
Charakterisierung des Ozonmonitors Modell 205

von

Robert Gutmann

Bachelorarbeit im Fach Meteorologie

vorgelegt dem Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik (FB 08)

der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

am 10.02.2015

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Hoor
2. Gutachter: Dr. Heiko Bozem

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Mainz, den 10.02.2015

Robert Gutmann
Flugzeugmessungen und Transportprozesse
Institut für Physik der Atmosphäre
Johann-Joachim-Becherweg 21
Johannes Gutenberg-Universität
D-55128 Mainz
rgutmann@students.uni-mainz.de

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ozonmonitor Modell 205 der Firma 2BTechnologies charakterisiert. Zielsetzung hierbei ist der Einsatz des Gerätes bei Flugzeugmesskampagnen im Bereich der Troposphäre.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern eine quantitative Aussage zur Gesamtunsicherheit des Messgerätes sowie eine Aussage zur Abhängigkeit der Messung von Schwankungen der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchte. Die Präzision des Gerätes liegt unter Laborbedingungen bei 1,60 ppb. Für die Gesamtunsicherheit ergab sich somit ein Wert von 2,16 ppb für trockene Luft bis 200 ppb Ozon. Anhand eines *Allan-Plots* konnte eine optimale Mittelungszeit von 15 Minuten bestimmt werden.

Schwankungen der Umgebungs- und der Gastemperatur ergaben keine signifikante Beeinflussung des Ozonmischungsverhältnisses. Allerdings muss bei Zellentemperaturen unter 30 °C von einem größeren Rauschband ausgegangen werden. Hinsichtlich der Luftfeuchte wurde ebenfalls kein Einfluss auf das Ozonmischungsverhältnis festgestellt. Diese Aussage muss allerdings mit weiteren Messungen auf ihre Stabilität überprüft werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Ziele und Gliederung der Arbeit	2
2. Ozonchemie	4
2.1. Was ist O ₃ ? - Eigenschaften und geschichtliche Entwicklung von Ozon	4
2.2. Quellen und Senken des atmosphärischen Ozons	5
2.2.1. Ozon in der Stratosphäre und in der Tropopausenregion	5
2.2.2. Quellen des Ozons in der Troposphäre	5
2.2.3. Senken des Ozons in der Troposphäre	9
3. Aufbau und Funktionsweise des Ozonmonitors Modell 205	10
3.1. Aufbau des Ozonmonitors Modell 205	10
3.2. Das Messprinzip der UV-Absorption im Ozonmonitor Modell 205	11
4. Charakterisierung des Ozonmonitors Modell 205	15
4.1. Spezifikationen	15
4.1.1. Systematische Abweichung	16
4.1.2. Ansprechzeit	18
4.1.3. Präzision und Rauschen	21
4.1.4. Gesamtunsicherheit, Allan-Varianz und Drift	23
4.2. Charakterisierte Abhängigkeiten	27
4.2.1. Temperaturabhängigkeit	27
4.2.2. Feuchteabhängigkeit	29
4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	35
A. Anhang	37
A.1. Methode der kleinsten Quadrate und lineare Regression	37
A.2. Messungen zur Feuchteabhängigkeit - Unterschied zweier Verfahren zur Be- feuchtung des Messgases	37
Literaturverzeichnis	40

1. Einleitung

1.1. Motivation

Nach heutigem Kenntnisstand hat das Spurgas Ozon (chemische Summenformel: O_3) einen signifikanten Einfluss auf das Leben auf der Erde. In der Stratosphäre, in etwa 25 km Höhe über dem Meeresspiegel auftretende hohe Ozonmischungsverhältnisse von bis zu 10 ppm^1 bilden die sogenannte Ozonschicht. Diese Schicht absorbiert die energiereiche UV-Strahlung der Sonne zu großen Teilen, bevor sie die Erdoberfläche erreichen kann und schützt somit hoch entwickelte Organismen, wie viele Pflanzen, Tiere und den Menschen vor Mutationen und Zellzerstörung. Durch Fernerkundungsmessungen ausgelöst, wurde in einer Veröffentlichung 1985 erstmals der Rückgang der Ozonkonzentration über der Antarktis ab 1977 diskutiert. Weitere Fernerkundungs- und *in situ*- Messungen bestätigten diese Beobachtungen. Das sogenannte Ozonloch ist seitdem auch in den Medien und der Gesellschaft viel diskutiert (Wallace und Hobbs, 2006).

Im Bereich der freien Troposphäre und planetaren Grenzschicht entsteht Ozon durch natürliche und anthropogene Quellen. Vor allem städtische Gebiete zeigen hohe Ozonwerte im Bereich der Grenzschicht. Durch dessen starke oxidierende Wirkung nimmt das Gas auch Einfluss auf den Menschen und kann Hautirritationen und Reizungen der Schleimhäute verursachen. So wurde im Jahr 1997 mit etwa 300 ppb^2 das bislang höchste in der Grenzschicht registrierte Ozonmischungsverhältnis in der Metropol-Region Mexico City gemessen (West et al., 2004). Im Dezember 2005 wurde in Cotonou, dem Regierungssitz des afrikanischen Staates Benin, ein Ozonwert von 295 ppb registriert, der durch das Zusammenspiel von Biomassenverbrennung, hohen Konzentrationen von Stickoxiden und VOCs (englisch für: *volatile organic compounds* = *flüchtige organische Verbindungen*) entstehen konnte (Minga et al., 2010).

In Deutschland liegt laut Umweltbundesamt die Schwelle, ab der die Bevölkerung über poten-

¹ppm steht für parts-per-million und beschreibt den Volumenanteil des betrachteten Stoffes im Verhältnis zum Gesamtvolumen multipliziert mit 10^{-6} .

²Die Einheit ppb steht für parts-per-billion und beschreibt den Anteil des betrachteten Stoffes im Volumenverhältnis zum Gesamtvolumen multipliziert mit 10^{-9} . Zur besseren Unterscheidung dieser Einheit vom Massenanteil, der ebenfalls in ppb angegeben werden kann, ist die Benutzung der Indizes ppb_v und ppb_m mitunter üblich. Da in dieser Arbeit ausschließlich Volumenmischungsverhältnisse verwendet werden, wurde der Index jeweils weggelassen.

tiell riskante Ozonwerte informiert wird und Verhaltensempfehlungen ausgesprochen werden, bei $180 \mu\text{g m}^{-3} = 88,7 \text{ ppb}$, gemittelt über eine Stunde (Jörss et al., 2010).

Aufgrund der starken Oxidationswirkung nimmt Ozon auch signifikant Einfluss auf chemische Reaktionen in der Troposphäre. Es steht in engem Zusammenhang zu chemischen Kreisläufen und begünstigt je nach Umgebungsbedingungen die Bildung oder den Abbau ebenfalls klimawirksamer Substanzen, wie z.B. dem Hydroxyl-Radikal OH oder den bereits erwähnten Stickoxiden NO_x (Wallace und Hobbs, 2006; Seinfeld und Pandis, 1998; Zellner, 2011). Diese Klimawirksamkeit hat vor allem im 20. Jahrhundert in den Erd- und Atmosphärenwissenschaften dazu geführt, dass Ozon in der Atmosphäre intensiv erforscht und vermessen wurde. So wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts Ozonkonzentrationen zunächst durch chemische Verfahren bestimmt, bis Fabry und Buisson 1921 die Methode der UV-Absorption etablierten, die noch heute in modernen Messgeräten angewandt wird, so auch in dem in dieser Arbeit charakterisierten Ozonmonitor (Dobson und Harrison, 1926).

Seit jeher versucht der Mensch, die Atmosphäre und das Klima unseres Planeten zu erforschen und zu verstehen. Dabei ist es von elementarem Interesse, jene Stoffe zu untersuchen, die Einfluss auf dieses System nehmen. Spurengase, wie unter anderem Ozon, werden häufig mittels flugzeuggetragener Messsysteme analysiert. Durch wiederholte Messungen an unterschiedlichen Orten und in verschiedenen zeitlichen Abständen ist es möglich, diese Spurengase, deren Entstehung, Verteilung und Transport in der Atmosphäre besser zu verstehen und damit ungeklärte Fragen zum planetaren Klima zu beantworten. Dabei bestimmen sowohl die Menge der Daten, als auch deren Qualität eine wesentliche Rolle, wie umfassend und genau diese Antworten ausfallen.

1.2. Ziele und Gliederung der Arbeit

Der Ozonmonitor Modell 205 der Firma 2BTechnologies eignet sich nach Aussage von 2BTechnologies (2011) mit seiner hohen zeitlichen Auflösung (minimal 2 Sekunden) und seiner hohen Messgenauigkeit von $0,87 \text{ ppb}$ (bei Mittelungszeiten von 10 Sekunden) sowie seiner Robustheit und geringen Größe zum Einsatz bei flugzeuggetragenen Messungen von Ozonmischungsverhältnissen³ (2BTechnologies, 2011). Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Ozonmonitor verschiedene Tests durchgeführt, um ihn zu charakterisieren und somit langfristig für den Flugzeugbetrieb einsatzfähig zu machen.

Zunächst ist es notwendig, die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen des Gerätes

³Das Wort Ozonmischungsverhältnis wird im folgenden auch mit $\text{O}_3\text{-MV}$ abgekürzt.

zu überprüfen oder gegebenenfalls anzupassen. Außerdem soll die Abhängigkeit der Ozonmessungen von äußeren Einflüssen untersucht werden. Hierbei stehen die Abhängigkeit von Temperatur-, Feuchte- und Druckschwankungen im Vordergrund. Diese Untersuchungen sollen es ermöglichen, mit der Messung verbundene Fehler zukünftiger Messdaten zu minimieren und deren genauen Einfluss zu kennen.

Diese Arbeit gliedert sich entsprechend der formulierten Zielsetzung im Anschluss an diese Einleitung in vier weitere Kapitel. Kapitel zwei beschäftigt sich mit den Eigenschaften und der atmosphärischen Prozessierung von Ozon, dabei liegt der Schwerpunkt auf der Ozonentstehung in der Troposphäre, da das Gerät vorrangig in diesem Bereich zum Einsatz kommen wird. Im dritten Kapitel werden die technischen Aspekte des Ozonmonitors Modell 205 besprochen. In diesem Abschnitt geht es um das Messprinzip der UV-Absorption, den mechanischen Aufbau des Monitors und die Umsetzung des Messprinzips in demselben. Kapitel vier bildet den experimentellen Teil der Arbeit. Dabei werden die erwähnten Tests und dazugehörige Messaufbauten näher erläutert und die Ergebnisse dargestellt und ausgewertet. Der letzte Abschnitt fasst die Ergebnisse der Arbeit im Sinne der oben beschriebenen Zielsetzung zusammen und gibt einen Ausblick auf noch durchzuführende Messungen.

2. Ozonchemie

In diesem Kapitel werden theoretische Aspekte des Spurgases Ozon behandelt. Dabei wird zunächst auf verschiedene Eigenschaften des Gases und die geschichtliche Entwicklung der Ozonforschung eingegangen. Anschließend werden detailliert die Quellen und Senken des Ozons in der Troposphäre diskutiert.

2.1. Was ist O₃? - Eigenschaften und geschichtliche Entwicklung von Ozon

Ozon ist ein giftiges, bläuliches und sehr reaktives Spurengas, das in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in der Erdatmosphäre vorkommt. Seine stark oxidierende Wirkung, die bei der Reaktion mit den Schleimhäuten den charakteristischen beißenden Geruch hervorruft wurde bereits erwähnt und ist ursächlich für die Auflösung diverser gummi- und kunststoffhaltiger Materialien. In hohen Konzentrationen ist das Gas für viele Organismen giftig und unter atmosphärischen Standardbedingungen ($p = 1013,25 \text{ hPa}$, $T = 288,15 \text{ K}$) extrem brandfördernd. Durch Beimischung von Methan (CH₄) oder Stickstoffdioxid (NO₂) wird die Brennbarkeit des Gases bis hin zur Explosivität erhöht. Bei zahlreichen Labortests wurde festgestellt, dass Ozon sehr reaktiv mit Edelstahl ist und somit bei jeglichen Versuchen mit Ozon edelstahlfreies Material, wie beispielsweise PFA oder PTFE, verwendet werden sollte.

Bereits 1839 bemerkte Christian Friedrich Schönbein bei Laborexperimenten ein Gas mit einem „merkwürdigen, beißenden Geruch“ und folgerte die Existenz einer weiteren Sauerstoffverbindung, neben dem bekannten O₂, der er den Namen „Ozon“ (von griechisch *ozein* = *riechen*) gab. Kurze Zeit später postulierte er die Anwesenheit von Ozon in der Atmosphäre, doch erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden detailliertere Untersuchungen zur atmosphärischen Verteilung des Ozons unternommen. Sydney Chapman entwickelte eine Theorie zur stratosphärischen Ozonbildung durch Sauerstoffphotolyse. Viele Jahrzehnte hielt sich diese Theorie in Verbindung mit der Annahme, dass das Gas ausschließlich durch den Transport aus der Stratosphäre in bodennahe Schichten gelangte. Mittlerweile ist bekannt, dass es auch in der Troposphäre Mechanismen zur Ozonentstehung gibt, die durch steigende Emissionen anthropogener Abgase beschleunigt werden (Wallace und Hobbs, 2006; Seinfeld und Pandis, 1998; Zellner, 2011).

2.2. Quellen und Senken des atmosphärischen Ozons

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die Quellen und Senken von Ozon in der Atmosphäre. Da der Ozonmonitor Modell 205 vorrangig in der Troposphäre betrieben werden soll, wird in diesem Abschnitt der Schwerpunkt auf den Quellen und Senken von Ozon in dieser atmosphärischen Schicht liegen. Der Unterabschnitt zu den Entstehungs- und Austauschprozessen im Bereich der Stratosphäre und Tropopause führt lediglich auf diesen Schwerpunkt hin.

2.2.1. Ozon in der Stratosphäre und in der Tropopausenregion

Etwa 90% des gesamten atmosphärischen Ozons befindet sich in der Stratosphäre und bildet dort die Ozonschicht. Sie schützt sowohl die Lebewesen auf der Erde vor der gesundheitsschädlichen UV-Strahlung und beeinflusst maßgeblich das Temperaturprofil und einige chemische Reaktionen der Stratosphäre. Sydney Chapman erklärte im Jahr 1930 mit dem heute nach ihm benannten *Chapman-Zyklus* die Prozessierung von Ozon in der Stratosphäre. Dabei wird auf Kosten der solaren UV-Strahlung ständig Ozon produziert und abgebaut wird, was mit dem Freiwerden von Wärmeenergie verbunden ist (Wallace und Hobbs, 2006).

Am Übergang zwischen Stratosphäre und Troposphäre, der Tropopause, finden Austauschprozesse statt, bei denen auch Ozon beteiligt ist. In ihrem Beitrag zum fünften Assessment Report des Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC) gehen Myhre et al. (2013) u.a. auf diese Austauschprozesse ein. Sowohl die Resultate diverser Modell-Studien, die zwischen 2006 und 2013 veröffentlicht wurden, als auch experimentelle Ergebnisse von 1994 bis 2001 sprechen von einem mittleren Ozontransport von etwa 500 Tgyr^{-1} von der Stratosphäre in die Troposphäre. Diese nicht unerhebliche Menge Ozon bildet die Grundlage für die im Folgenden noch näher diskutierten Entstehungsmechanismen in der Troposphäre.

2.2.2. Quellen des Ozons in der Troposphäre

Der wichtigste Mechanismus der Ozonentstehung in der Troposphäre läuft in mehreren Schritten in Form von Kettenreaktionen ab, die im folgenden Absatz näher diskutiert werden.

Ein grundlegender Mechanismus der Ozonentstehung wird durch das Vorhandensein von Stickstoffdioxid in der Troposphäre ausgelöst. Bei Wellenlängen $<424 \text{ nm}$ wird das Molekül

unter Entstehung von Stickstoffmonoxid und atomarem Sauerstoff photolysiert.



Das Sauerstoffatom reagiert nahezu instantan mit molekularem Sauerstoff zu Ozon. Das M in dieser Reaktion repräsentiert einen nicht chemisch reagierenden Stoßpartner, bspw. N_2 , der überschüssige kinetische Energie absorbiert (Wallace und Hobbs, 2006).



Allerdings ist das gebildete Ozon in der Lage, Stickstoffmonoxid unter Bildung von molekularem Sauerstoff wieder in Stickstoffdioxid zu überführen.



Gleichung 2.1 bis Gleichung 2.3 bilden dabei einen Nullzyklus, der netto weder Ozon produziert noch zerstört.

Für Reaktionsmechanismen, bei denen das gebildete Ozon nicht direkt wieder abgebaut wird, werden Peroxyradikale benötigt. Diese sind ebenfalls in der Lage, Stickstoffmonoxid in Stickstoffdioxid umzuwandeln, ohne Ozon zu verbrauchen (Wallace und Hobbs, 2006; Seinfeld und Pandis, 1998).

Ein wesentlicher Reaktionsmechanismus involviert die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid. Initialisiert wird die Reaktionskette durch die Bildung von Hydroxylradikalen. Dabei entsteht zunächst durch die Photolyse von bereits zur Verfügung stehendem Ozon bei Wellenlängen $< 320 \text{ nm}$ ein angeregtes Singulett-Sauerstoff-Atom $\text{O}({}^1\mathcal{D})$. Dieses Atom bildet anschließend, ebenfalls nahezu instantan, bei der Reaktion mit Wasser das Hydroxylradikal $\text{OH} \bullet$:

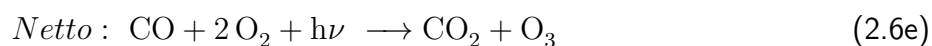
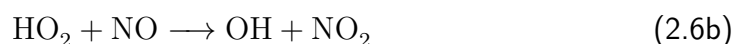


Ein weiteres für die Reaktionskette notwendiges Radikal, $\text{HO}_2 \bullet$ ¹, entsteht durch die Reaktion des Hydroxylradikals mit Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff:



¹Der das Radikal kennzeichnende Punkt bei beiden Radikalen - $\text{OH} \bullet$ und $\text{HO}_2 \bullet$ - wird im Folgenden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Reaktionskette besteht nun aus folgendem Schema:



Die Netto-Gleichung 2.6e verdeutlicht, dass für die Reaktionskette ausschließlich Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid als zu verbrauchende Ausgangsstoffe zur Verfügung stehen müssen. Alle anderen Zwischenprodukte, wie Stickoxide und die oben beschriebenen Radikale werden dagegen durch Rückreaktionen bereits im Kreislauf wiederhergestellt. Eine weitere wichtige Antwort zur Fragestellung der Ozonentstehung, bzw. in diesem Zusammenhang auch der Entstehung von Smog, liefert Gleichung 2.6b. Lange Zeit war unklar, woher das für den Reaktionsmechanismus benötigte NO_2 stammt, da es im Gegensatz zu NO nicht in ausreichenden Mengen anthropogen emittiert wird.

Beendet wird der beschriebene Mechanismus durch das Entfernen der Radikale OH und HO_2 in folgenden Reaktionen:



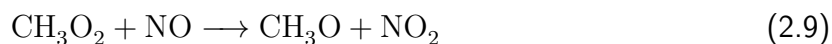
Die beiden gut löslichen Reaktionsprodukte, Wasserstoffperoxid und Salpetersäure, werden hierbei schnell durch Feuchtdeposition aus der Troposphäre entfernt (Wallace und Hobbs, 2006; Zellner, 2011).

Eine weitere Möglichkeit, wie Ozon in der Troposphäre entstehen kann, ist durch die Oxidation von Methan gegeben, die gleichsam durch das OH -Radikal initialisiert wird. Das Radikal spaltet unter Bildung von Wasser ein Wasserstoffatom vom Methan ab und bildet das Methyl-Radikal. Durch die Reaktion mit Sauerstoff wird daraus nahezu instantan das Methyl-Peroxy-Radikal CH_3O_2 gebildet. Beide Gleichungen lassen sich zusammenfassen zu:

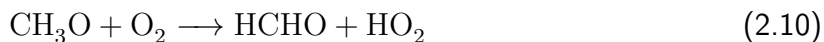


Unter troposphärischen Bedingungen reagiert CH_3O_2 vor allem mit Stickoxiden und HO_2 , wobei für die Ozonbildung vor allem die Reaktion mit NO bedeutend ist. Sie resultiert in der

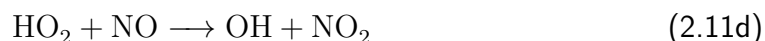
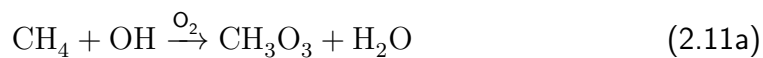
Bildung des Methoxy-Radikals CH_3O .



Das Methoxy-Radikal reagiert nun weiter mit Sauerstoff und bildet HO_2 , das über die Gleichgewichtsreaktion Gleichung 2.6b in der Rückbildung von OH resultiert.

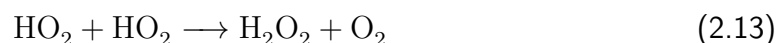


Der weitere Verlauf der Reaktionskette ähnelt dem Gleichungsschema 2.6 und enthält außer den beschriebenen Reaktionen noch die Gleichungen 2.6b bis 2.6d. Das Schema zeigt, dass in diesem Zyklus pro Methan-Molekül zwei Ozonmoleküle gebildet werden.



Die Reaktion 2.9 läuft nur unter Anwesenheit von Stickstoffmonoxid in ausreichend hohen Konzentrationen ab. Andernfalls ist auch die Reaktion des Methyl-Peroxy-Radikals mit HO_2 möglich. Das daraus entstehende CH_3OOH kann allerdings sowohl durch Feuchtdeposition aus der Atmosphäre entfernt werden, als auch in einem nächsten Schritt direkt wieder für Rückbildung der Ausgangsstoffe der Reaktionskette, OH und CH_3O_2 , genutzt werden. Diese Teilreaktion bricht die Reaktionskette also nicht zwingend ab, sondern stellt eine temporäre Senke der Radikale dar.

Die primären Kettenabbruchreaktionen finden wieder über die Bildung von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid statt (Wallace und Hobbs, 2006; Seinfeld und Pandis, 1998).



Beide Oxidations-Mechanismen funktionieren gleichermaßen, indem sie das reaktive Ozon durch einen anderen Ausgangsstoff in der Reaktion mit Stickstoffmonoxid ersetzen (vergleiche

Gleichung 2.6b und Gleichung 2.11b) und somit netto Ozon produziert wird.

2.2.3. Senken des Ozons in der Troposphäre

Zellner (2011) beschreibt im Artikel *Ozonbildung und katalytische Abbauzyklen* drei verschiedene Zyklen des Ozonabbaus. Zunächst begünstigt je nach Anwesenheit der Radikale Gleichung 2.4 den Abbau von Ozon. Die primäre Senke des Gases ist allerdings durch radikalische Reaktionen, wie sie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurden, gegeben. Allgemein lässt sich als Abbaureaktion formulieren:



wobei das X für das jeweilige Radikal steht. Die wichtigsten, bereits genannten Vertreter sind hierbei das Hydroxyl-Radikal OH und das HO₂-Radikal. Als Katalysator wirkt hier der in Gleichung 2.1 bis Gleichung 2.3 beschriebene Kreislauf. Die vermehrte Produktion von NO oder der vermehrte Abbau von NO₂ führt zu einer Verschiebung des Reaktionsgefälles und kann somit Gleichung 2.14 beschleunigen.

Als dritte Möglichkeit wird im Artikel der Einfluss halogenhaltiger Radikale genannt und beschrieben. Deren Einfluss bildet für sich erneut einen komplexen Zyklus radikalischer Kettenreaktionen, die Ozon aus der Atmosphäre entfernen.

Seinfeld und Pandis (1998) heben desweiteren die Reaktion



als wichtige Abbaureaktion des Ozons hervor.

3. Aufbau und Funktionsweise des Ozonmonitors Modell 205

Dieses Kapitel beschäftigt sich im Detail mit dem Aufbau und dem Messprinzip des Ozonmonitors Modell 205. Dabei wird zunächst auf den mechanischen und optischen Aufbau des Gerätes eingegangen. Danach wird das Messprinzip der UV-Absorption und dessen Anwendung im Ozonmonitor erläutert.

3.1. Aufbau des Ozonmonitors Modell 205

Der Ozonmonitor Modell 205 ist ein Ozonmessgerät, das sich laut Hersteller aufgrund seiner Robustheit sowie des geringen Gewichts und der kompakten Bauweise zur flugzeuggetragenen Messung von Ozon eignet. Es basiert auf dem Messprinzip der UV-Absorption, das in Abschnitt 3.2 näher beschrieben wird. Der mechanische und optische Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

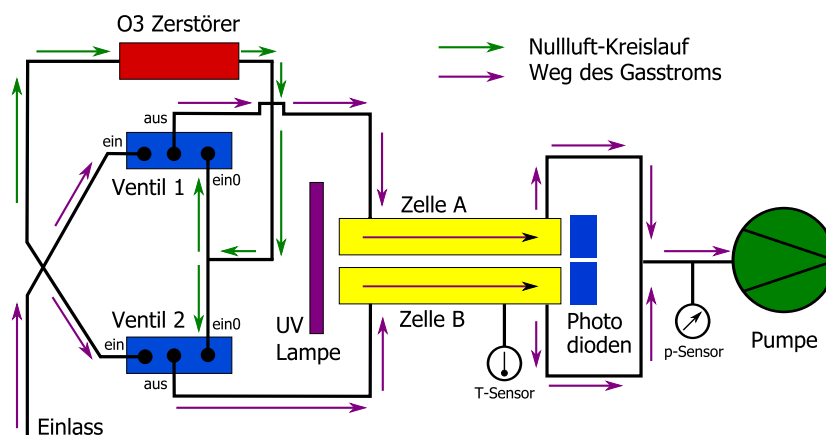


Abbildung 3.1.: Schema des internen Aufbaus des O₃-Monitors Modell 205. Dargestellt sind die Messzellen (gelb), Magnetventile (blau), der Ozonzerstörer (rot) sowie UV-Lampe, Photodioden und interne Pumpen. Der interne Messablauf wird detailliert im Text beschrieben. Grafik nach 2BTechnologies (2011).

Direkt hinter dem Geräteeinlass wird der Messgasstrom dreigeteilt. Zwei der drei Gaswege werden direkt zu je einem der Magnetventileinlässe (in Abbildung 3.1 mit *ein* bezeichnet)

geleitet, der dritte verläuft durch einen Ozonzerstörer, um danach ebenfalls aufgeteilt zu werden und zu den zweiten Einlässen (*ein0*) der Magnetventile zu führen. In der Abbildung sind Wege, die ausschließlich von ozonfreiem Gas, der sogenannten Nullluft, durchströmt werden, grün gekennzeichnet. Die Ausgänge der Ventile (*aus*) führen zu den Eingängen der Messzellen A und B. An deren Ausgang wird das Messgas durch die Pumpe abgesaugt.

Unmittelbar vor den beiden Messzellen befindet sich jeweils eine Nafion-*DewLine* im Schlauchsystem. Nafion ist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE), das in der Lage ist Wasser diffundieren zu lassen. Die Handelsmarke *DewLine* bezeichnet kurze Nafion-Schlauchstücke, die im Ozonmonitor verbaut wurden, um dem Messgas Wasserdampf zu entziehen und das Wasserdampfmischungsverhältnis konstant zu halten. Dies ist nötig, da andernfalls Feuchteinflüsse das Messergebnis verfälschen würden (vergleiche dazu Unterabschnitt 4.2.2 oder Wilson und Birks (2006)).

Kernstück des O₃-Monitors bilden die beiden 15 cm langen Messzellen, sowie eine Unterdruck-Quecksilber-UV-Lampe am Anfang und zwei Photodioden am Ende der Zellen. Die UV-Lampe emittiert Strahlung bei 254 nm in beide Zellen. In diesem Wellenlängenbereich ist Ozon sehr reaktiv und absorbiert nahezu vollständig die Strahlung als Katalysator zur photolytischen Spaltung (vgl. Abschnitt 3.2). Die beiden Photodioden registrieren die Intensität der jeweils transmittierten Strahlung und übertragen diese dem geräteinternen Mikroprozessor.

Zur Berechnung des O₃-MV benötigt der Mikroprozessor neben den beiden Intensitätswerten die Temperatur des Messgases sowie den Zelldruck. In Abbildung 3.1 ist ersichtlich, dass die Temperatur direkt im Innenraum der beiden Messzellen gemessen wird und die Druckmessung unmittelbar hinter denselben stattfindet.

3.2. Das Messprinzip der UV-Absorption im Ozonmonitor Modell 205

Ozon absorbiert UV-Strahlung bei Wellenlängen <310 nm (Wallace und Hobbs, 2006). Bei einer Wellenlänge von 254 nm findet sich ein Absorptionsmaximum, wogegen kein anderes relevantes Spurengas in der Atmosphäre Strahlung dieser Wellenlänge absorbiert. Diesen Umstand ausnutzend, basiert das Messprinzip des Ozonmonitors Modell 205, das im folgenden auf Grundlage der Ausführungen von 2BTechnologies (2011) näher diskutiert wird, auf der Methode der UV-Absorption. Hierbei emittiert die im Ozonmonitor verbaute UV-Lampe Strahlung bei 254 nm, die in der Messzelle auf die ozonhaltige Luft trifft. Durch die photolytische Spaltung von Ozon



die bei den genannten Wellenlängen auftritt, wird ein Teil der UV-Strahlung absorbiert. Der verbleibende Anteil der Strahlung wird transmittiert und deren Intensität am Ende der Messzelle durch die Photodioden gemessen.

Anhand des Gesetzes von Beer, Lambert und Bouguer, das die monotone Abnahme der Strahlungsintensität beim Durchlaufen eines Mediums beschreibt, berechnet nun der Mikroprozessor den Volumenanteil des Ozons durch

$$C_{O_3} = \frac{1}{\sigma l} \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.2)$$

für jede einzelne Zelle. Hierbei ist C_{O_3} der Volumenanteil des Ozons in Moleküle cm^{-3} , $l = 15 \text{ cm}$ die Länge der Messzelle, $\sigma = 1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Moleküle}^{-1}$ bzw. $\sigma = 308 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ der Absorptionsquerschnitt und I bzw. I_0 die gemessene Intensität der ozonhaltigen bzw. ozonfreien Luft.

Alle berechneten Ozon-Volumenanteile werden in einem weiteren Schritt in ein Volumenmischungsverhältnis in parts-per-billion (ppb) umgerechnet. Dabei wird Gleichung 3.2 zum aktuellen Volumenanteil der gemessenen Luftmasse ins Verhältnis gesetzt:

$$\mu_{O_3} = \frac{C_{O_3}}{C_{Luft}}. \quad (3.3)$$

Letzteres berechnet sich mit Hilfe der idealen Gasgleichung folgendermaßen:

$$C_{Luft} = \frac{p \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (3.4)$$

mit:

p : Luftdruck in hPa

N_A : Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022 14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

R : ideale Gaskonstante, $R = 8,314 46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : Lufttemperatur K

Der Druck- und der Temperatursensor des Ozonmonitors Modell 205 messen allerdings nicht den absoluten Luftdruck und die Lufttemperatur der das Gerät umgebenden Luftmassen, sondern Druck und Temperatur im Inneren der Messzellen. Durch die Schlauchleitungen und die verbauten Elemente (Ozonzerstörer, Ventile, Nafion-*DewLines*) ist innerhalb des Gerätes ein leichter Druckabfall zu erkennen, sodass der Zellinnendruck bei einem Umgebungsdruck von etwa 1000 hPa nur im Bereich von etwa 940 hPa liegt. Auch die Temperatur des Messgases liegt

aufgrund der Erwärmung des Gerätes im Betrieb (z.B. durch den Betrieb der Pumpen und der UV-Lampe) im Vergleich zur Umgebungstemperatur etwas höher. Um der dadurch notwendig gewordenen Druck- und Temperaturkorrektur Rechnung zu tragen, wird der Volumenanteil der Luft C_{Luft} in Abhängigkeit von einem Referenz-Volumenanteil C^* ausgedrückt, welcher für einen Referenzdruck $p^* = 1013,25$ hPa und eine Referenztemperatur $T^* = 298,15$ K berechnet wird. Der Zahlenwert für C^* berechnet sich zu $2,46 \times 10^{19}$ Moleküle cm^{-3} . Die Abhängigkeit des Volumenanteils der Luft zu C^* berechnet sich folglich mittels

$$C_{Luft} = C^* \left(\frac{p_{Zelle}}{p^*} \right) \left(\frac{T^*}{T_{Zelle}} \right) \quad (3.5)$$

mit:

p_{Zelle} : Zellinnendruck in hPa

T_{Zelle} : Zelltemperatur in K

p^* : Referenzdruck, $p^* = 1013,25$ hPa

T^* : Referenztemperatur, $T^* = 298,15$ K

Aus diesen Überlegungen folgt, dass sowohl Druck- als auch Temperaturmessung nicht die absoluten Druck- bzw. Temperaturwerte der Umgebung widerspiegeln, die Berechnung über den Referenz-Volumenanteil aber den Druckabfall und die Temperaturänderung des Gases im Gerät abfängt und die jeweiligen Änderungen zwischen den einzelnen Messwerten in die Berechnung des O_3 -MV einfließen.

Das O_3 -MV μ_{O_3} in ppb ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 3.5 in Gleichung 3.3 schließlich zu (Birks, 2007):

$$\mu_{O_3} = \frac{T_{Zelle} p^*}{\sigma l p_{Zelle} T^* C^*} \cdot 10^9 \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.6)$$

Der Ozonmonitor Modell 205 arbeitet mit beiden Messzellen parallel. Jedoch sind beide Zellen unabhängig voneinander; es werden lediglich jeweils zwei zeitlich zusammengehörende Messergebnisse gemittelt. Das Prinzip der Datenaufzeichnung wird in Abbildung 3.2 grafisch verdeutlicht.

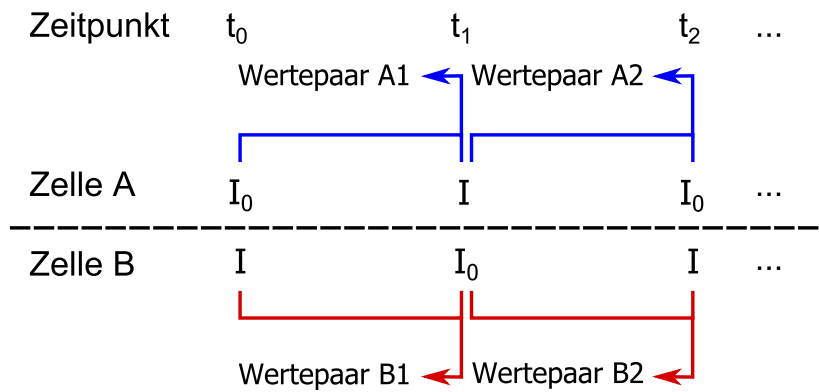


Abbildung 3.2.: Veranschaulichung der Datenaufzeichnung des O₃-Monitors Modell 205. Beide Zellen messen parallel und unabhängig voneinander. Nach jeweils zwei Sekunden wird ein Messwert ausgegeben, der aus den beiden jeweils letzten gemessenen Intensitäten resultiert. Eine detailliertere Beschreibung des Messprinzips findet sich im Fließtext.

Die beiden Zellen werden jeweils in Intervallen von je zwei Sekunden durchströmt. Das Durchströmen der Zellen wird von den Magnetventilen gesteuert und wechselt zwischen ozonhaltigem Messgas und Nullluft; dies allerdings jeweils entgegengesetzt für beide Zellen. Zum Zeitpunkt t_0 sei in Zelle A die Intensität einer ozonfreien Messung I_0 und in Zelle B die Intensität einer Messung ozonhaltiger Luft I bekannt. Im ersten Zeitintervall $[t_0, t_1]$ bekommt Zelle A nach einem Umschalten der Magnetventile nun ozonhaltiges Messgas und Zelle B Nullluft. Zelle A misst in dieser Zeit die Intensität I , Zelle B die Intensität I_0 der ozonfreien Luft. Zum Zeitpunkt t_1 wird ein O₃-MV aus den beiden markierten Werten $I_0(t_0)$ und $I(t_1)$ von Zelle A berechnet. Zeitgleich wird ein O₃-MV mit den beiden Werten $I(t_0)$ und $I_0(t_1)$ aus Zelle B berechnet und die Magnetventile tauschen die Einlassströme. Die beiden O₃-MV werden gemittelt und ausgegeben. Im Intervall $[t_1, t_2]$ wird in Zelle A ozonfreie Luft gemessen; somit steht zum Zeitpunkt t_2 ein Wert I_0 zur Verfügung, der mit dem Intensitätswert von t_1 zum neuen O₃-MV verrechnet wird. Analog misst Zelle B die Intensität I in $[t_1, t_2]$ und verrechnet diese mit $I_0(t_1)$ zu einem neuen O₃-MV. Wiederum werden beide Werte gemittelt und ausgegeben; die Magnetventile tauschen erneut die Einlassströme. Es wird also von jeder Zelle jeder Wert zweimal zur Berechnung von zwei aufeinanderfolgenden Mischungsverhältnissen verwendet.

Im Normalbetrieb des Ozonmonitors wird lediglich das arithmetisch gemittelte Mischungsverhältnis beider Zellen auf dem Display ausgegeben und im Speicher geloggt. Durch eine entsprechende Einstellung ist es aber auch möglich, die Einzelergebnisse der beiden Messzellen aufzunehmen (2BTechnologies, 2011).

4. Charakterisierung des Ozonmonitors

Modell 205

Das folgende Kapitel beinhaltet die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit. Es wurden zunächst die im Benutzerhandbuch angegebenen Spezifikationen überprüft und anhand von Labormessungen soweit möglich, reproduziert. Im zweiten Teil des Kapitels erfolgte eine umfassende Testreihe zur Temperaturabhängigkeit der Ozonmessung. Abschließend wurde noch eine Messung zur Feuchteabhängigkeit der Ozonmesswerte durchgeführt.

4.1. Spezifikationen

Jedes Messgerät unterliegt gewissen Unsicherheiten, Schwankungen und Fehlern bei der Messung einer physikalischen Größe. Um diese Fehler zu quantifizieren und damit die Güte einer Messung einschätzen zu können, ist es notwendig, verschiedene Maße zur Spezifikation des Gerätes zu kennen bzw. zu bestimmen. Im Bereich der Messung von Spurengasen und explizit im Fall des hier eingesetzten Ozonmonitors stellen sich im Bezug auf die Fehlerabschätzung folgende Fragen:

- Wie lang ist die Gasaustauschzeit des Gerätes und wie schnell spricht die Messung auf eine plötzliche Änderung des Ozonmischungsverhältnises an?
- Wie stark schwankt das gemessene Signal um den zu messenden Soll-Wert, wie stark weicht es absolut davon ab und wie groß ist die daraus resultierende Gesamtunsicherheit?
- Ist das Gerät mit einer Drift behaftet und wie lang können zur Minimierung des Rauschsignals die Messwerte gemittelt werden, ohne Drifteinflüsse zu erfahren?
- Gibt es systematische Fehler durch den Einfluss von Hardware-Komponenten des Gerätes?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden die nötigen Spezifikationsmaße des Messinstrumentes anhand von Labortests ermittelt und werden in den folgenden Unterabschnitten diskutiert.

Es wurde bei allen durchgeführten Messungen zur Einstellung eines Soll-Wertes der Ozongenerator Modell TE49C der Firma Thermo Environmental Instruments genutzt. Laut Hersteller unterliegt dieser einem Messfehler von $TU_{PS} = 1,1$ ppb (Köllner, 2013). Alle im folgenden berechneten Größen unterliegen somit ebenfalls dieser Ungenauigkeit. In die Gesamtunsicherheit des Ozonmonitors wurde dieser Fehlerwert mit eingerechnet.

4.1.1. Systematische Abweichung

Während der gesamten Messzeit mit dem Ozonmonitor konnte fortwährend eine Abweichung der Messwerte vom Soll-Wert des Ozongenerators beobachtet werden. Diese Abweichung ist vom am Ozongenerator eingestellten Soll-Wert abhängig und ergibt sich aus einem vom Messsystem verursachten Fehler. Um diesen Fehler zu bestimmen und alle Daten für folgende Tests hinsichtlich dieses Fehlers korrigieren zu können, wurden mehrere Messungen durchgeführt, bei denen schrittweise das Soll-MV des Ozongenerators erhöht wurde und anschließend über eine bestimmte Zeitspanne die Messdaten des O_3 -Monitors aufgezeichnet wurden. Zunächst wurde der Test mit den Mischungsverhältnissen 50 ppb, 100 ppb, 150 ppb und 200 ppb durchgeführt, wobei für jeden Wert jeweils eine Stunde lang Messdaten aufgezeichnet wurden (vergleiche Abbildung 4.1). Anschließend wurde der Test mit den Werten 50 ppb, 60 ppb, 70 ppb, 80 ppb, 90 ppb und 100 ppb bei Zeitspannen von jeweils 15 Minuten wiederholt. Ein dritter Datensatz bezieht Messwerte einer weiteren Messung bei 300 ppb, gemessen über einen Zeitraum von etwa 25 Minuten, mit ein. Für alle Messwerte, die beim gleichen, eingestellten Soll-Wert des Ozonge-

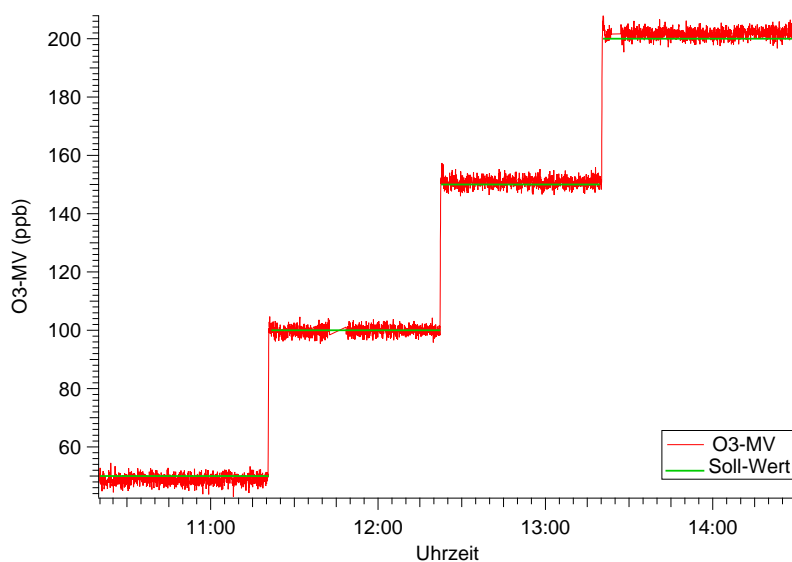


Abbildung 4.1.: Zeitreihe zur Messung des ersten Datensatzes. Aufgetragen ist das O_3 -MV sowie dessen theoretischer Soll-Wert. Es ist erkennbar, dass bei 50 ppb die gemessenen Daten etwas zu niedrig sind, bei 200 ppb allerdings etwas zu hoch. Dieser Fehler soll mit Hilfe einer Korrekturfunktion ausgeglichen werden.

nerators aufgenommen wurden, wurde nun jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet und gegen die theoretischen Soll-Werte aufgetragen (vgl. Abbildung 4.2). Die Anzahl der Datenpunkte liegt für die einzelnen Gruppen im Bereich von 700 bis 1500. Mit den

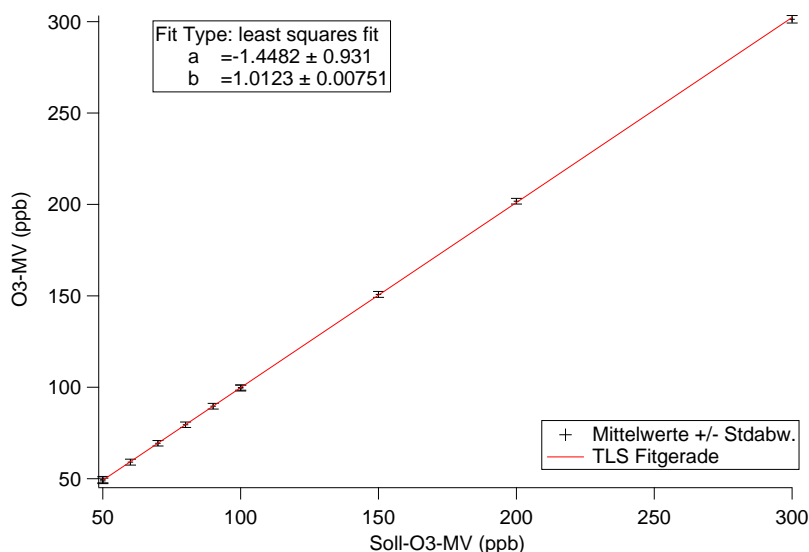


Abbildung 4.2.: Die Mittelwerte aller gemessenen O₃-MV sind über ihrem jeweiligen Soll-Wert aufgetragen. Ein linearer Fit wurde durchgeführt, dessen Parameter ebenfalls dargestellt sind.

resultierenden Punkten wurde ein linearer Fit mit der Ausgangsfunktion $f(x) = a + bx$ durchgeführt und die Parameter a und b wurden bestimmt. Die dabei vom Programm IGOR Pro 6.3.5.5 verwendete Methode der kleinsten Quadrate wird in Abschnitt A.1 näher erklärt. Für die Parameter ergaben sich die Werte $b = 1,0123 \pm 0,0075$ und $a = (-1,4482 \pm 0,9310)$ ppb. Für die auf die unkorrigierten Daten anzuwendende Korrekturfunktion muss diese Gleichung noch nach *SOLL* aufgelöst werden und die resultierende Korrekturfunktion lautet:

$$\begin{aligned} \mu_{O_3}^* &= \frac{\mu_{O_3} + 1,4482 \text{ ppb}}{1,0123} \\ &= 0,9879 \cdot \mu_{O_3} + 1,4306 \text{ ppb} \end{aligned} \quad (4.1)$$

mit:

- $\mu_{O_3}^*$: korrigiertes O₃-MV in ppb
- μ_{O_3} : unkorrigiertes O₃-MV in ppb.

Es ist zu beachten, dass diese Funktion auf Basis von Messungen mit dem Ozongenerator TE49C errechnet wurde. Dabei wurde der Fehler, dem dieses Gerät unterliegt nicht berücksichtigt. Dieser wird im folgenden Unterabschnitt 4.1.4 jedoch in der Gesamtunsicherheit der Messungen des Ozonmonitors berücksichtigt. Um die Robustheit der Korrekturfunktion zu verifizieren, wäre eine weitere Messreihe mit einem zweiten Primärstandard empfehlenswert.

Die folgenden Spezifikationen wurden mit auf Grundlage der ermittelten Korrekturfunktion korrigierten Messwerten ermittelt.

4.1.2. Ansprechzeit

Bei einer sprunghaften Änderung des O_3 -MV benötigt das Messgerät eine gewisse Zeit, um diese Änderung zu registrieren und anzuzeigen. Dabei stehen sich mit der Gasaustauschzeit und der Ansprechzeit theoretische und experimentelle Überlegungen gegenüber. Die Ansprechzeit wird experimentell ermittelt und gibt die Zeit an, bei der bei einer sprunghaften Änderung des MV 95% des neuen Wertes erreicht werden (Krause und Bozem, 2014). Hierbei ist die Wahl von 95% des Soll-Wertes schlüssig, da $0,95 \cdot 50 \text{ ppb} = 47,5 \text{ ppb}$ etwa dem Minimalwert entspricht, der unter Berücksichtigung des Gesamtfehlers (vgl. Unterabschnitt 4.1.4) vom Soll-MV eindeutig unterscheidbar ist. Das heißt, ab dem ersten Zeitintervall ($=2 \text{ s}$) nach dem Erreichen der Ansprechzeit kann man davon ausgehen, dass das Soll-MV von 50 ppb im Rahmen des Gerätefehlers erreicht wurde. Es wurde durch gleichzeitiges Umschalten der Ventile im Messaufbau (vergleiche Abbildung 4.3) ein sprunghafter Anstieg bzw. Abfall des Ozonwertes simuliert und das Verhalten des Ozonmonitors beobachtet. Der Test wurde mit einem Soll-Wert von 50 ppb und von 300 ppb jeweils mehrere Male durchgeführt. Das Ergebnis veranschaulichen Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5.

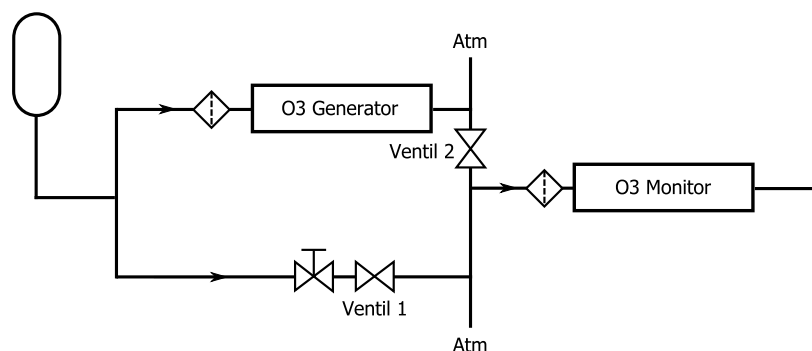


Abbildung 4.3.: Aufbau des Tests zur Ansprechzeit. Mit Hilfe der Ventile 1 und 2 konnte zwischen ozonhaltigem und ozonfreiem Strom unterschieden werden, sodass ein sprunghafter Anstieg des O_3 -MV simuliert werden konnte.

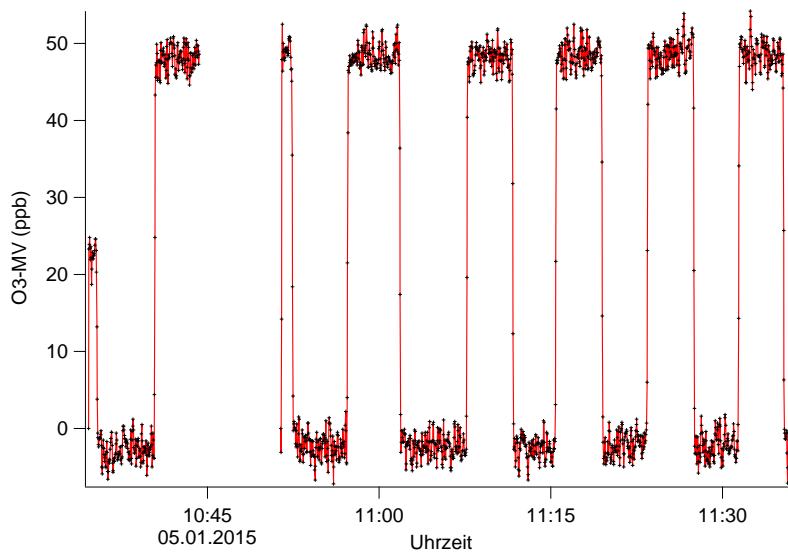


Abbildung 4.4.: Zeitreihe zur Ansprechzeit bei 50 ppb. Es wurde jeweils nach vier Minuten zwischen ozonfreiem und ozonhaltigem Messgas gewechselt. Die Datenlücke ab 10:45 Uhr resultiert aus einem zwischenzeitlichen Speichervorgang der Daten.

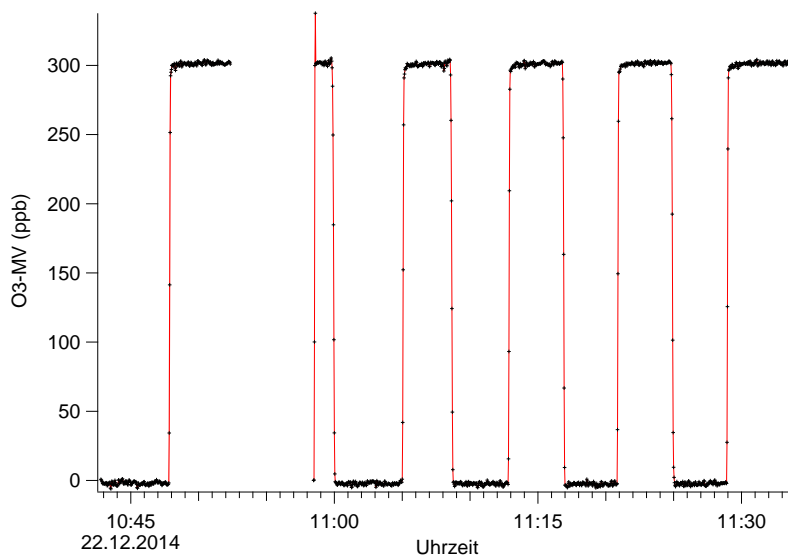


Abbildung 4.5.: Zeitreihe zur Ansprechzeit bei 300 ppb. Es wurde jeweils nach vier Minuten zwischen ozonfreiem und ozonhaltigem Messgas gewechselt. Die Datenlücke ab 10:52 Uhr resultiert aus einem zwischenzeitlichen Speichervorgang der Daten.

Aus den Messdaten wurde für jede „Stufe“ die Ansprechzeit ermittelt und für beide O₃-MV wurden die Ergebnisse arithmetisch gemittelt. Dabei wurde jeweils zwischen dem „Sprung“ Nullluft nach Messluft und umgekehrt unterschieden. Für die Ansprechzeit ergaben sich folgende Werte:

	t_A	\tilde{t}_A	Δt_A
0 → 50 ppb	8,0 s	10 s	0,6 s
50 → 0 ppb	8,4 s	10 s	0,8 s
0 → 300 ppb	8,4 s	10 s	0,4 s
300 → 0 ppb	11,4 s	12 s	0,5 s.

Dabei stellen die Werte in der Spalte \tilde{t}_A die aufgerundeten Ergebnisse der vorhergehenden Spalte auf volle zwei Sekunden dar. Das Aufrunden ist aus zwei Gründen nötig: einerseits beträgt die zeitliche Auflösung des Ozonmonitors zwei Sekunden. Andererseits dürfen die Ergebnisse nicht theoriekonform abgerundet werden, da hierbei beispielsweise ein Wert von 8,4 s fälschlicherweise zu 8 s abgerundet würde, was zu einer Unterbestimmung der Ansprechzeit und damit verbunden einer Verfälschung des Messergebnisses führt.

Die Spalte Δt_A enthält den Fehler der jeweiligen Ansprechzeit. In der ersten Zeile der Tabelle ist erkennbar, dass eine zufällige positive Abweichung um 0,6 s einer Ansprechzeit von 8,6 s entsprechen würde. Aus diesem Grund wurde hier der Wert \tilde{t}_A auf 10 s aufgerundet, obgleich dies bei einem fehlerfreien Wert $t_A = 8,0$ s nicht erforderlich gewesen wäre. In den Zeilen 2 bis 4 wird durch das Aufrunden der berechnete Fehler bereits mit berücksichtigt. Es ist ersichtlich, dass bei 300 ppb die „Richtung“ der Änderung die Ansprechzeit geringfügig beeinflusst, während sie bei 50 ppb konstant ist. Für Messungen in der Troposphäre, in der Ozonmischungsverhältnisse größer als 100 ppb nur vereinzelt auftreten und auch Schwankungen im O₃-MV für gewöhnlich im Bereich von einigen 10 ppb liegen, kann daher generell von einer Ansprechzeit von 10 s bzw. 5 Messzyklen ausgegangen werden.

Diesen Überlegungen entgegen steht die Gasaustauschzeit. Sie wird mit Hilfe des Zellen-druckes, des Zellvolumens und des Gasflusses berechnet und gibt die Zeit an, die das Gerät theoretisch braucht, um das darin vorhandene Gas komplett auszutauschen. Sie ergibt sich durch die Formel

$$t_{Austausch} = \frac{p_{Zelle}}{1013,25 \text{ hPa}} \cdot \frac{V_{Zelle}}{F} \quad (4.2)$$

mit:

p_{Zelle} : Zellendruck in hPa
 V_{Zelle} : Zellvolumen in l
 F : Gasfluss in l s⁻¹.

Für die Berechnung von p_{Zelle} und F wurden von jeder Zeitreihe aus der oben verwendeten Testreihe die Druckwerte bzw. Flusswerte arithmetisch gemittelt. Das Zellvolumen konnte über den Händler *Envilyse* in Erfahrung gebracht werden und beträgt 3 ml pro Zelle. Daraus ergeben sich für die Gasaustauschzeit die folgenden Werte.

	50 ppb	300 ppb
p_{Zelle}	962,3 hPa	952,6 hPa
V_{Zelle}	0,006 l	0,006 l
F	2,615 l min ⁻¹	2,659 l min ⁻¹
F	0,044 l s ⁻¹	0,044 l s ⁻¹
$t_{Austausch}$	0,13 s	0,13 s.

Die theoretische Gasaustauschzeit liegt demnach unabhängig vom aktuellen Mischungsverhältnis bei 130 Millisekunden.

Vergleicht man die Gastaustauschzeit mit den experimentell ermittelten Ansprechzeiten, so unterscheiden sich die Werte um einen Faktor zwischen 70 und 100. Dieser Unterschied wird durch das Messsystem des Ozonmonitors bedingt. Zum einen legt das Messgas vom Eingang des Ozonmonitors zur Messzelle bereits einen bestimmten Weg zurück, der die reale Gasaustauschzeit der Messzelle beeinflusst. Außerdem befinden sich der Ozonzerstörer, die Magnetventile und die Nafion-*DewLines* in Flussrichtung vor den Zellen. Verursacht durch sehr große Oberflächen und Turbulenzeffekte, durch die es dem Messgas möglich ist über mehrere Sekunden im Schlauchsystem vor den Messzellen zu verbleiben, kann der Unterschied zwischen Ansprech- und Gasaustauschzeit ebenfalls erklärt werden.

4.1.3. Präzision und Rauschen

Die Präzision eines Messgerätes gibt die minimale Signalgröße an, die das Messgerät für jede Einzelmessung auflösen kann. Anders formuliert legt die Präzision fest, wie genau zwei unabhängige Messsignale, die unter gleichen äußeren Bedingungen aufgenommen wurden, unterscheidbar sind. Dabei sind im Wert der Präzision sowohl statistische, d.h. zufällige Fluktuationen, als auch gerätebedingte, unbekannte Störungen inbegriffen. Erstere können auch unter dem Begriff „Rauschen“ oder „Rauschsignal“ zusammengefasst werden (Krause und Bozem, 2014).

Experimentell wird die Präzision durch die Standardabweichung der Messwerte in einem kurzen Messabschnitt bei konstantem Mischungsverhältnis berechnet:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4.3)$$

mit:

- σ_x : Standardabweichung
- x_i : Messwert
- \bar{x} : Mittelwert der Einzelmessungen
- n : Anzahl der Messwerte.

Das betrachtete Zeitintervall muss dabei genügend kurz sein, um eventuelle Drifteffekte auszuschließen.

Im vorliegenden Fall wurde die Präzision bei Mischungsverhältnissen von 50 ppb, 100 ppb, 150 ppb und 200 ppb jeweils über einen Zeitraum von fünf Minuten berechnet. Die zugrundeliegenden Daten sind Teil des ersten Datensatzes, der in Unterabschnitt 4.1.1 bereits für die Berechnung der Korrekturfunktion verwendet wurde. Abbildung 4.6 enthält die Daten, die für die Berechnung der Präzision σ verwendet wurden, d.h. jeweils fünf Minuten bei jedem MV.

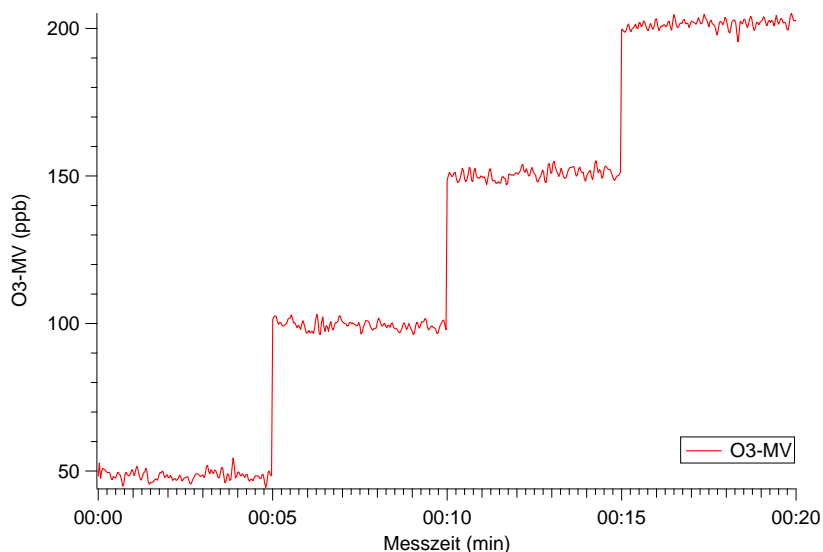


Abbildung 4.6.: Zeitreihe zur Ermittlung der Präzision. Es sind ausschließlich die Datenpunkte aufgetragen, die zur Berechnung der Standardabweichung bei jedem O₃-MV verwendet wurden.

Für σ ergaben sich folgende Werte:

σ_{50}	σ_{100}	σ_{150}	σ_{200}	σ_{res}
1,5625 ppb	1,5443 ppb	1,7752 ppb	1,5331 ppb	1,6038 ppb.

Es fällt auf, dass die Präzision unabhängig vom Soll-MV im Bereich von 1,5 bis 1,8 ppb liegt und somit im Rahmen der bei der Ozonmessung möglichen Genauigkeit einen Absolutwert darstellt. Aus diesem Grund wurden die Werte wiederum arithmetisch gemittelt und das Ergebnis wurde in der Tabelle als σ_{res} mit aufgeführt. Es ist zu beachten, dass der Wert $\sigma_{res} = 1,6038$ ppb unter Laborbedingungen, das heißt bei Raumtemperatur und trockener Luft, bestimmt wurde. Der Zahlenwert des Rauschbandes unter atmosphärischen oder anderweitig abweichenden Messbedingungen liegt höher und ist durch Messungen in der Atmosphäre noch zu quantifizieren.

4.1.4. Gesamtunsicherheit, Allan-Varianz und Drift

Ein weiteres, den Fehler eines Messgerät bestimmendes Maß ist die Genauigkeit. Sie beschreibt nach EN 60051 den Grad der Übereinstimmung zwischen dem angezeigten und dem wahren Wert der Messung (DIN, 2001). Im Falle des Ozonmonitors enthält die Genauigkeit zwei zu berücksichtigende Parameter, die sich später in der sogenannten Gesamtunsicherheit G , gleichermaßen widerspiegeln.

Zunächst geht in die Genauigkeit der Fehlerwert der in Unterabschnitt 4.1.1 berechneten Parameter zur Korrektur der systematischen Abweichung ein. Mit $\Delta b = 0,0075$ ist der Fehler der Geradensteigung sehr klein und gegenüber dem Fehler des Achsenabschnittes vernachlässigbar. Letzterer liegt bei $\Delta a = 0,9310$ ppb und wird bei der Berechnung der Genauigkeit berücksichtigt.

Als weiteres Maß für die Genauigkeit wird nach Krause und Bozem (2014) der Betrag der Drift zwischen zwei Kalibrationsmessungen verwendet, der sich entsprechend der Formel

$$\overline{\Delta}_{Drift} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{c}_{i+1} - \bar{c}_i}{n - 1} \quad (4.4)$$

mit:

- \bar{c}_i : Mittelwert einer Kalibration
- n : Anzahl der Kalibrationen

berechnet. Für die praktische Durchführung dieser Berechnung wurden die Datensätze verwendet, die bereits der Ermittlung der Ansprechzeit in Unterabschnitt 4.1.2 zugrunde lagen. Dabei wurde jede „Stufe“ als Kalibration des Gerätes mit bekanntem Ozonmischungsverhältnis betrachtet. Von jeder Kalibration wurde der Mittelwert des Ozonmischungsverhältnisses

berechnet. Diese Mittelwerte wurden dann in Gleichung 4.4 für die Berechnung der Drift verwendet. Für die Beträge der Drift ergab sich für 50 ppb $\overline{\Delta}_{Drift,50} = 0,2$ ppb und für 300 ppb $\overline{\Delta}_{Drift,300} = 0,3$ ppb. Für den Einsatz des Messgerätes im Bereich der Troposphäre, in der nur sehr selten O₃-MV von mehr als 100 ppb zu erwarten sind, kann aufgrund der sehr geringen Driftunterschiede zwischen den beiden errechneten Werten $\overline{\Delta}_{Drift,50}$ als wahrer Driftwert angenommen werden. Für Messungen in der Stratosphäre sollte dagegen die Gesamtunsicherheit mit $\overline{\Delta}_{Drift,300}$ berechnet werden.

Eine letzte Größe, die in die Berechnung der Gesamtunsicherheit mit einfließt, ist der Fehler des verwendeten Primärstandards, im vorliegenden Fall des Ozongenerators Modell TE49C. Köllner (2013) gab als Berechnungsvorschrift und Zahlenwert der Unsicherheit des Primärstandards folgende Daten an:

$$\begin{aligned} TU_{PS} &= \sqrt{\text{Noise}^2 + \text{Genauigkeit}^2} \\ &= \sqrt{(0,5 \text{ ppb})^2 + (1 \text{ ppb})^2} \\ &= 1,1 \text{ ppb}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

mit der Abkürzung TU_{PS} für englisch *total uncertainty primary standard*.

Nach Maßgabe der Gauß'schen Fehlerberechnung ergibt sich die Gesamtunsicherheit G nun aus der Wurzel der summierten Quadrate der genannten Einzelfehlerwerte anhand der Gleichung

$$G = \sqrt{TU_{PS}^2 + \sigma_{res}^2 + \overline{\Delta}_{Drift}^2 + \Delta a_{Fit}^2}. \quad (4.6)$$

Eingesetzt ergibt sich daraus für Messungen mit dem Ozonmonitor Modell 205 in der Troposphäre eine Gesamtunsicherheit von

$$G = 2,16 \text{ ppb}_{1\sigma}. \quad (4.7)$$

Zu beachten ist an dieser Stelle, dass für die Spezifikationen ausschließlich trockene Luft verwendet wurde. Für atmosphärische Messungen ist eine Berücksichtigung des Einflusses des Wasserdampfmischungsverhältnisses im Messgas notwendig (vergleiche Unterabschnitt 4.2.2).

Zuletzt wurde anhand eines Datensatzes, der die Langzeitmessung bei einem gegebenem O₃-MV repräsentiert, ein *Allan-Plot* erstellt. In diesem wird die sogenannte *Allan-Varianz* gegen die Mittelungszeit aufgetragen. Mit Hilfe dieses Plots ist es möglich, die optimale Mittelungszeit zu bestimmen, bei der das Rauschsignal des Gerätes bei gleichzeitiger Vermeidung von Drifteffekten maximal unterdrückt wird.

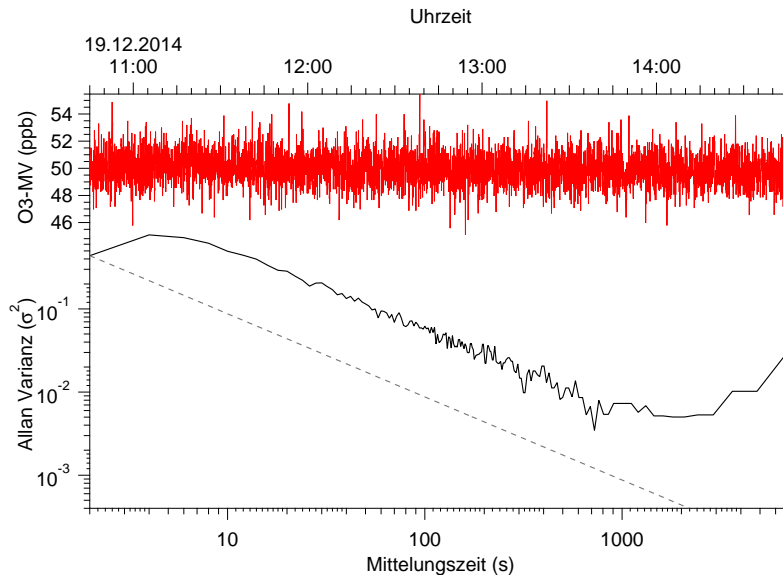


Abbildung 4.7.: Allan-Plot einer Langzeitmessreihe. Rot ist die Zeitreihe des O_3 -MV dargestellt, die schwarze Kurve stellt die *Allan-Varianz* des Gerätes über der Mittelungszeit dar. Die grau gestrichelte Gerade entspricht dem theoretischen Verlauf der Varianz.

Abbildung 4.7 zeigt den *Allan-Plot* einer etwa 4,5-stündigen Messung eines Soll-MV von 50 ppb. Im Bereich der Mittelungszeiten zwischen 2 s und etwa 1000 s ist zu erkennen, dass die *Allan-Varianz* der Steigung dem gestrichelten theoretischen Verlauf der Varianz mit einem positiven Offset folgt. Etwa bei $t_{Mittelung} = 1000$ s weicht der Graph nach oben ab, was den beginnenden Einfluss der Gerätedrift signalisiert. Die Stelle, an der der Graph von der theoretischen Kurve abweicht, entspricht also der optimalen Mittelungszeit der Daten mit dem geringsten Rauschband und ohne den Einfluss von Drifteffekten. Der Wert, bei dem die Abweichung erstmals sichtbar auftritt, liegt bei $t_{opt} = 806$ s mit einer *Allan-Varianz* $\sigma_A^2 = 0,005$ ppb. Der bereits erwähnte Offset, der am zweiten Datenpunkt der Kurve entsteht und sich für alle Mittelungszeiten fortsetzt, kann mit Hilfe der Diskrepanz der physikalischen Messfrequenz des Gerätes und der in Unterabschnitt 4.1.2 berechneten Ansprechzeit von etwa acht Sekunden erklärt werden. Es erfolgt im Ozonmonitor nach je zwei Sekunden die Speicherung eines Messwertes. Nach diesen zwei Sekunden ist allerdings das Messgas in der Zelle noch nicht komplett ausgetauscht, was erst nach acht Sekunden der Fall ist. Dieser direkte Zusammenhang zweier jeweils aufeinanderfolgender Messwerte verursacht den positiven Offset in Abbildung 4.7. Nachgewiesen wurde dieser Einfluss durch einen weiteren *Allan-Plot*. Hierbei wurde der vorliegende Datensatz dahingehend manipuliert, dass jeweils vier aufeinanderfolgende Ozonwerte gemittelt und als ein Messwert interpretiert wurden. Dieser „neue“ Datensatz wurde einer Zeitreihe mit einer Auflösung von acht Sekunden aufgesetzt (da vier O_3 -MV-Werte bei einer Auflösung von 2 s acht Sekunden Messzeit entsprechen). Abbildung 4.8 zeigt den daraus resultierenden *Allan-Plot*. Es ist erkennbar, dass der vorher aufgetretene Offset in dieser Ab-

bildung nicht mehr auftritt, da die physikalische Messfrequenz des Gerätes der experimentellen Gasaustauschzeit angepasst wurde. Auch in diesem Fall ergibt sich eine minimale *Allan-Varianz* $\sigma_A^2 = 0,005 \text{ ppb}$, allerdings erst bei $t_{opt} = 968 \text{ s}$. Man kann folgern, dass in Abbildung 4.7 die *Allan-Varianz* bei $t = 1 \text{ s}$ als unphysikalisch betrachtet werden muss und die theoretische Gerade nicht den physikalischen Gegebenheiten des Ozonmonitors gerecht wird. Die optimale Mittelungszeit der Daten liegt dennoch im Bereich von 800 bis 900 Sekunden bzw. etwa 15 Minuten. Dieser zunächst scheinbar sehr hohe Wert ist durchaus schlüssig, da in zahlreichen Labortests auffiel, dass die Langzeitdrift des Monitors sehr gering ist.

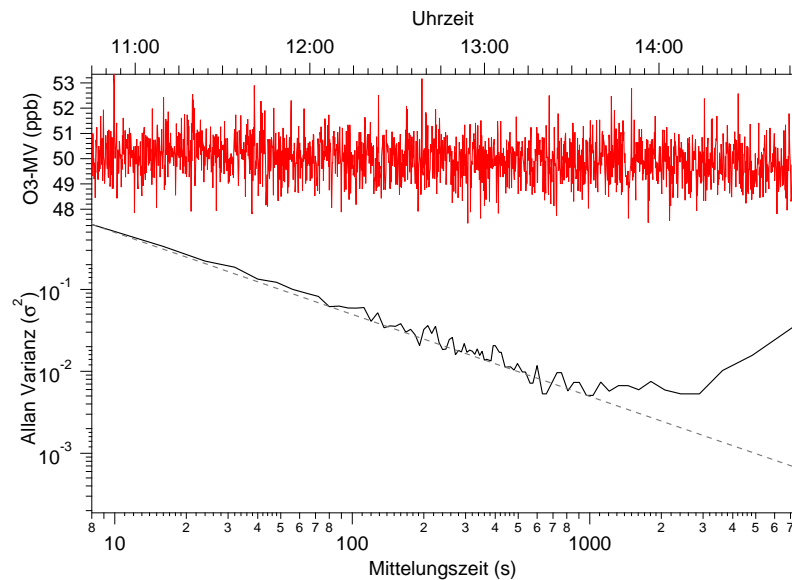


Abbildung 4.8.: *Allan-Plot* des manipulierten Datensatzes. Erneut ist in rot die Zeitreihe des $\text{O}_3\text{-MV}$ dargestellt; die schwarze Kurve entspricht der *Allan-Varianz*, die grau gestrichelte Gerade dem theoretischen Verlauf der Varianz. Die zeitliche Auflösung dieses Datensatzes entspricht acht Sekunden.

4.2. Charakterisierte Abhängigkeiten

4.2.1. Temperaturabhängigkeit

Es wurden im Verlauf der Laborarbeit Versuche durchgeführt, die die Abhängigkeit des gemessenen O_3 -MV von der das Messgerät umgebenden Temperatur überprüfen und ggf. quantifizieren sollte. Dabei wurde das Messgerät unter einen mit Luftpolsterfolie umwickelten Pappkarton gestellt und mit Hilfe eines Föhns bzw. eines mobilen Klimagerätes Temperaturen im Bereich zwischen 20°C und 45°C in der Box erzeugt, während der Ozongenerator ein konstantes Mischungsverhältnis (Testreihe 1: 50 ppb und Testreihe 2: 300 ppb) erzeugte. Mehrere Thermistoren wurden im und am Gerät angebracht um den Einfluss dieser Temperaturschwankungen auf das Gerät, die Geräte(innen)temperatur und die Zelltemperatur zu bestimmen. Es wurden auch für diesen Abschnitt an mehreren Tagen Tests durchgeführt, exemplarisch ist in Abbildung 4.9 die Zeitreihe eines Messtages abgebildet. „Temp0“ gibt in dieser Abbildung die Temperatur im Inneren des Gerätes (nicht in der Messzelle) an, „Temp1“ ist die Temperatur in der Pappbox und „Temp2“ entspricht der Lufttemperatur am Ausgang des Klimagerätes, das an diesem Tag zur Kühlung verwendet wurde.

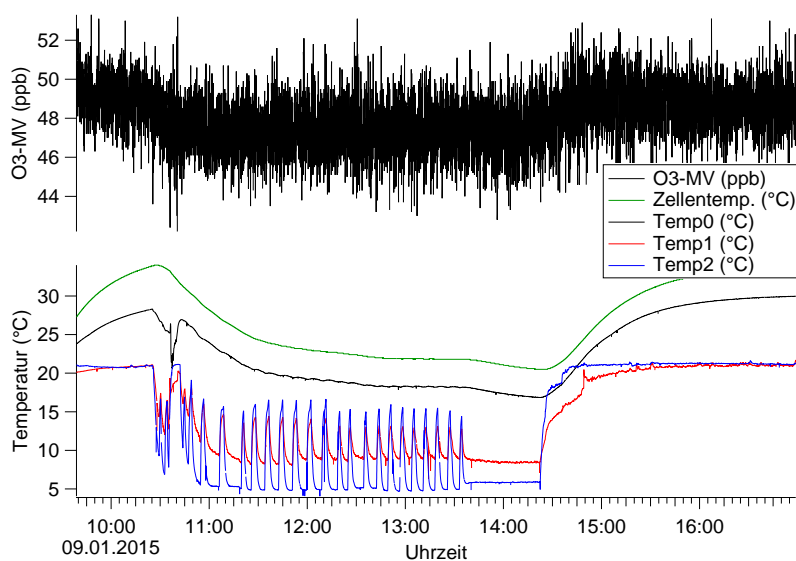


Abbildung 4.9.: Zeitreihe zum Temperaturtest vom 09.01.2015. Aufgetragen ist das O_3 -MV (schwarz, obere Kurve), die Zelltemperatur (grün, unterer Plot) und alle extern gemessenen Temperaturen (schwarz, rot, blau im unteren Plot).

In Abbildung 4.9 ist erkennbar, dass sich sowohl die Zelltemperatur, als auch die Temperatur im Gehäuseinneren der Umgebungstemperatur langsam anpassen. Die zwischen 11:00 Uhr und 13:30 Uhr auftretenden starken Schwankungen von „Temp1“ und „Temp2“ entstehen dadurch, dass das Klimagerät nicht kontinuierlich arbeitet, sondern in kurzen Intervallen immer wieder ein- und ausschaltet.

Die Ozondaten aller Testreihen wurden schließlich gegen ihren jeweiligen, vom Gerät intern gemessenen Zelltemperaturwert aufgetragen und in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Farbmarkierungen zeigen dabei die verschiedenen Messtage. Es wurden insgesamt etwa 24 500 Messpunkte aufgenommen.

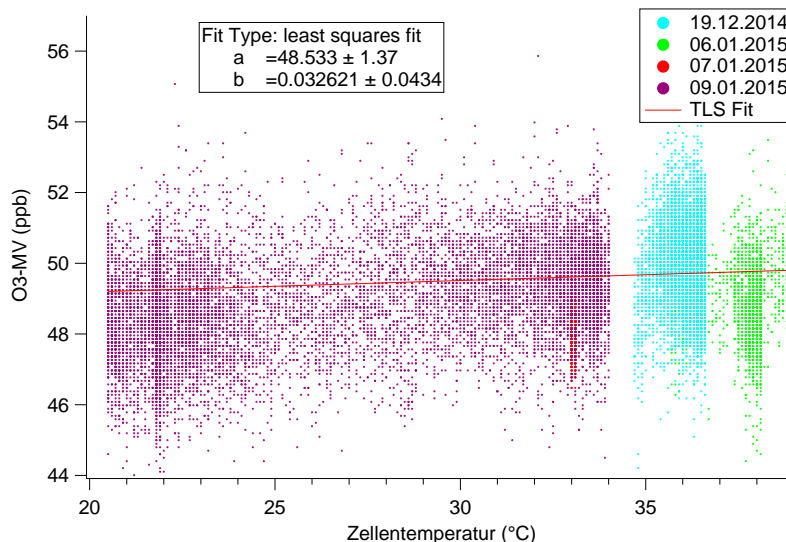


Abbildung 4.10.: Test zur Temperaturabhängigkeit des O_3 -MV. Aufgetragen ist der gemessene Ozonwert gegen die Zelltemperatur an verschiedenen Testtagen (siehe Farbmarkierung). Der Soll-Wert des Ozongenerators betrug 50 ppb.

In der Darstellung ist erkennbar, dass im gesamten durchlaufenen Temperaturbereich die Ozonmischungsverhältnisse im Bereich zwischen 46 und 52 ppb lagen und somit keine signifikante Korrelation aufweisen. Da die Messwerte an vier verschiedenen Tagen aufgenommen wurden, konnten in der Grafik Daten von vier unabhängigen Tests verwendet werden. Besonders die Tatsache der unabhängigen Daten untermauert das Ergebnis, dass die Messungen des Ozonmonitors Modell 205 unabhängig von der Umgebungstemperatur des Messgerätes sind. Die Betrachtung von Gleichung 3.6 macht diese Aussage auch vor dem theoretischen Hintergrund schlüssig. Bei der internen Berechnung des Ozonmischungsverhältnisses, welches vom Gerät ausgegeben wird, geht die aktuell gemessene Zelltemperatur bereits mit ein. Somit werden Temperaturschwankungen bereits intern berücksichtigt und wirken sich nicht sichtbar auf das Messergebnis aus.

Desweiteren wurde ein linearer Fit der Funktion $f(x) = a + bx$ durch alle Datenpunkte gelegt, dessen Parameter ebenfalls in der Grafik erkennbar sind. Die Steigung b dieser Geraden liegt bei lediglich $(0,03 \pm 0,04) \text{ ppb } ^\circ\text{C}^{-1}$. Dieser sehr geringe Wert, dessen Fehler die Steigung $b = 0$ mit einschließt und größer ist, als der Parameter selbst, bestätigt die Temperaturunabhängigkeit der Messung.

In Abbildung 4.11 ist die gleiche Darstellung wie in Abbildung 4.10 für die zweite Testreihe zu sehen. Obwohl in diesem Fall wesentlich weniger Datenpunkte aufgezeichnet wurden,

ergibt sich unter Berücksichtigung der Messunsicherheit des Ozonmonitors und des Ozongenerators das gleiche Resultat der Temperaturunabhängigkeit der Ozonmischungsverhältnisse. Besonders auffällig ist in dieser Abbildung der Versatz zwischen den beiden Datensätzen, der allerdings im Bereich des berechneten Messfehlers keine signifikante Abweichung darstellt, aus der sich eine Temperaturabhängigkeit folgern lässt. Ursache für diesen Versatz sind möglicherweise unterschiedliche Raumtemperaturen oder Luftdrücke, die zwar nicht die Messung des Ozonmonitors, allerdings den Ozongenerator beeinflusst haben könnten. Dennoch wäre eine weitere Verifikation dieser Abhängigkeit bzw. eine Reproduktion der Messreihe bei einem entsprechend hohen MV empfehlenswert, falls das Gerät zukünftig für Messungen in der Stratosphäre eingesetzt werden soll. Eine noch umfassendere Analyse weiterer Temperaturen und deren Zusammenhang untereinander oder zum Ozonmischungsverhältnis wäre mit den bisher gemessenen Daten noch möglich. Da sich allerdings basierend auf den hier aufgeführten Ergebnissen keine weiteren Abhängigkeiten daraus vermuten lassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet.

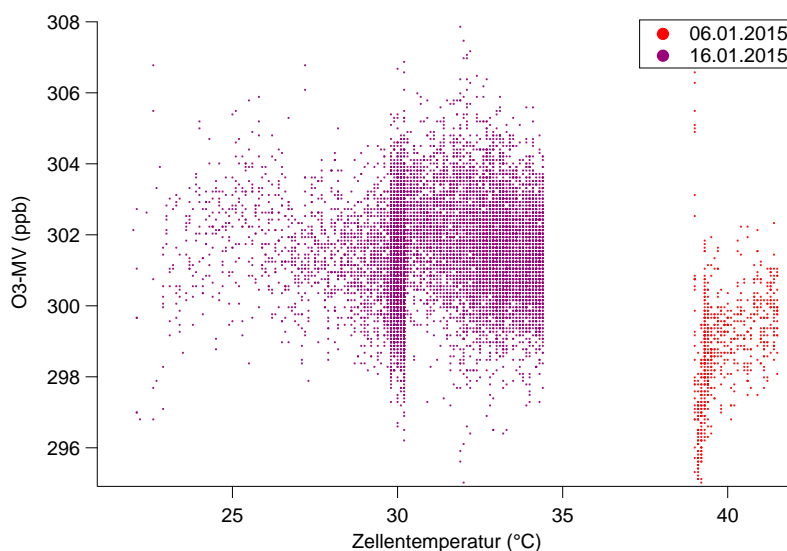


Abbildung 4.11.: Test 2 zur Temperaturabhängigkeit des O₃-MV. Aufgetragen ist der gemessene Ozonwert gegen die Zelltemperatur an verschiedenen Testtagen. Der Soll-Wert des Ozongenerators betrug 300 ppb.

4.2.2. Feuchteabhängigkeit

Bereits in Abschnitt 3.1 wurde der Einfluss der Luftfeuchte auf die Ozonmessung durch UV-Absorption erwähnt. Dieser ist zunächst überraschend, da Wasser bei den verwendeten Wellenlängen im Bereich von 254 nm nicht absorbiert. Wilson (2005) untersuchte die dennoch experimentell nachweisbare Interaktion von Wasserdampf und Ozonmessung näher und fand hierfür potentielle Erklärungen sowie Möglichkeiten, die Einflussnahme des Wasserdampfes zu unterdrücken. Dabei wurde der Ozonmonitor Modell 202 von 2BTechnologies genutzt, der in seiner

Funktionsweise dem in dieser Arbeit beschriebenen Modell 205 sehr ähnlich ist. Als Ursachen der Einflussnahme wurden der Ozonerstörer und die Messzelle identifiziert. Beim Ozonerstörer wurde sowohl das Material, als auch die Größe der Oberfläche des ozonerstörenden Materials als Ursache erkannt. Der Ozonerstörer bildet mit einer sehr großen Oberfläche ein Reservoir für entweder feuchte oder trockene Luft, je nach Messbedingungen. Durch den häufigen Wechsel zwischen Messgas, in dessen Flusssystem kein Ozonerstörer verbaut ist, und Nullluft, in deren System sich der Ozonerstörer befindet, können dabei in der Messzelle schwankende Wasserdampfmischungsverhältnisse entstehen. Verringert man die Oberfläche des Ozonerstörers, verringert man auch das Speicherpotential eines Feuchtereservoirs im Ozonerstörer. Weiterhin spielt das Oberflächenmaterial der Messzelle eine wesentliche Rolle beim Einfluss von Wasserdampf auf die Ozonmessung. Je nach Material kann sich Wasserdampf auf der Oberfläche absetzen und verändert durch Streueffekte den Lichtweg und die Absorptionseigenschaften in der Zelle bei aufeinanderfolgenden Messungen. Da hohe Temperaturen das Verdampfen von Wassertröpfchen begünstigen, testete Wilson (2005) ebenfalls den Einfluss der Lampentemperatur auf die Wasserdampfinteraktion. Zuletzt spielt auch die Sauberkeit der Messzelle eine Rolle, da durch Verunreinigungen ebenfalls Streueffekte auftreten können, die die Ozonmessung beeinflussen.

Aufgrund der im Ozonmonitor Modell 205 verwendeten Nafion-*DewLines* erwartet man bei einem Test zur Feuchteabhängigkeit des Gerätes keinen signifikanten Einfluss des Wasserdampfes. Um diese These zu überprüfen, wurden mehrere Tests durchgeführt, bei denen trockene Messluft nach dem Ozongenerator durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geführt und somit angefeuchtet wurde. Die Waschflasche wurde dabei in einen Behälter mit Eiswasser gestellt, um eine möglichst konstante Wassertemperatur von 0 °C zu bekommen. Es wurde jeweils in unterschiedlichen Zeitintervallen zwischen trockener und feuchter Luft gewechselt und bei Soll-MV von 50 ppb, 100 ppb und 300 ppb gemessen. Abbildung 4.12 zeigt den Testaufbau.

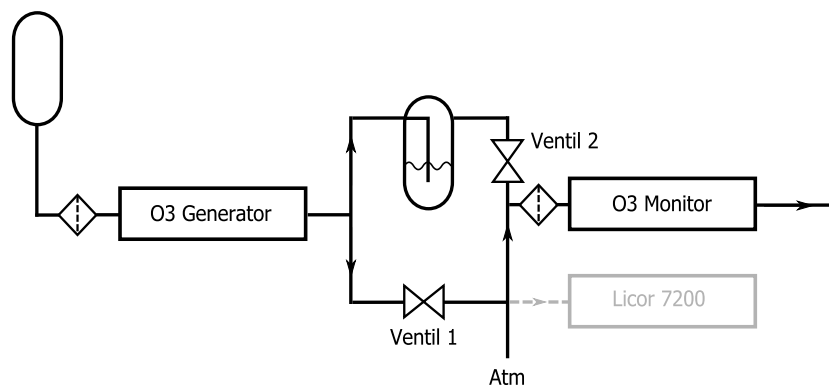


Abbildung 4.12.: Schematische Darstellung des Testaufbaus zur Untersuchung der Feuchteabhängigkeit. Das grau eingefärbte *Licor 7200* misst das Wasserdampf-MV und war nur zeitweilig in den Versuchsaufbau eingebunden.

Zunächst wurde der Test bei 50 ppb durchgeführt und in Abständen von drei Minuten zwischen trockenem und feuchtem Gasstrom gewechselt. Eine Zeitreihe zu diesem Test findet sich in Abbildung 4.13. Anschließend wurde am Ozongenerator ein Soll-MV von 300 ppb eingestellt

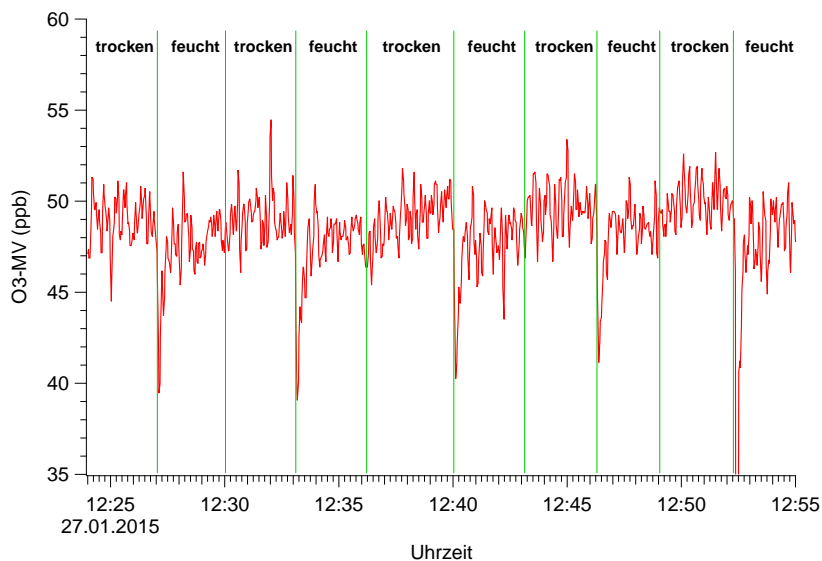


Abbildung 4.13.: Test zur Feuchteabhängigkeit bei einem Ozon-Soll-MV von 50 ppb. Aufgetragen wurde der Ozonwert über der Uhrzeit. Weiterhin wurden die Intervalle markiert in denen trockene bzw. feuchte Messluft die Zelle durchströmte.

und der Test wiederholt. Die Zeitreihe findet sich in Abbildung 4.14. In beiden Abbildungen ist deutlich eine Abweichung zwischen den Intervallen mit trockener und feuchter Luft erkennbar. Dabei sinkt das gemessene Ozonmischungsverhältnis bei feuchter Luft jeweils um etwa 5% im Vergleich zum trockenen Strom. Außerdem ist der kurzzeitige starke Abfall am Anfang jedes Feucht-Intervalls auffällig. Letzterer Effekt kann mit messsystemspezifischen Ursachen begründet werden. Beim Umschalten sind jeweils zwei Ventile zu bedienen, die allerdings nicht gleichzeitig, sondern direkt hintereinander geschaltet werden und somit kurzzeitig beide geöffnet sind. Da der Strömungswiderstand beim Umschalten auf den feuchten Strom durch die Waschflasche größer wird, saugt der Ozonmonitor wahrscheinlich kurzzeitig ozonarme Raumluft über das Schlauchstück an, das eine offene Verbindung zur Atmosphäre darstellt. Der kurze Abfall des Ozonmischungsverhältnisses in den beiden Grafiken ist dadurch erklärbar. Um eine Erklärung für den nicht erwarteten Abfall des Ozonwertes von etwa 5% zu finden, wurden erneut Messungen durchgeführt, bei denen gleichzeitig *Licor 7200* in das Messsystem eingebunden wurde (vergleiche Abbildung 4.12). Das *Licor 7200* misst neben dem CO_2 -Mischungsverhältnis auch Wasserdampf. Eine komplette Zeitreihe dieser Messung findet man in Abbildung 4.15. Das in Abbildung 4.15 mit einem roten Pfeil markierte Absinken des Wasserdampf-MV ist darauf zurückzuführen, dass um 15:11 Uhr Eiswürfel zur Kühlung des Wasserbades, in dem sich die Waschflasche befand, nachgefüllt wurden. Der schwarze Pfeil markiert einen noch drastischeren Abfall des Wasserdampfmischungsverhältnisses, der

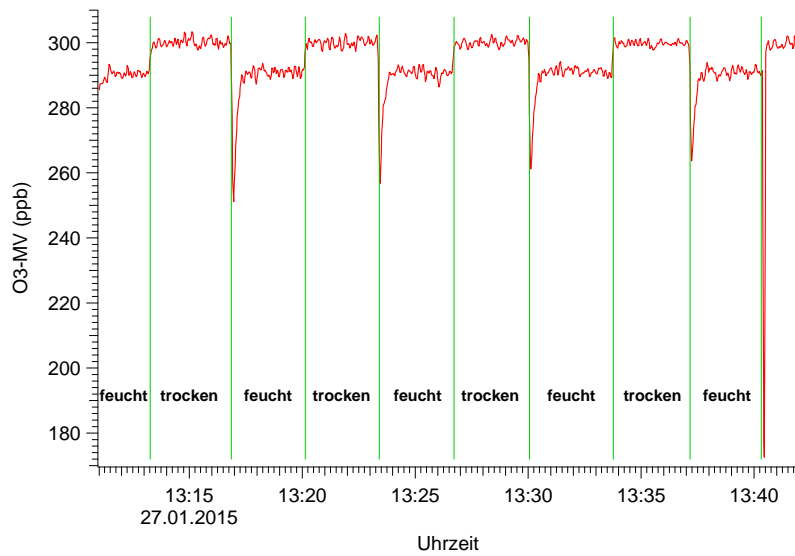


Abbildung 4.14.: Zweiter Test zur Feuchteabhängigkeit. Am Ozongenerator wurde ein Soll-MV von 300 ppb eingestellt. Aufgetragen wurde der Ozonwert über der Uhrzeit. Weiterhin wurden die Intervalle markiert in denen trockene bzw. feuchte Messluft die Zelle durchströmte.

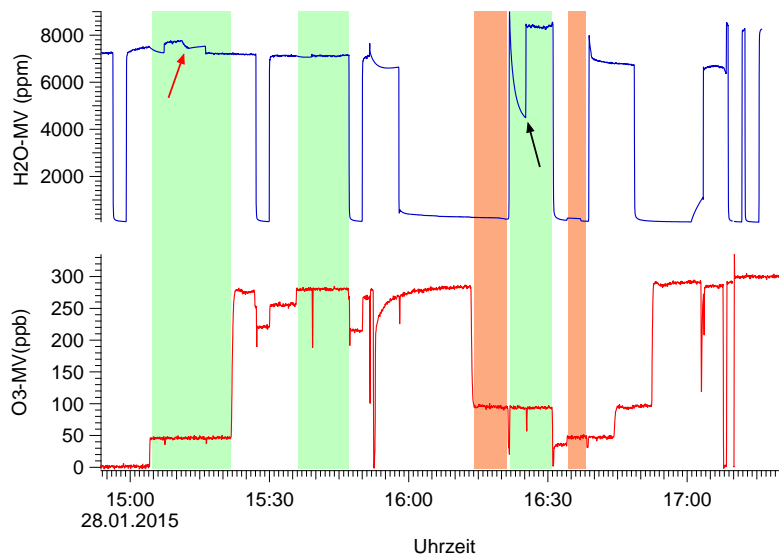


Abbildung 4.15.: Komplette Zeitreihe des zweiten Feuchtetests mit Wasserdampf-Daten. Im oberen Plot ist in blau das Wasserdampf-MV dargestellt, im unteren Plot findet sich in rot das O₃-MV. Grün markierte Bereiche sind Messungen bei 50 ppb, 300 ppb und 100 ppb bei gleichzeitiger Wasserdampf-Messung. Der orange markierte Bereich enthält Messdaten, bei denen das Messgas eine Waschflasche ohne Wasser durchströmte.

durch einen Ventilschaltvorgang am *Licor 7200* ausgelöst wurde. Diese beiden Änderungen im Wasserdampf-MV wurden markiert, da sich während des Absinkens das O₃-MV nicht veränderte und dies entgegen der bisherigen Beobachtungen auf die Unabhängigkeit der Ozonmessung von Feuchteinflüssen hindeutet.

Eine Erklärung der bereits erwähnten Abweichung findet sich in den grün und orange markierten Bereichen von Abbildung 4.15. Grüne Bereiche signalisieren eine Messung, bei denen das Messgas durch die Waschflasche geströmt ist, jeweils bei 50 ppb, 300 ppb und 100 ppb. In den orange markierten Zeitintervallen wurde die gleiche Waschflasche vom Messgas durchströmt, ohne dass sich in ihr Wasser befand. Diese Messung fand nur für Mischungsverhältnisse von 50 ppb und 100 ppb statt. Eine direkte Gegenüberstellung der entsprechenden Messwerte findet sich für 50 ppb in Abbildung 4.16 und für 100 ppb in Abbildung 4.17. Bereits in Abbil-

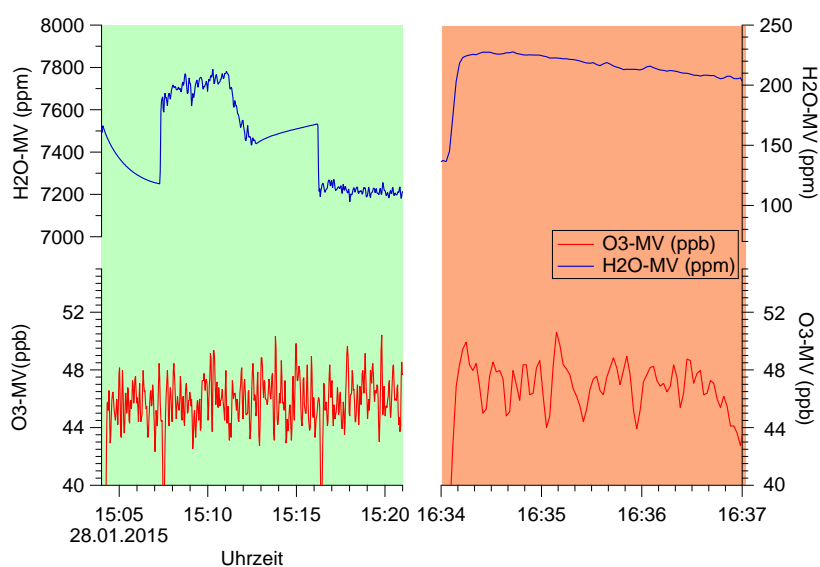


Abbildung 4.16.: Vergleich der Ozonmessung zwischen angefeuchtetem Messgas (grün) und beim Durchströmen einer leeren Waschflasche (orange). Das Soll-MV lag bei 50 ppb. Im oberen Teil der Grafik ist der Verlauf des Wasserdampf-MV zu sehen.

dung 4.16 ist klar erkennbar, dass die Ozonmischungsverhältnisse sowohl der angefeuchteten Luft, als auch der trockenen Luft, die durch die leere Waschflasche geströmt ist, gleichermaßen etwas unterhalb des Wertes liegen, den man beim Durchströmen der trockenen Leitung erwarten würde. „Trockene Leitung“ bedeutet in diesem Fall, dass das Messgas direkt vom Ozongenerator in den Ozonmonitor strömt, ohne durch eine Waschflasche geleitet zu werden. Quantitativ liegt der mittlere Messwert beim Durchströmen der trockenen Leitung für ein Soll-MV von 50 ppb bei 49,39 ppb, wobei die Daten der „trockenen“ Bereiche in Abbildung 4.13 diesem Vergleichswert zugrunde liegen. Beim Durchströmen der trockenen Waschflasche (vergleiche Abbildung 4.16 rechte Seite) ergab sich ein mittlerer Messwert von 46,54 ppb und für die angefeuchtete Luft (linke Seite) 44,97 ppb. Unter Berücksichtigung der Gesamtunsicherheit

weichen diese beiden Werte nicht signifikant voneinander ab und liegen im Mittel sogar 7%, statt der vorher abgeschätzten 5%, unter dem mittleren Messwert beim Durchströmen der „trockenen“ Leitung.

Abbildung 4.17 vergleicht für ein Soll-MV von 100 ppb ebenfalls die Ozonmessung zwischen angefeuchteter Luft (grün) und Messluft, die die leere Waschflasche durchströmt hat (orange). Auch in dieser Abbildung ist sowohl für die angefeuchtete Luft, als auch den Strom durch

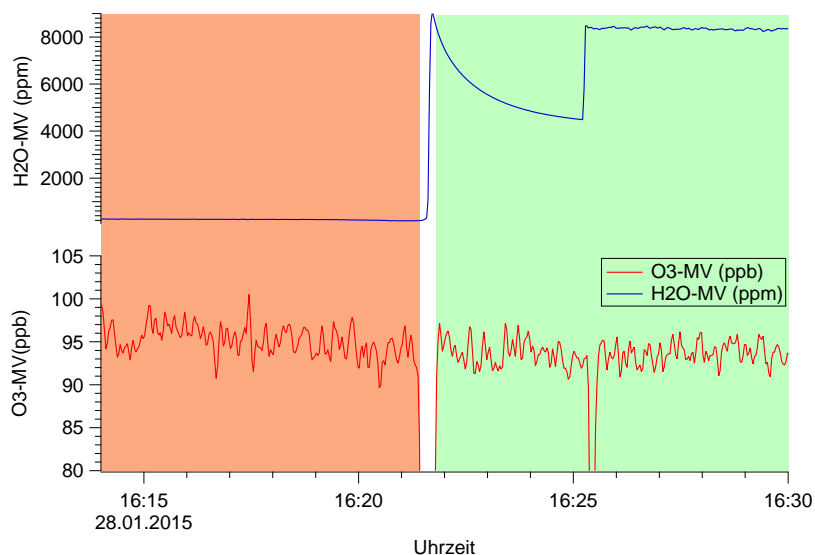


Abbildung 4.17.: Vergleich der Ozonmessung zwischen angefeuchtetem Messgas (grün) und beim Durchströmen einer leeren Waschflasche (orange). Das Soll-MV lag bei 100 ppb. Im oberen Teil der Grafik ist der Verlauf des Wasserdampf-MV zu sehen.

die leere Waschflasche eine negative Abweichung zum erwarteten Messwert zu erkennen. Der mittlere Messwert des „trockenen“ Stromes liegt in diesem Fall bei 99,72 ppb. Dieser Vergleichswert ergibt sich aus den korrigierten Daten der Messung bei 100 ppb in Abbildung 4.1. Da diese Messung unter gleichen Umgebungsbedingungen stattfand, ist der Vergleich zulässig. Das mittlere Ozonmischungsverhältnis der angefeuchteten Luft (in Abbildung 4.17 rechts dargestellt) ergibt einen Wert von 92,81 ppb und für die Messung mit der leeren Waschflasche (linke Seite der Abbildung) konnte ein mittlerer Wert von 94,93 ppb berechnet werden. In diesem Fall unterscheiden sich die letzten beiden Werte im Rahmen der Gesamtunsicherheit des Gerätes ebenfalls nicht signifikant und ergeben eine mittlere Abweichung von 6% zum mittleren Messwert des „trockenen Stromes“.

Aus diesen Testergebnissen lässt sich folgern, dass der Unterschied der Ozonmessung von angefeuchteter und trockener Luft nicht aus dem Einfluss des Wasserdampfes resultiert, sondern im Messaufbau bzw. im Material der verwendeten Komponenten zu suchen ist. Diese Folgerung wird von der Tatsache unterstützt, dass im Ozonmonitor Nafion-*DewLines* verbaut wurden, die dafür sorgen, dass das Wasserdampf-MV konstant niedrig gehalten wird und so-

mit Feuchteinflüsse durch stark schwankende Wasserdampf-MV zu vermeiden. Als Ursache für das Entfernen des Ozonanteils von etwa 7% liegt die Vermutung nahe, dass das Material der Waschflasche hierfür verantwortlich ist, da diese die einzige Komponente ist, die sich vom parallelen, „trockenen Zweig“ des Aufbaus unterscheidet. Auch etwaige Lecks im Bereich der Waschflasche oder in das Messsystem eingedrungene ozonarme Raumluft könnten eine Erklärung für das Absinken des Ozon-MV liefern.

Generell ist bei weitergehenden Tests zur Feuchteabhängigkeit der Ozonmessung zu erwarten, dass das Wasserdampf-Mischungsverhältnis der Luft keinen Einfluss auf die Messdaten hat. Es sei an dieser Stelle allerdings betont, dass für eine abschließende Einschätzung zur Stabilität der Ergebnisse noch weitere Messungen notwendig sind. Es sollte vor allem der bereits erwähnte Einfluss der Waschflasche auf die Ozonmesswerte und die Dichtigkeit des Systems überprüft werden.

Während der Messung in Abbildung 4.15 wurde noch eine weitere Waschflaschen-Konfiguration getestet. Es wurden zusätzlich zum Durchströmen des Wasser in der Flasche Tests durchgeführt, bei denen das Messgas die Wasseroberfläche lediglich überströmte, bevor es vom Ozonmonitor detektiert wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Daten allerdings nicht ausgewertet und werden lediglich in Abschnitt A.2 grafisch dargestellt.

4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde der Ozonmonitor Modell 205 von 2BTechnologies charakterisiert. Es konnte zunächst eine lineare Korrekturfunktion ermittelt werden, die den kalibrationsbedingten, systematischen Offset der Messwerte eliminiert. Anschließend wurden die Ansprechzeit des Gerätes und verschiedene Fehlermaße, wie die Präzision und die Gesamtunsicherheit bestimmt. Bei der Ansprechzeit ergab sich ein Wert von 10s für Messungen in der Troposphäre. Die Präzision liegt bei 1,6038 ppb und die Gesamtunsicherheit bei 2,16 ppb. Außerdem wurde mit Hilfe eines *Allan-Plots* die optimale Mittelungszeit der Messwerte ermittelt, die bei ca. 15 Minuten liegt.

Im weiteren Verlauf wurde außerdem die Abhängigkeit der Ozonmessung von Schwankungen der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit untersucht. Bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit ergab sich, dass aufgrund interner Berücksichtigung der Zelltemperatur das ausgegebene Messwert des Ozonmonitors temperaturunabhängig ist. In einer umfangreichen Testreihe konnten Schwankungen der Umgebungstemperatur, Gerätetemperatur und Zelltemperatur von bis zu 20°C erreicht werden, die aber aufgrund der internen Verrechnung einen stabilen Wert des O₃-MV liefern.

Auch bei der Überprüfung der Feuchteabhängigkeit konnte keine signifikante Beeinflussung ge-

funden werden. Es wurden mit verschiedenen Messaufbauten und bei unterschiedlichen Ozonmischungsverhältnissen Tests durchgeführt, die im Vergleich mit wasserdampffreien Messungen keine Unterschiede im Messwert hervorbrachten. Hauptgrund für diese Beobachtung sind die im Gerät verbauten Nafion-*DewLines*, die den Wasserdampf in der Messzelle konstant halten, bevor das Ozonmischungsverhältnis gemessen wird und somit Feuchteinterferenzen verhindern. Aufgrund der recht geringen Menge an Messdaten ist es allerdings notwendig, vor allem die Aussage zur Feuchteabhängigkeit mit weiteren Messungen zu verifizieren und zu stabilisieren.

Um das Messgerät für den Einsatz auf Flugmesskampagnen vollständig zu charakterisieren sind weitere Testreihen notwendig. Neben der Verifikation der Feuchteabhängigkeit ist auch die Abhängigkeit der Ozonmessungen vom Umgebungsdruck und von Schwankungen im Gasfluss zu überprüfen. Die in Unterabschnitt 4.1.1 berechnete Korrekturfunktion sollte nach Möglichkeit mit Hilfe eines anderen Primärstandards überprüft werden.

A. Anhang

A.1. Methode der kleinsten Quadrate und lineare Regression

Die Methode der kleinsten Quadrate ist eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Annäherung einer Funktion an einen Satz gemessener Daten. Dabei wird versucht, die unbekannt Parameter der Funktion so zu bestimmen, dass die quadratische Abweichung der Funktionswerte von den korrespondierenden Messwerten minimiert wird.

Der einfachste und in dieser Arbeit angewandte Fall ist das Prinzip der linearen Regression. Hierbei werden die optimalen Schätzwerte der Parameter a und b in der Funktion

$$\mathcal{R} = \sum_{i=1}^n (y_i - (a + bx_i))^2 \quad (\text{A.1})$$

gesucht, die o.g. Forderung erfüllen. Mathematisch bedeuten diese Forderungen, dass die Ableitung von Gleichung A.1 nach beiden Parametern jeweils verschwinden muss. Man erhält also zwei Gleichungen für zwei unbekannte Größen und somit ein eindeutig lösbares Gleichungssystem, was nach Lösung je eine Berechnungsvorschrift für a und b liefert.

In dieser Arbeit wurde für die Anwendung dieser Methode, das lineare Fitten, das Datenauswertungsprogramm IGOR Pro 6.3.5.5 verwendet, welches die Methode der kleinsten Quadrate bereits implementiert hat. Um die Berechnung der Parameter noch weiter zu verbessern, konnten für deren Ermittlung zusätzlich die Fehler der Messwerte herangezogen werden, die jeden Messwert y_i nach dem Grad seiner Abweichung wichten und somit stärker abweichende Werte weniger stark einbezieht (Borrmann und Tost, 2014).

A.2. Messungen zur Feuchteabhängigkeit - Unterschied zweier Verfahren zur Befeuchtung des Messgases

Im Rahmen der Versuche zur Feuchteabhängigkeit in Unterabschnitt 4.2.2 wurden weitere Messwerte aufgenommen, bei denen das Messgas nicht durch das Wasser der Waschflasche strömte, sondern nur an der Wasseroberfläche entlangstrich und anschließend weiter in den

Ozonmonitor gepumpt wurde. Mittels dieser Daten kann im Rahmen weiterer Untersuchungen der Einfluss der Luftfeuchte auf die Ozonmesswerte und somit die Stabilität der Aussage in Unterabschnitt 4.2.2 überprüft werden. Desweiteren ist es möglich herauszufinden, ob für zukünftige Wasserdampfmessungen und Charakterisierungen ein Unterschied zwischen verschiedenen Methoden, die Luft anzufeuchten, besteht. Die bereits aufgezeichneten Daten bieten einen Überblick, wie effektiv die Befeuchtung beim Durchströmen und beim Überströmen des Wassers funktioniert.

Die Auswertung und detaillierte Diskussion dieser Messungen hätte den zeitlichen und inhaltlichen Umfang dieser Arbeit überstrapaziert, sodass an dieser Stelle nur der Verweis auf die Daten erfolgt. Dabei ist in Abbildung A.1 noch einmal die Zeitreihe der Feuchtemessung aus Unterabschnitt 4.2.2 abgebildet. Grün markiert sind erneut die Intervalle, in denen das Messgas durch das Wasser strömte, graue Bereiche markieren die Intervalle, in denen die Luft über die Wasseroberfläche strich.

Abbildung A.2 und Abbildung A.3 stellen die Zeitreihen der Umschalttests dar, wie sie ebenfalls im genannten Kapitel schon durchgeführt wurden, hier allerdings beim Überströmen der Wasseroberfläche jeweils bei 50 ppb und 300 ppb.

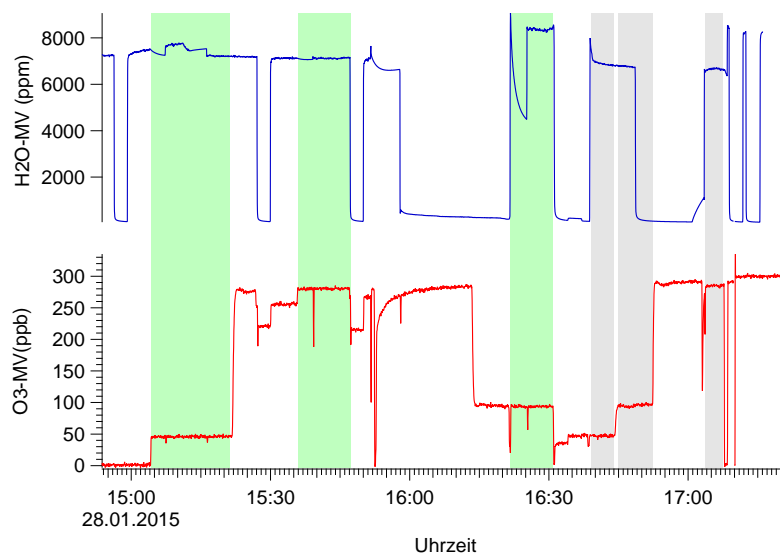


Abbildung A.1.: Zeitreihe der Feuchtemessung. Grün markiert sind Bereiche in denen die Luft das Wasser durchströmte, grau, in denen das Wasser überströmt wurde.

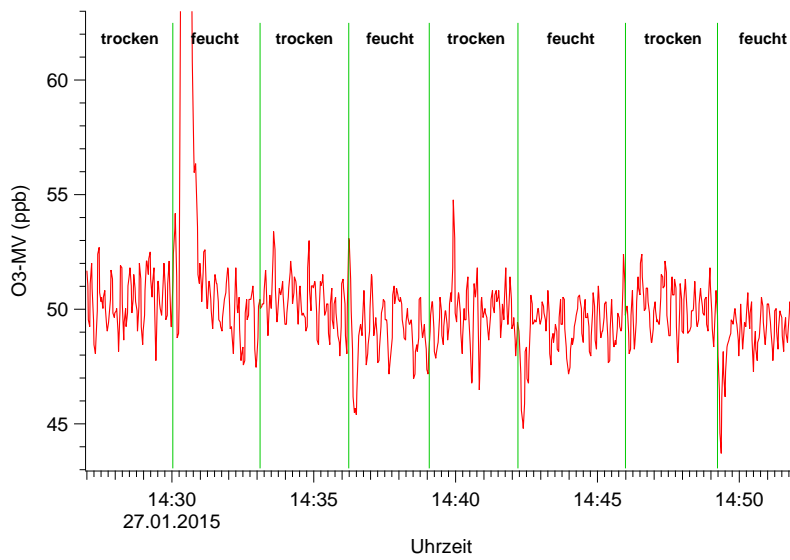


Abbildung A.2.: Umschalttest zwischen trockener und Wasser überströmender Luft. Dabei sind die einzelnen Bereiche entsprechend markiert.



Abbildung A.3.: Umschalttest zwischen trockener und Wasser überströmender Luft. Dabei sind die einzelnen Bereiche entsprechend markiert.

Literaturverzeichnis

- 2BTECHNOLOGIES: *Ozone Monitor Dual Beam - Operation Manual Model 205*. D, 02 2011
- BIRKS, John: Explanation of temperature and Pressure Corrections in Ozone Measurements of Mixing Ratios, 2BTechnologies. 2007 Forschungsbericht. 10
- BORRMANN, S. und TOST, H.: *Fundamentals of Statistics and Data Analyses in Meteorology*. Skript zur Vorlesung Meteorologische Statistik und Datenanalyse im BSc Meteorologie, JGU Mainz, 2014
- DIN ; DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (Hrsg.): *Qualitätsmanagement und Statistik*. 3. Auflage. Beuth, 2001
- DOBSON, G.M.B. und HARRISON, D.N.: Measurements of the Amount of Ozone in the earth's Atmosphere and Its Relation to Other Geophysical Conditions. Version: 4 1926. <http://www.jstor.org/stable/94460>. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Vol. 110, No. 756 (Apr. 1, 1926), pp. 660-693 Bd. 110. The Royal Society, 4 1926, 660-694
- JÖRSS, Wolfram , EMELE, Lukas , SCHEFFLER, Margarethe , COOK, Vanessa und U.A.: Informationsblatt Ozon, Umweltbundesamt. 2010. Forschungsbericht. – Fachgebiet II 4.2 Beurteilung der Luftqualität
- KÖLLNER, F.: *Charakterisierung und Einsatz eines flugzeuggetragenen Ozonmessgerätes in der Grenzschicht*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2013
- KRAUSE, J. und BOZEM, H.: *Spurengasmessung und Spurenstoffverteilung, Wintersemester 2014/15*. Skript zum Fortgeschrittenenpraktikum im MSc Meteorologie, JGU Mainz, 2014
- MINGA, A. , THOURET, V. , SAUNOIS, M. , DELON, C. , SERÇA, D. , MARI, C. , SAUVAGE, B. , MARISCAL, A. , LERICHE, M. und CROS, B.: What caused extreme ozone concentrations over Cotonou in December 2005? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 895–907, 2010
- MYHRE, G. , SHIDELL, D. , BREON, F. M. , COLLINS, W. , FUGLESTVEDT, J. , HUANG, J. , KOCH, D. , LAMARQUE, J. F. , LEE, D. , MENDOZA, B. , NAKAJIMA, T. , ROBOCK, A.

- , STEPHENS, G. , TAKEMURA, T. und ZHANG, H.: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: STOCKER, T.F. (Hrsg.) , QIN, D. (Hrsg.) , PLATTNER, G. K. (Hrsg.) , TIGNOR, M. (Hrsg.) , ALLEN, S.K. (Hrsg.) , BOSCHUNG, J. (Hrsg.) , NAUELS, A. (Hrsg.) , XIA, Y. (Hrsg.) , BEX, V. (Hrsg.) und MIDGLEY, P.M. (Hrsg.): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2013
- SEINFELD, John H. und PANDIS, Spyros N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience, 1998
- WALLACE, John M. und HOBBS, Peter V.: *Atmospheric Science - An Introductory Survey*. Academic Press, 2006
- WEST, J. J. , ZAVALA, Miguel A. , MOLINA, Luisa T. , MOLINA, Mario J. , SAN MARTINI, Federico , MCRAE, Gregory J. , SOSA-IGLESIAS, Gustavo und ARRIAGA-COLINA, Jose L.: Modeling ozone photochemistry and evaluation of hydrocarbon emissions in the Mexico City metropolitan area. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, 2004
- WILSON, K.L.: *Water Vapor Interference in the UV Absorption Measurement of Atmospheric Ozone*, University of Colorado: Department of Chemistry and Biochemistry, Doktorarbeit, 2005
- WILSON, K.L. und BIRKS, J.W.: Mechanism and Elimination of a Water Vapor Interference in the Measurement of Ozone by UV Absorbance. *Environmental Science & Technology*, 40, 6361-6367, 2006. – PMID: 17120566
- ZELLNER, Reinhard (Hrsg.): *Chemie über den Wolken... und darunter*. Wiley-VCH, 2011