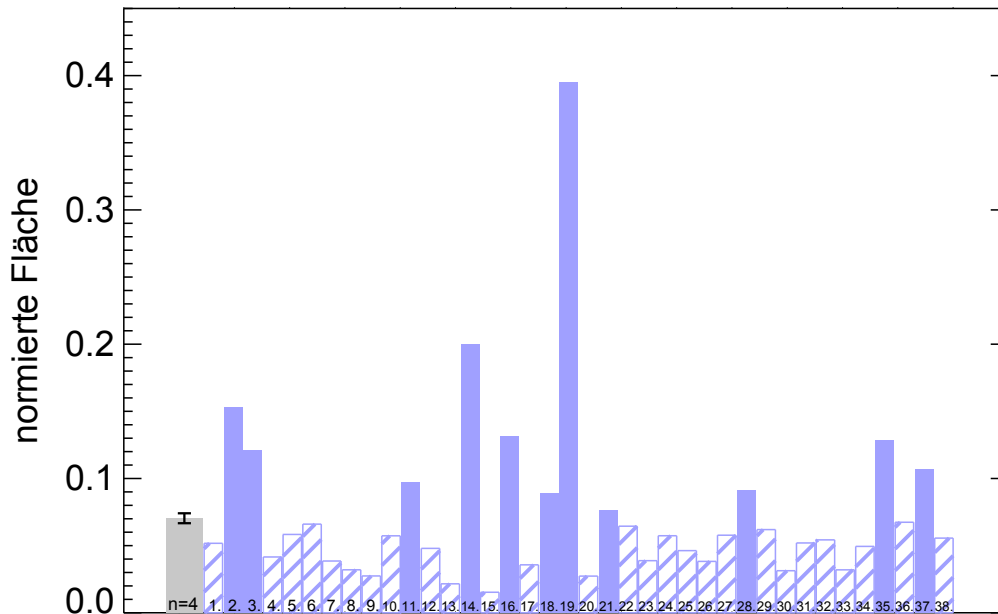


Abbildung 4.9: Um sicherzustellen, dass bei der Analyse von Außenluft die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge der jeweiligen Substanz (hier Toluol) angereichert wurde, wurden die Peakflächen der Einzelmessungen verglichen mit der entsprechenden mittleren Peakfläche aus der Messreihe, in der die VOC-Test-Mischung in verschiedenen Verdünnungen gemessen wurde. Die Abbildung ist analog zu Abbildung 4.6. Die Messungen mit ausreichenden Peakflächen, dargestellt durch ausgefüllte Balken, wurden zur weiteren Analyse der $\delta^{2}\text{H}$ -Werte verwendet. Die entsprechenden Abbildungen der anderen Substanzen sind im Anhang E.4 zu finden.

der vier Ausreißer in blau dargestellt. In der Tabelle ist ebenfalls unterschieden zwischen dem Bereich mit und ohne Berücksichtigung der Ausreißer. Im Vergleich zu den $\delta^{2}\text{H}$ -Werten, die in der Außenluft bei der Bestimmung der Präzision gemessen wurden (Abschnitt 4.1.1) fällt auf, dass die Werte teilweise von dem hier gefundenen Bereich abweichen (vor allem bei Toluol und *o*-Xylol). Das könnte daran liegen, dass für die Messreihe in Abschnitt 4.1.1 auch Messungen mit einbezogen wurden, bei denen die Peakflächen knapp unter der für das Detektionslimit nötigen Fläche lagen.

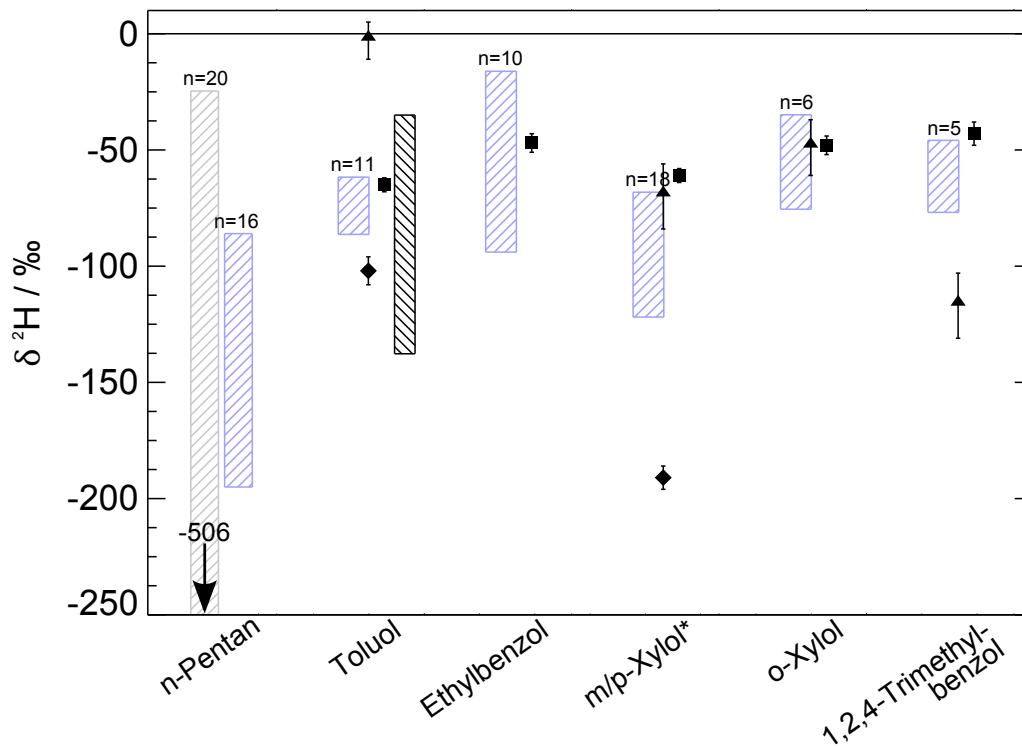


Abbildung 4.10: An 23 verschiedenen Tagen des Jahres 2015 wurden Außenluftproben vom Balkon vor dem Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal analysiert. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte der analysierten Substanzen sind als blau schraffierte Flächen gezeigt. Außerdem ist die Anzahl der Einzelmessung über jeder Schraffierung angegeben. Für *n*-Pentan wurden bei 20 Messungen 4 Ausreißer gefunden. Der entsprechende Bereich der $\delta^2\text{H}$ -Werte wurde sowohl mit (graue Schraffierung) als auch ohne (blaue Schraffierung) diese Ausreißer bestimmt. Zum Vergleich sind die $\delta^2\text{H}$ -Werte aus Quellstudien von Emissionen benzinbetriebener Fahrzeuge als schwarze Quadrate, dieselbetriebener Fahrzeuge als schwarze Dreiecke und von Emissionen aus Biomassenverbrennung als schwarze Rauten gezeigt (von Eckstaedt et al., 2011a). Außerdem ist der Bereich der $\delta^2\text{H}$ -Werte von Toluol (schwarze Schraffierung) gezeigt, die Kikuchi und Kawashima (2013) in Umgebungsluft in der Nähe einer Autostraße in Japan gemessen haben. *Die Vergleichswerte von von Eckstaedt et al. (2011a) beziehen sich nur auf *m*-Xylol.

Tabelle 4.2: An 23 verschiedenen Tagen des Jahres 2015 wurden Außenluftproben vom Balkon vor dem Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal analysiert. Die Anzahl der Einzelmessungen sowie der Bereich der gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte in ‰ ist für alle analysierten Substanzen angegeben. Für *n*-Pentan wurden bei 20 Messungen 4 Ausreißer gefunden. Der entsprechende Bereich der $\delta^2\text{H}$ -Werte wurde sowohl mit (obere Zeile) als auch ohne (untere Zeile) diese Ausreißer bestimmt. Darüber hinaus sind die in anderen Studien gefundenen $\delta^2\text{H}$ -Werte von verschiedenen Emissionsquellen sowie die Ergebnisse einer Analyse von Toluol in der Nähe einer Straße angegeben.

Substanz	Anzahl der Messungen	gemessene $\delta^2\text{H}$ -Werte in ‰	$\delta^2\text{H}$ -Werte in ‰ aus			
			Autoabgasen ^{a)} (Benzin)	(Diesel)	Biomasse-verbrennung ^{a)}	Nähe einer Straße ^{b)}
<i>n</i> -Pentan	20	-506 bis -25	--	--	--	--
	16	-196 bis -86	--	--	--	--
Toluol	11	-86 bis -62	-65 ± 3	-3 ± 8	-102 ± 6	-134,7 bis -35,0
Ethylbenzol	10	-94 bis -16	-47 ± 4	--	--	--
<i>m/p</i> -Xylol	18	-122 bis -68	$-61 \pm 3^{\text{c)}$; $-44 \pm 3^{\text{d)}$	$-70 \pm 14^{\text{c)}$	$-191 \pm 5^{\text{c)}$	--
<i>o</i> -Xylol	6	-75 bis -35	-48 ± 4	-49 ± 12	--	--
1,2,4-Trimethylbenzol	5	-77 bis -45	-43 ± 5	-117 ± 14	--	--

^{a)}aus von Eckstaedt et al. (2011a)

^{b)}aus Kikuchi und Kawashima (2013)

^{c)}*m*-Xylol

^{d)}*p*-Xylol

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal gleichzeitig die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse mehrerer VOC bei atmosphärischen Mischungsverhältnissen gemessen. Die einzigen anderen bisher veröffentlichten Messungen von $\delta^2\text{H}$ -Werten atmosphärischer VOC wurden bei bedeutend höheren Konzentrationen durchgeführt (von Eckstaedt et al., 2011a,b) oder beschränken sich auf nur eine oder zwei Substanzen (Rice und Quay, 2009; Kikuchi und Kawashima, 2013). In ihrer Arbeit haben von Eckstaedt et al. (2011a) $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte atmosphärischer VOC in Emissionen aus benzin- und dieselbetriebenen Fahrzeugen sowie bei der Verbrennung von Biomasse eines Karribaums (*Eucalyptus diversicolor*) gemessen. Die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte sind in Tabelle 4.2 zu finden. Dabei unterscheiden sich die Isotopenverhältnisse je nach Quelle signifikant. Beispielsweise liegen die Werte von Toluol bei $(-65 \pm 3) \text{‰}$ bzw. $(-3 \pm 8) \text{‰}$ in den Emissionen eines benzin- bzw. dieselbetriebenen Fahrzeuges und bei $(-102 \pm 6) \text{‰}$ bei der Verbrennung von Biomasse eines Karribaums. Diese Unterschiede zeigen, dass verschiedene Emissionsquellen aufgrund ihres Wasserstoffisotopen-Verhältnisses unterschieden werden können. In Abbildung 4.10 sind die entsprechenden Werte der Emissionen benzinbetriebener Fahrzeuge als schwarze Quadrate, dieselbetriebener Fahrzeuge als schwarze Dreiecke und aus Biomassenverbrennung als schwarze Rauten gezeigt. Die in dieser Arbeit in der Außenluft gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte von Toluol (-86‰ bis -62‰), Ethylbenzol (-94‰ bis -16‰), *m/p*-Xylol (-122‰ bis -68‰), *o*-Xylol (-75‰ bis -35‰) und 1,2,4-Trimethylbenzol (-77‰ bis -45‰) stimmen sehr gut mit dem Bereich der bei den Fahrzeugemissionen gefundenen Werten überein. Dadurch wird die Vermutung bestätigt, dass die analysierte Außenluft hauptsächlich von Verkehrsemissionen beeinflusst ist.

Kikuchi und Kawashima (2013) haben $\delta^2\text{H}$ -Werte von Benzol und Toluol ebenfalls in den Emissionen benzinbetriebener Fahrzeuge gemessen. Ihre Ergebnisse für Toluol liegen zwischen $-59,2 \text{‰}$ und $-19,3 \text{‰}$. Darüber hinaus haben sie Umgebungsluft in der Nähe von Autostraßen in Japan analysiert und die Ergebnisse mit ihren Quellstudien der Autoabgase verglichen. In der Umgebungsluft haben sie für Toluol $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen $-134,7 \text{‰}$ und $-35,0 \text{‰}$ gemessen (vgl. Tabelle 4.2). In Abbildung 4.10 ist dieser Bereich als schwarz schraffierte Fläche gezeigt. Die in dieser Arbeit gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte von Toluol in der Umgebungsluft der Bergischen Universität Wuppertal liegen innerhalb dieses Bereiches, wodurch ebenfalls der Einfluss von Verkehrsemissionen auf die analysierten Luftproben bestätigt wird. Der kleinere Bereich der in dieser Arbeit gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte könnte mit unterschiedlichen Quellen und Produktionsprozessen des Benzins in Japan und Europa zusammenhängen. Möglicherweise ist die größere Variation der $\delta^2\text{H}$ -Werte von Kikuchi und Kawashima

(2013) aber auch damit zu erklären, dass sie das mit einer Test-Mischung bestimmte Detektionslimit für ihre Analyse der Umgebungsluftproben angepasst haben. Sie haben in ihre Analyse Luftproben mit einbezogen, bei denen die Peakflächen zwischen 10 Vs und 15 Vs lagen obwohl sie als Grenze für verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte eine Peakfläche von 15 Vs bestimmt haben.

Wie die hier diskutierten Ergebnisse zeigen, ist das in dieser Arbeit beschriebene Messsystem geeignet, um Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in atmosphärischen VOC zu analysieren. Ein Vergleich der gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte in der Umgebungsluft der Bergischen Universität Wuppertal mit Quellstudien von Biomassenverbrennung und Emissionen benzin- und dieselbetriebener Fahrzeuge zeigt, dass die analysierten Luftproben hauptsächlich durch Verkehrsemissionen beeinflusst sind. Darüber hinaus zeigt dieser Vergleich, dass der Unterschied zwischen den $\delta^2\text{H}$ -Werten der verschiedenen Emissionsquellen groß genug und die Präzision des Messsystems ausreichend ist, um Emissionsquellen potentiell identifizieren zu können.

4.2 Analyse von Luftproben aus einer Pflanzenkammer

Als zweite Anwendung des Messsystems wurden die Emissionen von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) analysiert, die sich in einer Pflanzenkammer im Forschungszentrum Jülich (FZJ, Jülich, Deutschland) befanden. Bei den Emissionen handelt es sich um sogenannte *sekundäre Pflanzenstoffe*. Diese Stoffe sind nicht direkt am Metabolismus zum Pflanzenwachstum beteiligt sondern dienen z.B. zur Abwehr von Parasiten oder zum Anlocken von Tieren, die zur Bestäubung oder Verbreitung von Samen beitragen (Langenheim, 1994). Es ist bekannt, dass es während der biochemischen Vorgänge in Pflanzen zu sehr unterschiedlichen Fraktionierungseffekten bei Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffisotopen kommt (Ehleringer et al., 1993). Durch die Analyse von Isotopenverhältnissen ist es daher möglich metabolische Prozesse detaillierter zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden auch schon Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse in von Pflanzen emittierten VOC analysiert (Tholl et al., 2006). Wenn eine Pflanze Stresssituationen wie beispielsweise Wassermangel oder Hitze ausgesetzt ist, wird dadurch das Emissionsverhalten beeinflusst (Kesselmeier und Staudt, 1999; Tholl et al., 2006). Des Weiteren ändern sich die Isotopenverhältnisse in den Zellen der verschiedenen Pflanzensegmente. So kann etwa Trockenstress zu Änderungen des Wasserstoff- und Sauerstoffisotopen-Verhältnisses von Wasser führen, das

von den Pflanzenblättern transpiriert wird (Flanagan, 1993). Weiterhin lässt sich in verschiedenen Pflanzenzellen, die während einer Stressperiode (z.B. während einer Dürre) entstehen, eine Änderung der Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse beobachten (Farquhar et al., 1989). Mit der in diesem Kapitel beschriebenen Messreihe wurde analysiert, ob sich auch durch Trockenstress bedingte Wasserstoffisotopen-Effekte in den sekundären Pflanzenstoffen (von Waldkiefern) nachweisen lassen.

4.2.1 Die Pflanzenkammer

Zur Analyse von Pflanzenemissionen in verschiedenen Situationen wird eine Pflanzenkammer benötigt, in der die Pflanzen ohne äußere Einflüsse kontrollierten Bedingungen ausgesetzt sind. Eine solche Kammer befindet sich im Forschungszentrum Jülich und konnte für die hier vorgestellte Messreihe verwendet werden. Die Pflanzenkammer haben Hohaus et al. (2016) detailliert beschrieben, weshalb im Folgenden nur die wichtigsten Merkmale zusammengefasst sind. In Abbildung 4.11 ist die Kammer schematisch dargestellt. Die gesamte Kammer ist aus speziellen mehrschichtigen Wänden aufgebaut, die sowohl eine gute Temperaturisolierung garantieren als auch das Risiko minimieren, dass Substanzen aus dem Wandmaterial ausgasen und so-

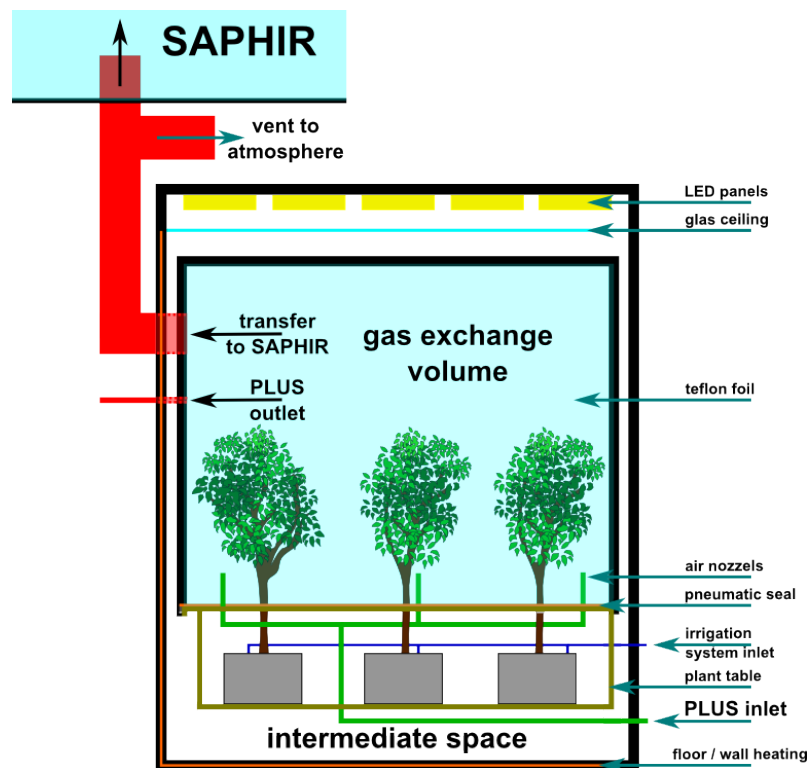


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Pflanzenkammer im Forschungszentrum Jülich. Aus Hohaus et al. (2016).

mit die zu analysierende Luft kontaminieren könnten. Das Innere der Kammer ist in drei separierte Segmente unterteilt. Das erste Segment dient der Lichtkontrolle, wobei mehrere LED-Felder eine homogene Belichtung gewährleisten. Im zweiten Segment, in dem sich die Pflanzen befinden, findet ein regelmäßiger Gasaustausch statt, wodurch die Pflanzen mit CO_2 versorgt werden. Dieser Gasaustausch-Bereich wird von dem letzten Segment – einem Zwischenraum – umgeben, der alle notwendigen Verbindungen für die installierten Sensoren beinhaltet, die zur Messung von wichtigen Parametern wie Licht und Temperatur benötigt werden. In diesem Zwischenraum befinden sich außerdem die Pflanzentöpfe mit der Erde und einem Bewässerungssystem. Der Gasaustausch-Bereich ist aus einem Aluminiumrahmen aufgebaut, der im Inneren mit einer Kunststoffolie (FEP) ausgekleidet ist. Am Boden befinden sich insgesamt sechs Öffnungen, durch die jeweils der Stamm und die Blätter einer Pflanze in das Innere dieses Segments gelangen, während sich der Pflanzentopf mit der Erde in dem Zwischenraum darunter befindet. Der Bereich um den Stamm der Pflanze sowie alle nicht verwendeten Öffnungen werden mit zusätzlichen FEP-Folien abgedichtet. Um Kontaminationen zu reduzieren, liegt der Druck in dem Gasaustausch-Bereich (56 ± 5) Pa über dem Atmosphärendruck und der Druck des Zwischenraums 31 Pa unter dem des Gasaustausch-Bereiches. Dabei wird der Zwischenraum kontinuierlich mit hochreiner Luft (Stickstoff und Sauerstoff; Reinheit 6.0) mit einem Fluss von bis zu $1 \text{ m}^3/\text{h}$ und der Gasaustausch-Bereich mit gereinigter Außenluft (Fluss: 6 bis $30 \text{ m}^3/\text{h}$) gespült. Bei dieser Reinigung werden aus der Außenluft Stickoxide, Ozon, VOC und Partikel entfernt. Das für die Photosynthese der Pflanzen wichtige CO_2 bleibt dagegen in der gereinigten Luft enthalten.

Für die Analyse der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in sekundären Pflanzenstoffen befanden sich drei Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) in der Pflanzenkammer, wobei die Temperatur im Gasaustausch-Bereich bei $\sim 30^\circ\text{C}$ und der Spülfluss mit gereinigter Außenluft bei $30 \text{ m}^3/\text{h}$ ($500 \text{ L}/\text{min}$) lag. Die Luftproben wurden über eine Kunststoffleitung (PFA, Innendurchmesser $\sim 4 \text{ mm}$) aus dem Gasaustausch-Bereich der Pflanzenkammer entnommen. Dazu wurde mit dem Rix-Kompressor (siehe Abschnitt 4.1) für jede Messung jeweils eine 10 L-Gasflasche (Aluminiumflasche; Luxfer Gas Cylinders Ltd.) bis auf etwa $1,5 \cdot 10^5 \text{ hPa}$ befüllt (Fluss: $20\text{-}25 \text{ L}/\text{min}$) und anschließend in das Labor der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal transportiert. Dort wurde die Gasflasche an den Probeneinlass des TDSG-L angeschlossen und die Luftprobe analysiert.

4.2.2 Vorbereitungen

Eine Interpretation der analysierten Luftproben ist nur möglich, wenn diese nicht durch den Sammelprozess verfälscht werden. Aus diesem Grund wurden die Gasflaschen vor ihrer Verwendung sorgfältig gereinigt und der Sammelprozess durch den Kompressor bezüglich eines möglichen Einflusses auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte untersucht.

Reinigung der Gasflaschen

Zum Reinigen der Gasflaschen wurde der im Folgenden näher beschriebene Reinigungszyklus verwendet. Nachdem zunächst das Flaschenventil geöffnet wurde, sodass im Inneren der Flasche Umgebungsdruck herrschte, wurde die Flasche

1. mit feuchter synthetischer Luft (über die Gaswaschflasche des DGS) auf ca. $2 \cdot 10^3$ hPa befüllt,
2. mit trockener synthetischer Luft weiter bis auf ca. $1 \cdot 10^4$ hPa befüllt,
3. mit einer Heizmatte auf ca. 60°C geheizt und dabei auf $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ hPa evakuiert,
4. durch Wiederholung der Schritte 1 und 2 erneut mit synthetischer Luft befüllt.

Diese synthetische Luft aus der Flasche wurde anschließend analysiert und das MSD-Chromatogramm mit einer Hintergrundmessung verglichen, bei der die synthetische Luft über das DGS gemessen wurde. Falls durch diesen Vergleich keine Verunreinigungen in der Flasche gefunden wurden, wurde sie abschließend auf $\leq 2 \cdot 10^{-6}$ hPa evakuiert. Andernfalls wurde der Reinigungszyklus wiederholt bis alle Verunreinigungen entfernt waren.

Einfluss des Kompressors auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte

Zur Analyse eines möglichen Einflusses des Kompressors auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte wurde eine Gasflasche durch den Kompressor mit der bekannten VOC-Test-Mischung befüllt. Dazu wurde zunächst eine gereinigte 10 L-Gasflasche (Flasche A) durch eine Edelstahlleitung mit der Gasflasche verbunden, in der sich die VOC-Test-Mischung befindet, und mit dieser Test-Mischung auf $\sim 1 \cdot 10^3$ hPa befüllt. Anschließend wurde die Flasche mit synthetischer Luft bis auf insgesamt $\sim 7,5 \cdot 10^4$ hPa befüllt. Damit ergibt sich in der Flasche ein vergleichbares Mischungsverhältnis wie bei den Charakterisierungsmessungen (siehe Kapitel 3). Die befüllte Gasflasche wurde daraufhin an den Kompressor-Einlass angeschlossen und über einen Druckminderer ein Druck von ~ 500 hPa eingestellt. Eine zweite, ebenfalls gereinigte 10 L-Gasflasche (Flasche B) wurde anschließend durch den Kompressor mit der Mischung aus Flasche A bis

etwa $1,5 \cdot 10^4$ hPa befüllt. Zwischen dem Kompressor-Auslass und der zu befüllenden Gasflasche befand sich in der ursprünglichen Konfiguration eine mit Magnesiumperchlorat gefüllte Trocknungspatrone. Für einen direkten Vergleich der Luftproben vor und hinter dem Kompressor wurden Luftproben aus beiden Gasflaschen analysiert. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Peakflächen im Chromatogramm bei der Messung der Luftprobe aus Flasche B zu klein waren, um sie auswerten zu können. Offensichtlich wird durch die Trocknungspatrone neben Wasser auch ein erheblicher Anteil der VOC entfernt, denn ein zweiter Versuch, bei dem die Gasflasche B ohne die Trocknungspatrone erneut auf $\sim 1,5 \cdot 10^4$ hPa befüllt wurde, zeigt deutlich größere Peakflächen. Wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist, sind die Peakflächen bei der Messung aus Flasche B (grau) zwar um durchschnittlich 67 % geringer als bei der Messung aus Flasche A (blau), aber die angereicherten Substanzmengen reichen noch aus, um die $\delta^2\text{H}$ -Werte bestimmen zu können. Eine Analyse der Mischungsverhältnisse ist dagegen aufgrund des starken Verlustes an Substanzmengen nicht

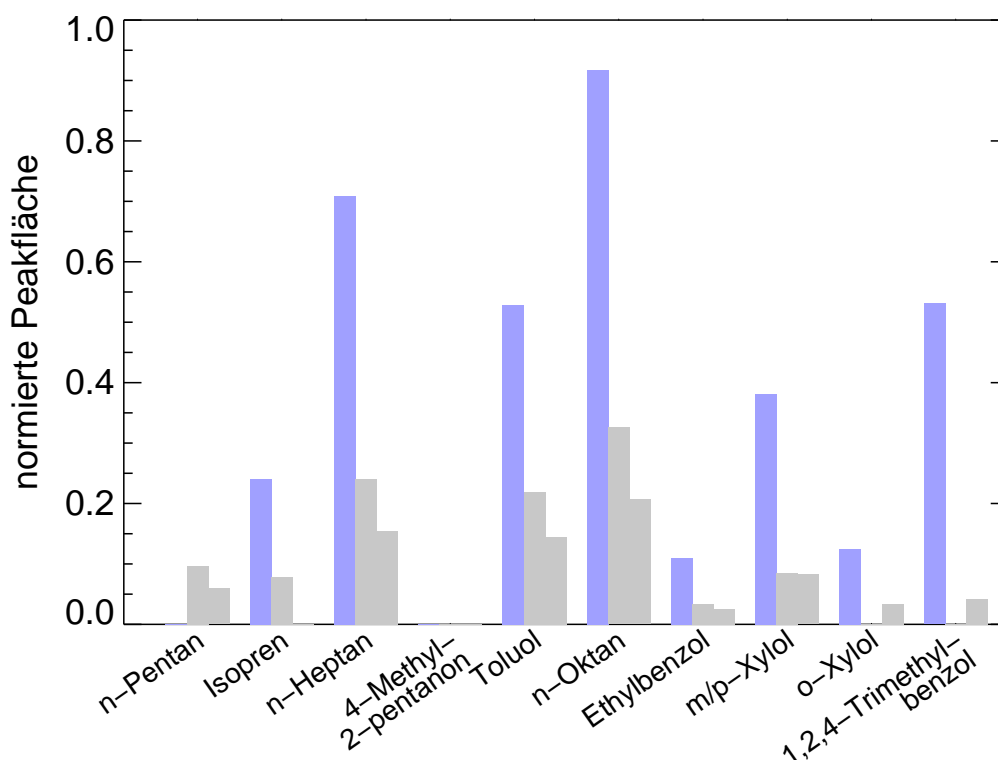


Abbildung 4.12: Eine Gasflasche wurde durch einen Kompressor mit der VOC-Test-Mischung befüllt. Die Messungen aus den Flaschen vor (blaue Balken) und hinter (graue Balken) dem Kompressor zeigen, dass beim Befüllen durchschnittlich 67 % der Substanzmenge verloren geht. Die Peakflächen der Substanzen sind jeweils auf die Peakflächen des Monitoringgases normiert.

möglich. Die Peakflächen sind, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, nach Formel 3.1 jeweils auf die Flächen der Monitoringgas-Peaks normiert. Mit dem Inhalt der Flasche B konnten nur zwei Messungen durchgeführt werden. Während der zweiten Messung wurde die Flasche leer gesaugt, sodass nur etwa 28 L (statt 50 L) angereichert werden konnten. Die Ergebnisse sind daher weniger verlässlich, weil die Peakflächen durch das geringere angereicherte Volumen teilweise nur im Bereich der für das Detektionslimit erforderlichen Mindestmenge liegen. Bei Isopren liegen sie sogar darunter, sodass die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte nicht analysiert werden können. Die zweite Messung wurde außerdem erst zu einem späteren Zeitpunkt (25 Wochen nach dem Befüllen) durchgeführt.

Ein Vergleich der $\delta^2\text{H}$ -Werte ist in Abbildung 4.13 zu sehen, wobei die Charakterisierungsergebnisse als blaue Boxen, die Einzelmessungen der Flasche A als graue Dreiecke und die der Flasche B als orangefarbene Symbole gezeigt sind. Aufgrund

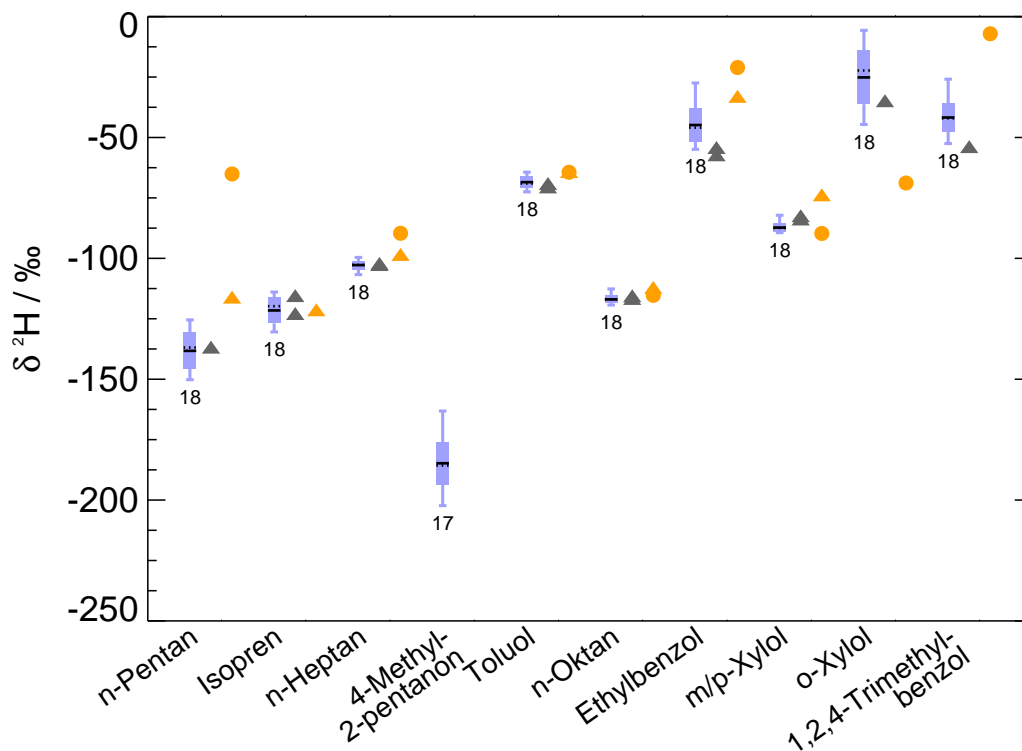


Abbildung 4.13: Eine Gasflasche wurde durch den Kompressor mit der VOC-Test-Mischung befüllt. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte der VOC aus der Flasche hinter dem Kompressor (orangefarbene Symbole) stimmen für die meisten Substanzen gut mit den Werten aus der Flasche vor dem Kompressor (graue Dreiecke) und den Charakterisierungsergebnissen (blaue Boxen) überein. Die Boxen sind dabei wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die beiden Messungen der mit dem Kompressor befüllten Flasche sind unterschiedlich dargestellt, indem die Ergebnisse der ersten Messung als Dreiecke und die der zweiten Messung als Punkte gezeigt sind (siehe Text für mehr Details).

der angesprochenen Problematik bei der zweiten Messung der mit dem Kompressor befüllten Gasflasche sind die Ergebnisse der ersten Messung als Dreiecke und die der zweiten Messung zur Unterscheidung als Punkte dargestellt. Für Isopren, *n*-Heptan, Toluol, *n*-Oktan und *m/p*-Xylol stimmen die Ergebnisse der Messungen aus beiden Flaschen und der Charakterisierungsmessungen gut überein. Eine größere Abweichung bei *n*-Pentan, *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol ist nur bei der zweiten Messung zu beobachten. Die Peakflächen von *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol waren bei der ersten Messung zu klein für eine Auswertung der $\delta^2\text{H}$ -Werte. Für die Abweichungen bei *n*-Pentan und Ethylbenzol, vor allem zwischen den Messungen aus Flasche A und B, gibt es zur Zeit noch keine Erklärung.

Insgesamt zeigen die Analysen, dass sich die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse bestimmen lassen, nachdem die Luftprobe mit dem Kompressor in eine Gasflasche gefüllt wurde. Lediglich bei *n*-Pentan und Ethylbenzol kann ein signifikanter Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte nicht ausgeschlossen werden. Allerdings bezieht sich diese Untersuchung nur auf die in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen und nicht auf die Monoterpene, die von der Waldkiefer emittiert werden. In einer anderen Arbeit wurde jedoch der Einfluss eines Kompressors auf die Isotopenverhältnisse von α -Pinen und β -Pinen untersucht (vom Scheidt, 2013). Dabei wurden Edelstahlbehälter durch einen Kompressor (Diaphragm Compressor N 286.15 ANE; KNF Neuberger GmbH, Freiburg, Deutschland) mit einer Testmischung befüllt, die diese Monoterpene enthält. Die entsprechenden Messungen zeigen, dass die Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse von α -Pinen und β -Pinen bei diesem Sammelprozess nicht beeinflusst werden. Die Analyse bezieht sich zwar auf Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse und es wurde ein anderer Kompressor verwendet, trotzdem ist für die hier vorgestellten Testmessungen anzunehmen, dass ein Einfluss des Kompressors auf die analysierten Wasserstoffisotopen-Verhältnisse der Monoterpene sehr gering ist. Das beschriebene Verfahren kann folglich zur Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen der Pflanzenemissionen angewendet werden. Eine Bestimmung der Konzentrationen ist wegen des großen Verlustes an Substanzmenge dagegen nicht möglich.

4.2.3 Messergebnisse

Nach den erfolgreichen Vorbereitungen wurde mit einer Messreihe an der Pflanzenkammer untersucht, ob eine Veränderung im Wasserstoffisotopen-Verhältnis in den

von Waldkiefern emittierten Substanzen zu beobachten ist, wenn die Pflanzen unter Trockenstress stehen. Dazu wurde die Luft aus der Pflanzenkammer jeweils 4, 10 und 18 Tage nachdem die Bewässerung der Pflanzen eingestellt wurde analysiert und mit den Messungen verglichen, die bei regelmäßiger Bewässerung durchgeführt wurden.

Zuvor wurde zum Testen des Sammelprozesses an der Pflanzenkammer und für einen ersten Überblick über die Emissionen eine Luftprobe gesammelt während sich die Pflanzen noch für ein anderes Experiment in der Pflanzenkammer befanden. In der Kammer waren zu diesem Zeitpunkt insgesamt sechs Waldkiefern, die regelmäßig bewässert wurden. Die Temperatur im Gasaustausch-Bereich lag bei $\sim 23^\circ\text{C}$ und der Spülfluss mit gereinigter Außenluft bei 500 L/min. Die in den Pflanzentöpfen installierten Bodenfeuchtesensoren gaben für die sechs Pflanzen Werte zwischen 45 % und 70 % an. In der gesammelten Luftprobe konnten über das MSD die Monoterpe-*ne* α -Pinen, Camphen, Myrcen, β -Pinen, 3-Caren und Limonen identifiziert werden. Diese Zusammensetzung der Substanzen entspricht genau den Emissionen, die in von Waldkiefern dominierten Wäldern von Janson (1993) in Schweden (Simlångsdalen, Jäidraås, Vindeln und Gällivare) und von Rinne et al. (2000) in Finnland (Huhus und Hyytiälä) gemessen wurden. Auch die relativen Anteile der einzelnen Monoterpe-*ne* von 56 % α -Pinen, 27 % 3-Caren, 5 % Camphen, 5 % Limonen, 4 % β -Pinen und 3 % Myrcen sind mit den Ergebnissen der beiden Studien vergleichbar. Für die Analyse der $\delta^2\text{H}$ -Werte ist jedoch die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge dieser Substanzen nicht bekannt. Es wurden daher in mehreren Messungen 50 L, 70 L und 100 L der gesammelten Luftprobe angereichert, um einen möglichen Einfluss der Substanzmenge auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte zu identifizieren. Die Messungen wurden in einem Zeitraum von zwei bis acht Tagen nach dem Befüllen der Flasche durchgeführt. Der Vergleich der einzelnen $\delta^2\text{H}$ -Werte ist in Abbildung 4.14 (a) gezeigt. Dabei sind die Ergebnisse jeder Einzelmessung als hellblaue (50 L), graue (70 L) bzw. orangefarbene (100 L) Dreiecke gezeigt. Es ist kein signifikanter Einfluss der angereicherten Substanzmengen auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte zu beobachten. Nur bei 3-Caren fällt auf, dass bei 50 L angereicherter Luftprobe höhere $\delta^2\text{H}$ -Werte gemessen wurden. Allerdings zeigen schon die Einzelmessungen mit gleicher Probenmenge eine große Variation bei dieser Substanz.

Zusätzlich wurde kontrolliert, ob die $\delta^2\text{H}$ -Werte auch über einen längeren Zeitraum zwischen dem Sammelprozess und der Messung in der Flasche stabil bleiben. Dazu wurde die Messung (mit 70 L) 7 Wochen nach dem Befüllen der Flasche wiederholt. Wie in Abbildung 4.14 (b) zu sehen ist, hat die Lagerung der Luft in der Flasche über diesen Zeitraum keinen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte. Für den Vergleich sind

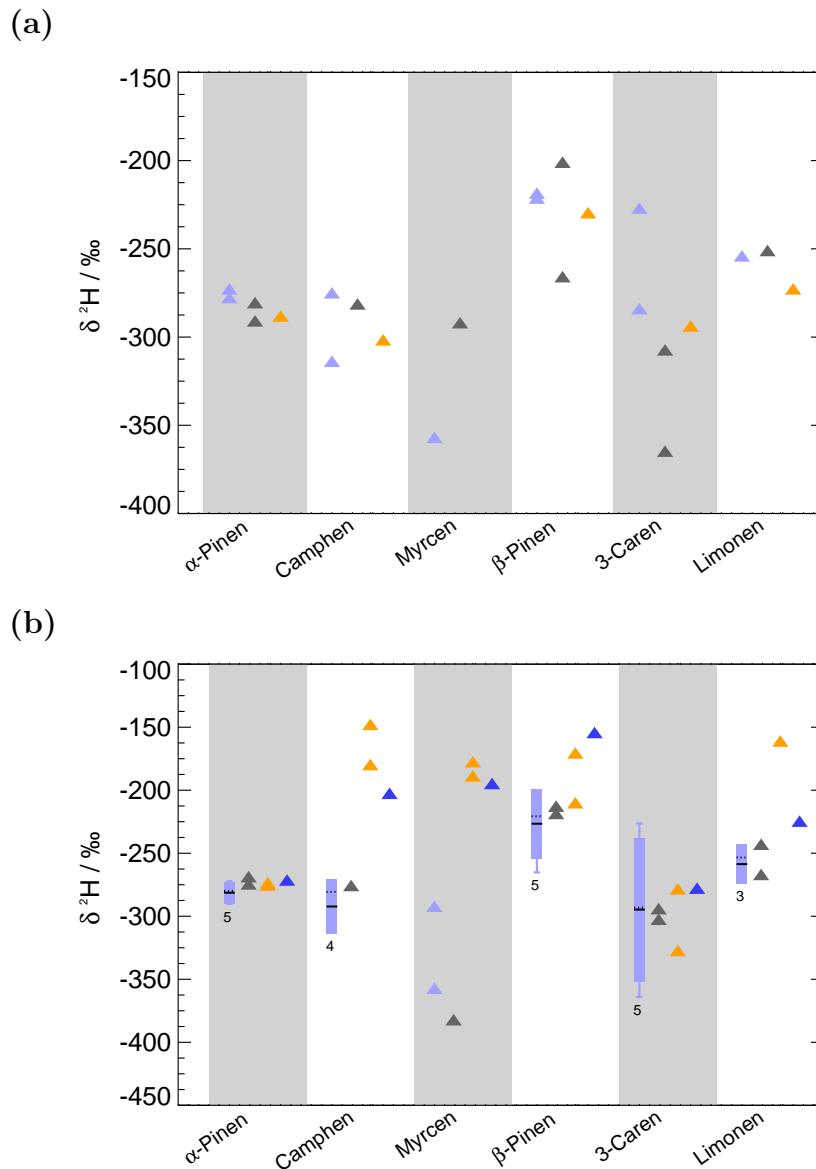


Abbildung 4.14: (a): Die $\delta^2\text{H}$ -Werte der von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpene wurden analysiert. Die Messungen mit angereicherten Probenvolumina von 50 L (hellblaue Dreiecke), 70 L (grau Dreiecke) und 100 L (orangefarbene Dreiecke) zeigen keinen signifikanten Einfluss der angereicherten Substanzmenge auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte. (b): Die Messung mit 70 L angereichertem Probenvolumen wurde 7 Wochen, nachdem die Luftprobe gesammelt wurde, wiederholt. Die Ergebnisse (graue Dreiecke) stimmen mit den $\delta^2\text{H}$ -Werten aus (a) überein, die zusammengefasst als hellblaue Boxen gezeigt sind. Die Boxen sind dabei wie in Abbildung 3.4 beschrieben. Die Messungen wurden mit einem angepassten GC-Programm zur Reduzierung des Säulenblutens nach 13 Wochen wiederholt (orangefarbene Dreiecke). Die Unterschiede lassen sich jedoch eher durch die längere Standzeit von mehr als 7 Wochen erklären, wie die Kontrollmessung mit der zuvor verwendeten GC-Methode nach 21 Wochen zeigt (dunkelblaue Dreiecke).

die Messungen aus Abbildung 4.14 (a) zusammengefasst und als blaue Boxen dargestellt (außer für Myrcen, wo weiterhin die zwei Einzelwerte als blaue Dreiecke gezeigt sind). Die Messungen nach einer Standzeit von 7 Wochen sind als graue Dreiecke gezeigt und stimmen mit den vorherigen Werten innerhalb der Standardabweichungen überein.

Die Peaks der Monoterpene liegen im Chromatogramm bei Retentionszeiten über 5600 s und sind daher stark von dem bereits erwähnten Säulenbluten beeinflusst. Um diesen Einfluss zu minimieren, wurde das Temperatur-Programm des GC angepasst. Die Anfangstemperatur des GC-Ofens wurde dabei von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und der Ofen nur noch auf $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt (das angepasste GC-Programm ist im Anhang B.2 zu finden). Durch die geringere Endtemperatur tritt das Säulenbluten nicht mehr auf. Mit dieser Anpassung wurde die Luftprobe 13 Wochen nach dem Befüllen erneut analysiert. Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte sind in Abbildung 4.14 (b) als orangefarbene Dreiecke gezeigt. Während die Ergebnisse für α -Pinen, β -Pinen und 3-Caren gut mit den vorherigen Messungen übereinstimmen, wurden für Camphen, Myrcen und Limonen mit dem angepassten GC-Programm höhere Werte gemessen. Zur Kontrolle wurde die Luftprobe (nach einer Standzeit von insgesamt 21 Wochen) ein weiteres Mal mit der ursprünglichen GC-Methode gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 (b) als dunkelblaue Dreiecke zu sehen und zeigen, dass sich die $\delta^2\text{H}$ -Werte von Camphen, Myrcen, und β -Pinen bei einer Standzeit der Gasflasche von mehr als 7 Wochen offensichtlich ändern. Die höheren $\delta^2\text{H}$ -Werte bei der Verwendung der angepassten GC-Methode sind also eher auf die längere Standzeit zurückzuführen. Bei Limonen ist die Situation allerdings nicht eindeutig. Hier könnte es tatsächlich einen Einfluss des Säulenblutens geben. Eine verlässliche Aussage kann jedoch aufgrund der geringen Anzahl an Einzelmessungen nicht getroffen werden. Für die im Folgenden beschriebene Analyse wurde das angepasste GC-Programm verwendet und jeweils ein Probenvolumen von 70 L angereichert.

Während der Messreihe zur Untersuchung eines Einflusses von Trockenstress auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der emittierten Substanzen einer Waldkiefer befanden sich – bedingt durch weitere Experimente im Forschungszentrum Jülich – nur drei Pflanzen in der Kammer. Die Temperatur im Gasaustausch-Bereich lag bei $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Spülfluss mit gereinigter Außenluft weiterhin bei 500 L/min. Für die Messreihe wurde zunächst eine Kontrollmessung durchgeführt, nachdem sich die Pflanzen fünf Tage in der Kammer befanden und regelmäßig bewässert wurden. Die entsprechenden Werte der Bodenfeuchtesensoren lagen bei 37 % (Pflanze 1), 63 % (Pflanze 2) und 68 % (Pflanze 3). Wie in Abbildung 4.15 zu sehen ist, stimmen die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte

(graue Dreiecke) mit dem Bereich der oben diskutierten Werte (sechs Waldkiefern, kein Stress) überein, die als hellblaue Dreiecke gezeigt sind. Dabei sind nur die Er-

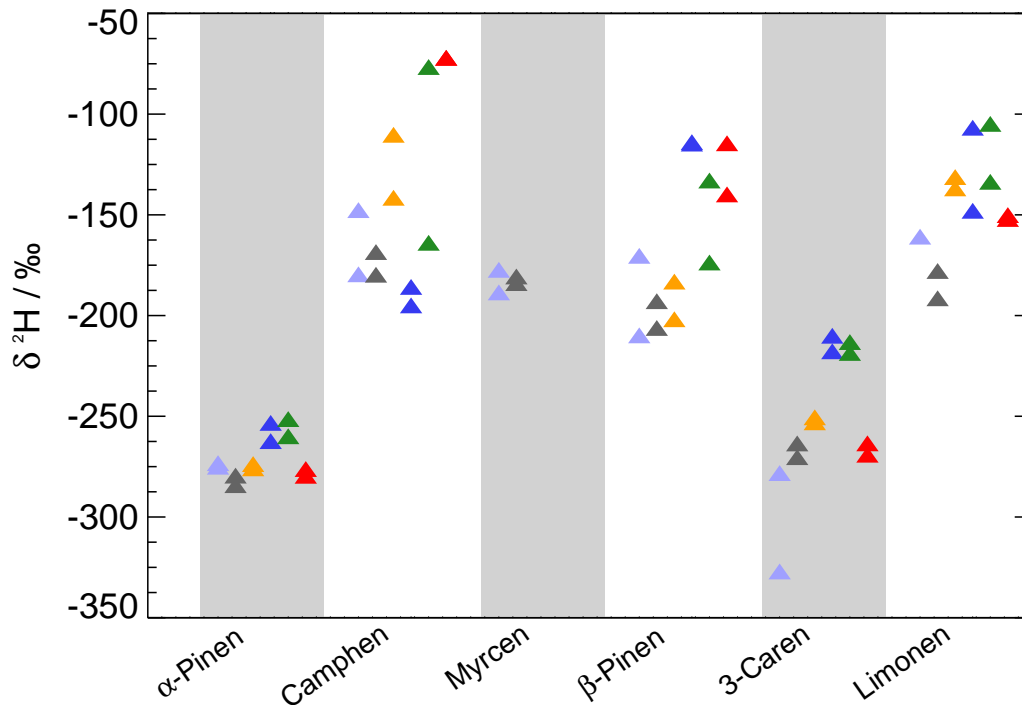


Abbildung 4.15: In einer Pflanzenkammer wurden die $\delta^2\text{H}$ -Werte der von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpene bei anhaltendem Trockenstress der Pflanzen analysiert. Während der ersten Analyse (hellblaue Dreiecke) befanden sich sechs Pflanzen in der Kammer, die regelmäßig bewässert wurden. Bei den folgenden Messungen waren drei Pflanzen in der Kammer und es wurde zunächst eine Kontrollmessung ohne Trockenstress (graue Dreiecke) durchgeführt. Daraufhin wurde die Bewässerung eingestellt und nach 4 Tagen (orangefarbene Dreiecke), 10 Tagen (dunkelblaue Dreiecke) und 18 Tagen (grüne Dreiecke) die Luft erneut analysiert. Anschließend wurde die Bewässerung wieder aktiviert und 4 Tage später ein weiteres Mal gemessen (rote Dreiecke).

gebnisse aus der Messung mit der angepassten GC-Methode gezeigt, die 13 Wochen nach dem Befüllen der Gasflasche durchgeführt wurden. Nach dem Sammeln der Kontrollprobe wurde die Bewässerung der Pflanzen eingestellt. Anschließend wurde nach 4 Tagen (orangefarbene Dreiecke), 10 Tagen (dunkelblaue Dreiecke) und 18 Tagen (grüne Dreiecke) ohne Bewässerung jeweils eine weitere Luftprobe gesammelt. Die gemessene Bodenfeuchte ist dabei stetig zurückgegangen bis auf 11 % (Pflanze 1), 24 % (Pflanze 2) und 24 % (Pflanze 3) nach 18 Tagen ohne Bewässerung. Alle entsprechenden Werte der drei verwendeten Bodenfeuchtesensoren sind in Tabelle 4.3 zu finden. Die absoluten Werte der Bodenfeuchtesensoren sind dabei nicht ver-

Tabelle 4.3: In einer Pflanzenkammer wurden die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse der von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpene bei anhaltendem Trockenstress der Pflanzen analysiert. Die von drei verschiedenen Sensoren gemessene Bodenfeuchte sowie die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte (jeweils zwei Messungen) von α -Pinen, 3-Caren und Limonen sind angegeben.

Tage ohne Bewässerung	Bodenfeuchte in %			$\delta^2\text{H} / \text{‰}$		
	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	α -Pinen	3-Caren	Limonen
0	37	63	68	-279; -283	-263; -270	-177; -191
4	21	29	32	-273; -275	-250; -252	-131; -136
10	14	26	27	-253; -262	-209; -217	-106; -147
18	11	24	24	-251; -259	-212; -218	-104; -133
4 Tage nach erneuter Bewässerung	44	65	71	-275; -279	-263; -268	-149; -151

lässlich, weil sie sehr stark von der Position des Sensors in der Erde abhängen und die Feuchtigkeit im Boden sehr inhomogen ist. Da die Positionen jedoch während der Messreihe nicht verändert wurden, zeigt die Abnahme der Werte sehr deutlich den relativen Rückgang der Bodenfeuchte. 18 Tage nach der Einstellung wurde die Bewässerung wieder aktiviert und die Temperatur in dem Gasaustausch-Bereich dabei auf $\sim 23^\circ\text{C}$ reduziert, um die Pflanzen zu schonen, weil diese noch für weitere Experimente benötigt wurden. Nach weiteren 4 Tagen wurde erneut eine Luftprobe gesammelt (rote Dreiecke, Abbildung 4.15). Die Bodenfeuchte ist mit der erneuten Bewässerung wieder auf 44 % (Pflanze 1), 65 % (Pflanze 2) und 71 % (Pflanze 3) angestiegen. Für die hier gezeigten Ergebnisse wurden die Luftproben zwischen 9 und 11 Wochen nach dem Sammeln mit der angepassten GC-Methode analysiert. Es stellte sich heraus, dass größere Peakflächen erreicht werden können, wenn die Gasflaschen vor der Probenanreicherung auf $\sim 60^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend über den Boden gerollt werden, um an den Flaschenwänden angelagerte Substanzen zu lösen. Für alle hier gezeigten Messungen wurde dieses Verfahren angewendet. Zu der Analyse der Luftprobe, die 18 Tage nach Einstellung der Bewässerung gesammelt wurde, ist zu bemerken, dass Volumina von 100 L (statt 70 L) angereichert werden mussten, um für die Analyse der $\delta^2\text{H}$ -Werte ausreichend große Peakflächen zu erhalten.

Aufgrund der geringen Anzahl und der teilweise starken Variation der Einzelmessungen ist es schwierig, einen Einfluss von Trockenstress auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der von Waldkiefern emittierten Monoterpene zu identifizieren. Allerdings ist bei α -Pinen mit anhaltendem Trockenstress eine Anreicherung in ^2H zu erkennen. Während die Werte der Kontrollmessungen bei normaler Bewässerung bei -279‰ und -283‰

liegen, sind mit anhaltendem Trockenstress zunehmend höhere $\delta^2\text{H}$ -Werte zu beobachten (siehe Tabelle 4.3 und Abbildung 4.15). Nach 18 Tagen ohne Bewässerung liegen die $\delta^2\text{H}$ -Werte schließlich bei -251‰ und -259‰ . Dass der Trockenstress der Grund für diese Anreicherung in ^2H ist, wird durch die Tatsache bestätigt, dass die $\delta^2\text{H}$ -Werte der abschließenden Kontrollmessung 4 Tage nach Reaktivierung der Bewässerung bei -275‰ und -279‰ und damit wieder im Bereich der ersten Messung ohne Trockenstress liegen. Noch deutlicher lässt sich dieser Einfluss bei 3-Caren beobachten. Hier steigen die Werte von -263‰ und -270‰ bei der Messung ohne Stress auf -212‰ und -218‰ nach 18 Tagen ohne Bewässerung. Auch bei 3-Caren wird der Trockenstress als Grund für die Anreicherung in ^2H bestätigt durch die abschließende Kontrollmessung, bei der die $\delta^2\text{H}$ -Werte mit -263‰ und -268‰ wieder im Bereich der ersten Messung ohne Stress liegen. Die Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte von der Bodenfeuchte, die als Indikator für den Trockenstress der Pflanzen dient, ist für α -Pinen und 3-Caren in Abbildung 4.16 (a) zu sehen. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von α -Pinen (blau) und 3-Caren (grau) steigen mit abnehmender Bodenfeuchte an. Für den Wert der Bodenfeuchte wurde hier der Mittelwert der drei Sensoren verwendet. Die absoluten Werte sind zwar – wie bereits erwähnt – nicht verlässlich, geben aber trotzdem den relativen Verlauf wieder. Die Abbildung lässt vermuten, dass sich die jeweiligen $\delta^2\text{H}$ -Werte mit zunehmender Bodenfeuchte einem bestimmten Wert annähern, der den nicht gestressten Zustand der Pflanze repräsentiert. Bei den Messwerten der abschließenden Kontrollmessung 4 Tage nach Reaktivierung der Bewässerung ist dabei allerdings zu beachten, dass die entsprechenden Proben bei einer geringeren Temperatur ($\sim 23\text{°C}$ statt $\sim 30\text{°C}$) in der Pflanzenkammer gesammelt wurden, sodass ein gleichzeitiger Einfluss der Temperatur auf die Isotopenverhältnisse nicht ausgeschlossen werden kann. Die entsprechenden Werte sind in der Abbildung daher zur Unterscheidung als Dreiecke gezeigt.

Für Limonen ist die Situation weniger eindeutig, weil sich die $\delta^2\text{H}$ -Werte ab 4 Tagen nach Einstellung der Bewässerung nicht mehr signifikant ändern (vgl. Abbildungen 4.15 und 4.16 (b) und Tabelle 4.3). Gegenüber der ersten Messung bei regelmäßiger Bewässerung lässt sich jedoch ebenfalls eine Anreicherung in ^2H mit anhaltendem Trockenstress beobachten. Nach den Werten von -177‰ und -191‰ ohne Stress liegen die Ergebnisse nach 18 Tagen bei -104‰ und -133‰ . Die Variation der Einzelmessungen ist jedoch größer als bei α -Pinen und 3-Caren. Außerdem erreichen die $\delta^2\text{H}$ -Werte der Kontrollmessung mit -149‰ und -151‰ nicht den Ausgangswert der Messungen ohne Trockenstress. Da die Werte jedoch eine leichte Abreicherung in ^2H gegenüber den Messwerten bei 4, 10 und 18 Tagen ohne Bewässerung zeigen, könnte das bedeuten, dass nach einer Trockenstress-Periode eine längere Er-

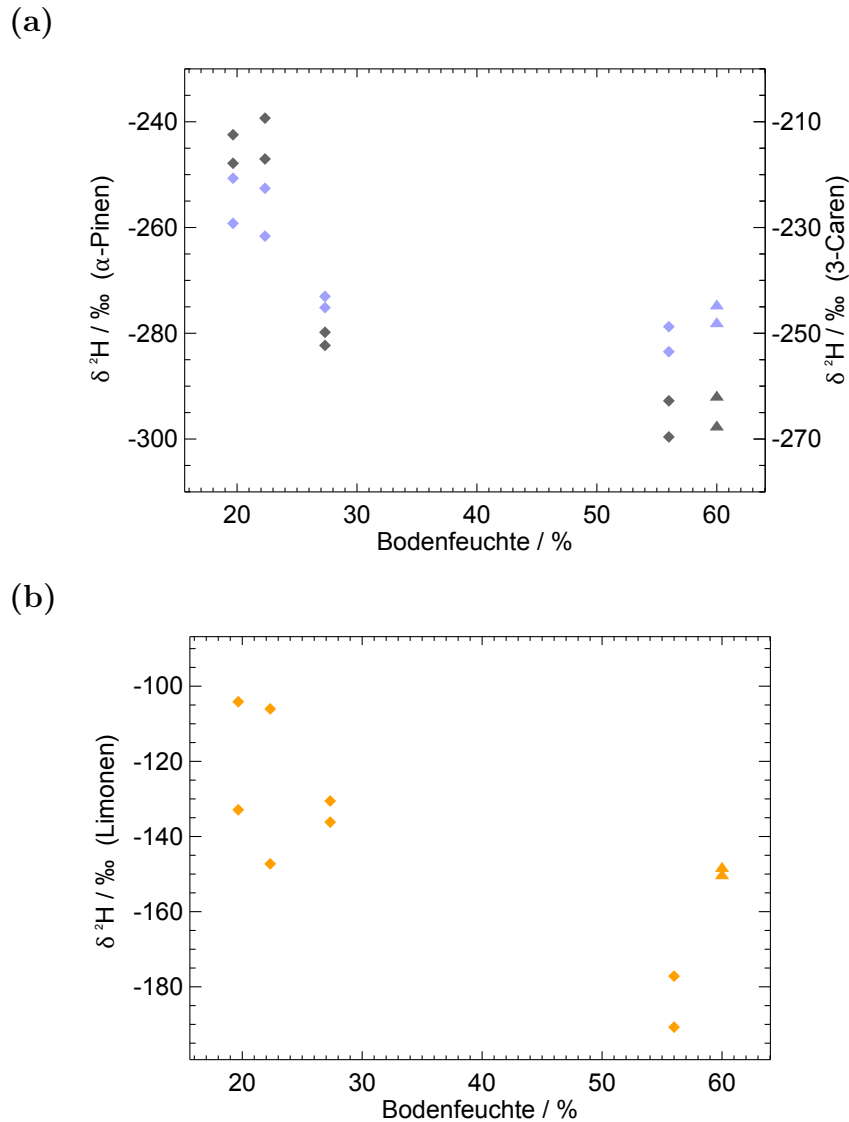


Abbildung 4.16: (a): Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von α -Pinen (blau, linke Achse) und 3-Caren (grau, rechte Achse) sind gegen die Bodenfeuchte aufgetragen. Für beide Substanzen ist eine Anreicherung in ^2H mit abnehmender Bodenfeuchte zu erkennen. Die abschließende Kontrollmessung nach Reaktivierung der Bewässerung wurde bei geringerer Temperatur in der Pflanzenkammer durchgeführt ($\sim 23^\circ\text{C}$ statt $\sim 30^\circ\text{C}$). Die entsprechenden Werte sind daher zur Unterscheidung als Dreiecke gezeigt. Für Limonen (b) ist bei geringer Bodenfeuchte ($<30\%$) eine größere Streuung der $\delta^2\text{H}$ -Wert zu beobachten. Gegenüber der Messung bei regelmäßiger Bewässerung ist jedoch ebenfalls eine Anreicherung in ^2H zu erkennen. Die Werte der abschließenden Kontrollmessung bei geringerer Temperatur sind wieder als Dreiecke gezeigt.

holungsphase nötig ist, bis die $\delta^2\text{H}$ -Werte von Limonen wieder den Ausgangswert erreichen. Das könnte daran liegen, dass die in den Pflanzen gebildeten Monoterpene zu einem Teil direkt emittiert werden und ein anderer Teil zunächst in verschiede-

nen Segmenten der Pflanze gespeichert wird, aus denen die Substanzen erst später frei gesetzt werden (Ghirardo et al., 2010). Abhängig davon, durch welche Prozesse die Fraktionierung der Monoterpene während der Trockenstressperiode verursacht wird und abhängig von dem Verhältnis zwischen dem direkt emittierten und dem gespeicherten Anteil der jeweiligen Substanzen könnte diese Tatsache die längere Erholungsphase bei Limonen erklären. Auch hier ist jedoch ein zusätzlicher Einfluss der Temperatur nicht auszuschließen.

Für Camphen und β -Pinen sind in der Messreihe keine signifikanten Änderungen zu beobachten. Des Weiteren sind die Peakflächen von Myrcen bei den Messungen nach der Einstellung der Bewässerung zu klein für eine Analyse der $\delta^2\text{H}$ -Werte. Das liegt an einer Abnahme der Emissionen, die bei allen Substanzen zu beobachten ist. Wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, verringern sich die Peakflächen mit anhaltendem Trockenstress. Die Peakflächen der Substanz-Peaks sind dabei, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, nach Formel 3.1 auf die Flächen der Monitoringgas-Peaks normiert und im Falle der Kontrollmessung ohne Stress als graue Balken gezeigt. Entsprechend sind die Peakflächen der anderen Messungen als orangefarbene Balken (4 Tage ohne Bewässerung), dunkelblaue Balken (10 Tage) und grüne Balken (18 Tage) gezeigt. Die oben beschriebene Tatsache, dass für die Analyse der Luftprobe, die 18 Tage nach Einstellung der Bewässerung gesammelt wurde, 100 L Probenvolumina angereichert werden mussten, ist in der Abbildung berücksichtigt, indem die Messwerte mit dem entsprechenden Faktor von 0,7 angepasst wurden, um die Ergebnisse mit den restlichen Messungen (70 L) vergleichen zu können. Aufgrund der Tatsache, dass beim Sammeln der Luftproben durch den Kompressor durchschnittlich $\sim 67\%$ der Substanzmenge verloren geht und weil nicht klar ist, ob die Verlustrate von der absoluten Substanzmenge abhängt, ist eine eindeutige Aussage oder quantitative Auswertung nicht möglich. Qualitativ wird die Abhängigkeit der Emissionsraten von der Bodenfeuchte der Pflanzen jedoch durch die abschließende Kontrollmessung 4 Tage nach Reaktivierung der Bewässerung bestätigt. Die entsprechenden Peakflächen liegen dabei wieder deutlich höher. Auch hier gibt es jedoch je nach Substanz Unterschiede. Während die Peakflächen bei α -Pinen, 3-Caren und Limonen durchschnittlich um das 2,9-fache höher sind als bei der Messung nach 18 Tagen ohne Bewässerung, liegen sie bei Camphen und β -Pinen durchschnittlich um das 1,4-fache höher. Dieser Unterschied könnte jedoch ebenfalls mit dem Verlust der Substanzmenge während des Sammelvorganges durch den Kompressor zusammenhängen. Der Einfluss von Trockenstress auf die Emissionsraten und damit auf die Konzentrationen der Monoterpene in den Luftproben wird durch eine parallele Messung an der Pflanzenkammer bestätigt. Die Luft des Gasaustausch-Bereiches der Pflanzenkam-

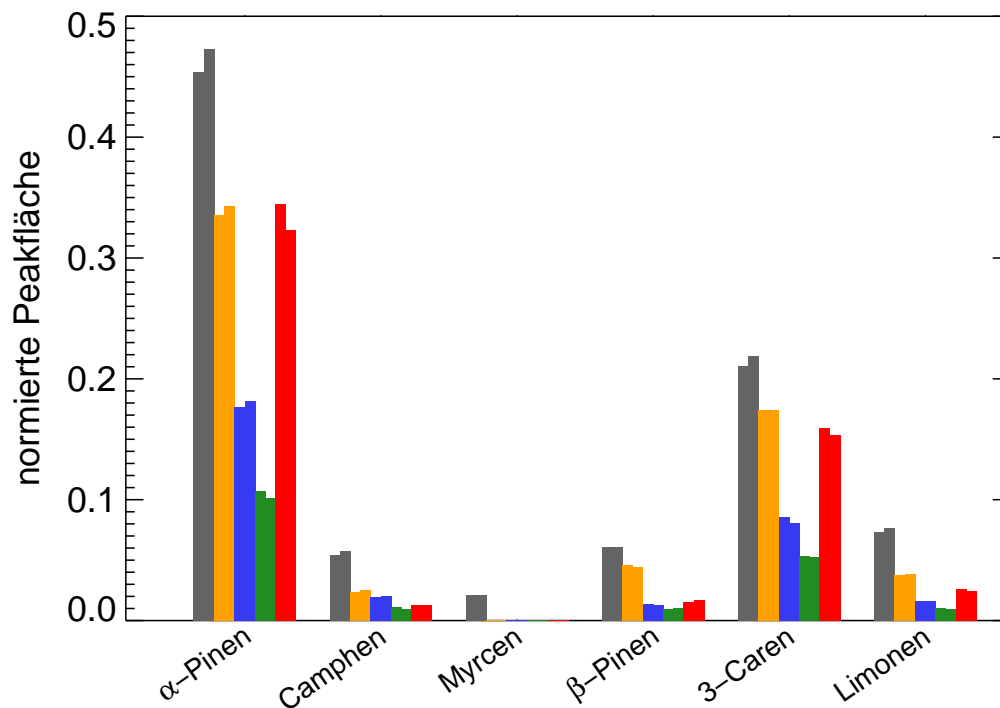


Abbildung 4.17: In einer Pflanzenkammer wurden die von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpene bei anhaltendem Trockenstress der Pflanzen analysiert. Die Peakflächen dienen als Indikator für die Mischungsverhältnisse in der Kammer bzw. für die Emissionsraten der Pflanzen. Im Vergleich zu der Messung bei normaler Bewässerung (graue Balken) verringern sich die Mischungsverhältnisse deutlich nach 4 Tagen (orangefarbene Balken), 10 Tagen (dunkelblaue Balken) bzw. 18 Tagen (grüne Balken) ohne Bewässerung. 4 Tage nach erneuter Aktivierung der Bewässerung sind die Mischungsverhältnisse wieder gestiegen (rote Balken). Die Peakflächen der Substanzen sind jeweils auf die Peakflächen des Monitoringgases normiert.

mer wird regelmäßig mit einem Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer analysiert. Dabei wurde vor der Trockenstress-Periode ein Gesamtmischungsverhältnis der Monoterpene von 7 ppbV gemessen. In dem Zeitraum 3 bis 5 Tage nach Einstellung der Bewässerung lag das durchschnittliche Mischungsverhältnis der Monoterpene bei 6 ppbV und nach 9 bis 10 Tagen ohne Bewässerung bei 3 ppbV. Es ist davon auszugehen, dass die Mischungsverhältnisse noch weiter zurückgegangen sind. Die nächste Messung fand jedoch erst in einem Zeitraum von 3 bis 4 Tagen nach der erneuten Aktivierung der Bewässerung statt. Dabei ist ein leichter Anstieg auf durchschnittlich 4 ppbV zu beobachten. Das passt zu dem Ergebnis, das durch den Vergleich der Peakflächen gefunden wurde (Abbildung 4.17). Die Peakflächen der Messung nach erneuter Bewässerung liegen dabei ebenfalls in einem Bereich zwischen den Messungen nach 4 und 10 Tagen ohne Bewässerung. Dass die Werte

nicht den Ausgangswert der vor dem Trockenstress gesammelten Luftprobe erreichen, liegt wahrscheinlich an der geringeren Temperatur in der Pflanzenkammer, da die Emissionsraten von Nadelbäumen temperaturabhängig sind und mit sinkender Temperatur abnehmen (Lamb et al., 1985; Guenther et al., 1993; Komenda und Koppmann, 2002). Das temperaturabhängige Emissionsverhalten ist dabei auf die oben beschriebene Tatsache zurückzuführen, dass die Substanzen in verschiedenen Segmenten der Pflanze gespeichert werden und mit steigender Temperatur schneller aus diesen Speichern ausgasen können.

Der Einfluss von Trockenstress oder anderen Stressfaktoren wie Hitze oder Schädlingsbefall auf das Emissionsverhalten von Pflanzen ist noch nicht genau bekannt und eine der größten Unsicherheiten in Pflanzenemissionsmodellen (Niinemets, 2010). Das stressbedingte Emissionsverhalten unterscheidet sich außerdem in Abhängigkeit von der Art der Pflanze, sodass eine generelle Aussage nicht möglich ist. Verschiedene Studien zeigen sowohl eine Abnahme (z.B. Lavoit et al., 2009; Bertin und Staudt, 1996), eine Zunahme (z.B. Staudt et al., 2008; Ormeño et al., 2007) als auch keine Veränderung (z.B. Fang et al., 1996) von Pflanzenemissionen als Reaktion auf Trockenstress. In diesen Studien wird auch gezeigt, dass das Emissionsverhalten der Pflanzen von der Dauer und Intensität des Wassermangels abhängt. So zeigen Staudt et al. (2008), dass die Monoterpen-Emissionen einer Korkeiche (*Quercus suber* L.) bei einer moderaten Dürrephase zunächst zunehmen und bei einer folgenden stärkeren Dürrephase schließlich abnehmen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messreihe zum Emissionsverhalten von Waldkiefern zeigt, dass die Monoterpen-Emissionen dieser Pflanze mit anhaltendem Trockenstress abnehmen. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von Turtola et al. (2003) überein, deren Analyse sich jedoch nicht auf Emissionen sondern auf die Konzentrationen der Monoterpene im Stamm des Baumes beziehen. In einer weiteren Studie von Wu et al. (2015) wird ebenfalls eine Abnahme der Emissionen einer Waldkiefer bei anhaltendem Trockenstress beobachtet. Diese Studie bezieht sich jedoch auf die Substanz 1,8-Cineol, die im Gegensatz zu den in dieser Arbeit analysierten Monoterpenen nicht aus Speichern in der Pflanze sondern ausschließlich direkt emittiert wird. Der Einfluss von Trockenstress auf die Emissionen der in dieser Arbeit analysierten Monoterpene ist deutlich in Abbildung 4.18 zu erkennen, in der die Peakfläche gegen die Bodenfeuchte aufgetragen ist. Die drei Substanzen α -Pinen (blau), 3-Caren (grau) und Limonen (orange) zeigen eine Abnahme der Peakflächen und damit der Emissionsraten mit abnehmender Bodenfeuchte. Die Messwerte der abschließenden Kontrollmessung 4 Tage nach Reaktivierung der Bewässerung sind – analog zu Abbildung 4.16 – als Dreiecke gezeigt. Dass dabei nicht die anfänglichen Peakflächen

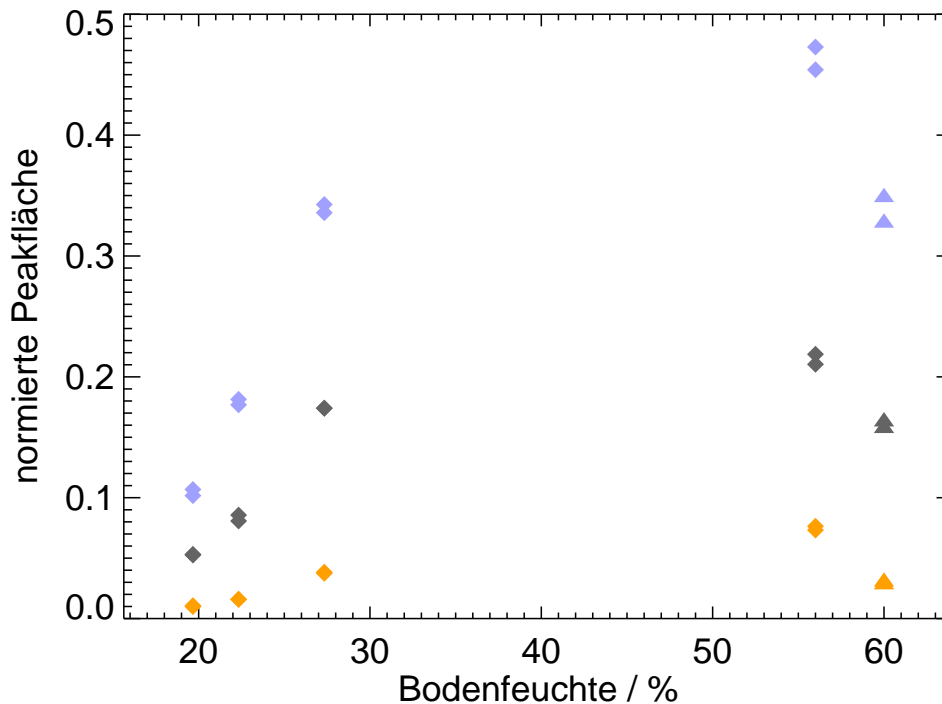


Abbildung 4.18: Die Peakflächen der von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) emittierten Monoterpene α -Pinen (blau), 3-Caren (grau) und Limonen (orange) zeigen einen Anstieg mit zunehmender Bodenfeuchte. Das bedeutet, die Emissionsraten der Monoterpene nehmen bei Waldkiefern mit anhaltendem Trockenstress der Pflanzen ab. Die Peakflächen der Substanzen sind jeweils auf die Peakflächen des Monitoringgases normiert.

bzw. Emissionsraten erreicht wurden, ist – wie schon erwähnt – auf die geringere Temperatur in der Pflanzenkammer zurückzuführen. Darüber hinaus zeigt die Abbildung, dass die Peakflächen bzw. Emissionsraten sich mit zunehmender Bodenfeuchte (bei konstanter Temperatur) vermutlich einem maximalen Wert annähern, der den nicht gestressten Zustand der Pflanze repräsentiert. Mit abnehmender Bodenfeuchte, also anhaltendem Trockenstress, gehen die Emissionen dagegen immer weiter zurück. Auch an dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass eine eindeutige Aussage wegen des Substanzverlustes während der Probensammlung durch den Kompressor nicht möglich ist. Die Peakflächen können jedoch als Indikator für das Stresslevel angesehen werden, dem die Pflanzen in Bezug auf Wassermangel ausgesetzt sind. Folglich zeigt sich eine Abhängigkeit der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse von den jeweiligen Peakflächen, wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist. Sowohl bei α -Pinen (blau) und 3-Caren (grau) als auch bei Limonen (orange) ist eine Anreicherung in ^2H mit abnehmender Peakfläche zu erkennen. Analog zu den vorherigen Abbildungen sind die Messwerte der abschließenden Kontrollmessung 4 Tage nach Reaktivierung der

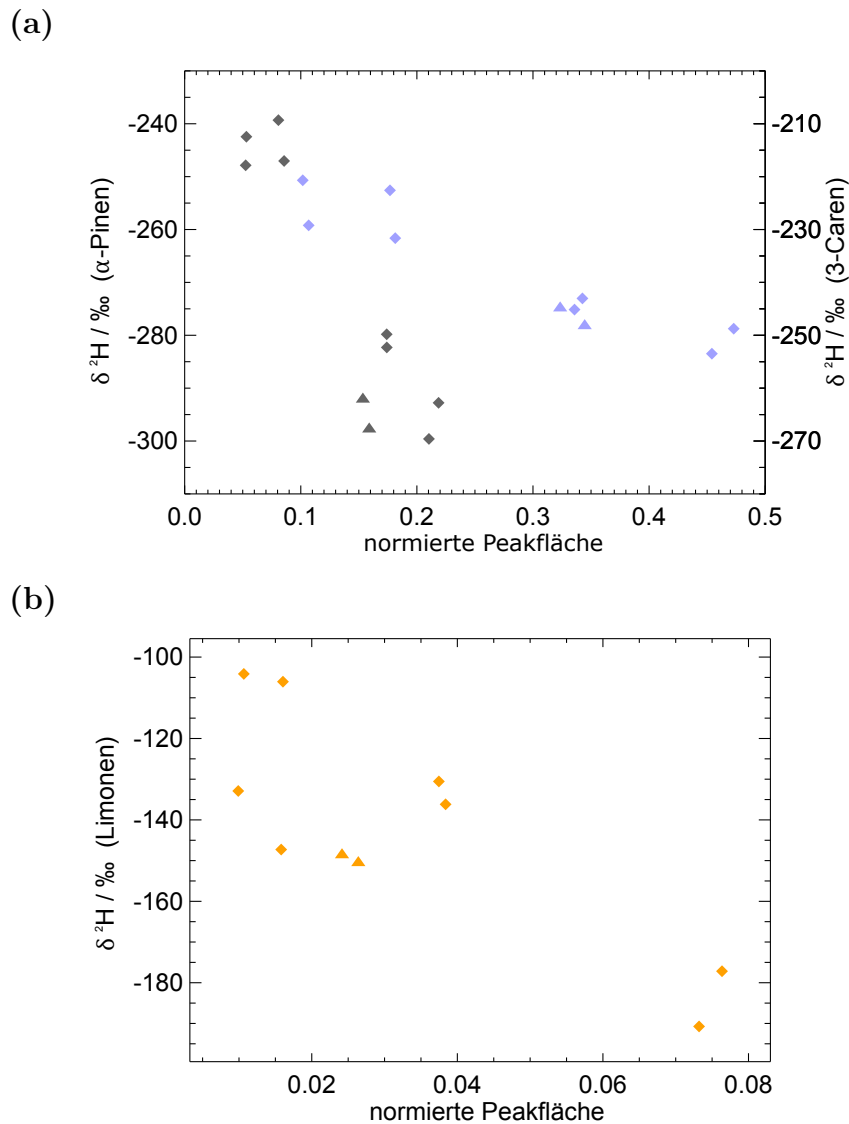


Abbildung 4.19: (a): Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von α -Pinen (blau, linke Achse) und 3-Caren (grau, rechte Achse) sind gegen die jeweilige normierte Peakfläche aufgetragen. Für beide Substanzen ist eine Anreicherung in ^2H mit abnehmender Peakfläche zu erkennen. Die abschließende Kontrollmessung nach Reaktivierung der Bewässerung wurde bei geringerer Temperatur in der Pflanzenkammer durchgeführt ($\sim 23^\circ\text{C}$ statt $\sim 30^\circ\text{C}$). Die entsprechenden Werte sind daher zur Unterscheidung als Dreiecke gezeigt. Auch für Limonen (b) ist eine Anreicherung in ^2H mit abnehmender Peakfläche zu erkennen. Die Werte der abschließenden Kontrollmessung bei geringerer Temperatur sind wieder als Dreiecke gezeigt.

Bewässerung wegen der geringeren Temperatur in der Pflanzenkammer als Dreiecke gezeigt.

Es handelt sich bei den hier vorgestellten Ergebnissen (soweit bekannt) um die erste Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in von gestressten Pflanzen emittier-

ten Monoterpenen. Aufgrund der in Abbildung 4.19 gezeigten Korrelation bietet diese Analyse das Potential, verschiedene Stresssituationen bei Pflanzen unterscheiden zu können. Wenn in weiteren Experimenten nachgewiesen werden kann, dass zusätzliche Stressfaktoren wie Temperatur oder Schädlingsbefall keinen oder einen anderen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der emittierten Monoterpene haben, würde sich die in der Abbildung gezeigte Korrelation zwischen $\delta^2\text{H}$ -Werten und Peakflächen dazu eignen, Wassermangel als Stressfaktor identifizieren zu können. So könnte mit entsprechenden Messungen nicht nur eine generelle Stresssituation durch eine Abnahme der Emissionsraten nachgewiesen werden, sondern durch die parallele Analyse der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse auch der Auslöser identifiziert werden.

Neben dem potentiellen Nachweis eines Einflusses von Trockenstress auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte von α -Pinen, 3-Caren und Limonen in den Emissionen von Waldkiefern, dienen die Ergebnisse gleichzeitig als Quellstudie für Wasserstoffisotopen-Verhältnisse biogener Emissionen. Dabei sind die Absolutwerte der $\delta^2\text{H}$ -Werte von Camphen, Myrcen und Limonen weniger verlässlich, weil die Isotopenverhältnisse durch eine längere Standzeit der Gasflaschen eventuell verfälscht wurden. Der Einfluss von Trockenstress kann jedoch trotzdem beobachtet werden, weil dabei nur relative Änderungen betrachtet werden.

Analysen von Emissionsquellen sind neben Messungen des kinetischen Isotopeneffekts erforderlich, um Isotopenverhältnisse in unbekanntem Außenluftproben zu interpretieren und darüber mögliche Transportwege in der Atmosphäre zu ermitteln. Es ist daher geplant, diese Studie auszuweiten, indem zum einen Emissionen weiterer Pflanzen untersucht werden. Zum anderen soll die Analyse der Auswirkung von Stresssituationen auf die Pflanzen fortgesetzt werden, wobei sowohl andere Pflanzenarten als auch längere Stress-Perioden betrachtet werden sollten, um einen Einfluss auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte genauer identifizieren zu können. Außerdem sollte dabei auf eine möglichst kurze Lagerung der Luftproben in den Gasflaschen geachtet werden, damit die Isotopenverhältnisse nicht verfälscht werden.

5 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Messsystem (GC-P-IRMS) zur Analyse von Wasserstoffisotopen-Verhältnissen in atmosphärischen VOC umfangreich charakterisiert. Dabei stellte sich Tenax[®]TA als ein geeignetes Adsorbens im Anreicherungssystem heraus, um die VOC aus großvolumigen Luftproben ausreichend von Wasser und CO₂ zu separieren. Zur Adsorption der VOC wurde dabei eine Temperatur von 0 °C und zur Desorption eine Temperatur von 300 °C verwendet. Mit dieser Konfiguration ist es möglich, Probenvolumina von bis zu 250 L Außenluft zu analysieren, die für das Detektionslimit des Isotopenverhältnis-Massenspektrometers nötig sind. Auf die Analyse von Benzol muss dabei allerdings verzichtet werden, weil Tenax[®]TA ein signifikantes Benzol-Signal verursacht, sodass der entsprechende $\delta^2\text{H}$ -Wert verfälscht wird.

Zur Bestimmung des Wasserstoffisotopen-Verhältnisses werden die VOC durch einen Pyrolyse-Prozess in Wasserstoffmoleküle umgewandelt. Wie die Charakterisierungsergebnisse zeigen, hat diese Pyrolyse einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte. Es stellte sich heraus, dass eine regelmäßige Konditionierung des Pyrolyse-Rohres nötig ist, um die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse verlässlich bestimmen zu können. Für die Konditionierung wird ein leichter Kohlenwasserstoff bei 1450 °C durch das im Pyrolyse-Ofen verwendete Keramikrohr (Al₂O₃) geleitet und somit eine Kohlenstoffschicht auf die Innenwand des Rohres aufgebracht. Die Konditionierung muss dabei regelmäßig erneuert werden, da der Kohlenstoff mit Sauerstoffatomen zu CO bzw. CO₂ reagiert. Weil das in den Luftproben enthaltene Wasser eine große Quelle für Sauerstoffatome darstellt, wurde die GC-Methode angepasst, um das Wasser chromatographisch zu trennen, bevor die Probe in den Pyrolyse-Ofen gelangt. Bei der Verwendung dieser angepassten GC-Methode hält die Konditionierung wesentlich länger. Bei der Analyse unbekannter Proben muss die Konditionierung regelmäßig durch Messungen einer VOC-Test-Mischung überprüft werden.

Zudem wurde eine Temperatur von 1450 °C als Optimum für die Pyrolyse ermittelt. Bei dieser Temperatur wird eine ausreichende Menge Wasserstoff produziert und Methan, das bei niedrigeren Temperaturen als Zwischenprodukt entsteht und die

gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte verfälscht, lag unterhalb des Detektionslimits des IRMS. Eine Analyse der Präzision, die mit dem verwendeten Messsystem erreicht werden kann, ergab für die in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen Standardabweichungen von weniger als 2,5 ‰ für *n*-Heptan, Toluol, *n*-Oktan und *m/p*-Xylol und weniger als 9 ‰ für die restlichen Substanzen der Test-Mischung (außer *o*-Xylol: 12 ‰). Darüber hinaus wurde die Richtigkeit durch einen Vergleich mit einer unabhängigen Messung per EA/IRMS (Agroisolab) analysiert. Die Ergebnisse beider Analysen stimmen innerhalb der Standardabweichungen des in dieser Arbeit vorgestellten Messsystems und der Messunsicherheiten der EA/IRMS-Analyse für die meisten Substanzen überein. Bei *n*-Heptan, Toluol und *n*-Oktan ist der Unterschied beider Mittelwerte kleiner als 5 ‰, bei *n*-Pentan und 4-Methyl-2-pentanone kleiner als 9 ‰. Größere Abweichungen, die nur für 1,2,4-Trimethylbenzol (Abweichung 15 ‰) und Isopren (20 ‰) gefunden wurden, lassen sich eventuell durch Anlagerungen an der Wand der Gasflasche bzw. durch Ungenauigkeiten bei der Peakintegration erklären, weil der Isopren-Peak im Chromatogramm nicht basisliniengrenzt ist und daher ein Einfluss des Nachbarpeaks nicht ausgeschlossen werden kann.

Für jede Substanz der VOC-Test-Mischung wurde außerdem eine stoff-spezifische Mindestmenge ermittelt, um verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte bestimmen zu können. Die anzureichernden Mindestmengen liegen dabei zwischen 110 ng und 500 ng. Das entspricht ~ 50 ng Wasserstoff pro Substanz.

Schließlich wurde der H_3^+ -Faktor, die Peakintegration sowie der Feuchtegehalt der Luftprobe als weitere Einflussfaktoren der $\delta^2\text{H}$ -Werte untersucht. Eine bei wiederholten Messungen beobachtete Schwankung des H_3^+ -Faktors zwischen 5,1 ppm/nA und 5,7 ppm/nA führt zu Variationen des $\delta^2\text{H}$ -Wertes, die jedoch im Bereich der Standardabweichungen liegen, die während der Analyse der Genauigkeit gefunden wurden. Die durch eine manuelle Anpassung der Integrationsparameter *Peak-Start* und *Peak-Ende* verursachte Ungenauigkeit bei der Peakintegration führt ebenfalls zu Variationen der $\delta^2\text{H}$ -Werte in diesem Bereich, sodass beide Einflüsse bei einer detaillierten Analyse der Messunsicherheiten berücksichtigt werden müssen. Ein signifikanter Einfluss des Feuchtegehalts der Luftprobe auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte konnte nicht festgestellt werden.

Unter Berücksichtigung der während der Charakterisierung gefundenen Erkenntnisse wurde die Anwendbarkeit des Messsystems zur Analyse unbekannter Luftproben durch zwei Messreihen demonstriert. Zum einen wurde die Umgebungsluft am Standort der Bergischen Universität Wuppertal und zum anderen Pflanzenemissionen von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) untersucht.

Die Analyse der Außenluftproben beschränkt sich auf die Substanzen, die auch in der VOC-Test-Mischung enthalten sind, weil das Messsystem bezüglich dieser Substanzen charakterisiert wurde. Durch einen Vergleich der Peakflächen wurde sichergestellt, dass bei der Analyse der Außenluft die erforderliche Mindestmenge jeder Substanz angereichert wurde. Die erreichbare Präzision wurde für die Analyse von Außenluftproben erneut bestimmt, indem die gleiche Luftprobe mehrfach gemessen wurde. Zu diesem Zweck wurde eine gereinigte 10 L-Gasflasche (Aluminiumflasche) durch einen Kompressor mit Außenluft befüllt. Dabei zeigte sich eine schlechtere Präzision als bei den Charakterisierungsmessungen. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, dass es bei der Analyse von Außenluftproben zu Ungenauigkeiten bei der Peakintegration kommt, weil die Peaks im Chromatogramm wegen der großen Anzahl an Substanzen nicht mehr basisliniengetrennt sind. Ein weiterer Grund ist, dass die einzelnen Peakflächen nur knapp über der für das Detektionslimit des IRMS erforderlichen Mindestfläche lagen, wodurch eine größere Streuung der $\delta^2\text{H}$ -Werte verursacht wird. Die Standardabweichungen aus fünf Einzelmessungen der gleichen Außenluftprobe lagen jedoch für die analysierten Substanzen *n*-Pentan, Toluol, Ethylbenzol, *m/p*-Xylol, *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol unter 25 %. Die Substanzmengen der anderen in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen waren in der Außenluft zu gering für eine Auswertung der $\delta^2\text{H}$ -Werte.

Schließlich wurde die Umgebungsluft am Standort der Bergischen Universität Wuppertal an 23 Tagen, verteilt über das Jahr 2015, analysiert. Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte liegen für *n*-Pentan zwischen -196 ‰ und -86 ‰, für Toluol zwischen -86 ‰ und -62 ‰, für Ethylbenzol zwischen -94 ‰ und -16 ‰, für *m/p*-Xylol zwischen -122 ‰ und -68 ‰, für *o*-Xylol zwischen -75 ‰ und -35 ‰ und für 1,2,4-Trimethylbenzol zwischen -77 ‰ und -45 ‰. Mit diesen Messungen wurden zum ersten Mal gleichzeitig die Wasserstoffisotopen-Verhältnisse mehrerer VOC in atmosphärischen Mischungsverhältnissen bestimmt. Ein Vergleich mit den wenigen bisher veröffentlichten $\delta^2\text{H}$ -Werten atmosphärischer VOC, die jedoch bei teilweise deutlich höheren Konzentrationen durchgeführt wurden, zeigt für Toluol, Ethylbenzol, *m/p*-Xylol, *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol eine Übereinstimmung mit den Werten aus Emissionen benzin- und dieselbetriebener Fahrzeuge. Dadurch wird die Vermutung bestätigt, dass Verkehrsemissionen den größten Einfluss auf die Außenluft am Standort der Bergischen Universität Wuppertal haben.

Als zweite Anwendung wurden in einer Pflanzenkammer die Emissionen von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) untersucht, während die Pflanzen in Form von Wassermangel gestresst wurden. Die Luftproben aus der Kammer wurden dazu durch einen Kompressor in gereinigte Gasflaschen (Aluminiumflasche) gefüllt. In der Pflanzen-

kammer waren die Pflanzen einer kontrollierten Atmosphäre aus gereinigter Außenluft (inkl. CO₂) und Temperaturen von 30 °C ausgesetzt. Nach einer anfänglichen Kontrollmessung (ohne Stress der Pflanzen) wurde die automatische Bewässerung eingestellt und nach 4, 10 und 18 Tagen jeweils eine Luftprobe gesammelt. Die 10 L-Gasflaschen wurden dabei auf $\sim 1,5 \cdot 10^5$ hPa befüllt, sodass jede Probe mehrfach gemessen werden konnte (~ 70 L pro Messung). Die analysierten Substanzen konnten mit Hilfe des MSD als die typischerweise von Waldkiefern emittierten Monoterpene identifiziert werden. Auch die aus den Peakflächen bestimmte relative Zusammensetzung von 56 % α -Pinen, 27 % 3-Caren, 5 % Camphen, 5 % Limonen, 4 % β -Pinen und 3 % Myrcen ist mit anderen Messungen der Emissionen von Waldkiefern vergleichbar.

Es stellte sich heraus, dass die $\delta^2\text{H}$ -Werte einiger Monoterpene bei einer Lagerung der Luftprobe in der Gasflasche nicht stabil bleiben. Nach einer Standzeit von mehr als 7 Wochen wurden gegenüber den Messungen, die direkt nach dem Sammelprozess durchgeführt wurden, höhere $\delta^2\text{H}$ -Werte für Camphen, Myrcen und β -Pinen gemessen. Für die Substanzen α -Pinen und 3-Caren konnte allerdings ein Einfluss des Trockenstresses auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte gefunden werden. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von α -Pinen lagen bei normaler Bewässerung bei -279 ‰ und -283 ‰. Nach 18 Tagen ohne Bewässerung wurden schließlich $\delta^2\text{H}$ -Werte von -251 ‰ und -259 ‰ gemessen. Dass diese Anreicherung in ²H durch den Trockenstress hervorgerufen wird, konnte durch eine weitere Luftprobe bestätigt werden, die 4 Tage nach einer Reaktivierung der Bewässerung gesammelt wurde. Die entsprechenden $\delta^2\text{H}$ -Werte von -275 ‰ und -279 ‰ liegen im Bereich der ersten Probe ohne Trockenstress. Bei 3-Caren ist dieser Effekt noch deutlicher. Während bei normaler Bewässerung die $\delta^2\text{H}$ -Werte -263 ‰ und -270 ‰ gemessen wurden, lagen sie nach 18 Tagen bei -212 ‰ und -218 ‰. Die abschließende Kontrollmessung 4 Tage nach Reaktivierung der Bewässerung bestätigt mit -263 ‰ und -268 ‰ wieder den Trockenstress als Ursache für die Anreicherung in ²H. Darüber hinaus konnte mit den entsprechenden Peakflächen gezeigt werden, dass die Konzentrationen der Monoterpene in den Luftproben und damit die Emissionsraten der Waldkiefern von der Bodenfeuchte abhängen, die als Indikator für das Stresslevel der Pflanzen dient. Entsprechend zeigt sich für α -Pinen, 3-Caren und Limonen eine Korrelation zwischen den Wasserstoffisotopen-Verhältnissen und den Peakflächen. Diese Korrelation könnte sich bei Analysen von Pflanzenemissionen folglich dazu eignen, verschiedene Stressfaktoren bei Pflanzen zu unterscheiden. Für die weiteren Monoterpene Camphen, Myrcen und β -Pinen ist die Situation wegen einer größeren Variation der Einzelwerte bzw. wegen zu kleiner Peakflächen weniger eindeutig.

Es ist geplant, die Messreihen der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse sowohl in Außenluftproben als auch von Pflanzenemissionen fortzusetzen. Für die Außenluftproben sollten dabei nach Möglichkeit größere Probenvolumina angereichert werden, um deutlich über der für das Detektionslimit erforderlichen Mindestmenge zu liegen. Außerdem sollten zu Vergleichszwecken Luftproben an zusätzlichen Standorten gesammelt und analysiert werden. Bei zukünftigen Analysen von Pflanzenemissionen ist darauf zu achten, dass die Luftproben so schnell wie möglich nach dem Sammeln gemessen werden, um die Lagerzeit in der Gasflasche zu verkürzen. Es ist darüber hinaus geplant, die Untersuchung des Einflusses von Trockenstress auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der emittierten Substanzen fortzusetzen, indem sowohl weitere Pflanzenarten als auch länger andauernde Stresssituationen analysiert werden.

Darüber hinaus soll zukünftig eine gemeinsame Messung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnissen durchgeführt werden. Dazu müssen die Luftproben parallel mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Messsystem und einem weiteren System zur Analyse von Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen gemessen werden. Ein solches Messsystem steht bereits zur Verfügung und wurde schon bei mehreren Messkampagnen erfolgreich eingesetzt. Für eine parallele Analyse der Isotopenverhältnisse muss allerdings noch sichergestellt werden, dass die „gleiche“ Luft analysiert wird, obwohl unterschiedliche Probenvolumina (~ 30 L für Kohlenstoff, ~ 250 L für Wasserstoff) benötigt werden. Für eine detailliertere Interpretation der gemessenen Wasserstoffisotopen-Verhältnisse sind außerdem Messungen der KIE verschiedener Substanzen sowie entsprechende Modellrechnungen wichtig.

Literaturverzeichnis

Agilent Technologies: Agilent Gas Chromatographs - Fundamentals of Gas Chromatography, 2002.

Anderson, R. S., Iannone, R., Thompson, A. E., Rudolph, J. und Huang, L.: Carbon kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons with the OH radical at 296 ± 4 K; *Geophysical Research Letters*, 31, 1–4, doi: 10.1029/2004GL020089, 2004.

Archbold, M. E., Redeker, K. R., Davis, S., Elliot, T. und Kalin, R. M.: A method for carbon stable isotope analysis of methyl halides and chlorofluorocarbons at pptv concentrations; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 337–342, doi: 10.1002/rcm.1791, 2005.

Atkinson, R. und Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds; *Chemical Reviews*, 103, 4605–4638, doi: 10.1021/cr0206420, 2003.

Bertin, N. und Staudt, M.: Effect of water stress on monoterpene emissions from young potted holm oak (*Quercus ilex* L.) trees; *Oecologia*, 107, 456–462, doi: 10.1007/BF00333935, 1996.

Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C. und Fu, J.: Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n-alkanes in plant leaf waxes; *Organic Geochemistry*, 36, 1405–1417, doi: 10.1016/j.orggeochem.2005.06.001, 2005.

Brand, W. A.: Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios; in: Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, herausgegeben von de Groot, P. A., Kap. 38, S. 835–856, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, doi: 10.1016/B978-044451114-0/50040-5, 2004.

Brass, M. und Röckmann, T.: Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry method for carbon and hydrogen isotope measurements on atmospheric methane; *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1707–1721, doi: 10.5194/amt-3-1707-2010, 2010.

- Brenninkmeijer, C. A. M., Janssen, C., Kaiser, J., Röckmann, T., Rhee, T. S. und Assonov, S. S.: Isotope Effects in the Chemistry of Atmospheric Trace Compounds; *Chemical Reviews*, 103, 5125–5162, doi: 10.1021/cr020644k, 2003.
- Burgoyne, T. W. und Hayes, J. M.: Quantitative Production of H₂ by Pyrolysis of Gas Chromatographic Effluents; *Analytical Chemistry*, 70, 5136–5141, doi: 10.1021/ac980248v, 1998.
- Coplen, T. B.: Normalization of oxygen and hydrogen isotope data; *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 72, 293–297, doi: 10.1016/0168-9622(88)90042-5, 1988.
- Coplen, T. B.: Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25, 2538–2560, doi: 10.1002/rcm.5129, 2011.
- Czapiewski, K., Czuba, E., Huang, L., Ernst, D., Norman, A. L., Koppmann, R. und Rudolph, J.: Isotopic Composition of Non-Methane Hydrocarbons in Emissions from Biomass Burning; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 43, 45–60, doi: 10.1023/A:1016105030624, 2002.
- de Bièvre, P., Gallet, M., Holden, N. E. und Barnes, I. L.: Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements; *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13, 809–891, doi: 10.1063/1.555720, 1984.
- de Bortoli, M., Knöppel, H., Pecchio, E., Schauenburg, H. und Vissers, H.: Comparison Of Tenax And Carbotrap For VOC Sampling In Indoor Air; *Indoor Air*, 2, 216–224, doi: 10.1111/j.1600-0668.1992.00004.x, 1992.
- de Groot, P. A.: Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, Band 1; Elsevier, Amsterdam, Niederlande, ISBN 978-0-444-51115-7, 2004.
- Duan, Y., Wu, B., Xu, L., He, J. und Sun, T.: Characterisation of n-alkanes and their hydrogen isotopic composition in sediments from Lake Qinghai, China; *Organic Geochemistry*, 42, 720–726, doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.06.009, 2011.
- Ehleringer, J. R., Hall, A. E. und Farquhar, G. D.: Stable Isotopes and Plant Carbon-water Relations; Academic Press, San Diego, USA, ISBN 978-0-12-233380-4, 1993.
- Fang, C., Monson, R. K. und Cowling, E. B.: Isoprene emission, photosynthesis, and growth in sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) seedlings exposed to short-

- and long-term drying cycles; *Tree Physiology*, 16, 441–446, doi: 10.1093/tree-phys/16.4.441, 1996.
- Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R. und Hubick, K. T.: Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis; *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 40, 503–537, doi: 10.1146/annurev.pp.40.060189.002443, 1989.
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts Jr., J. N.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere; Academic Press, San Diego, USA, ISBN 0-12-257060-X, 2000.
- Flanagan, L. B.: Environmental and Biological Influences on the Stable Oxygen and Hydrogen Isotopic Composition of Leaf Water; in: Stable Isotopes and Plant Carbon-water Relations, herausgegeben von Ehleringer, J. R., Hall, A. E. und Farquhar, G. D., Kap. 6, S. 71–90, Academic Press, San Diego, USA, doi: 10.1016/B978-0-08-091801-3.50012-X, 1993.
- Gallego, E., Roca, F., Perales, J. und Guardino, X.: Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs); *Talanta*, 81, 916–924, doi: 10.1016/j.talanta.2010.01.037, 2010.
- Gensch, I., Kiendler-Scharr, A. und Rudolph, J.: Isotope ratio studies of atmospheric organic compounds: Principles, methods, applications and potential; *International Journal of Mass Spectrometry*, 365–366, 206–221, doi: 10.1016/j.ijms.2014.02.004, 2014.
- Ghirardo, A., Koch, K., Taipale, R., Zimmer, I., Schnitzler, J.-P. und Rinne, J.: Determination of *de novo* and pool emissions of terpenes from four common boreal/alpine trees by $^{13}\text{CO}_2$ labelling and PTR-MS analysis; *Plant, Cell & Environment*, 33, 781–792, doi: 10.1111/j.1365-3040.2009.02104.x, 2010.
- Goldstein, A. H. und Shaw, S. L.: Isotopes of Volatile Organic Compounds: An Emerging Approach for Studying Atmospheric Budgets and Chemistry; *Chemical Reviews*, 103, 5025–5048, doi: 10.1021/cr0206566, 2003.
- Gross, J. H.: Mass Spectrometry – A Textbook; Springer, Amsterdam, Niederlande, ISBN 3-540-40739-1, 2004.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. und Zimmerman, P.: A global model of natural volatile

- organic compound emissions; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 8873–8892, doi: 10.1029/94JD02950, 1995.
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K. und Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98, 12 609–12 617, doi: 10.1029/93JD00527, 1993.
- Helmig, D. und Vierling, L.: Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases; *Analytical Chemistry*, 67, 4380–4386, doi: 10.1021/ac00119a029, 1995.
- Hembeck, L.: Aufbau und Charakterisierung eines dynamischen Gasmischsystems zur Kalibrierung eines Gaschromatograph-Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (GC-IRMS); Bachelorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2008.
- Hembeck, L.: Stable Isotopes in Volatile Organic Compounds. A Source Study; Masterarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2010.
- Hohaus, T., Kuhn, U., Andres, S., Kaminski, M., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wegener, R., Yu, Z. und Kiendler-Scharr, A.: A new plant chamber facility, PLUS, coupled to the atmosphere simulation chamber SAPHIR; *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 1247–1259, doi: 10.5194/amt-9-1247-2016, 2016.
- Hübschmann, H.-J.: Handbook of GC/MS; WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2 Aufl., ISBN 978-3-527-31427-0, 2012.
- IAEA: Reference Sheet for Reference Material: GISP, https://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_GISP.pdf (abgerufen am 15.03.2016), 2007.
- Iannone, R., Anderson, R., Vogel, A., Rudolph, J., Eby, P. und Whiticar, M.: Laboratory Studies of the Hydrogen Kinetic Isotope Effects (KIES) of the Reaction of Non-Methane Hydrocarbons with the OH Radical in the Gas Phase; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47, 191–208, doi: 10.1023/B:JOCH.0000021035.49613.f7, 2004.
- Iannone, R., Anderson, R., Vogel, A., Eby, P., Whiticar, M. und Rudolph, J.: The Hydrogen Kinetic Isotope Effects of the Reactions of n-Alkanes with Chlorine

- Atoms in the Gas Phase; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 121–138, doi: 10.1007/s10874-005-2365-1, 2005.
- Iannone, R., Koppmann, R. und Rudolph, J.: A technique for atmospheric measurements of stable carbon isotope ratios of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58, 181–202, doi: 10.1007/s10874-007-9087-5, 2007.
- Iannone, R., Koppmann, R. und Rudolph, J.: The stable-carbon kinetic isotope effects of the reactions of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone with ozone in the gas phase; *Atmospheric Environment*, 42, 8728–8737, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.08.035, 2008.
- Iannone, R., Koppmann, R. und Rudolph, J.: Stable carbon kinetic isotope effects for the production of methacrolein and methyl vinyl ketone from the gas-phase reactions of isoprene with ozone and hydroxyl radicals; *Atmospheric Environment*, 44, 4135–4141, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.07.046, 2010.
- IsoPrime: IsoPrime User Guide, 2009a.
- IsoPrime: IsoPrime Reference Gas Injector User Guide, 2009b.
- Janson, R. W.: Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98, 2839–2850, doi: 10.1029/92JD02394, 1993.
- Kesselmeier, J. und Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23–88, doi: 10.1023/A:1006127516791, 1999.
- Kikuchi, N. und Kawashima, H.: Hydrogen isotope analysis of benzene and toluene emitted from vehicles; *Atmospheric Environment*, 72, 151–158, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.02.029, 2013.
- Komenda, M. und Koppmann, R.: Monoterpene emissions from Scots pine (*Pinus sylvestris*): Field studies of emission rate variabilities; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, 1–13, doi: 10.1029/2001JD000691, 2002.
- Komenda, M., Schaub, A. und Koppmann, R.: Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air; *Journal of Chromatography A*, 995, 185–201, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00518-1, 2003.

- Koppmann, R.: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere; Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Vereinigtes Königreich, ISBN 978-1-4051-3115-5, 2007.
- Kornexl, B. E., Gehre, M., Höfling, R. und Werner, R. A.: On-line $\delta^{18}\text{O}$ measurement of organic and inorganic substances; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13, 1685–1693, doi: 10.1002/(SICI)1097-0231(19990830)13:16<1685::AID-RCM699>3.0.CO;2-9, 1999.
- Kroupa, A., Dewulf, J., Langenhove, H. V. und Viden, I.: Breakthrough characteristics of volatile organic compounds in the -10 to +170 °C temperature range on Tenax TA determined by microtrap technology; *Journal of Chromatography A*, 1038, 215–223, doi: 10.1016/j.chroma.2004.03.035, 2004.
- Lamb, B., Westberg, H., Allwine, G. und Quarles, T.: Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, 2380–2390, doi: 10.1029/JD090iD01p02380, 1985.
- Langenheim, J.: Higher plant terpenoids: A phyto-centric overview of their ecological roles; *Journal of Chemical Ecology*, 20, 1223–1280, doi: 10.1007/BF02059809, 1994.
- Lavoit, A.-V., Staudt, M., Schnitzler, J. P., Landais, D., Massol, F., Rocheteau, A., Rodriguez, R., Zimmer, I. und Rambal, S.: Drought reduced monoterpene emissions from the evergreen Mediterranean oak *Quercus ilex*: results from a through-fall displacement experiment; *Biogeosciences*, 6, 1167–1180, doi: 10.5194/bg-6-1167-2009, 2009.
- Linke, C.: Entwicklung und Anwendung von Analysemethoden und Auswertalgorithmen zur Untersuchung von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärischen leichtflüchtigen organischen Verbindungen; Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2012.
- Liu, J., Geng, A. und Xiong, Y.: The application of stable carbon and hydrogen isotopic compositions of individual n-alkanes to Paleozoic oil/source rock correlation enigmas in the Huanghua depression, China; *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 54, 70–78, doi: 10.1016/j.petrol.2006.07.003, 2006.
- Meisehen, T.: Charakterisierung eines GC-P-IRMS und Methodenentwicklung für die Analyse stabiler Wasserstoff-Isotope in atmosphärischen VOC; Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2013.

- Meisehen, T., Bühler, F., Koppmann, R. und Krebsbach, M.: An analytical system for the measurement of stable hydrogen isotopes in ambient volatile organic compounds; *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 4475–4486, doi: 10.5194/amt-8-4475-2015, 2015.
- Niedojadlo, A.: The impact of NMVOC Emissions from Traffic and Solvent Use on Urban Air in Wuppertal – An Experimental Study; Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2005.
- Niinemets, Ü.: Mild versus severe stress and BVOCs: thresholds, priming and consequences; *Trends in Plant Science*, 15, 145–153, doi: 10.1016/j.tplants.2009.11.008, 2010.
- Ormeño, E., Mévy, J. P., Vila, B., Bousquet-Mélou, A., Greff, S., Bonin, G. und Fernandez, C.: Water deficit stress induces different monoterpene and sesquiterpene emission changes in Mediterranean species. Relationship between terpene emissions and plant water potential; *Chemosphere*, 67, 276 – 284, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.029, 2007.
- Poole, C. F. und Poole, S. K.: Chromatography today; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Niederlande, ISBN 0-444-88492-0, 1991.
- Redeker, K. R., Davis, S. und Kalin, R. M.: Isotope values of atmospheric halocarbons and hydrocarbons from Irish urban, rural, and marine locations; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, 1–23, doi: 10.1029/2006JD007784, 2007.
- Reimann, S. und Lewis, A. C.: Anthropogenic VOCs; in: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, herausgegeben von Koppmann, R., Kap. 2, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Vereinigtes Königreich, ISBN 978-1-4051-3115-5, 2007.
- Rice, A. L. und Quay, P.: Isotopic Composition of Formaldehyde in Urban Air; *Environmental Science & Technology*, 43, 8752–8758, doi: 10.1021/es9010916, 2009.
- Rinne, J., Hakola, H., Laurila, T. und Äcellar Rannik: Canopy scale monoterpene emissions of Pinus sylvestris dominated forests; *Atmospheric Environment*, 34, 1099–1107, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00335-0, 2000.
- Rudolph, J.: Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry; in: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, herausgegeben von Koppmann, R., Kap. 10, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Vereinigtes Königreich, ISBN 978-1-4051-3115-5, 2007.

- Rudolph, J., Müller, K. und Koppmann, R.: Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels; *Analytica Chimica Acta*, 236, 197–211, doi: 10.1016/S0003-2670(00)83313-9, 1990.
- Rudolph, J., Lowe, D. C., Martin, R. J. und Clarkson, T. S.: A novel method for compound specific determination of $\delta^{13}\text{C}$ in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air; *Geophysical Research Letters*, 24, 659–662, doi: 10.1029/97GL00537, 1997.
- Rudolph, J., Czuba, E. und Huang, L.: The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with OH-radicals and its relevance for atmospheric chemistry; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 29 329–29 346, doi: 10.1029/2000JD900447, 2000.
- Rudolph, J., Czuba, E., Norman, A., Huang, L. und Ernst, D.: Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere; *Atmospheric Environment*, 36, 1173–1181, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00537-4, 2002.
- Rudolph, J., Anderson, R., Czapiewski, K., Czuba, E., Ernst, D., Gillespie, T., Huang, L., Rigby, C. und Thompson, A.: The Stable Carbon Isotope Ratio of Biogenic Emissions of Isoprene and the Potential Use of Stable Isotope Ratio Measurements to Study Photochemical Processing of Isoprene in the Atmosphere; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44, 39–55, doi: 10.1023/A:1022116304550, 2003.
- Sachs, L. und Hedderich, J.: Angewandte Statistik; Springer, Berlin, Deutschland, 13 Aufl., ISBN 978-3-540-88907-4, 2009.
- Saito, T., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T. und Yoshida, N.: Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, 1–9, doi: 10.1029/2000JD000127, 2002.
- Saito, T., Kawamura, K., Tsunogai, U., Chen, T.-Y., Matsueda, H., Nakatsuka, T., Gamo, T., Uematsu, M. und Huebert, B. J.: Photochemical histories of nonmethane hydrocarbons inferred from their stable carbon isotope ratio measurements over east Asia; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, 1–12, doi: 10.1029/2008JD011388, 2009.

- Sessions, A. L., Burgoyne, T. W. und Hayes, J. M.: Correction of H_3^+ Contributions in Hydrogen Isotope Ratio Monitoring Mass Spectrometry; *Analytical Chemistry*, 73, 192–199, doi: 10.1021/ac000489e, 2001a.
- Sessions, A. L., Burgoyne, T. W. und Hayes, J. M.: Determination of the H_3 Factor in Hydrogen Isotope Ratio Monitoring Mass Spectrometry; *Analytical Chemistry*, 73, 200–207, doi: 10.1021/ac000488m, 2001b.
- Sharp, Z.: Principles of Stable Isotope Geochemistry; Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, USA, ISBN 0-13-009139-1, 2007.
- Staudt, M., Ennajah, A., Mouillot, F. und Joffre, R.: Do volatile organic compound emissions of Tunisian cork oak populations originating from contrasting climatic conditions differ in their responses to summer drought?; *Canadian Journal of Forest Research*, 38, 2965–2975, doi: 10.1139/X08-134, 2008.
- Tholl, D., Boland, W., Hansel, A., Loreto, F., Röse, U. S. und Schnitzler, J.-P.: Practical approaches to plant volatile analysis; *The Plant Journal*, 45, 540–560, doi: 10.1111/j.1365-313X.2005.02612.x, 2006.
- Thompson, A. E.: Stable Carbon Isotope Ratios of Nonmethane Hydrocarbons and Halocarbons in the Atmosphere; Dissertation, York University Toronto, Ontario, 2003.
- Tsunogai, U., Yoshida, N. und Gamo, T.: Carbon isotopic compositions of C_2 - C_5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres over the western North Pacific; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 16 033–16 039, doi: 10.1029/1999JD900217, 1999.
- Turtola, S., Manninen, A.-M., Rikala, R. und Kainulainen, P.: Drought Stress Alters the Concentration of Wood Terpenoids in Scots Pine and Norway Spruce Seedlings; *Journal of Chemical Ecology*, 29, 1981–1995, doi: 10.1023/A:1025674116183, 2003.
- vom Scheidt, M.: Charakterisierung und Einsatz des Luftprobensammlers MIRAH zur Untersuchung von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärischen flüchtigen organischen Verbindungen; Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2013.
- von Eckstaedt, C. V., Grice, K., Ioppolo-Armanios, M., Chidlow, G. und Jones, M.: δD and $\delta^{13}C$ analyses of atmospheric volatile organic compounds by ther-

- mal desorption gas chromatography isotope ratio mass spectrometry; *Journal of Chromatography A*, 1218, 6511–6517, doi: 10.1016/j.chroma.2011.06.098, 2011a.
- von Eckstaedt, C. V., Grice, K., Ioppolo-Armanios, M. und Jones, M.: $\delta^{13}\text{C}$ and δD of volatile organic compounds in an alumina industry stack emission; *Atmospheric Environment*, 45, 5477–5483, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.06.064, 2011b.
- Williams, J. und Koppmann, R.: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview; in: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, herausgegeben von Koppmann, R., Kap. 1, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Vereinigtes Königreich, ISBN 978-1-4051-3115-5, 2007.
- Wintel, J., Hösen, E., Koppmann, R., Krebsbach, M., Hofzumahaus, A. und Rohrer, F.: Stable carbon isotope ratios of toluene in the boundary layer and the lower free troposphere; *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 11 059–11 071, doi: 10.5194/acp-13-11059-2013, 2013.
- Wu, C., Pullinen, I., Andres, S., Carriero, G., Fares, S., Goldbach, H., Hacker, L., Kasal, T., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Paoletti, E., Wahner, A., Wildt, J. und Mentel, T. F.: Impacts of soil moisture on de novo monoterpene emissions from European beech, Holm oak, Scots pine, and Norway spruce; *Biogeosciences*, 12, 177–191, doi: 10.5194/bg-12-177-2015, 2015.
- Xiong, Y., Geng, A., Pan, C., Liu, D. und Peng, P.: Characterization of the hydrogen isotopic composition of individual n-alkanes in terrestrial source rocks; *Applied Geochemistry*, 20, 455–464, doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.09.014, 2005.
- Yamamoto, S. und Kawamura, K.: Compound-specific stable carbon and hydrogen isotopic compositions of n-alkanes in urban atmospheric aerosols from Tokyo; *Geochemical Journal*, 44, 419–430, doi: 10.2343/geochemj.1.0084, 2010.
- Yeh, H.-W. und Epstein, S.: Hydrogen and carbon isotopes of petroleum and related organic matter; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 753–762, doi: 10.1016/0016-7037(81)90046-6, 1981.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeine Abbaureaktion von Alkanen	5
1.2	Unterschiedliche Bindungsenergien zwischen Wasserstoffisotopen	7
1.3	Kombinierte Messung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnissen	12
2.1	Schematische Darstellung des Messsystems	17
2.2	Prinzip der chromatographischen Trennung auf einer GC-Säule	22
2.3	Beispiel eines Chromatogramms und eines Massenspektrums	24
2.4	Elektrostatisches Filter zur He-Korrektur beim IRMS	28
3.1	Beispiel eines IRMS-Chromatogramms	35
3.2	Füllung des TDS-Rohres mit dem Adsorbens Tenax [®] TA	37
3.3	Hintergrund-Messungen mit und ohne Tenax [®] TA im TDS, um das Hintergrundsignal zu ermitteln	39
3.4	Vergleich der $\delta^{2}\text{H}$ -Werte bei Verwendung von Glasperlen und Tenax [®] TA als Adsorbens im TDS	41
3.5	Vergleich der Peakflächen bei Verwendung von Glasperlen und Tenax [®] TA als Adsorbens im TDS	42
3.6	Einfluss der Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen auf die $\delta^{2}\text{H}$ -Werte	45
3.7	Standardabweichung der $\delta^{2}\text{H}$ -Werte bei unterschiedlichen Zuständen der Konditionierung	46
3.8	Photos sowie mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Bilder der Innenwand des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen	49
3.9	Chromatographisches Entfernen von Wasser	51
3.10	Temperaturabhängige Umsetzung der VOC in Wasserstoff und Methan während der Pyrolyse	53
3.11	$\delta^{2}\text{H}$ -Werte der Substanzen aus der VOC-Test-Mischung bei verschiedenen Pyrolyse-Temperaturen	54

3.12	Präzision und Richtigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte für die Substanzen der VOC-Test-Mischung aus 18 Einzelmessungen	56
3.13	Bestimmung des Detektionslimits des GC-P-IRMS am Beispiel von <i>n</i> -Oktan	60
3.14	Einfluss des H_3^+ -Faktors auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	62
3.15	Anpassung der Peakintegration, um die dabei entstehenden Ungenauigkeiten der $\delta^2\text{H}$ -Werte zu identifizieren	64
3.16	Untersuchung eines Einflusses des Feuchtegehalts der Luftproben auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	67
4.1	Topographische Lage der Bergischen Universität Wuppertal	72
4.2	Hintergrundmessungen mit synthetischer Luft durch zwei verschiedene Kunststoffleitungen	73
4.3	Vergleich der Peakflächen zwischen Messungen durch eine FEP-Leitung, die auf das Dach des Fakultätsgebäudes führt, und den Charakterisierungsmessungen	75
4.4	Vergleich der $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen Messungen durch eine FEP-Leitung, die auf das Dach des Fakultätsgebäudes führt, und den Charakterisierungsmessungen	76
4.5	Vergleich der $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen Messungen durch eine PFA-Leitung, die auf den Balkon des Fakultätsgebäudes verlegt wurde, mit den Charakterisierungsmessungen	77
4.6	Vergleich der Peakflächen von <i>m/p</i> -Xylol und <i>o</i> -Xylol, um sicherzustellen, dass bei den Außenluftmessungen die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge angereichert wurde	79
4.7	$\delta^2\text{H}$ -Werte aus fünf Messungen „derselben Luftprobe“	80
4.8	Beispiel eines IRMS-Chromatogramms bei der Analyse von Außenluft	81
4.9	Vergleich der Peakflächen von Toluol, um sicherzustellen, dass bei den Außenluftmessungen die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge angereichert wurde	83
4.10	Bereich der gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte in Außenluftproben	84
4.11	Schematische Darstellung der Pflanzenkammer im Forschungszentrum Jülich	88
4.12	Vergleich der Peakflächen vor und hinter dem Kompressor	91
4.13	Einfluss des Kompressors auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte	92

4.14	Einflüsse der angereicherten Substanzmenge, des GC-Programms sowie der Standzeit der Gasflasche auf die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte der analysierten Monoterpene	95
4.15	$\delta^2\text{H}$ -Werte der von Waldkiefern (<i>Pinus sylvestris</i>) emittierten Monoterpene bei anhaltendem Trockenstress	97
4.16	Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte von der Bodenfeuchte	100
4.17	Peakflächen der von Waldkiefern (<i>Pinus sylvestris</i>) emittierten Monoterpene bei anhaltendem Trockenstress	102
4.18	Abhängigkeit der Peakflächen von der Bodenfeuchte	104
4.19	Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte von der Peakfläche	105
A.1	Detaillierter Gaslaufplan des gesamten Geräteaufbaus	133
B.1	Beispiel einer TDSG-L Ablaufsequenz	135
D.1	Datenblatt einiger Adsorbentien	157
D.2	Durchbruchsvolumina einiger VOC in Tenax [®] TA	158
D.3	Durchbruchsvolumina einiger VOC in Glasperlen	159
E.1	Einfluss der Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der Substanzen aus der VOC-Test-Mischung	162
E.2	Anzureichernde Mindestmenge der in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen	163
E.3	Vergleich der Peakflächen bei der Analyse von Außenluft aus einer Gasflasche	167
E.4	Vergleich der Peakflächen bei der Analyse von Außenluft	168

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Software	31
3.1	Substanzen in der VOC-Test-Mischung und deren $\delta^2\text{H}$ -Werte	59
3.2	Berechnete $\delta^2\text{H}$ -Werte in ‰ nach manueller Anpassung des Endpunktes der Peakintegration	65
4.1	Wasserstoffisotopen-Verhältnisse und Standardabweichungen aus insgesamt fünf Messungen „derselben Außenluftprobe“	80
4.2	Gemessene Wasserstoffisotopen-Verhältnisse in Außenluftproben . . .	85
4.3	Bodenfeuchte und Wasserstoffisotopen-Verhältnisse der von Waldkiefern (<i>Pinus sylvestris</i>) emittierten Monoterpene bei anhaltendem Trockenstress	98
C.1	t-Faktor in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang n für die Berechnung der Standardabweichung	155
E.1	Übersicht der Außenluftmessungen	164

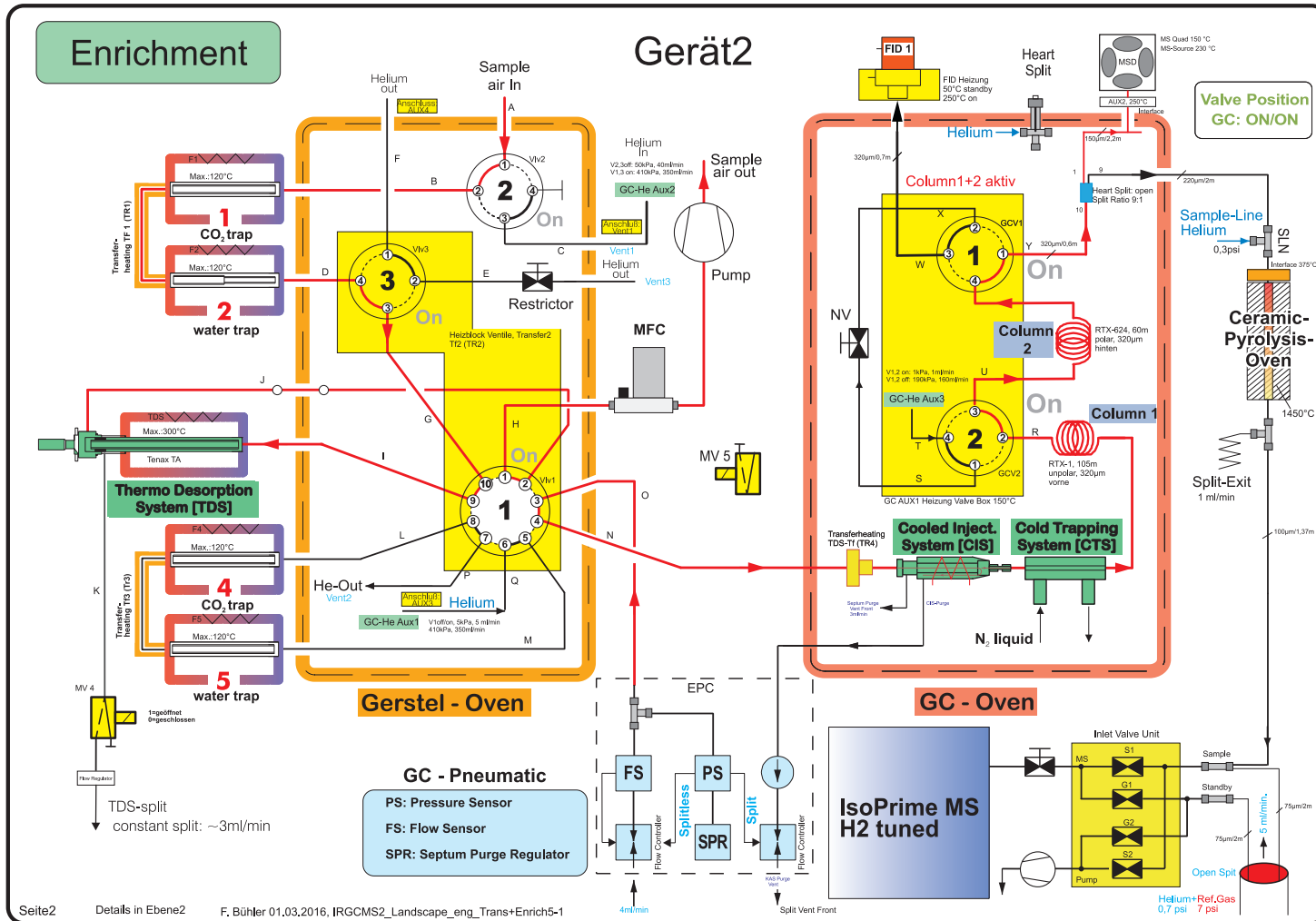
Abkürzungsverzeichnis

CF	engl.: <i>Continous Flow</i>
CTS	engl.: <i>Cryo Trap System</i>
DGS	Dynamisches Gasmischsystem
EA	Elementar Analyse
ESF	Elektrostatisches Filter
FEP	Fluorethylenpropylen
GISP	Standard für Wasserstoffisotopen-Verhältnisse (engl.: <i>Greenland Ice Sheet Precipitation</i>)
GC	Gaschromatograph
GC-P-IRMS	engl.: <i>Gas Chromatography Pyrolysis Isotope Ratio Mass Spectrometer</i>
IRMS	Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (engl.: <i>Isotope Ratio Mass Spectrometer</i>)
KAS	Kaltaufgabesystem
KIE	Kinetischer Isotopen Effekt
MFC	Massenflussregler (engl.: <i>Mass Flow Controller</i>)
MSD	Massenselektiver Detektor
PFA	Perfluoralkoxy
ppbV	Volumenmischungsverhältnis in der Einheit „Teile von einer Milliarde“ (10^{-9}) (engl.: <i>parts per billion by volume</i>)
ppmV	Volumenmischungsverhältnis in der Einheit „Teile von einer Million“ (10^{-6}) (engl.: <i>parts per million by volume</i>)

pptV	Volumenmischungsverhältnis in der Einheit „Teile von einer Billion“ (10^{-12}) (engl.: <i>parts per trillion by volume</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SLAP	Standard für Wasserstoffisotopen-Verhältnisse (engl.: <i>Standard Light Antarctic Precipitation</i>)
TDS	Thermodesorptionssystem
TIC	engl.: <i>Total Ion Current</i>
TDSG-L	Anreicherungssystem (engl.: <i>Thermal Desorption System Gerstel-Large</i>)
VOC	Flüchtige Organische Verbindungen (engl.: <i>Volatile Organic Compounds</i>)
VSMOW	Standard für Wasserstoffisotopen-Verhältnisse (engl.: <i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i>)

A Anhang – Detaillierte Gaslaufpläne

(a)



(b)

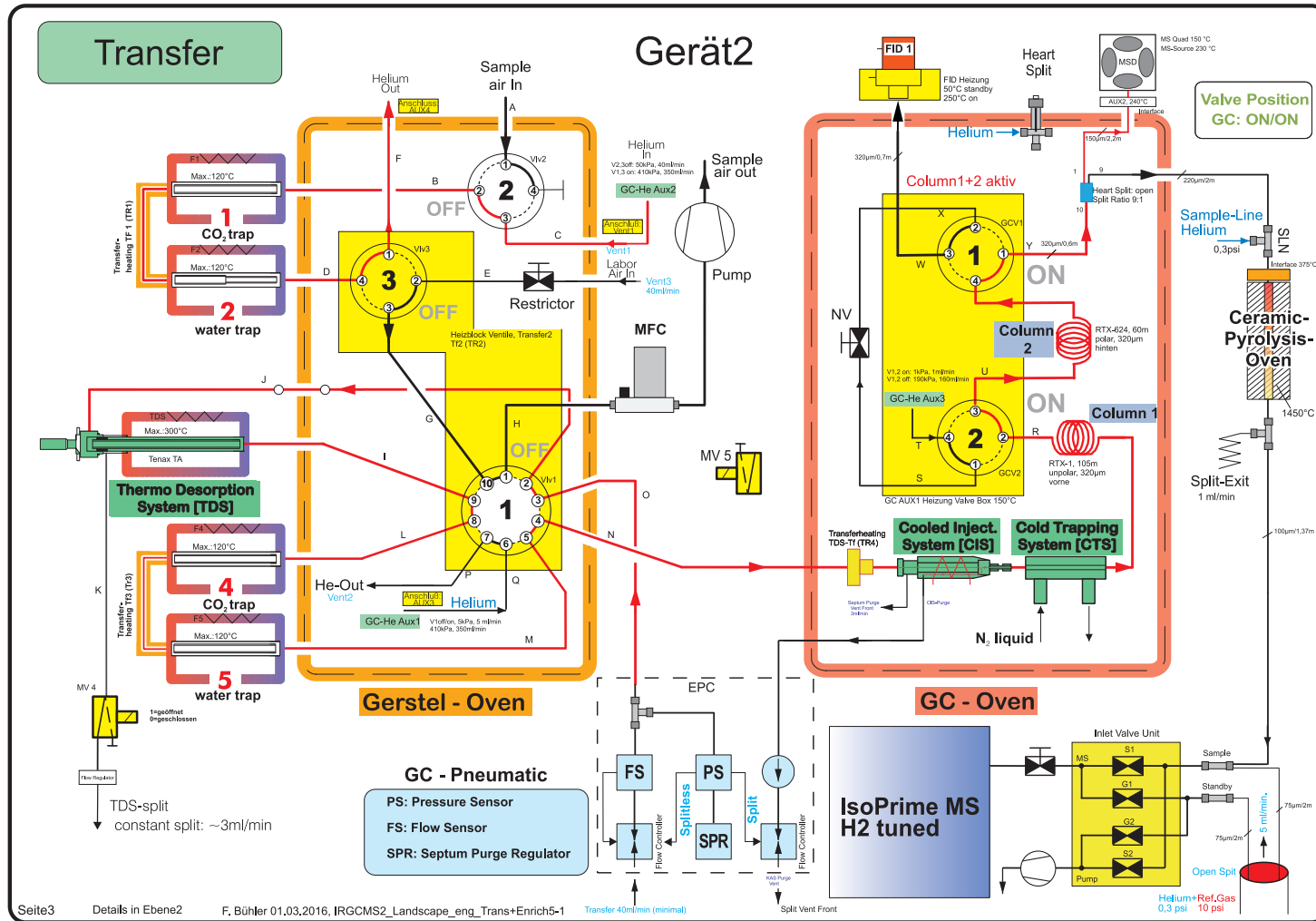


Abbildung A.1: Der detaillierte Gaslaufplan des gesamten Geräteaufbaus zeigt die Ventilschaltungen und Gasflüsse während der Probenanreicherung (a) und während des Transfers der Probe vom TDS zum KAS bzw. CTS (b).

B Anhang – Ablaufsequenzen und Geräteeinstellungen

B.1 Ablaufsequenz des TDSG-L

#	Time [min]	TDS [°C]	Trp1 [°C]	Trp2 [°C]	Trp3 [°C]	Trp4 [°C]	Trp5 [°C]	CIS [°C]	CTS [°C]	V1v1	V1v2	V1v3	V1v4	V1v5	CryoBP	STA
0	0.00	120	120	120	120	120	120	120	120				1			
1	0.01	-1	-1	-1	-20	120	120	120	120							
2	2.00	-1	-20	-20	-20	120	120	120	120							
3	5.00	-1	-20	-20	-20	120	120	120	120	1	1	1				
4	50.00	-1	-20	-20	-20	-30	-30	-170	-170	1	1	1				
5	55.00	-1	-20	-20	-20	-30	-30	-170	-170	1		1				
6	57.00	-1	-20	-20	-20	-30	-30	-170	-170							
7	58.97	-1	-20	-20	-20	-30	-30	-170	-170				1			1
8	59.00	300	120	120	120	-30	-30	-170	-170				1			
9	79.00	300	120	120	120	-30	-30	250	-170				1			
10	81.00	300	120	120	120	-30	-30	250	-170	1		1	1			
11	82.00	300	120	120	120	120	120	250	230	1		1	1			
12	102.00	220	120	120	120	120	120	250	230	1		1	1			
13	128.00	120	120	120	120	120	120	120	120	1		1	1			
14	171.00	120	120	120	120	120	120	120	120							
15	182.00	120	120	120	120	120	120	120	120				1			

CIS Rate [°C/s]	TDS Rate [°C/min]	CTS Rate [°C/s]	Adsorp Flow [mL/min]	TDS-Tf-Temp. [°C]	Tf1+3 Temp. [°C]	Tf2 Temp. [°C]
12.0	40.0	12	1000	120	120	120

Cancel | Apply | OK

Abbildung B.1: Die TDSG-L Ablaufsequenz wurde verwendet, um ein Probenvolumen von 50 L anzureichern. Durch eine Anpassung der Zeiten ab Zeile 5 (#4) sowie durch eine Änderung des Anreicherungsflusses (hier 1000 mL/min) kann das anzureichernde Volumen definiert werden.

B.2 Ablaufsequenzen des GC

Im Folgenden sind alle Einstellungen und Parameter der GC-Methode aufgelistet, die während der Charakterisierung verwendet wurden:

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: MSD2

C:\MSDCHEM\1\METHODS\THOMAS\140307-VENT110-DES20.M

Wed Dec 10 12:13:25 2014

Control Information

Sample Inlet : GC
Injection Source : External Device
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

Oven

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Equilibration Time 1 min
Max Temperature 250 degrees C
Slow Fan Disabled
Oven Program On
100 °C for 16 min
then 40 °C/min to -40 °C for 12 min
then 4 °C/min to 200 °C for 1 min
then 20 °C/min to 230 °C for 20 min
Run Time 114 min

Sample Overlap

Sample overlap is not enabled

Front PTV Inlet He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Mode PTV Solvent Vent
Heater Off

Pressure	On	174,02 kPa
Total Flow	On	39 mL/min
Septum Purge Flow	On	3 mL/min
Gas Saver	On	25 mL/min After 70 min
Purge Flow to Split Vent		35 mL/min at 30 min
Vent Flow		110 mL/min
Vent Pressure		100 kPa Until 20 min
Cryo	Off	

Thermal Aux 2 {MSD Transfer Line}

Heater	On
Temperature Program	On
250 °C for 0 min	
Run Time	114 min

Column #1

320 °C: 165 m x 320 um x 2,56 um

In: Front PTV Inlet He

Out: Back Detector FID

(Initial)	100 °C
Pressure	174,02 kPa
Flow	1 mL/min
Average Velocity	13,454 cm/sec
Holdup Time	20,44 min
Flow Program	On
1 mL/min for 20 min	
then 1,5 mL/min per min to 4 mL/min for 0 min	
Run Time	114 min

Back Detector FID

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Heater	Off
H2 Flow	Off
Air Flow	Off
Makeup Flow	Off
Const Col + Makeup	Off
Flame	Off

Electrometer	On
Valve 1	
Switching Valve	On
Valve 2	
Switching Valve	On
Aux EPC 1 He	
Excluded from Affecting GC's Readiness State	
Pressure Program	On
1 kPa for 23 min	
then 100 kPa/min to 200 kPa for 60 min	
then 100 kPa/min to 1 kPa for 0 min	
Run Time	114 min
Aux EPC 2 He	
Excluded from Affecting GC's Readiness State	
Pressure Program	On
5 kPa for 23 min	
then 100 kPa/min to 200 kPa for 60 min	
then 100 kPa/min to 5 kPa for 0 min	
Run Time	114 min
Aux EPC 3 He	
Excluded from Affecting GC's Readiness State	
Pressure Program	On
1 kPa for 0 min	
Run Time	114 min
Aux EPC 4 He	
Excluded from Affecting GC's Readiness State	
Pressure Program	Off
0 kPa for 0 min	
Run Time	114 min
Aux EPC 5 He	
Excluded from Affecting GC's Readiness State	
Pressure Program	Off
0 kPa for 0 min	
Run Time	114 min
Aux EPC 6 He	
Excluded from Affecting GC's Readiness State	


```

Pressure Program          Off
    0 kPa for 0 min
Run Time                  114 min
    
```

Valve Box

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Heater On 150 °C

Signals

```

Front Inlet Pressure #1: Actual  Save On
                                50 Hz
Front Inlet Flow #2: Actual     Save On
                                50 Hz
Oven Temperature: Actual       Save On
                                50 Hz
Column Flow #1: Actual         Save On
                                50 Hz
    
```

Run Time Events

Time (min)	Event	Position	Setpoint
0	Valve	Valve 1	On
0	Valve	Valve 2	On

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

```

Tune File                 : air.u
Acquistion Mode          : Scan
    
```

MS Information

--

Solvent Delay : 0.00 min

```

EMV Mode                 : Gain Factor
Gain Factor              : 1.00
Resulting EM Voltage     : 1659
    
```

[Scan Parameters]

Low Mass : 15.0
High Mass : 200.0
Threshold : 150
Sample # : 2 A/D Samples 4
Plot 2 low mass : 15.0
Plot 2 high mass : 200.0

[MSZones]

MS Source : 230 C maximum 250 C
MS Quad : 150 C maximum 200 C

Timed Events

[Timed MS Detector Table Entries]

Time (min)	State (MS On/Off)
3.00	On

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

TUNE PARAMETERS for SN: US10332613

Trace Ion Detection is OFF.

EMISSION	:	34.610	
ENERGY	:	69.922	
REPELLER	:	34.814	
IONFOCUS	:	79.718	
ENTRANCE_LE	:	25.500	
EMVOLTS	:	1658.824	
		Actual EMV	: 1658.82
		GAIN FACTOR	: 1.01
AMUGAIN	:	1927.000	
AMUOFFSET	:	116.125	
FILAMENT	:	1.000	
DCPOLARITY	:	1.000	
ENTLENSOFFS	:	18.824	
MASSGAIN	:	-749.000	
MASSOFFSET	:	-41.000	

END OF TUNE PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

Im Folgenden sind alle Einstellungen und Parameter der angepassten GC-Methode aufgelistet, die verwendet wurden, um in der Probe verbliebenes Wasser chromatographisch zu trennen bevor die Probe zum Pyrolyse-Ofen gelangt:

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: MSD2

C:\MSDCHEM\1\METHODS\THOMAS\150213-optimiert_v2_58min.M

Wed Feb 18 11:06:17 2015

Control Information

Sample Inlet : GC
Injection Source : External Device
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

Oven

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Equilibration Time	1 min
Max Temperature	250 degrees C
Slow Fan	Disabled
Oven Program	On
100 °C for 16 min	
then 40 °C/min to -40 °C for 12 min	
then 4 °C/min to 200 °C for 1 min	
then 20 °C/min to 230 °C for 20 min	
Run Time	114 min

Sample Overlap

Sample overlap is not enabled

Front PTV Inlet He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Mode	PTV Solvent Vent
Heater	Off
Pressure	On 228,2 kPa
Total Flow	On 39,5 mL/min
Septum Purge Flow	On 3 mL/min
Gas Saver	On 25 mL/min After 70 min
Purge Flow to Split Vent	35 mL/min at 30 min
Vent Flow	110 mL/min
Vent Pressure	100 kPa Until 20 min
Cryo	Off

Thermal Aux 2 {MSD Transfer Line}

Heater	On
Temperature Program	On
250 °C for 0 min	
Run Time	114 min

Column #1

320 °C: 165 m x 320 um x 2,56 um

In: Front PTV Inlet He

Out: Back Detector FID

(Initial)	100 °C
Pressure	228,2 kPa
Flow	1,5 mL/min
Average Velocity	17,282 cm/sec
Holdup Time	15,912 min
Flow Program	Off
1,5 mL/min for 20 min	
then 1,5 mL/min per min to 4 mL/min for 0 min	
Run Time	114 min

Back Detector FID

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Heater	Off
H2 Flow	Off
Air Flow	Off
Makeup Flow	Off
Const Col + Makeup	Off
Flame	Off
Electrometer	On

Valve 1

Switching Valve	On
-----------------	----

Valve 2

Switching Valve	On
-----------------	----

Aux EPC 1 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program	On
5 kPa for 23 min	
then 100 kPa/min to 200 kPa for 50 min	
then 100 kPa/min to 410 kPa for 10 min	
then 100 kPa/min to 5 kPa for 0 min	
Run Time	114 min

Aux EPC 2 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program	On
50 kPa for 23 min	
then 100 kPa/min to 200 kPa for 50 min	
then 100 kPa/min to 410 kPa for 10 min	
then 100 kPa/min to 50 kPa for 0 min	
Run Time	114 min

Aux EPC 3 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program	On
1 kPa for 0 min	
then 100 kPa/min to 45 kPa for 40 min	
then 200 kPa/min to 190 kPa for 25 min	
then 100 kPa/min to 1 kPa for 0 min	
Run Time	114 min

Aux EPC 4 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program Off
 0 kPa for 0 min
 Run Time 114 min

Aux EPC 5 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program Off
 0 kPa for 0 min
 Run Time 114 min

Aux EPC 6 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program Off
 0 kPa for 0 min
 Run Time 114 min

Valve Box

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Heater On 150 °C

Signals

Front Inlet Pressure #1: Actual Save On
 50 Hz
 Front Inlet Flow #2: Actual Save On
 50 Hz
 Oven Temperature: Actual Save On
 50 Hz
 Column Flow #1: Actual Save On
 50 Hz

Run Time Events

Time (min)	Event	Position	Setpoint
0	Valve	Valve 1	On
5	Valve	Valve 2	Off
58	Valve	Valve 2	On

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : air.u
Acquisition Mode : Scan

MS Information

--
Solvent Delay : 55.00 min

EMV Mode : Gain Factor
Gain Factor : 1.00
Resulting EM Voltage : 1671

[Scan Parameters]

Low Mass : 15.0
High Mass : 200.0
Threshold : 150
Sample # : 2 A/D Samples 4
Plot 2 low mass : 15.0
Plot 2 high mass : 200.0

[MSZones]

MS Source : 230 C maximum 250 C
MS Quad : 150 C maximum 200 C

Timed Events

[Timed MS Detector Table Entries]

Time (min) State (MS On/Off)
3.00 On

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

TUNE PARAMETERS for SN: US10332613

Trace Ion Detection is OFF.

```
EMISSION      :      34.610
ENERGY        :      69.922
REPELLER      :      34.814
IONFOCUS      :      90.157
ENTRANCE_LE   :      28.500
EMVOLTS       :     1517.647

                Actual EMV :      1670.59
                GAIN FACTOR :         1.04

AMUGAIN       :     1932.000
AMUOFFSET     :      119.000
FILAMENT      :         1.000
DCPOLARITY    :         1.000
ENTLENSOFFS   :      20.580
MASSGAIN      :     -745.000
MASSOFFSET    :     -40.000
```

END OF TUNE PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

Im Folgenden sind alle Einstellungen und Parameter der GC-Methode aufgelistet, die verwendet wurden, um bei der Analyse der Monoterpene das Säulenbluten zu reduzieren:

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: MSD2

C:\MSDCHEM\1\METHODS\THOMAS\151006-neues-temp-programm.M

Wed Oct 07 08:51:22 2015

Control Information

```
Sample Inlet      : GC
Injection Source   : External Device
Mass Spectrometer  : Enabled
```


No Sample Prep method has been assigned to this method.

Oven

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Equilibration Time	1 min
Max Temperature	250 degrees C
Slow Fan	Disabled
Oven Program	On
100 °C for 16 min	
then 40 °C/min to 20 °C for 12 min	
then 4 °C/min to 100 °C for 1 min	
then 20 °C/min to 150 °C for 60 min	
Run Time	113,5 min

Sample Overlap

Sample overlap is not enabled

Front PTV Inlet He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Mode	PTV Solvent Vent
Heater	Off
Pressure	On 228,2 kPa
Total Flow	On 39,5 mL/min
Septum Purge Flow	On 3 mL/min
Gas Saver	On 25 mL/min After 70 min
Purge Flow to Split Vent	35 mL/min at 30 min
Vent Flow	110 mL/min
Vent Pressure	100 kPa Until 20 min
Cryo	Off

Thermal Aux 2 {MSD Transfer Line}

Heater	On
Temperature Program	On
250 °C for 0 min	
Run Time	113,5 min

Column #1

320 °C: 165 m x 320 um x 2,56 um

In: Front PTV Inlet He

Out: Back Detector FID

(Initial)	100 °C
Pressure	228,2 kPa
Flow	1,5 mL/min
Average Velocity	17,282 cm/sec
Holdup Time	15,912 min
Flow Program	On
1,5 mL/min for 20 min	
then 1,5 mL/min per min to 4 mL/min for 0 min	
Run Time	113,5 min

Back Detector FID

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Heater	Off
H2 Flow	Off
Air Flow	Off
Makeup Flow	Off
Const Col + Makeup	Off
Flame	Off
Electrometer	On

Valve 1

Switching Valve	On
-----------------	----

Valve 2

Switching Valve	On
-----------------	----

Aux EPC 1 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program	On
5 kPa for 23 min	
then 100 kPa/min to 200 kPa for 50 min	
then 100 kPa/min to 410 kPa for 10 min	
then 100 kPa/min to 5 kPa for 0 min	
Run Time	113,5 min

Aux EPC 2 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program On

50 kPa for 23 min

then 100 kPa/min to 200 kPa for 50 min

then 100 kPa/min to 410 kPa for 10 min

then 100 kPa/min to 50 kPa for 0 min

Run Time 113,5 min

Aux EPC 3 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program On

1 kPa for 0 min

then 100 kPa/min to 45 kPa for 40 min

then 200 kPa/min to 235 kPa for 25 min

then 100 kPa/min to 1 kPa for 0 min

Run Time 113,5 min

Aux EPC 4 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program Off

0 kPa for 0 min

Run Time 113,5 min

Aux EPC 5 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program Off

0 kPa for 0 min

Run Time 113,5 min

Aux EPC 6 He

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Pressure Program Off

0 kPa for 0 min

Run Time 113,5 min

Valve Box

Excluded from Affecting GC's Readiness State

Heater On 150 °C

Signals

Front Inlet Pressure #1: Actual Save On
50 Hz

Front Inlet Flow #2: Actual	Save On
	50 Hz
Oven Temperature: Actual	Save On
	50 Hz
Column Flow #1: Actual	Save On
	50 Hz

Run Time Events

Time (min)	Event	Position	Setpoint
0	Valve	Valve 1	On
5	Valve	Valve 2	Off
55	Valve	Valve 2	On

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : air.u
Acquisition Mode : Scan

MS Information

-- -----

Solvent Delay : 0.00 min

EMV Mode : Gain Factor
Gain Factor : 1.00
Resulting EM Voltage : 1647

[Scan Parameters]

Low Mass : 15.0
High Mass : 200.0
Threshold : 150
Sample # : 2 A/D Samples 4
Plot 2 low mass : 15.0
Plot 2 high mass : 200.0

[MSZones]

MS Source : 230 C maximum 250 C
MS Quad : 150 C maximum 200 C

Timed Events

[Timed MS Detector Table Entries]

Time (min)	State (MS On/Off)
3.00	On

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

TUNE PARAMETERS for SN: US10332613

Trace Ion Detection is OFF.

EMISSION	:	34.610
ENERGY	:	69.922
REPELLER	:	29.453
IONFOCUS	:	90.157
ENTRANCE_LE	:	32.000
EMVOLTS	:	1470.588

Actual EMV : 1647.06

GAIN FACTOR : 1.03

AMUGAIN	:	1923.000
AMUOFFSET	:	117.813
FILAMENT	:	1.000
DCPOLARITY	:	1.000
ENTLENSOFFS	:	19.576
MASSGAIN	:	-749.000
MASSOFFSET	:	-41.000

END OF TUNE PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

B.3 Integrationseinstellungen

Der folgenden Auflistung können alle Integrationsparameter entnommen werden, die für die Auswertung der IRMS-Chromatogramme mit der Software *Continuous Flow Data Processing* verwendet wurden:

```
[exe]
exe_version=1.4
[Baseline]
PeakZeroWidth=10
PeakZeroOffset=20
PeakZeroType=1
BeamZeroWidth=30,30
BeamZeroOffset=350,70
UseHorizontal=False
BeamZeroOrder=1
AllowIntensityCut=0
BaselinePolyReject=2
BaselinePolyOrder=2
BaselineType=0
UseOffsetRatio=True
ZeroPositionType=0
BkdTailReject=0
[Correction]
ShiftType=NONE
IsoShiftOrder=1
IsoShiftReject=2
[ChrIntegrate]
PkdMode=5
PkdHalfWidth=2
PkdBalance=10
PkdShoulderThresh=0
PkdReduceTailing=100
PkdMaxReduceHeight=1
PkdMinEdge=300
PkdShoulderDetect=0
PkdSkim=99
PkdCentroidTop=80
PkdBaseWidth=0.75
PkdBaseThresh=0
PkdCenterMethod=0
PkdCentreMakeSticks=0
PkdCentreStickType=0
PkdCentreWindow=0
PkdWatThresh=0
PkdWatUpThreshold=0
PkdWatDownThreshold=0
PkdWatOperations=4
PkdWatWidth=0
SmoothMethod=1
SmoothWidth=3
SmoothPeakWidth=0
SmoothFactor=0
SmoothIterates=2
DoSmoothing=0
RelativeArea=0
AbsoluteArea=0
RelativeHeight=3
AbsoluteHeight=800
ResponseThreshold=RelativeHeight
[ChromatogramStats]
ChrStatPeakWidth=0.25
ChrStatNoiseLevel=500
ChrStatAutoNoise=0
[ReferencePeaks]
FlatPeakCriterion=5
RelativeHeight=10
AbsoluteHeight=2000000
Resolution=10
Width=50
ZeroOffset=20
ZeroWidth=10
RefRatioOrder=1
RejectStart=0.3
RejectEnd=0.1
MaxGroupSep=3000
[SampleWindow]
UseFullRange=False
SmpWndEnd=64000
SmpWndStart=38000
```

[AutoPeakID]

FilterIDPeaks=False

UseAutoID=False

ProbeLabel2=

ProbeNegWindow1=0

ProbeNegWindow2=0

ProbePosWindow1=0

ProbePosWindow2=0

C Anhang – Berechnung der Standardabweichung

Durch den großen Zeitaufwand von drei bis vier Stunden für eine einzelne Messung der Wasserstoffisotopen-Verhältnisse ist die Anzahl der Einzelmessungen bei den in dieser Arbeit diskutierten Untersuchungen stark limitiert auf meistens weniger als zehn Messungen. Bei der Berechnung der Standardabweichung ist daher zu beachten, dass die Messergebnisse nicht normalverteilt sind. Vielmehr liegt ihnen die Studentische t-Verteilung zu Grunde (siehe Sachs und Hedderich, 2009, S. 208ff). Diese ist erst ab einer hinreichend großen Anzahl an Einzelmessungen ($n \geq 15$) mit der Normalverteilung vergleichbar. Für eine geringere Anzahl muss die Berechnung der Standardabweichung σ daher entsprechend angepasst werden. Die übliche Formel wird dazu um einen t-Faktor erweitert:

$$\sigma = t \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{C.1})$$

Dabei ist n die Anzahl der Messungen, x_i die i-te Einzelmessung, \bar{x} der Mittelwert der n Einzelmessungen und t der Faktor, der Tabelle C.1 entnommen werden kann. Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Standardabweichungen sind nach Formel C.1 berechnet.

Tabelle C.1: t-Faktor in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang n für die Berechnung der Standardabweichung. Erstellt nach Sachs und Hedderich (2009).

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	20	30	50	80	100
t	1,84	1,32	1,20	1,15	1,11	1,09	1,08	1,07	1,06	1,05	1,03	1,02	1,01	1,00	1,00

D Anhang – Adsorbentien

Table 1. Physical Properties of Adsorbents

Adsorbent Name	Adsorbent Class	Mesh Size	Pressure Drop (inches of water) @100mL/min	Weight of Adsorbent (mg)	Packing Density grams/cc	Conditioning Temp °C	Desorption Temp °C	Surface Area m ² /g
Carbosieve S-III	Carbon Molecular Sieves	60/80	13.2	379	0.76	350°	330°	820
Carboxen-563	Carbon Molecular Sieves	20/45	4.8	275	0.55	350°	330°	510
Carboxen-564	Carbon Molecular Sieves	20/45	2.5	297	0.59	350°	330°	400
Carboxen-569	Carbon Molecular Sieves	20/45	2.3	308	0.61	350°	330°	485
Carboxen-1000	Carbon Molecular Sieves	60/80	12.3	258	0.52	350°	330°	1200
Carboxen 1001	Carbon Molecular Sieves	60/80	11.8	291	0.58	350°	330°	500
Carboxen-1002	Carbon Molecular Sieves	40/60	10.0	227	0.46	350°	330°	1100
Carboxen-1003	Carbon Molecular Sieves	40/60	12.1	226	0.45	350°	330°	1000
Carboxen-1016	Carbon Molecular Sieves	60/80	12.4	239	0.48	350°	330°	75
Carboxen-1018	Carbon Molecular Sieves	60/80	17.9	402	0.80	350°	330°	700
Carbopack F	Graphitized Carbon	60/80	21.6	399	0.81	350°	330°	5
Carbopack C	Graphitized Carbon	60/80	18.8	416	0.85	350°	330°	10
Carbopack Y	Graphitized Carbon	60/80	13.0	254	0.51	350°	330°	24
Carbopack B	Graphitized Carbon	60/80	20.2	217	0.43	350°	330°	100
Carbopack X	Graphitized Carbon	60/80	24.2	290	0.58	350°	330°	240
Tenax TA	Porous Polymer	60/80	15.8	143	0.28	320°	300°	35
Tenax GR	Porous Polymer	60/80	16.6	204	0.41	320°	300°	24
Porapak N	Porous Polymer	50/80	6.3	188	0.37	190°	180°	250-350
Chromosorb 106	Porous Polymer	60/80	7.6	151	0.30	190°	180°	750
Hayesep D	Porous Polymer	60/80	10.4	171	0.35	190°	180°	795
Glass Beads	Other	60/80	16.9	826	1.68	350°	330°	<5
Silica Gel Grade 15	Other	40/60	7.2	380	0.76	190°	180°	750
Coconut Charcoal	Other	20/40	2.2	283	0.57	190°	180°	1070
Petroleum Charcoal	Other	20/40	2.1	250	0.50	190°	180°	1050

Packing density differs from free-fall density for it takes into account the particle to ID relationship of the specific inside diameter of the glass tube to the shape and mesh size of the adsorbent material. These values were determined from the actual lot number of the adsorbents tested in this research. The packing density can be used to calculate the approximate bed weight in a given volume of a 4-millimeter ID tube.

Abbildung D.1: Datenblatt einiger Adsorbentien

TENAX TA

(Polymer)

Surface Area: 35 m²/g

Desorption Temperature: 300 °C

	Challenge Volume (Liters)					
	0.2	1	5	10	20	100
Halocarbon 12	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Chloromethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Halocarbon 114	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Vinyl Chloride	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,3-Butadiene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Bromomethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Ethyl Chloride	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Halocarbon 11	Yellow	Red	Red	Red	Red	Red
Acrylonitrile	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
1,1-Dichloroethylene	Green	Red	Red	Red	Red	Red
Methylene Chloride	Red	Red	Red	Red	Red	Red
3-Chloropropylene	Green	Yellow	Red	Red	Red	Red
Halocarbon 113	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,1 Dichloroethane	Green	Green	Red	Red	Red	Red
cis-1,2 Dichloroethane	Green	Green	Red	Red	Red	Red
Chloroform	Green	Green	Red	Red	Red	Red
1,2 Dichloroethane	Green	Green	Yellow	Red	Red	Red
1,1,1 Trichloroethane	Green	Yellow	Yellow	Red	Red	Red
Benzene	Green	Green	Yellow	Red	Red	Red
Carbon Tetrachloride	Green	Yellow	Red	Red	Red	Red
1,2-Dichloropropane	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Red
Trichloroethylene	Green	Green	Yellow	Yellow	Red	Red
cis-1,3 Dichloropropene	Green	Green	Green	Green	Yellow	Red
trans-1,3-Dichloropropene	Green	Green	Green	Green	Yellow	Red
1,1,2-Trichloroethane	Green	Green	Green	Green	Yellow	Red
Toluene	Green	Green	Green	Green	Green	Red
1,2-Dibromoethane	Green	Green	Green	Green	Green	Red
Tetrachloroethylene	Green	Green	Green	Green	Yellow	Red
Chlorobenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow
Ethylbenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
m,p-Xylene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Styrene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,1,2,2-Tetrachlorethylene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
o-xylene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
4-Ethyltoluene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,3,5-Trimethylbenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,2,4-Trimethylbenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,3-Dichlorobenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,4-Dichlorobenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,2-Dichlorobenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
1,2,4-Trichlorobenzene	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Hexachloro-1,3-butadiene	Green	Green	Green	Green	Green	Green

Performance Key

Safe to use: Recovery is greater than 80%

Caution: Recovery is between 21 to 79%

Not Recommended: Recovery is less than 20%

* indicates this analyte was strongly adsorbed



Abbildung D.2: Durchbruchvolumina einiger VOC in Tenax®TA

Glass Beads

Surface Area: <5 m²/g
Desorption Temperature: 330 °C

	Challenge Volume (Liters)					
	0.2	1	5	10	20	100
Halocarbon 12	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Chloromethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Halocarbon 114	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Vinyl chloride	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,3-Butadiene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Bromomethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Chloroethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Halocarbon 11	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Acrylonitrile	Green	Yellow	Red	Red	Red	Red
1,1-Dichloroethene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Methylene chloride	Red	Red	Red	Red	Red	Red
3-Chloropropene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Halocarbon 113	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,1-Dichloroethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
cis-1,2-Dichloroethene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Chloroform	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,2-Dichloroethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,1,1-Trichloroethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Benzene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Carbon tetrachloride	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,2-Dichloropropane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Trichloroethene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
cis-1,3-Dichloropropene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
trans-1,3-Dichloropropene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,1,2-Trichloroethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Toluene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,2-Dibromoethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Tetrachloroethene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Chlorobenzene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Ethylbenzene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
m & p-Xylene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Styrene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,1,2,2-Tetrachloroethane	Red	Red	Red	Red	Red	Red
o-Xylene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
4-Ethyltoluene	Yellow	Yellow	Red	Red	Red	Red
1,3,5-Trimethylbenzene	Green	Yellow	Red	Red	Red	Red
1,2,4-Trimethylbenzene	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red
1,3-Dichlorobenzene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,4-Dichlorobenzene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,2-Dichlorobenzene	Red	Red	Red	Red	Red	Red
1,2,4-Trichlorobenzene	Yellow	Yellow	Red	Red	Red	Red
Hexachlorobutadiene	Red	Red	Red	Red	Red	Red

Performance Key

Safe to use: Recovery is greater than 80%

Caution: Recovery is between 21 to 79%

Not Recommended: Recovery is less than 20%

* indicates this analyte was strongly adsorbed

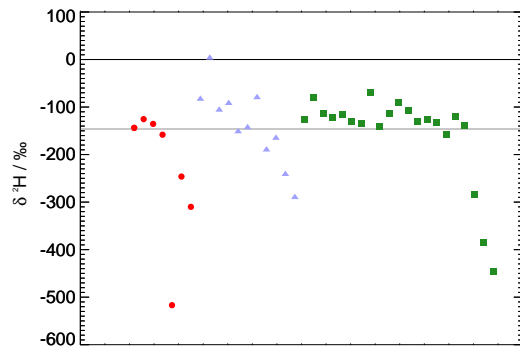
 **SUPELCO**

Abbildung D.3: Durchbruchsvolumina einiger VOC in Glasperlen

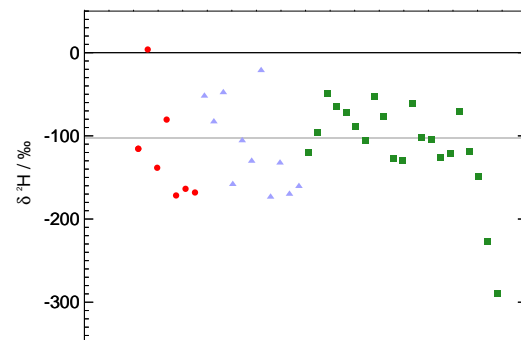
E Anhang – Weitere Messungen

E.1 Konditionierung des Pyrolyse-Rohres

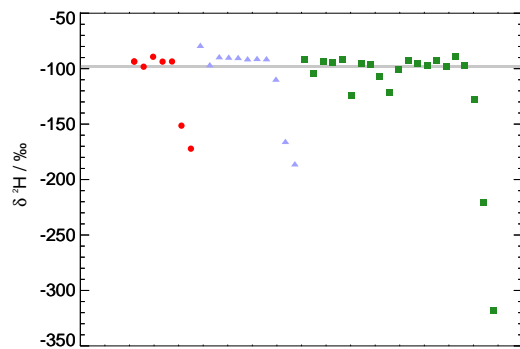
n-Pentan



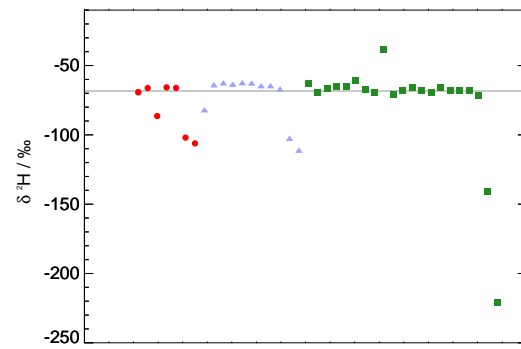
Isopren



n-Heptan



Toluol



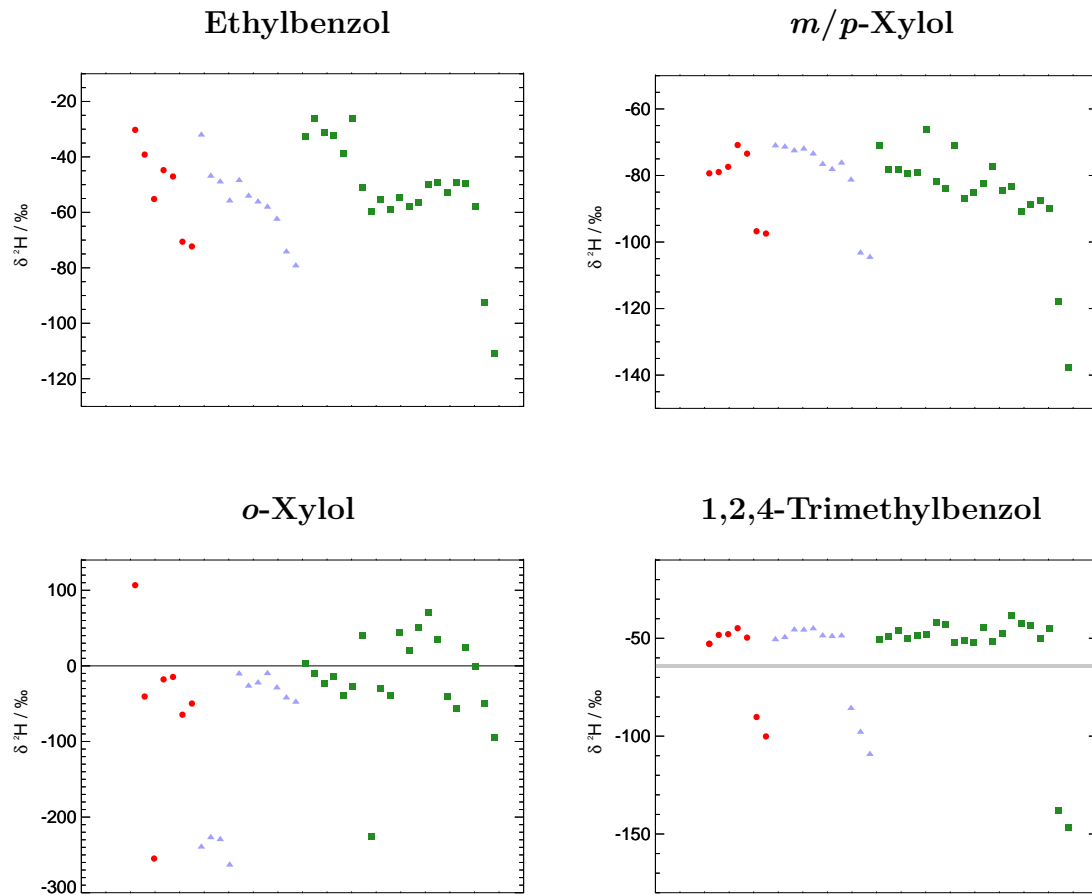
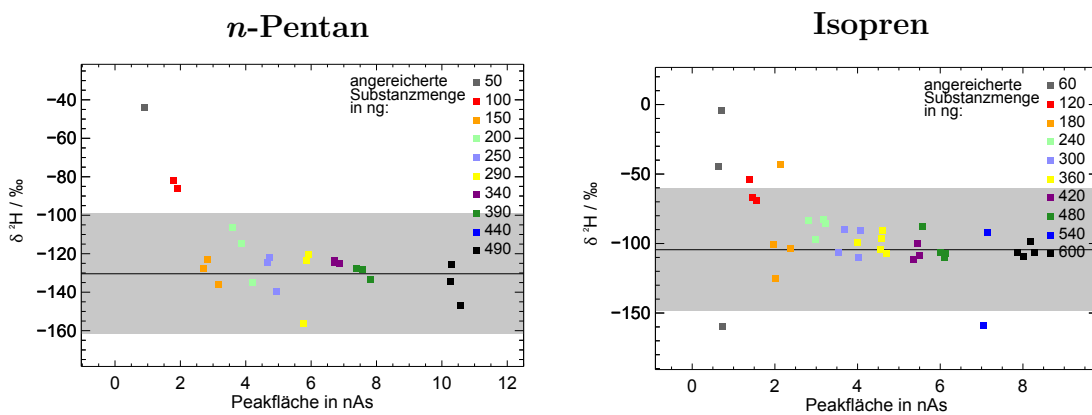


Abbildung E.1: Wie Abbildung 3.6: Einfluss der Konditionierung des Keramikrohres im Pyrolyse-Ofen auf die $\delta^2\text{H}$ -Werte der Substanzen aus der VOC-Test-Mischung

E.2 Detektionslimit – VOC-Test-Mischung



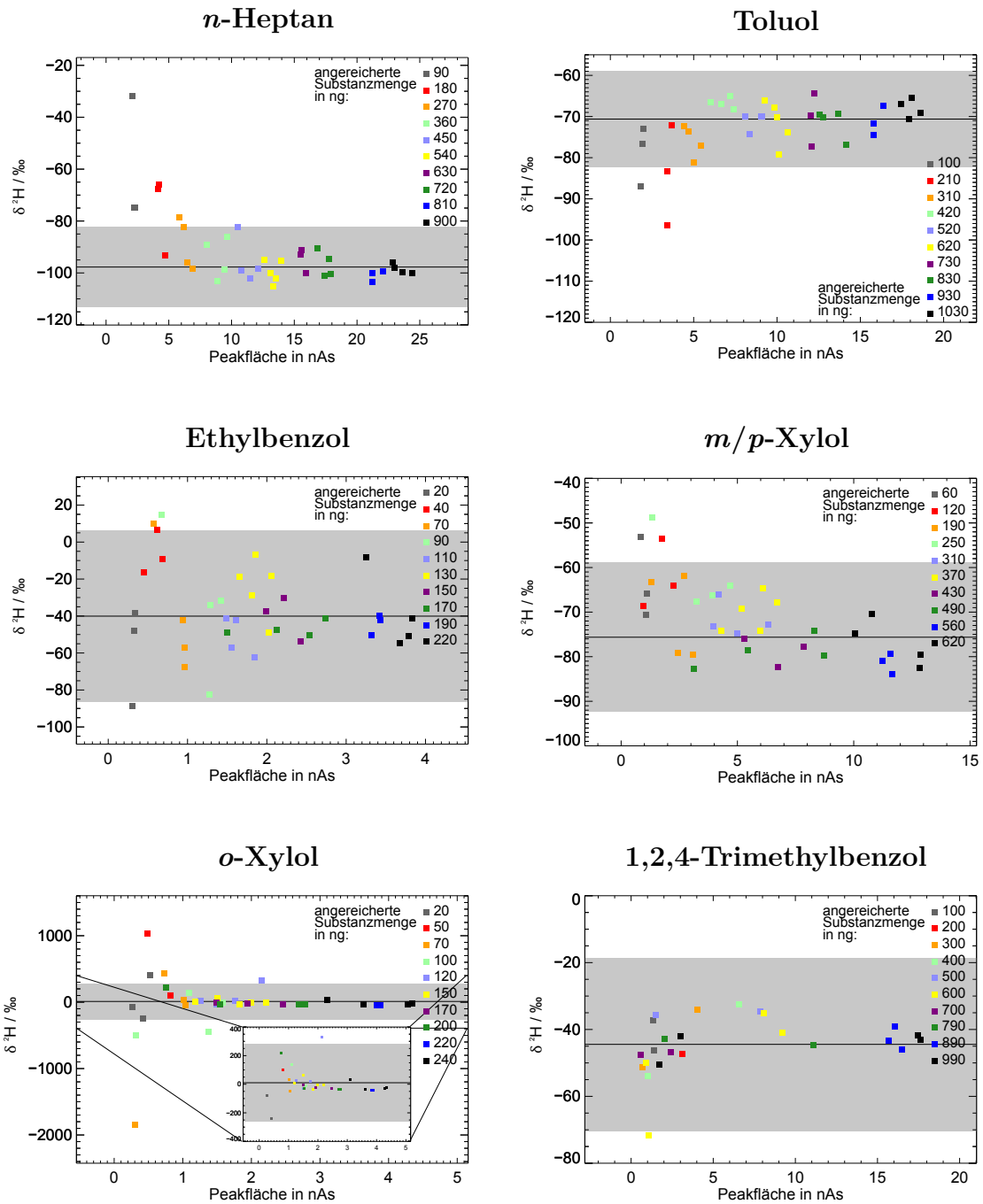


Abbildung E.2: Wie Abbildung 3.13: Anzureichernde Mindestmenge der in der VOC-Test-Mischung enthaltenen Substanzen, um verlässliche $\delta^2\text{H}$ -Werte bestimmen zu können.

E.3 Übersicht der Außenluftmessungen

Tabelle E.1: Übersicht der in Kapitel 4.1.2 diskutierten Außenluftmessungen. Die Nummer der Messung entspricht der in dem Kapitel verwendeten Nummerierung. Das Datum und die Uhrzeit gibt den Startpunkt der Probenanreicherung an. Bei einem Anreicherungsfluss von 1400 mL/min entspricht die Sammelzeit für die in der letzten Spalte angegebenen Volumina von 200 L oder 250 L 150 min bzw. 180 min.

Messung	Datum	Uhrzeit	Volumen in L
1	13.02.15	07:15	200
2	17.02.15	17:45	200
3	17.02.15	22:30	200
4	18.02.15	11:15	170*
5	19.02.15	10:30	200
6	19.02.15	15:10	200
7	19.02.15	19:45	180*
8	20.02.15	00:25	200
9	20.02.15	05:00	200
10	09.03.15	10:35	200
11	10.03.15	08:35	130*
12	11.03.15	08:00	200
13	11.03.15	13:45	200
14	12.03.15	07:35	200
15	12.03.15	12:05	200
16	16.03.15	09:10	200
17	16.03.15	13:55	200
18	17.03.15	10:20	200
19	18.03.15	07:20	200
20	19.03.15	07:10	200
21	19.03.15	11:45	200

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

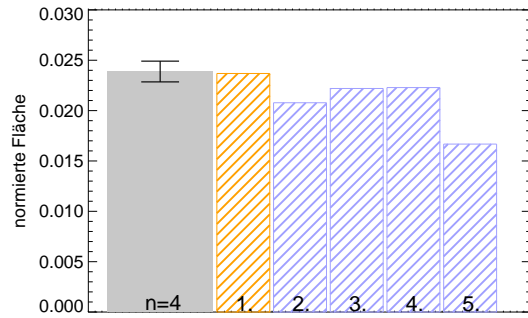
*Es wurden keine 200 L angereichert, weil der Anreicherungsfluss nicht die eingestellten 1400 mL/min erreicht hat.

Übersicht der Außenluftmessungen – Fortsetzung

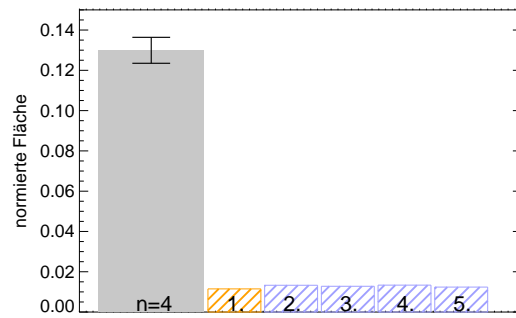
Messung	Datum	Uhrzeit	Volumen in L
22	20.03.15	07:25	200
23	23.03.15	09:30	200
24	23.03.15	14:00	200
25	02.07.15	15:30	200
26	02.07.15	20:05	200
27	03.07.15	00:45	200
28	03.07.15	05:20	200
29	03.07.15	10:00	200
30	25.09.15	05:55	200
31	25.09.15	10:30	200
32	05.10.15	09:00	200
33	05.10.15	13:30	200
34	06.10.15	07:10	200
35	12.10.15	09:50	250
36	12.10.15	14:55	250
37	13.10.15	10:05	250
38	05.11.15	08:50	250

E.4 Detektionslimit – Außenluft aus Gasflasche

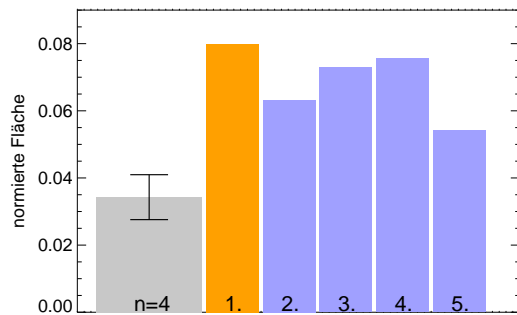
Ethylbenzol



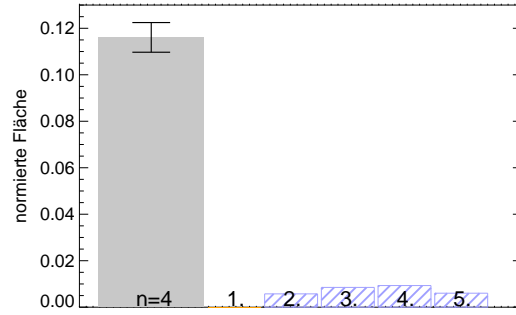
n-Heptan



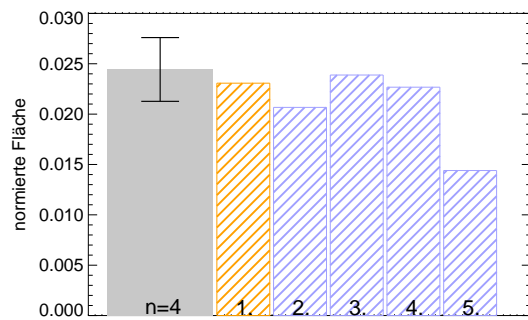
m/p-Xylol



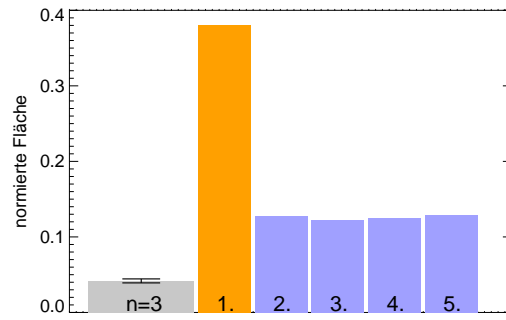
n-Oktan



o-Xylol



n-Pentan



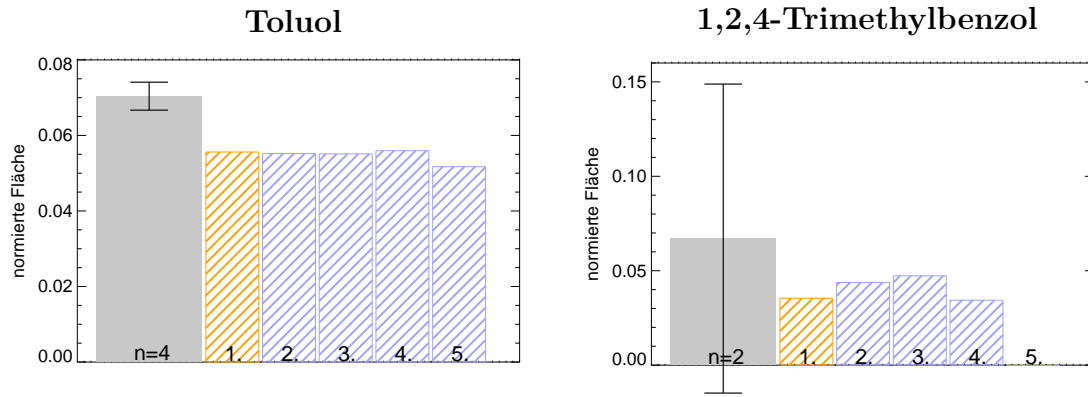
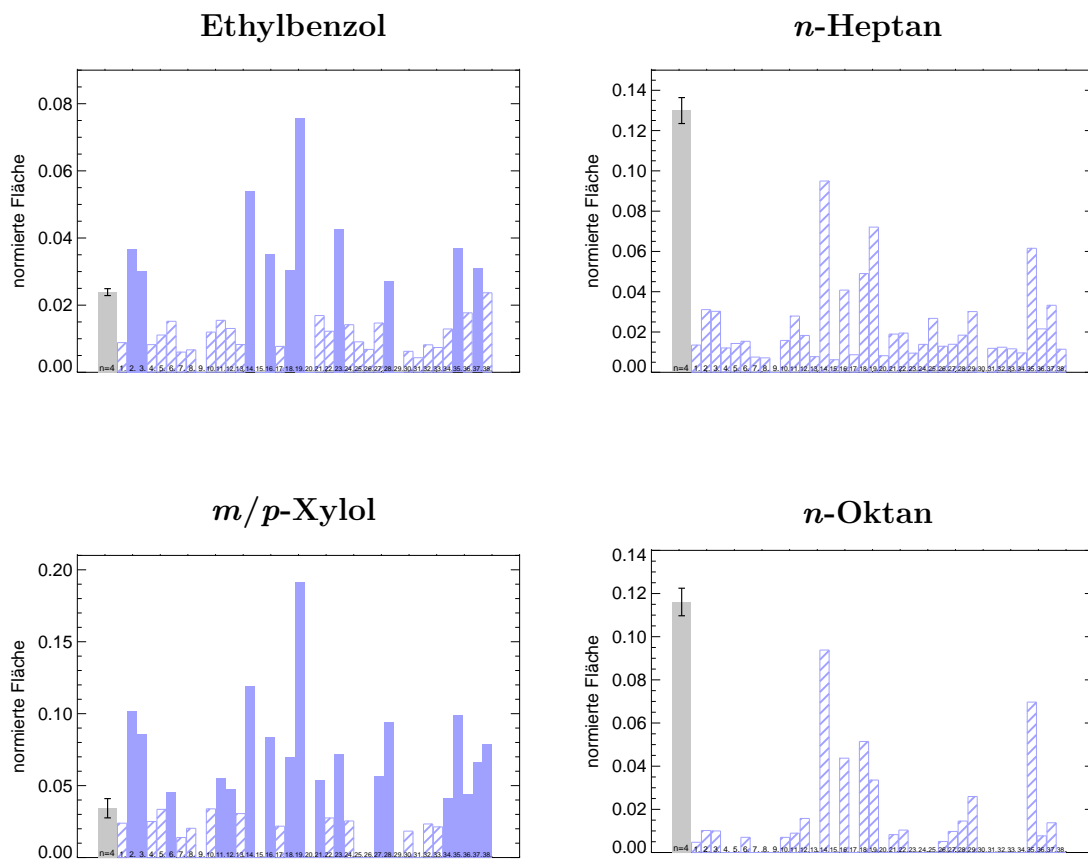


Abbildung E.3: Wie Abbildung 4.6: Vergleich der Peakflächen bei der Analyse von Außenluft aus einer Gasflasche, um sicherzustellen, dass die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge angereichert wurde.

E.5 Detektionslimit – Balkonluft



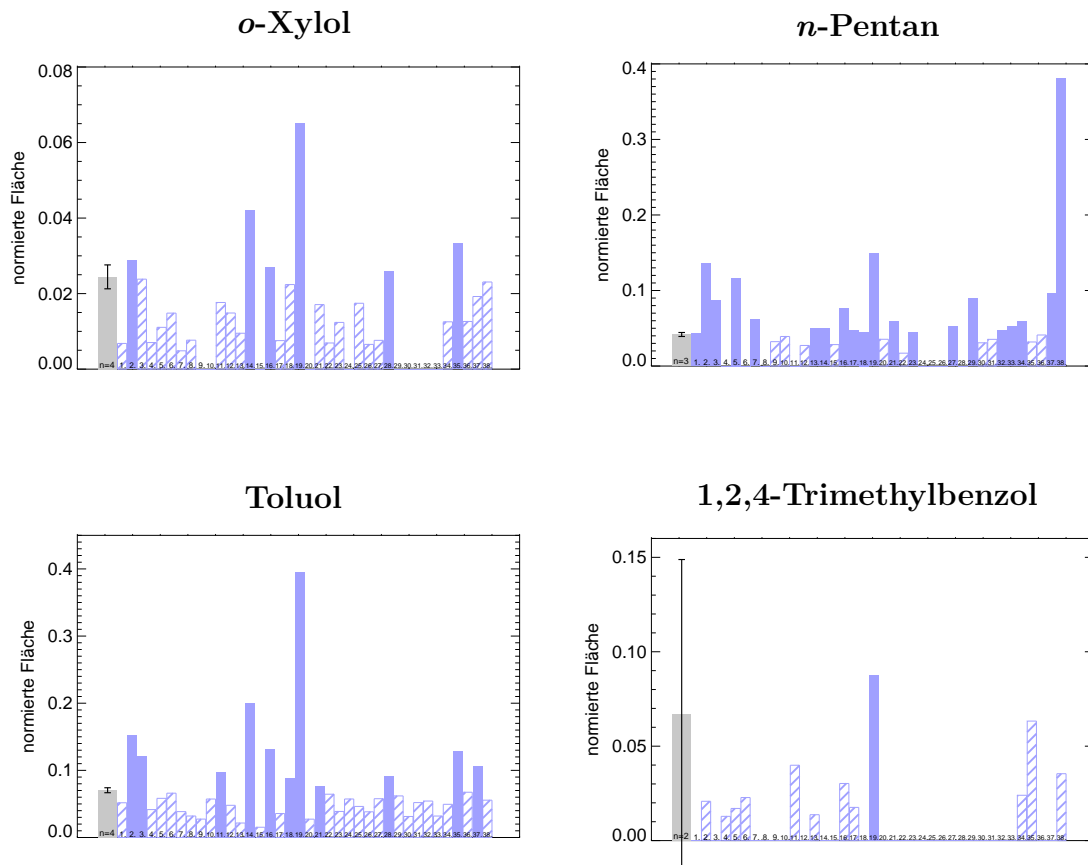


Abbildung E.4: Wie Abbildung 4.9: Vergleich der Peakflächen bei der Analyse von Außenluft, um sicherzustellen, dass die für das Detektionslimit erforderliche Mindestmenge angereichert wurde.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei Professor Dr. Ralf Koppmann, der mir die Möglichkeit zu dieser Arbeit gab und durch zahlreiche fachliche Diskussionen und Anregungen maßgeblich zu deren Entstehung beitrug.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Dr. Marc Krebsbach, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Seine umfangreiche Unterstützung durch fachliche Ratschläge und konstruktive Kritik hat meine Arbeit stets bereichert.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Peter Wiesen für die Erstellung des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit.

Für tatkräftige Unterstützung und produktive Zusammenarbeit bei den Messungen der Pflanzenemissionen in der Pflanzenkammer im Forschungszentrum Jülich bedanke ich mich herzlich bei Dr. Thorsten Hohaus und Stefanie Andres.

Ich bedanke mich zudem bei Dr. Ralf Kurtenbach und Michael Gallus für ihre Unterstützung zur Herstellung der VOC-Test-Mischung. Außerdem danke ich Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht für die Unterstützung bei den Aufnahmen der REM-Bilder des Keramikrohres.

Mein Dank gilt zudem der gesamten Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik für das inspirierende und produktive Arbeitsklima.

Ebenso bedanke ich mich von ganzem Herzen bei Ina Halberstadt und bei meiner Familie für die Unterstützung in jeder Phase während der Entstehung dieser Arbeit. Insbesondere gilt mein Dank Joachim Meisehen, der Zeit und Mühe in das Korrekturlesen dieser Arbeit investiert hat.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat bisher noch keiner anderen Prüfungskommission zur Begutachtung vorgelegen.

Wuppertal, den 19. Mai 2016

Thomas Meisehen