

Aufbau und Erprobung eines in-situ  
NO/NO<sub>y</sub>-Mess-Systems am  
Höhenforschungsflugzeug  
M55-Geophysica

Dissertation

der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Dipl.-Geophys. Jenca Schmitt

angefertigt am  
Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt  
Institut für Physik der Atmosphäre  
Oberpfaffenhofen

23. September 2003

Gutachter der Dissertation

Erster Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Schumann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Quenzel

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 2003

# **Aufbau und Erprobung eines in-situ NO/NO<sub>y</sub>-Mess-Systems am Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica**

## **Kurzfassung**

Im Rahmen der Arbeit wurde das in-situ Mess-System SIOUX (Stratospheric Observation Unit for nitrogen oxides) aufgebaut, das an Bord des russischen Höhenforschungsflugzeugs M55-Geophysica zur Messung reaktiver Stickstoffverbindungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre eingesetzt wird. Im Mittelpunkt der Arbeit stehen die Beschreibung der technischen Charakteristik des Messgeräts sowie die Beurteilung der Qualität der aufgezeichneten Daten. Der Weg vom Aufbau des Instruments über seine luftfahrttechnische Zulassung bis hin zum ersten Flug wird präsentiert.

SIOUX ist ein vollautomatisches Zweikanalmessgerät. In Kanal A wird Stickstoffmonoxid (NO) und in Kanal B die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO<sub>y</sub>) gemessen. Diese werden dazu an der beheizten Goldoberfläche eines Konverters über die Reaktion mit dem Reduktionsmittel Kohlenmonoxid (CO) zu NO reduziert. In den Reaktionskammern beider Kanäle wird dann mittels Chemilumineszenz das NO-Signal registriert. Die Empfindlichkeit des Mess-Systems liegt bei 21 (1/s)/(pmol/mol) in Kanal A und bei 18 (1/s)/(pmol/mol) in Kanal B. Die Nachweisgrenze beträgt 6 pmol/mol für Kanal A und 10 pmol/mol für Kanal B bei einer Integrationszeit von 1 s. Das Gerät startet automatisch ab einem Umgebungsdruck von unter 500 hPa. Der Druck im Probengaslauf beträgt 26 hPa in Kanal A und 42 hPa in Kanal B bei einem Durchmesser der Probengasleitungen von 6 mm. In den Reaktionskammern stellt sich für beide Kanäle ein Druck von 6 hPa bei einem Gesamtfluss von rund 3.3 l/min ein (Kanal A: 1.7 l/min + 250 ml/min ozonhaltiger Sauerstoff, Kanal B: 1.1 l/min + 250 ml/min ozonhaltiger Sauerstoff). Der Reduktionskonverter im Probengaslauf von Kanal B wird bei einem konstanten Druck von 42 hPa betrieben. Das Goldrohr im Konverter hat eine Länge von 50 cm, einen Durchmesser von 4 mm und wird auf eine Temperatur von 300°C beheizt. Die Konversionseffizienz für NO<sub>2</sub> beträgt über 90%.

Vier verschiedene Flugverträglichkeitstests wurden durchgeführt, um die Mechanik und die Elektronik des Mess-Systems auf seine Flugtauglichkeit hin zu überprüfen: Schock-, Vibrations-, EMV- und Drucktest. Die Ergebnisse dieser Prüfungen werden in der Arbeit dargestellt und notwendige Modifikationen am Gerät aufgezeigt.

Während einer Testkampagne in Russland im Oktober 2001 kam SIOUX erstmals an Bord der M55-Geophysica zum Einsatz. Die dort gewonnenen Daten wurden genutzt, um die Funktion der einzelnen Gerätekomponenten und damit die Zuverlässigkeit des Mess-Systems zu überprüfen. NO- und NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisse bis in 20 km Höhe wurden aufgezeichnet. Aufgrund der guten Übereinstimmung der SIOUX-Daten mit anderen in-situ gemessenen Spurengasen (ER-2 Messungen, Ballonmessungen), konnte die Zuverlässigkeit des Mess-Systems gezeigt und die Qualität der Daten bestätigt werden.

Im Juli 2002 erfolgte der Einsatz des Mess-Systems an Bord der M55-Geophysica zur Validierung des ENVISAT-Instruments MIPAS-E in Italien. Ein erster Vergleich zwischen dem mit MIPAS-E gemessenen HNO<sub>3</sub> und dem mit SIOUX gemessenen NO<sub>y</sub> - NO<sub>x</sub> (≈ HNO<sub>3</sub> im Höhenbereich 17 - 20 km) zeigte für beide Messtechniken eine Übereinstimmung innerhalb 20% ± 6%.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Dynamik der Stratosphäre</b> . . . . .	<b>4</b>
	2.1 Struktur und Transport in der Stratosphäre . . . . .	4
	2.2 Der polare Vortex . . . . .	7
	2.3 Stratosphärisches Aerosol und polare Stratosphärenwolken . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Spurengase in der Stratosphäre</b> . . . . .	<b>13</b>
	3.1 Die Stickstoff-Familie . . . . .	13
	3.2 Das Aerosol in der Stratosphäre . . . . .	16
	3.3 Ozonabbau in den Polargebieten . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Messverfahren für NO und NO<sub>y</sub></b> . . . . .	<b>22</b>
	4.1 NO-Messung . . . . .	22
	4.1.1 Messprinzip – Laser-Induzierte Fluoreszenz . . . . .	23
	4.1.2 Messprinzip – Chemilumineszenz . . . . .	24
	4.2 NO <sub>y</sub> -Messung . . . . .	29
	4.2.1 Reduktion im Konverter . . . . .	29
	4.2.2 Reaktionsprozesse im Goldkonverter . . . . .	30
	4.2.3 Bestimmung der Konversionseffizienz . . . . .	31
	4.2.4 Einflussfaktoren auf die Konversionseffizienz . . . . .	33
	4.2.5 Ausblick . . . . .	34
	4.3 Zusammenfassung . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Das NO/NO<sub>y</sub> - Mess-System SIOUX</b> . . . . .	<b>36</b>
	5.1 Der mechanische Aufbau von SIOUX . . . . .	38
	5.2 Der Messaufbau von SIOUX . . . . .	39
	5.2.1 Detektor . . . . .	40
	5.2.2 Photomultiplier . . . . .	41
	5.2.3 Ozongenerator . . . . .	43
	5.2.4 Pumpensystem . . . . .	44

5.2.5	NO <sub>y</sub> - Reduktionskonverter . . . . .	45
5.2.6	Steuereinheit . . . . .	46
5.2.7	Probengaseinlass . . . . .	46
5.2.8	Gasversorgung . . . . .	48
5.2.9	Sicherheitsvorkehrungen . . . . .	48
5.2.9.1	Druckstörungen . . . . .	48
5.2.9.2	Temperaturstörungen . . . . .	51
5.2.9.3	Gaslecks . . . . .	51
5.3	Zusammenfassung . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Flugverträglichkeitstests . . . . .</b>	<b>54</b>
6.1	Schocktest . . . . .	54
6.2	Vibrationstest . . . . .	55
6.3	EMV-Test . . . . .	58
6.4	Druck-Test . . . . .	61
6.5	Résumé . . . . .	63
<b>7</b>	<b>SIOUX an Bord der M55-Geophysica . . . . .</b>	<b>65</b>
7.1	Das Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica . . . . .	66
7.2	Die Integration von SIOUX an Bord der M55-Geophysica . . . . .	67
7.2.1	Die Mechanik . . . . .	67
7.2.2	Die Elektronik . . . . .	68
7.3	Fazit . . . . .	69
<b>8</b>	<b>Testflüge in Zhukovsky . . . . .</b>	<b>70</b>
8.1	Flugvorbereitung am Boden . . . . .	71
8.2	Erster Testflug – 22. Oktober 2001 . . . . .	71
8.3	Zweiter Testflug – 24. Oktober 2001 . . . . .	75
8.4	Dritter Testflug – 26. Oktober 2001 . . . . .	77
8.5	Vierter Testflug – 30. Oktober 2001 . . . . .	78
8.6	Résumé . . . . .	79
8.7	Nachtrag . . . . .	81
<b>9</b>	<b>Labortechnische Analyse der Flugdaten . . . . .</b>	<b>82</b>
9.1	Druckverlust durch Konverter und Rohrleitung . . . . .	82
9.2	Druck-, Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der Empfindlichkeit . . . . .	84
9.2.1	Druckabhängigkeit . . . . .	84

9.2.2	Temperaturabhängigkeit . . . . .	88
9.2.3	Feuchteabhängigkeit . . . . .	89
9.3	Konversionseffizienz . . . . .	89
<b>10</b>	<b>Auswertung der NO/NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisse . . . . .</b>	<b>92</b>
10.1	Datenverarbeitung . . . . .	92
10.2	Messunsicherheit . . . . .	93
10.3	Ergebnisse . . . . .	94
10.3.1	NO und NO <sub>y</sub> - Messungen . . . . .	94
10.3.2	Ozon und NO <sub>y</sub> - Messungen . . . . .	97
10.3.3	Korrelation zwischen NO <sub>y</sub> und Ozon . . . . .	98
10.3.4	Der Anteil von NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> und N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	99
10.3.5	Der HNO <sub>3</sub> - Anteil . . . . .	101
10.3.6	Querempfindlichkeiten . . . . .	103
10.3.7	Herkunft der Luftmassen . . . . .	103
10.3.8	Zusammenfassung . . . . .	107
<b>11</b>	<b>ENVISAT-Validierung . . . . .</b>	<b>108</b>
11.1	Der europäische Umweltsatellit ENVISAT . . . . .	109
11.2	Validierungs-Kampagnen . . . . .	111
11.2.1	Die SIOUX-Daten . . . . .	111
11.2.2	Die MIPAS-Daten . . . . .	112
11.3	Fazit . . . . .	114
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Anhang - Dynamische Größen . . . . .</b>	<b>119</b>
<b>B</b>	<b>Anhang - NO-Messverfahren . . . . .</b>	<b>120</b>
<b>C</b>	<b>Anhang - Kalibrierung . . . . .</b>	<b>124</b>
C.1	Herstellung von Reinluft . . . . .	124
C.2	Erzeugung von Gasgemischen mit Stickstoffmonoxid . . . . .	125
C.3	Gasphasentitration . . . . .	126
C.4	Reinigungsprozess des Goldrohrs . . . . .	127
<b>D</b>	<b>Anhang - Messgeräte auf der M55-Geophysica . . . . .</b>	<b>128</b>
<b>E</b>	<b>Anhang - UCSE-Datenübertragung . . . . .</b>	<b>130</b>
<b>F</b>	<b>Anhang - Druckverlust in Rohrleitungen . . . . .</b>	<b>131</b>
<b>G</b>	<b>Anhang - Auswertung der Mess-Signale . . . . .</b>	<b>134</b>

<b>H</b>	<b>Anhang - Messunsicherheit</b> . . . . .	<b>136</b>
	H.1 Systematische Unsicherheit . . . . .	136
	H.2 Zufällige Unsicherheit . . . . .	139
<b>I</b>	<b>Anhang - Messinstrumente auf ENVISAT</b> . . . . .	<b>141</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>143</b>
	<b>Schlusswort</b> . . . . .	<b>151</b>
	<b>Lebenslauf</b> . . . . .	<b>152</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Vorhersagbarkeit von physikalischen und chemischen Prozessen in der Atmosphäre (Wetter, Schadstoffverteilung, Klimaprozesse) gewinnt zunehmend an Bedeutung. Schlagwörter wie Ozonabbau, Treibhauseffekt und Klimaveränderung haben die Erforschung klima- und umweltrelevanter Prozesse verstärkt in den Vordergrund des öffentlichen Interesses rücken lassen. Dabei beruhen diese Effekte nicht auf Konzentrationsänderungen in den Hauptbestandteilen der Atmosphäre, sondern vielmehr auf Änderungen – zumeist Erhöhungen – im Gehalt einiger Nebenbestandteile, der sogenannten Spurengase. Der technische Fortschritt erlaubt es, inzwischen auch in den oberen Schichten der Atmosphäre immer genauere Messungen durchzuführen und Aussagen über Vertikalaustausch, Ferntransporte und chemische Umsetzungen der Spurengase zu treffen.

Die Stratosphäre als Träger der Ozonschicht ist dabei von großem Interesse. Eine rasch fortschreitende Erosion dieser Schicht hätte schwerwiegende Folgen, da sie die Biosphäre vor schädlicher UV-Strahlung schützt und die vertikale Temperaturstruktur mitbestimmt. Vor allem Chlor- und Bromverbindungen spielen in der Stratosphäre eine zentrale Rolle bei der Ozonvernichtung. Beide sind als Katalysatoren in den Ozon-Abbauzyklen eingebunden (Molina und Rowland, 1974; Anderson et al. 1991). Eine besondere Bedeutung kommt auch den Stickstoffverbindungen NO und NO<sub>2</sub> in der Ozonchemie zu. Während sie in der mittleren Stratosphäre in Höhen zwischen 25 und 40 km den katalytischen Ozonabbau dominieren, vermindern sie in der unteren Stratosphäre die katalytische Zerstörung des Ozons, indem sie sich mit den Chlor- (ClO) und Bromradikalen (BrO) zu stabilen anorganischen Trägern, den sogenannten Reservoirgasen, verbinden (Peter, 1993).

Die Ozonschicht nimmt sowohl in den polaren Gebieten als auch in den mittleren Breiten ab. Besonders deutlich macht sich die Ausdünnung der Schicht im Frühjahr über der Antarktis und der Arktis bemerkbar. Die Dunkelheit und die Isolation der Luftmassen durch den polaren Wirbel (Vortex) lassen die Temperaturen in der Stratosphäre oft unter -80°C fallen und tragen in großen Höhen zur Bildung sogenannter polarer stratosphärischer Wolken (PSC) bei (Schoeberl et al. 1991). Polare Stratosphärenwolken bilden das Medium, auf welchem Reservoirverbindungen in ozonzerstörende Radikale verwandelt werden (Solomon, 1990). Diese sehr schnellen Reaktionen finden nur auf der Oberfläche der Wolken statt. Die Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), die zum Teil bei diesen Reaktionen gebildet wird, verbleibt in den PSC-Teilchen. Die Konzentration der kurzlebigen Stickstoffoxide (NO, NO<sub>2</sub>) in der Gasphase bleibt damit vermindert, da sie im Salpetersäureanteil der Wolke gebunden sind. Der Prozess wird als „Denoxifizierung“ bezeichnet. Er stärkt den halogen-induzierten katalytischen Ozonverlust durch Unterdrückung der deaktivierenden Reaktion des NO<sub>2</sub> mit ClO und BrO in die Reser-

voirgase  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{BrONO}_2$ . Die Denoxifizierung ist reversibel, da nach Verdampfen der PSCs und Photolyse des  $\text{HNO}_3$  die Stickstoffoxide wieder freigesetzt werden. Ein weiterer Prozess ist die „Denitrifizierung“. Wachsen die Partikel der polaren Stratosphärenwolken durch Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stark an, so können sie aufgrund ihres Gewichts in die Tropopausenregion absinken (Fahey et al., 2001; Northway et al., 2002). Stickstoff-Verbindungen werden dadurch der Stratosphäre irreversibel entzogen, da die Entfernung aus der höheren Luftschicht auch nach Verdampfen der Teilchen und Photolyse des  $\text{HNO}_3$  nicht wieder revidiert werden kann. Dies stellt eine wesentliche Voraussetzung für einen länger anhaltenden Ozonabbau im Polarwirbel dar.

Reaktive Stickstoffverbindungen werden unter dem Begriff „ $\text{NO}_y$ -Familie“ zusammengefasst. Zum Verständnis des Ozonabbaus in der Stratosphäre ist die genaue Kenntnis der höhenabhängigen Verteilung der unterschiedlichen Mitglieder der  $\text{NO}_y$ -Familie notwendig – speziell in hohen Breiten. Es muss geklärt werden, wie stark  $\text{HNO}_3$  bei den Nukleationsprozessen in PSC-Partikel eingebaut wird und welche Auswirkungen Denitrifizierung und Denoxifizierung auf den Ozonhaushalt in der polaren Stratosphäre haben. Bisher existieren nur wenige Messungen, die die Komponenten der  $\text{NO}_y$ -Familie komplett abdecken. Verlässliche Aussagen zu den atmosphärischen Prozessen sind jedoch erforderlich, um Modelle aufzustellen, die in der Lage sind, die weitere chemisch-dynamische Entwicklung der Stratosphäre vorherzusagen und damit Prognosen zur zukünftigen Ozonverteilung in der Atmosphäre zu erstellen.

Spurengasmessungen in der Atmosphäre werden mit Instrumenten durchgeführt, die entweder in-situ oder Fernmesstechniken nutzen. Als Messplattformen dienen neben Bodenstationen und Forschungsballonen verstärkt auch Höhenforschungsflugzeuge und Satelliten. Deren Vorteil ist, dass sie eine große Anzahl komplexer Instrumente tragen und dadurch detailliertere Aussagen zur Verteilung und Variabilität der Spurenstoffe zulassen.

Gegenstand dieser Arbeit ist der Aufbau des in-situ Mess-Systems SIOUX (Stratospheric Observation Unit for nitrogen oxides) und seine Erprobung an Bord des russischen Höhenforschungsflugzeugs M55-Geophysica. SIOUX ist ein vollautomatisches Zweikanalmessgerät zur Detektion von Stickstoffverbindungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre. In Kanal A wird Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) gemessen und in Kanal B die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen ( $\text{NO}_y$ ). Diese werden dazu an der beheizten Goldoberfläche eines Konverters mit dem Reduktionsmittel Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) zu  $\text{NO}$  reduziert. In den Reaktionskammern beider Kanäle wird dann mittels Chemilumineszenz das  $\text{NO}$ -Signal registriert.

Am Anfang der Arbeit wird die technische Charakteristik des Mess-Systems SIOUX beschrieben. Der Weg vom Aufbau des Instruments über seine luftfahrttechnische Zulassung bis hin zum ersten Flug wird präsentiert. Der Ablauf der ersten Testflüge im Oktober 2001 in Russland wird dargestellt und dort gewonnene Erkenntnisse zur Technik des Geräts diskutiert. Die aufgezeichneten Mess-Signale werden ausgewertet und die Profile mit bereits veröffentlichten Messungen verglichen.

Der erste Einsatz des Mess-Systems SIOUX an Bord des Höhenforschungsflugzeugs M55-Geophysica nach den Testflügen diente der Validierung der Daten des ENVISAT-Instruments MIPAS-E (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding – ENVISAT). ENVISAT (ENVIRONMENTAL SATELLITE) ist ein hochmoderner europäischer Erdbeobachtungssatellit, der über 10 unterschiedliche, sich in gewissen Bereichen ergänzende, Sensoren zur Erforschung der Polarregionen der Erde, der Ozeane, der Landmassen und der Atmosphäre verfügt (ESA, 1998). MIPAS-E ist ein hochauflösendes Infrarotspektrometer, das unabhängig

vom Tageslicht die gleichzeitige Messung von mehr als 20 Spurengasen in der mittleren Atmosphäre (zwischen 5 und 150 km Höhe) erlaubt. Den Abschluss der Arbeit bildet der erste Vergleich der während einer Validierungskampagne in Italien 2002 mit den Instrumenten SIOUX und MIPAS-E gemessenen Daten.

# Kapitel 2

## Dynamik der Stratosphäre

Das Mess-System SIOUX wird vor allem zur Messung stratosphärischer Luftmassen eingesetzt. Neben chemischen Umsetzungen und Strahlungsprozessen spielen dort dynamische Vorgänge, wie adiabatische Kompression und Dekompression sowie Wechselwirkungen mit planetaren Wellen eine wichtige Rolle. In diesem Kapitel werden wichtige Zirkulationsmuster und Transportvorgänge in der Stratosphäre beschrieben.

### 2.1 Struktur und Transport in der Stratosphäre

Die Stratosphäre bildet das „zweite Stockwerk“ der Erdatmosphäre und schließt sich an die Troposphäre an. Deren genaue Obergrenze, die Tropopause, hängt von der geographischen Breite ab und variiert zwischen rund 9 km an den Polen und 17 km am Äquator. Die Stratosphäre endet mit der Stratopause in etwa 55 km Höhe. Ihre vertikale thermische Struktur (Abbildung 2.1) wird bestimmt durch den Strahlungshaushalt und die Ozonverteilung. Die Ozonmoleküle absorbieren die ultraviolette Strahlung der Sonne. Dabei wird durch Photolyse ein Sauerstoffatom abgespalten ( $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$ ), die absorbierte Energie als kinetische Energie der beiden Dissoziationsprodukte abgeführt und in der Luft als Wärme dissipiert. In der unteren Stratosphäre geschieht dies hauptsächlich in den Wellenlängenbereichen 240 - 280 nm (Hartley-Bande) und 310 - 400 nm (Huggins-Bande). Etwa 90% des atmosphärischen Ozons befinden sich in der Stratosphäre.

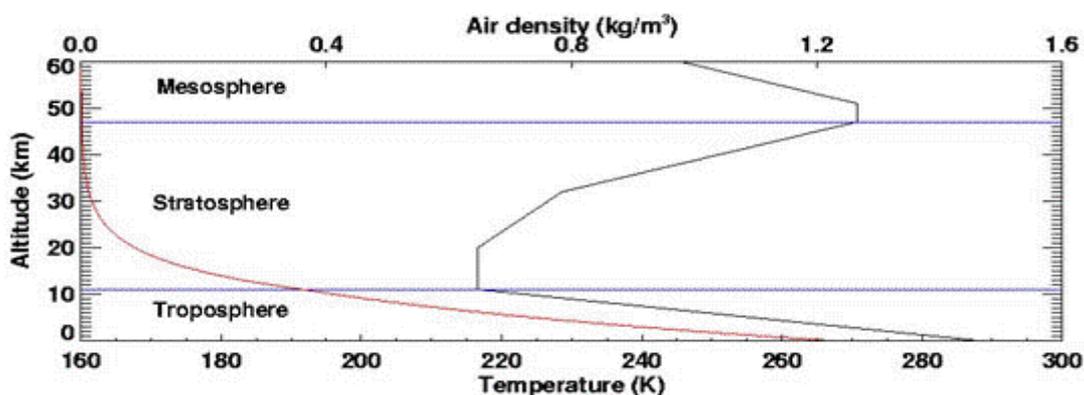


Abb. 2.1 Temperatur- (schwarze Kurve) und Dichteverlauf (rote Kurve) innerhalb der Stratosphäre (aus [http://www.ccpo.edu/SEES/ozone/oz\\_class.htm](http://www.ccpo.edu/SEES/ozone/oz_class.htm))

Während in der Troposphäre, wo sich alle Wettervorgänge abspielen, eine sehr schnelle Durchmischung stattfindet, ist die Stratosphäre aufgrund fehlender Konvektion sehr stabil geschichtet (stratos = Schicht) und zeichnet sich durch einen extrem niedrigen Wasserdampfgehalt aus (relative Feuchte knapp 2%). Dieser nimmt durch Ausfrieren beim Durchgang durch das Temperaturminimum der Tropopause ab. Die stabile Schichtung wird durch die Lage der warmen Luftmassen der Stratosphäre über den kälteren Luftmassen der Troposphäre erzeugt, die die vertikalen Bewegungen, also den Austausch von Luftmassen zwischen den beiden Schichten, erheblich dämpft. Damit können Atmosphärogase, die eine lange chemische oder photochemische Lebenszeit in der Stratosphäre besitzen, sehr lange in dieser Schicht verweilen und Einfluss auf den dortigen Temperatur- und Strahlungshaushalt nehmen.

Infolge der breitenabhängigen solaren Einstrahlung ist die mittlere Energiebilanz der Erde im äquatorialen Bereich positiv, während in hohen Breiten die Ausstrahlung überwiegt. Der Energieausgleich wird durch Luft- und Meeresströmungen herbeigeführt, die durch die meridionalen Temperaturgegensätze angetrieben werden. Die langsame globale Meridionalzirkulation der Atmosphäre wird als Brewer-Dobson-Zirkulation bezeichnet und hat eine Umwälzzeit von etwa 5 Jahren (Solomon, 1999).

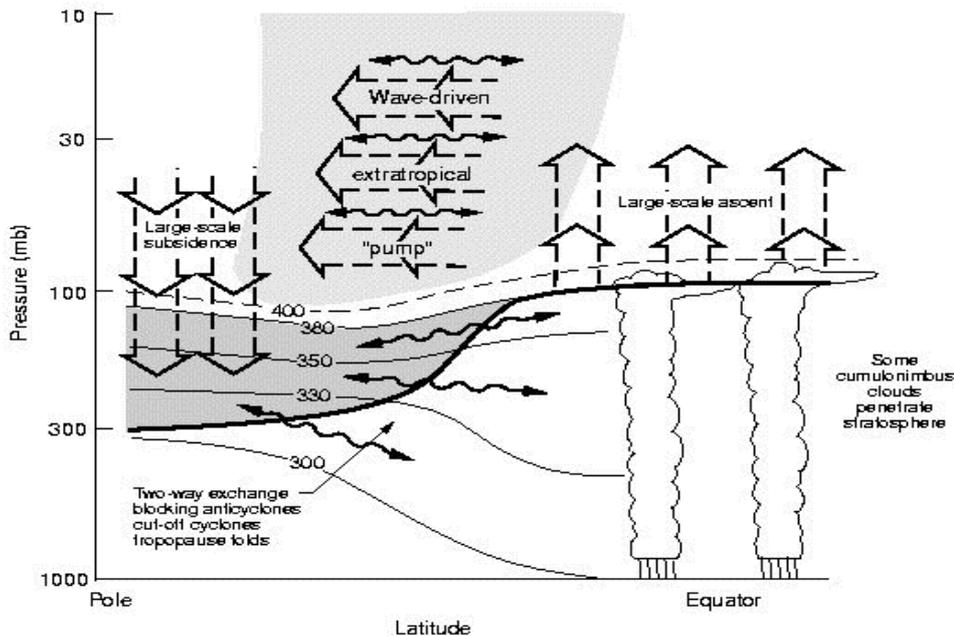
Aufgrund der Neigung der Erdachse, der Land-See-Verteilung, der Topographie und insbesondere unter der Wirkung der Corioliskraft lässt sich die Dynamik der Stratosphäre jedoch nicht einfach durch eine meridionale, beidseits des Äquators polwärts gerichtete Höhenströmung beschreiben. Vor allem planetare Wellen spielen eine dominante Rolle. Der Name rührt von den extremen Wellenlängen her, die vergleichbar sind mit den Abmessungen der Erde: etwa 10.000 km. Man hat Perioden von mehreren Tagen bis hin zu mehreren Jahren gefunden. Ihre Anregung erfolgt an großen Gebirgszügen oder durch die ungleiche Land-See-Verteilung. Durch globale Windsysteme, aber auch durch die Wechselwirkung von Meereszirkulationen und der Atmosphäre (z. B. El-Niño-Phänomen) werden sie weiter angetrieben. Man geht davon aus, dass die Zirkulation in der Stratosphäre mehreren verschiedenen Anregungsmustern ausgesetzt ist (Labitzke, 1999):

- der „Southern Oscillation (SO)“, einer unregelmäßigen, etwa 3 – 4 jährigen Schwingung des Luftdrucks in den Tropen und der Wassertemperaturen im äquatorialen Pazifik
- der „Quasi-Biennial Oscillation (QBO)“, einer fast 2-jährigen Schwingung in der Atmosphäre
- der „North Atlantic Oscillation (NAO)“, in der Zeiten eines verstärkten Polarwirbels mit Zeiten einer Abschwächung unregelmäßig wechseln
- dem 11-jährigen Sonnenfleckenzyklus
- starken Vulkaneruptionen

Noch werden die relativen Anteile der jeweiligen Anregungen nicht vollends verstanden, so dass eine genaue Vorhersage der stratosphärischen Zirkulation nicht möglich ist. Zudem besitzt die Atmosphäre auch eine eigene Variabilität, die sie scheinbar ohne jede externe Anregung von einem Zustand in den anderen wechseln lässt.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass planetare Wellen hauptsächlich im Winter Einfluss auf die Zirkulation in der Stratosphäre nehmen. Im Sommer ist die untere und mittlere Stratosphäre verhältnismäßig ungestört. Bei vorherrschendem Ostwind können die planetaren Wellen der Troposphäre nicht nach oben in die Stratosphäre vordringen. Im Winter dagegen sind die planetaren Wellen von großer Bedeutung. Sie bewirken den Horizontaltransport ausgedehnter Luftmassen von den Tropen in mittlere und hohe Breiten und sorgen

gleichzeitig für die zur Massenerhaltung notwendigen großräumigen Vertikalbewegungen (Haynes et al., 1991). Der Antrieb dieser Meridionalzirkulation wird nach Holton et al. (1995) auch als „extratropical pump“ bezeichnet, da auf der Winterhemisphäre wie mit einer Pumpe die Luftmassen im äquatorialen Gebiet angesaugt und ins Polargebiet gedrückt werden. Behindert wird dieser Horizontaltransport nur durch den Rand des sich im Winter ausbildenden Polarwirbels (siehe Abschnitt 2.2) und durch die sogenannte subtropische Transportbarriere (Treppe et al., 1993). Die Region zwischen den Barrieren wird stratosphärische Surf-Zone genannt und zeichnet sich durch eine starke horizontale Durchmischung mit effektivem Spurengastransport aus (McIntyre und Palmer, 1983) (Abbildung 2.2).

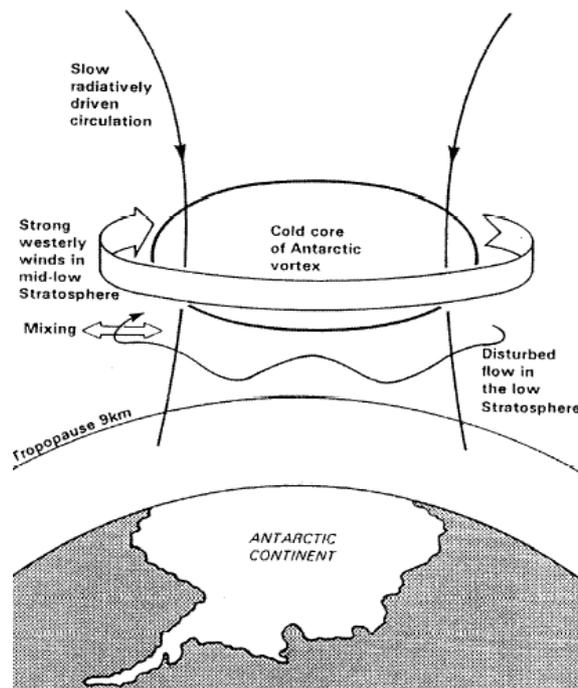


**Abb. 2.2** Schematische Darstellung der Meridionalzirkulation und des Stratosphären-Troposphären-Austauschs (ST-Austausch). Die dünnen Linien stellen isentrope Flächen mit Angabe der potentiellen Temperatur in Kelvin dar. Der dunkelgraue Bereich repräsentiert die unterste Stratosphäre, aus der die isentropen Flächen in die Troposphäre niedriger Breiten hineinreichen. Die globale Meridionalzirkulation mit aufsteigender Luft in niederen Breiten und absinkender Luft in hohen Breiten ist durch breite Pfeile markiert. Im hellgrauen Bereich tragen Wellen zum Antrieb der Zirkulation bei (hier als extratropical pump bezeichnet). Die gewellten Pfeile entlang der Tropopause (dicke Linie) kennzeichnen mesoskalige ST-Austausch-Vorgänge (Tropopausefalten u. a.) (aus Holton et al. (1995)).

Der Luftaustausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre (ST-Austausch) führt zum Eintrag von natürlich und anthropogen erzeugten Luftbeimengungen aufwärts in die Stratosphäre sowie in umgekehrter Richtung von stratosphärischen Spurengasen, vor allem Ozon und Stickstoffoxide, in die Troposphäre. Intrusionen ereignen sich in Verbindung mit Höhenkaltlufttrögen und -fronten, wobei sich tiefreichende Tropopausefalten bilden können. Ferner sorgen Höhenkaltlufttropfen (engl. cut-off low) für intensiven Austausch durch die Tropopause. Schmalbandige Strukturen intrudierender Luft werden als Streamer und Filamente bezeichnet (Appenzeller und Davies, 1992). Aus der Stratosphäre stammende Luftmassen können somit bis in die untere Troposphäre, gelegentlich bis in Bodennähe, vordringen und verändern damit auch die räumliche Verteilung von Spurengasen. In Vertikalprofilen des Ozons, die mit in-situ Messungen durch Ozonsonden oder mit Fernerkundungsverfahren gewonnen werden, sind Intrusionen durch stark erhöhte Mischungsverhältnisse, oft als relative Maxima auftretend, erkennbar. Feinere Strukturen, d. h. Streamer und Filamente, werden u. a. in Satellitenbildern als Zonen mit niedrigen Mischungsverhältnissen des Wasserdampfes sichtbar.

## 2.2 Der polare Vortex

Die winterlichen polaren Gebiete sind durch die vorherrschende Polarnacht gekennzeichnet. Aufgrund fehlender Sonneneinstrahlung fällt die stratosphärische Temperatur dort im Winter stark ab und durch die mit der Abkühlung verbundene Dichteerhöhung verringert sich das Volumen der Luftsäule, was ein großräumiges Absinken von Luftmassen zur Folge hat. Demgegenüber steht die adiabatische Kompression, die der Abkühlung und dem weiteren Absinken der Luftmassen entgegenwirkt. Es bildet sich eine Art „Trichter“ über dem Winterpol, der als Polarwirbel oder polarer Vortex bezeichnet wird (Abbildung 2.3).

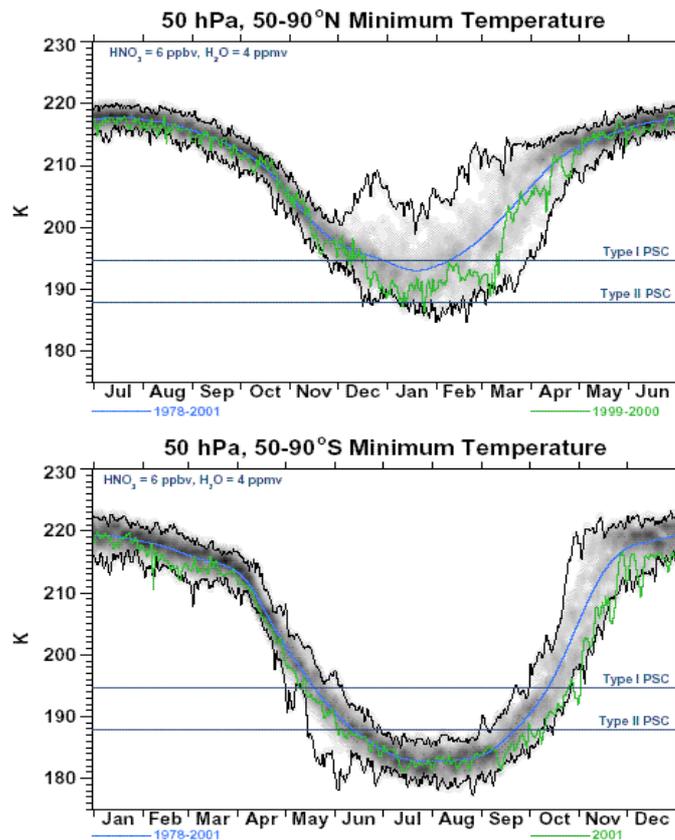


**Abb. 2.3** Ausbildung des Polarwirbels in der Südhemisphäre: durch das Absinken der sich abkühlenden Luftmassen bildet sich ein Luftmassen-Wirbel mit zyklonaler zirkumpolarer Umströmung aus, der die kalte Luft über den Polen einschließt und das Eindringen warmer und ozonreicher Luftmassen aus niederen Breiten verhindert

Der Polarwirbel entsteht aufgrund des großen Temperaturunterschieds zwischen Winterpol und Äquator. Dadurch bildet sich ein meridionaler Druckgradient aus und die Luftbewegung wird bei vernachlässigbarer Reibung in der Stratosphäre nur durch Druck- und Corioliskraft bestimmt. Bei der resultierenden Strömung handelt es sich um eine geostrophische Luftbewegung. Die zunächst als ruhend angenommene Luft wird in Richtung des Druckgradienten beschleunigt und die Strömung aufgrund der Corioliskraft abgelenkt; auf der Südhalbkugel nach links und auf der Nordhalbkugel nach rechts. Die Strömung wird so lange beschleunigt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Druckgradientenkraft und der Corioliskraft einstellt; die resultierende Strömung ist der geostrophische Wind, er weht isobarenparallel. Auf diese Weise entsteht ein Starkwindband (engl. jet stream) bei  $60^\circ - 70^\circ$  geographischer Breite, das den Rand des Polarwirbels beschreibt. Aufgrund der starken zonalen Strömung sind die Luftmassen im Wirbel weitestgehend von den Luftmassen der mittleren Breiten isoliert; ein Austausch von Luftpaketen über den Rand hinaus erfolgt kaum. Der genaue Grad der Isolation der Luftmassen im Polarwirbel wird jedoch erst dann deutlich, wenn statt der Breitenkreise ein an die tatsächliche Lage des Jets gekoppeltes Bezugssystem verwendet wird. Als

Definition eines solchen Systems dient die dynamische Größe der Ertelschen potentiellen Wirbelstärke (engl. potential vorticity PV) (Anhang A); diese erreicht im Zentrum des Wirbels einen maximalen Wert und nimmt nach aussen hin monoton ab. Der Polarwirbel wird durch eine Zone mit hohem PV-Gradienten begrenzt; dieser verhindert am Wirbelrand einen Austausch von Luftpaketen aus dem Wirbel heraus bzw. in diesen hinein. Der Grad der Isolation ist weiterhin in der wissenschaftlichen Diskussion (WMO, 1995). Auch ist der Wirbelrand keineswegs eindeutig begrenzt. Er hat vielmehr eine breite Randzone, deren Ausdehnung sich in der Größenordnung von 10 - 100 km bewegen kann. Das Brechen von Wellen am Rand des Polarwirbels bewirkt, dass einerseits Luftmassen vom Wirbel abgetragen werden, während andererseits Luft der mittleren Breiten in den Wirbel hinein transportiert wird. Mit den Gradienten langlebiger Spurengase wie Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Ozon ( $\text{O}_3$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) oder Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) kann die Randzone des Polarwirbels bestimmt werden (Schoeberl et al., 1992; Manney et al., 1999).

Die Ausprägung des Polarwirbels ist auf Nord- und Südhemisphäre sehr unterschiedlich. Klimatologisch gesehen ist der antarktische Polarwirbel kälter als der arktische (Abbildung 2.4), während gleichzeitig die südhemisphärischen Tropen wärmer sind als die nordhemisphärischen (Labitzke und van Loon, 1992).



**Abb. 2.4** Temperaturprofil des nördlichen und südlichen Polarwirbels in einer Höhe von 50 hPa; blaue Kurve: Mittelwert der Jahre 1978 - 2001; schwarze Kurven: Maximal- und Minimalwerte der Jahre 1978 - 2001; schraffierte Flächen: Häufigkeit der Messungen (dunkel: hoch - hell: niedrig); grüne Kurve: Werte der Jahre 1999 - 2000 (oben) bzw. des Jahres 2001 (unten); horizontale Linien: Grenzbereich zur Bildung polarer Stratosphärenwolken (siehe Abschnitt 2.3) (aus WMO, 2003)

In der antarktischen Stratosphäre kann sich der Polarwirbel ungestört entwickeln. Er ist zirkular geformt und die Zirkulation sehr zonal; Wirbelzentrum und geographischer Pol fallen in etwa zusammen. Ganz anders sieht es auf der Nordhalbkugel aus. Der arktische Polarwirbel ist nicht zonal symmetrisch, sondern das Zentrum ist um ca.  $10^\circ$  Breite gegenüber dem Pol in Richtung Spitzbergen verschoben. Grund hierfür ist ein über den Aläuten-Inseln im Nordpazifik gelegenes Hochdruckgebiet mit gleichem Namen, das starke Auswirkungen auf die Dynamik der nördlichen Stratosphäre hat und die Verschiebung des arktischen Polarwirbels in Richtung Europa verursacht. Ein dem Aläuten-Hoch entsprechendes Hochdruckgebiet gibt es auf der Südhalbkugel nicht.

Auch die Topographie der beiden Hemisphären weist deutliche Unterschiede in der Land-See-Verteilung auf. Während der antarktische Kontinent ausschließlich von Wasser umgeben ist, finden sich um die Nordpolarregion nicht nur Atlantik und Pazifik, sondern auch die eurasiatische und amerikanische Landmasse. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazität von Wasser und Land treten bei dieser kontinentalen Verteilung Temperatur- und Druckunterschiede auf, die sich in der Atmosphäre in mehr oder weniger starker Wellenaktivität bemerkbar machen. Die Wellen entstehen durch die Wechselwirkung von troposphärischen Winden mit der Erdoberfläche oder durch Anregung an troposphärischen Windsystemen und nehmen bei Eintritt in die Stratosphäre entscheidenden Einfluss auf die dortigen Zirkulationsmuster. Die unterschiedliche Verteilung der Landmassen auf den beiden Hemisphären sorgt dafür, dass die Wellenaktivität in der Südhemisphäre wesentlich schwächer ausgeprägt ist, als in der Nordhemisphäre.

Kommt es aufgrund kleinskaliger Turbulenzen zum Brechen der Wellen, übertragen sie ihre Energie und Impuls an die Atmosphäre. Im Bereich des Starkwindbandes um den Polarwirbel führt die Impulsübertragung zu einer Abbremsung der Strömung. Da sich auf der Südhemisphäre wesentlich weniger Wellen ausbreiten, wird der antarktische Jet-Wind weniger durch Wellenbrechung abgebremst als sein arktisches Gegenstück. Dieser wird durch die Wellen häufig vom Pol abgedrängt und dabei auch stark verformt. In manchen Jahren wurde schon ein völliger Zusammenbruch des nördlichen Polarwirbels mitten im Winter beobachtet, verbunden mit einer starken Erwärmung der polaren Stratosphäre (Scherhag, 1952; Naujokat, 1992). Der Zusammenbruch des Wirbels ist dadurch definiert, dass zwischen  $60^\circ$  und  $90^\circ$  geographischer Breite im 10 hPa-Niveau eine Zirkulationsumstellung von West- auf Ostwind auftritt. Das Zentrum des Wirbels liegt dann südlich des 65. bis 60. Breitenkreises. Der Wirbel selbst kann dabei verschoben oder aber geteilt sein. Im Anschluss an die Erwärmung kann sich der Polarwirbel wieder neu formieren. Je nach Intensität des Temperaturanstiegs unterscheidet man verschiedene Arten der Stratosphärenenerwärmung (engl. stratospheric warming):

- Minor Warming: plötzlicher Temperaturanstieg von mindestens 25 K innerhalb einer Woche in einer beliebigen Stratosphärenschicht der Winterhemisphäre ohne Zusammenbruch des Polarwirbels
- Canadian Warming: Erwärmungen, die im frühen Winter auftreten und durch eine Verstärkung und polwärts gerichtete Verschiebung des Aläuten-Hochs entstehen; führen jedoch nicht zum Zusammenbruch des Polarwirbels
- Major Midwinter Warming: Erwärmungen mit Zirkulationsumstellung im 10 hPa-Niveau, die zum Zusammenbruch des Polarwirbels führen und nur in der Arktis (meistens Januar/Februar) auftreten; anschließend Neuformierung des Polarwirbels
- Final Warming: Umstellung der winterlichen Westwindzirkulation auf sommerliche Ostwindzirkulation im Frühjahr, ohne dass sich der Polarwirbel nach seinem Zusammenbruch wieder regeneriert

Die Umstellung von Winter- auf Sommerzirkulation und damit der Zusammenbruch des Polarwirbels findet in der Südhemisphäre im Mittel etwa 2 Monate später statt als in der Nordhemisphäre. Während der Polarwirbel über der Arktis oftmals schon im März zusammenbricht, bleibt der antarktische Wirbel meistens bis Ende Oktober kalt und stabil (Labitzke, 1999).

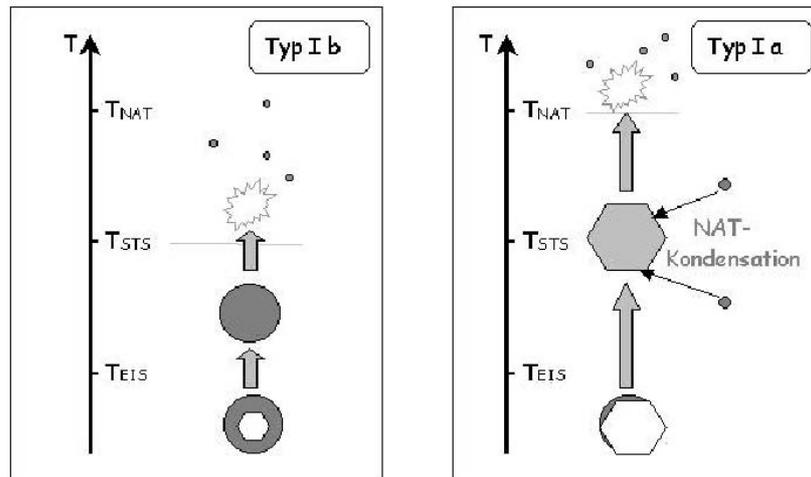
### 2.3 Stratosphärisches Aerosol und Polare Stratosphärenwolken

In den sehr kalten Luftmassen des Polarwirbels können sich je nach meteorologischen Bedingungen durch Kondensation oder Gefrieren sogenannte polare stratosphärische Wolken (engl. polar stratospheric clouds - PSCs) bilden. Sie treten in der Atmosphäre in einer Höhe zwischen 20 und 30 km auf. Die Stratosphäre ist dort sehr trocken (relative Feuchte im Mittel nur etwa 1%) und in der Regel wolkenlos. Zur Bildung von PSCs müssen die Temperaturen daher so niedrig sein, dass der vorhandene Wasserdampf kondensiert. Aus diesem Grund ist das Vorkommen von polaren Stratosphärenwolken auf die Wintermonate der Polarregionen von Arktis und Antarktis beschränkt.

Nach wie vor sind die Entstehungskriterien zur Bildung von PSC Partikeln nicht komplett geklärt. Sicher ist, dass je nach Abkühlungsgeschwindigkeit und erreichter Temperatur Stratosphärenwolken unterschiedlichen Typs entstehen. Ohne auf die mikrophysikalischen Eigenschaften der Partikel einzugehen, haben Browell et al. (1990) sowie Toon et al. (1990) die Lidar-Messgrößen Rückstreuung und Depolarisation dazu verwendet, die beobachteten PSCs in die verschiedenen Kategorien 1a, 1b und 2 zu unterteilen. Erst in späteren Laboruntersuchungen fand man weitere Details zu den PSC-Partikeln der einzelnen Wolkentypen.

So kommt es in einer Höhe von 50 hPa bei etwa 195 K durch heteromolekulare Kondensation von Salpetersäure und Wasser zur Bildung des thermodynamisch stabilen Salpetersäuretrihydrats (Nitric Acid Trihydrate - NAT) (Hanson und Mauersberger, 1988). Die mikroskopische Struktur der Partikel ist chemisch eine Verbindung von je einem Molekül  $\text{HNO}_3$  mit 3 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  - dem sogenannten Trihydrat der Strukturformel  $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Crutzen und Arnold, 1986). Lange Zeit ging man davon aus, dass das Hintergrundaerosol bei 195 K gefriert und als Kondensationskeim für NAT dient. Bei dem Hintergrundaerosol handelt es sich um eine Aerosolschicht zwischen 15 und 35 km Höhe aus Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure, die ein Oxidationsprodukt natürlicher, schwefelhaltiger Substanzen aus vulkanischen und biogenen (Carbonyl-Sulfid aus dem Ozean (OCS)) Emissionen sind (Junge et al., 1961), aber auch anthropogenen Ursprungs (Industrie) sein können. Der mittlere Teilchenradius dieser Aerosolpartikel liegt bei 0.05 - 0.1  $\mu\text{m}$ , nach stark schwefelhaltigen Vulkanausbrüchen bei bis zu 0.5  $\mu\text{m}$  (Turco et al., 1989, 1992). Voraussetzung für den NAT-Bildungsprozess wäre jedoch, dass das Schwefelsäure-Aerosol gefriert; bis heute wurde die Existenz fester Schwefelsäure-Aerosole aber nicht nachgewiesen.

Akzeptiert wird zum jetzigen Zeitpunkt ein Bildungsmechanismus, der die Möglichkeit von NAT-Partikelbildung und die Existenz flüssiger PSC-Partikel, die aus ternären ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ )-Lösungen bestehen, vereint. Mit sinkenden Temperaturen nehmen die Partikel des Hintergrundaerosols kontinuierlich Wasser und Salpetersäure auf, so dass sich aus den binären  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tropfen eine unterkühlte ternäre Lösung aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet (engl. supercooled ternary solution - STS), die nur noch weniger als 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält (Carslaw et al., 1994; Tabazadeh et al., 1994). Die Tropfen wachsen bei einer Temperatur  $T_{\text{STS}}$ , die etwa 2 - 3 K über dem Eisgefrierpunkt  $T_{\text{EIS}}$  (bei 50 hPa etwa 188 K) liegt, sehr stark an und sind mit einem Lidar detektierbar.



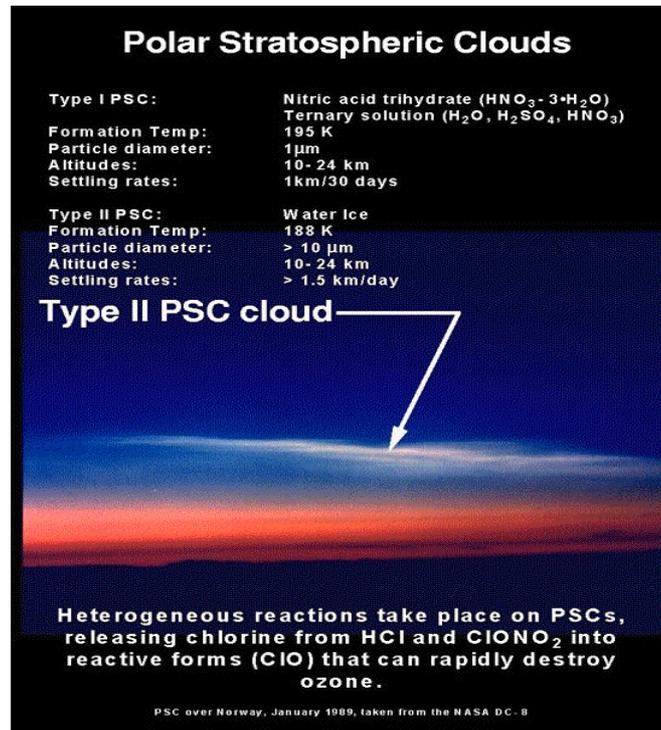
**Abb. 2.5** Linkes Bild: der Eiskeim ist noch mit Flüssigkeit überzogen und kann daher nicht als Kondensationskeim für NAT dienen; der Tropfen wird oberhalb von  $T_{EIS}$  wieder flüssig und verdampft oberhalb von  $T_{STS}$ . Rechtes Bild: Der Eiskeim gelangt in Kontakt mit der umgebenden Luft, es kann NAT aus der Gasphase ausfrieren; oberhalb von  $T_{EIS}$  ist das Teilchen ein fester NAT-Partikel und verdampft schließlich oberhalb von  $T_{NAT}$  (aus Müller, 2001)

Die NAT-Partikelbildung ist an wesentlich tiefere Temperaturen gebunden. Sinkt diese unterhalb des Eisgefrierpunkts, so kann es zur Bildung von Eiskristallen in den STS-Tropfen kommen, wobei der Eiskeim von der übrigbleibenden Schwefel- und Salpetersäure in flüssiger oder fester Form überzogen wird. Die weitere Entwicklung wird nun maßgeblich durch die Größe des Eiskeims bestimmt. Ist dieser sehr klein und noch vollständig mit Flüssigkeit überzogen, kann er nicht als Nukleationskern für die NAT-Kondensation dienen. Steigt die Temperatur erneut über  $T_{EIS}$ , verflüssigt sich der Tropfen wieder komplett und verdampft oberhalb von  $T_{STS}$ . Man bezeichnet PSCs aus flüssigen STS-Tropfen als PSC Typ 1b (Abbildung 2.5, links). Ist der Eiskeim jedoch so groß, dass er in Kontakt mit der umgebenden Luft gelangt, dient er als Nukleationskern für die Depositionsnukleation von NAT. Oberhalb von  $T_{EIS}$  entsteht so ein fester NAT-Partikel, der erst bei Temperaturen über  $T_{NAT}$  verdampft. Die festen NAT-Partikel bilden den PSC Typ 1a (Abbildung 2.5, rechts). Wenn die Temperaturverhältnisse entsprechend sind, können auch Mischungen der PSC Typen 1a und 1b entstehen. Das Aussehen dieser Wolken ist sehr feingliedrig und mit bloßem Auge kaum erkennbar, zudem treten sie nur sehr großflächig auf. Die Partikelgröße der PSC Typ 1 wird mit Radien von 0.3 - 3  $\mu\text{m}$  angegeben (Turco et al., 1989, 1992).

PSC vom Typ 1 bilden sich vorwiegend dann, wenn es zu einer langsamen Abkühlung der Luft kommt. Das geschieht beispielsweise bei adiabatischer Abkühlung der Luftmassen im Polarwirbel oder wenn troposphärische Luftmassen sich unter Schichten der Stratosphäre schieben und sie anheben. Solche Bedingungen finden sich in den langen polaren Wintern. Sicher ist, dass in der antarktischen Stratosphäre sowohl  $T_{NAT}$  als auch  $T_{EIS}$  in jedem Winter über einen längeren Zeitraum unterschritten werden. Ganz anders verhält es sich in der Nordhemisphäre, wo  $T_{EIS}$  nur selten lokal unterschritten wird und auch  $T_{NAT}$  nur in manchen Wintern phasenweise erreicht wird.

Ein weiterer Typ von polaren Stratosphärenwolken sind die PSCs Typ 2. Sie bestehen im wesentlichen aus Wassereis mit Spuren von Salpeter- und Schwefelsäure. PSC vom Typ 2 bilden sich nur, wenn die Luft plötzlich tief (unter 190 K) abkühlt. Eine schnelle Abkühlung tritt auf, wenn eine Luftströmung ein Hindernis, etwa ein Gebirge, überströmt. Dadurch treten in der

Strömung Schwingungen auf und an der windabgewandten Seite kommt es bei stabiler atmosphärischer Schichtung bis in große Höhen zur Ausbildung stehender atmosphärischer Schwerkwellen, d. h. ihre rücktreibende Kraft ist die Gravitation. In diesen als Leewellen bezeichneten Strömungen bewegt sich die Luft mehrmals abwechselnd nach oben und nach unten. In den Teilstücken mit Aufwärtsbewegung dehnt sich die Luft aus und kühlt sich dabei ab. Bei genügend hohem Wasserdampfgehalt kondensiert dieser dann an den Aerosolen. Damit werden die Wellen in ihrem Verlauf als Wolken sichtbar. In den abwärts gerichteten Leewellen wird die Luft dann wieder komprimiert und erwärmt, das Eis verdunstet.



**Abb. 2.6** Parameter zur Bildung polarer Stratosphärenwolken des Typs 1 und 2 und Aufnahme einer PSC Typ 2 über Norwegen im Januar 1989 (aus [http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz\\_class.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz_class.htm))

Die Vielfarbigkeit der polaren Stratosphärenwolken vom Typ 2 liegt darin, dass die Eiskristalle in den einzelnen Wolkenbereichen verschiedene Größen haben und daher das Sonnenlicht verschieden stark brechen. Die kleinsten Partikel finden sich am vorderen und hinteren Rand der Wolke, denn dort fangen sie gerade erst an zu wachsen bzw. sind sie bereits zum Teil wieder verdunstet; darum gibt es die größeren Partikel in der Mitte. Die Partikelgröße der PSC Typ 2 wird mit Radien von 1 - 100  $\mu\text{m}$  angegeben (Turco et al., 1989, 1992). Die Wolken haben ein meist linsenförmiges Aussehen und treten eher kleinräumig auf. Es gibt auch synoptisch-skalige PSCs vom Typ 2; diese sind jedoch vorzugsweise in der Antarktis und nicht in der Arktis zu finden.

Eispartikel in den PSCs können stark anwachsen und aufgrund ihrer Größe dann so schwer werden, dass sie mit großer Geschwindigkeit aus der Stratosphäre in die Troposphäre absinken (Peter, 1993). Partikel mit Radien von 5  $\mu\text{m}$  fallen pro Tag etwa 0.9 km, Partikel mit Radien von 10  $\mu\text{m}$  etwa 2.6 km pro Tag (Müller und Peter, 1992). Die ohnehin schon wasserarme Stratosphäre wird so über den Polen weiter dehydriert und auch andere Spurenstoffe, vor allem das  $\text{HNO}_3$ , werden langfristig aus der Luftmasse entfernt. Daher ist die genaue Kenntnis von PSCs und Aerosolen in der Stratosphäre sehr wichtig, da sie die Voraussetzungen für den starken Ozonabbau in den Polargebieten schaffen.

# Kapitel 3

## Spurengase in der Stratosphäre

In der Stratosphäre spielen chemische Reaktionen der Atmosphären-gase eine große Rolle. Neben den Hauptbestandteilen der Luft ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar) gibt es noch viele andere Gase, die aber nur in sehr geringen Konzentrationen (nmol/mol-Bereich\*) vorhanden sind und daher als Spurengase bezeichnet werden. Gerade diese beeinflussen jedoch durch homogene, heterogene und photochemische Reaktionen die Chemie der Stratosphäre. Da sie häufig in katalytische Zyklen eingebunden sind, reichen auch kleinste Konzentrationen, um Einfluss auf den Chemiehaushalt und hier speziell den Ozonhaushalt zu nehmen (z. B. Fabian, 1992). Spurengase können natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sein und werden meistens über Transportvorgänge aus bodennahen Regionen in die Stratosphäre verfrachtet.

Als wichtigste Quellgase gelten  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  und halogenierte (Chlor, Fluor, Brom und Jod enthaltende) Kohlenwasserstoffe. Dementsprechend werden die Spurengase auch in „Familien“ eingeteilt; man spricht von Stickstoff-, Wasserstoff-, Chlor- oder Brom-Familie. Alle Verbindungen, die aus Reaktionen mit den entsprechenden Quellgasen und deren Folgeprodukten hervorgehen, sind in diesen Familien zusammengefasst. Durch komplizierte chemische Reaktionen stehen sie miteinander in Wechselwirkung, so dass die vermehrte Produktion eines Gases sich auch auf viele andere auswirkt. Um ihre Verteilung in der Stratosphäre zu verstehen, sind verschiedene Hypothesen und Theorien aufgestellt worden. Welche davon zutreffen und welche nicht, vermochten theoretische Überlegungen, Laborexperimente und Feldforschungen inzwischen zumindest teilweise zu klären. Das Mess-System SIOUX misst sehr wichtige Komponenten der Stickstoff-Familie. Im folgenden wird daher ein Überblick über deren Verteilung in der Stratosphäre gegeben.

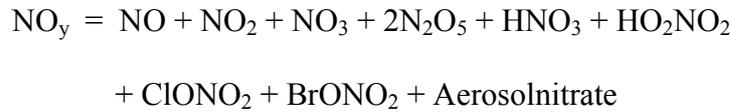
### 3.1 Die Stickstoff-Familie

Stickstoff zählt zu den Hauptbestandteilen der Erdatmosphäre und macht etwa 78% des Luftvolumens aus. Als  $\text{N}_2$ -Molekül liegt der Stickstoff am häufigsten vor; allerdings verhält er sich in dieser Form äußerst reaktionsträge und verbindet sich unter atmosphärischen Bedingungen nicht mit anderen Elementen. Wesentlich reaktionsfreudiger sind seine reaktiven Verbindungen, obwohl sich deren Anteil nur im nmol/mol-Bereich bewegt.

---

\* mol/mol: Mischungsverhältnis, das die Anzahl Mole einer Komponente innerhalb eines gegebenen Volumens zur totalen Anzahl Mole aller Komponenten in diesem Volumen beschreibt  
μmol/mol: Teile pro Million (parts per million: ppmv)  
nmol/mol : Teile pro Milliarde (parts per billion: ppbv)  
pmol/mol : Teile pro Billion (parts per trillion: pptv)

Die Summe aller reaktiven Stickstoffbestandteile der Atmosphäre wird als  $\text{NO}_y$  bezeichnet. Davon sind für die Chemie der Stratosphäre insbesondere nachfolgende Stickoxidverbindungen relevant (Keim et al., 1997; Kondo et al., 1999):



Die kurzlebigen Radikale  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  lassen sich noch einmal zu  $\text{NO}_x$  zusammenfassen. Sie sind es auch, die am katalytischen Ozonabbau beteiligt sind. Die wichtigste Quelle von  $\text{NO}_x$  in der Stratosphäre ist Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), auch Lachgas genannt. Mehr als 90% des  $\text{N}_2\text{O}$  in der Stratosphäre wird durch Photolyse zerstört:



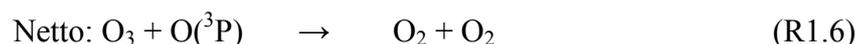
Etwa 3.5% des  $\text{N}_2\text{O}$  reagieren mit angeregten Sauerstoffatomen  $\text{O}({}^1\text{D})$



bei einem Verzweigungsverhältnis der beiden Reaktionen von 0.58:0.42 (DeMore, 1997).

$\text{N}_2\text{O}$  hat sowohl natürliche als auch anthropogene Quellen. Die Verbindung entsteht als Reaktionsprodukt bei Kfz-Katalysatoren und bei der Reduktion von Nitraten und Nitriten durch Bakterien in Böden und Gewässern. In Folge starker Überdüngung wird dieser Ausgasungsprozess noch zusätzlich verstärkt, so dass der  $\text{N}_2\text{O}$ -Anteil in den letzten 100 Jahren stark zugenommen hat. Eiskernmessungen zeigen einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt von 285 nmol/mol für präindustrielle troposphärische Bedingungen. Die heutigen Konzentrationen betragen etwa 318 nmol/mol bei einem Wachstum von 0.2% bis 0.3% pro Jahr (WMO, 2003). Neben  $\text{CO}_2$  ist auch  $\text{N}_2\text{O}$  ein starkes Treibhausgas. Ein  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül absorbiert über 200 mal soviel Infrarotstrahlung wie ein  $\text{CO}_2$ -Molekül, und das bei einer photochemischen Lebenszeit von über 100 Jahren im Höhenbereich 12 - 24 km (Brasseur und Solomon, 1986). Diese lange Lebenszeit ist es auch, die das ansonsten wasserunlösliche und reaktionsträge Gas so bedeutend macht. In der Troposphäre gebildetes  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  erreicht aufgrund seiner sehr kurzen atmosphärischen Verweilzeit in der Regel nicht die Stratosphäre, da es zu einem großen Teil relativ schnell zu  $\text{HNO}_3$  überführt und innerhalb von 5 bis 10 Tagen wieder ausgewaschen wird; das  $\text{NO}$  in der Stratosphäre erklärt sich also vor allem durch das am Boden erzeugte  $\text{N}_2\text{O}$ . Nimmt das anthropogen emittierte  $\text{N}_2\text{O}$  zu, so steigt auch der  $\text{NO}$ -Gehalt in der Stratosphäre und dies wiederum beeinflusst die dortige Ozonschicht. Insgesamt werden bezüglich des  $\text{N}_2\text{O}$  10.5 - 14.4 Tg N (Teragramm Stickstoff) pro Jahr in die Atmosphäre eingebracht, wobei sich der anthropogene Anteil auf 3.6 - 5.1 Tg N pro Jahr beläuft. Die Emissionen aufgrund landwirtschaftlicher und industrieller Aktivitäten sind bisher jedoch nicht ausreichend bestimmt (Crutzen, 1995). Eine vereinfachte Darstellung der Austauschprozesse der für die Stratosphäre relevanten Stickoxidverbindungen ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

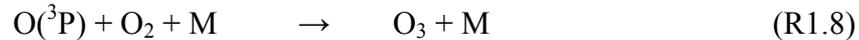
Die Stickoxide  $\text{NO}_x$  führen je nach Höhengschicht zu einem Aufbau bzw. Abbau des stratosphärischen Ozons. Die  $\text{NO}$  katalysierte Ozonabbau-Sequenz lässt sich wie folgt formulieren:



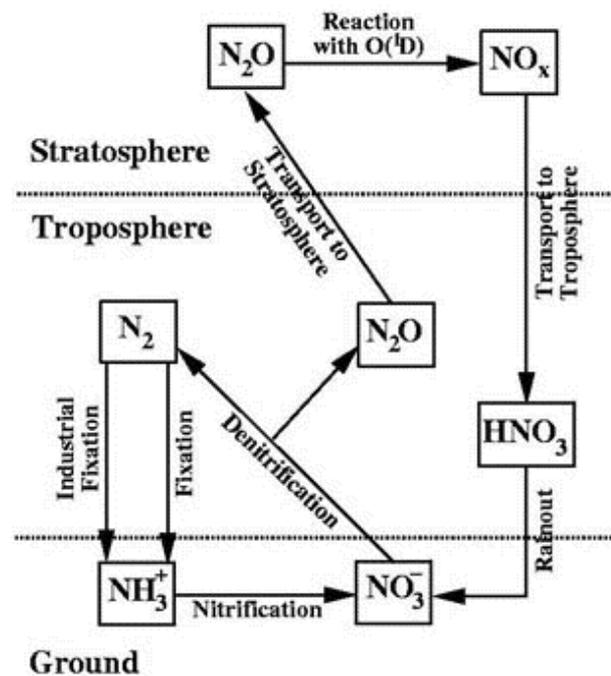
$\text{NO}_2$  weist einen hohen Absorptionsquerschnitt für UV-Strahlung ( $\lambda < 410 \text{ nm}$ ) auf und wird daher auch sehr schnell photolysiert:



Der resultierende Sauerstoff kann dann wieder zu Ozon reagieren:



Das beliebige Molekül M, meist  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$ , wirkt als Stoßpartner und ist zur Erhaltung der Energie und des Impulses erforderlich.



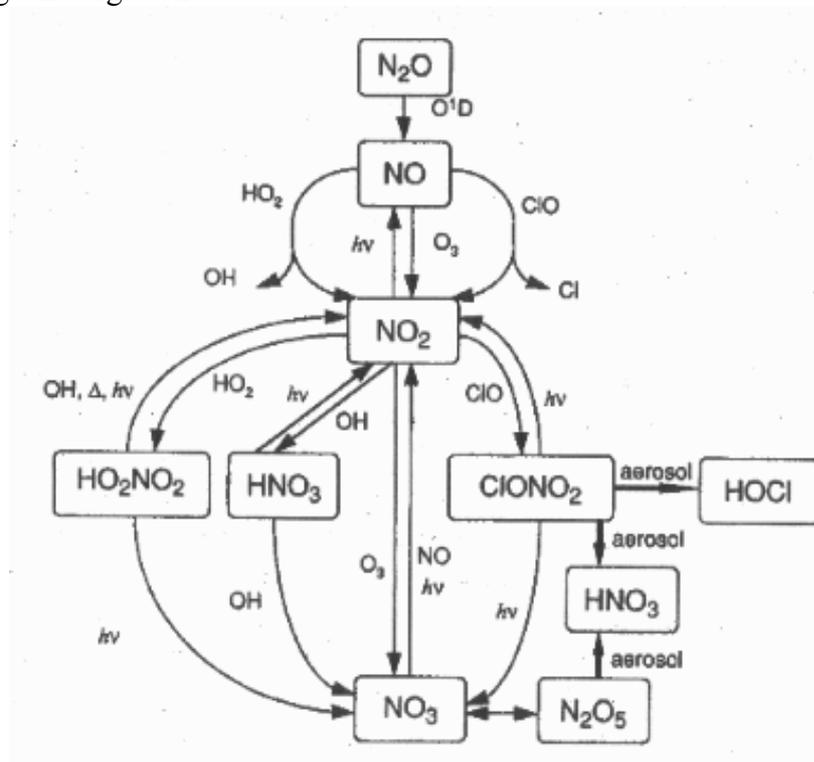
**Abb. 3.1** Vereinfachte Darstellung der Chemie und des Austauschs der für die Stratosphäre relevanten Stickstoffverbindungen; die Pfeile beschreiben die Prozesse, die die einzelnen Verbindungen ineinander überführen (aus [http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz\\_class.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz_class.htm))

Zahlreiche Diskussionen wurden bezüglich der Einführung von Überschallflugzeugen (engl. supersonic transport - SST) und deren Schadstoffemissionen geführt. Die globale klimarelevante Wirkung der in den Abgasen von Flugzeugen befindlichen chemischen Stoffe auf den atmosphärischen Strahlungshaushalt und die Luftchemie ist mittlerweile erwiesen. Das Hauptproblem stellen dabei die während des Verbrennungsprozesses entstehenden Temperaturen dar, die die Zerfallsreaktionen der Luft einleiten und  $\text{NO}_x$  freisetzen. Der Anteil des Luftverkehrs an den weltweiten Stickoxidemissionen wird derzeit mit etwa 2% - 3% jährlich angegeben (Lufthansa, 2002). Da Flugzeuge im Bereich der Stratosphäre bisher jedoch in keiner bedeutenden Zahl im Flugverkehr eingesetzt werden, können sie als zusätzliche Quellen für  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  in der Stratosphäre derzeit ausgeschlossen werden. Ändern könnte sich dies, wenn in der Zukunft sogenannte „HSCT-Flugzeuge“ (engl. High Speed Civil Transport) mit einer Reisegeschwindigkeit von Mach 2.0 bis Mach 2.4 (2.0 - 2.4-fache Schallgeschwindigkeit) zum Einsatz kämen. Um den Luftwiderstand und den Energieverbrauch auf niedrige Werte zu halten, ist dies nur in der Stratosphäre in Höhen zwischen 18 und 21 km möglich. Emissionen von Wasserdampf,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  und Kohlenwasserstoffen durch die

HSCT-Triebwerke würden dann direkt in der Stratosphäre freigesetzt (Stolarski et al., 1993; Weisenstein et al., 1998). Nach Schätzungen würden ca. 500 derartige Flugzeuge 20% - 50% der Ozonschicht der Stratosphäre zerstören (Fichter, 1999).

$\text{NO}_x$  wird auch durch Gewittertätigkeit gebildet. Allerdings sind die Abschätzungen der durch Blitze erzeugten Stickoxide mit großen Unsicherheiten behaftet. Angaben zur globalen Erzeugung variieren zwischen 2 und 20 Tg Stickstoff pro Jahr (Lee et al., 1997; Huntrieser et al., 2002). Die Reaktionsfreudigkeit des NO und  $\text{NO}_2$  verhindert jedoch, dass ein großer Teil des so erzeugten  $\text{NO}_x$  auch für die Stickoxid-Verteilung in der Stratosphäre von signifikanter Bedeutung wären. In Zusammenhang mit Blitzaktivitäten in der oberen Troposphäre wird dem troposphärischen  $\text{NO}_y$  ein Beitrag von 150 - 600 pmol/mol am stratosphärischen  $\text{NO}_y$  zugeschrieben (Murphy et al., 1993).

Es gibt noch eine Reihe weiterer Stickoxidverbindungen, die sehr reaktionsfreudig und daher von großer Bedeutung für die Stratosphärenchemie sind. Diese Verbindungen werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Ihre Stellung im  $\text{NO}_y$ -Kreislauf der Stratosphäre ist in Abbildung 3.2 dargestellt.



**Abb. 3.2** Katalytischer  $\text{NO}_y$ -Kreislauf in der Stratosphäre (aus <http://www.rss.chalmers.se/ors/Aeronomy/noxhox.pdf>)

### 3.2 Das Aerosol in der Stratosphäre

Stratosphärisches Aerosol und polare Stratosphärenwolken (siehe Abschnitt 3.3) nehmen Einfluss auf die Chemie und den Spurengashaushalt der Atmosphäre. Auf ihren Oberflächen spielen sich heterogene Reaktionen ab, die vor allem für die Ozonverteilung in der Stratosphäre von großer Bedeutung sind. Unmittelbar betroffen ist die Konzentration reaktiver Stickoxide, die den Ozonabbau unterstützen bzw. ihm entgegenwirken.

Vulkane schleudern gasförmiges  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  direkt in die Stratosphäre. Wegen seiner großen Wasserlöslichkeit wird der Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$  schnell ausgewaschen.  $\text{SO}_2$  gelangt in die Stratosphäre und wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol überführt (typischerweise besteht das stratosphärische Aerosol aus Tröpfchen, die 60% - 80% Schwefelsäure enthalten). Mit anderen Worten führen Vulkanausbrüche zu einer Zunahme des stratosphärischen Aerosols und damit zu einer Erhöhung der verfügbaren Aerosoloberflächenkonzentration. Russel et al. (1996) zeigten, dass der effektive Radius des stratosphärischen Aerosols von  $0.15 \mu\text{m}$  vor dem Mt. Pinatubo Ausbruch 1991 auf  $0.55 \mu\text{m}$  ein Jahr später anstieg. Im Herbst 1994 hatte sich dieser wieder auf unter  $0.2 \mu\text{m}$  reduziert und liegt seitdem zwischen  $0.15 \mu\text{m}$  -  $0.2 \mu\text{m}$  (Deshler et al., 1997). Oberflächenreaktionen an Sulfataerosolen beeinflussen in hohem Maße die Verteilung reaktiver Stickstoffverbindungen  $\text{NO}_y$ . Messungen nach Vulkanausbrüchen zeigten eine deutliche Minderung des  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnisses aufgrund steigender Aerosolanteile in der Atmosphäre (Fahey et al., 1993; Kawa et al., 1993; Kondo et al., 1997). Aber auch in Zeiten fehlender Vulkanaktivitäten nehmen heterogene Reaktionsprozesse Einfluss auf die Gesamtverteilung reaktiver Stickstoffverbindungen. Größtes Problem dabei ist, dass mit den derzeitigen Partikelzählern eine genaue Abschätzung der Aerosoloberfläche nicht möglich ist, da die Radien der Aerosole teilweise unterhalb der Nachweisgrenze liegen, diese aber dennoch einen signifikanten Anteil an der Gesamtaerosoloberfläche stellen können (Kondo et al., 2000).

Eine Schlüsselreaktion ist die Hydrolyse von Distickstoffpentoxid  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Sulfat-Aerosol-Partikeln:



„ $\text{H}_2\text{O}$  (Oberfläche)“ steht für ein Wassermolekül an der Oberfläche eines Aerosol-Partikels.  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird gebildet über die Reaktion:



Das Nitratradikal  $\text{NO}_3$  entsteht aus der Reaktion des  $\text{NO}_2$  mit Ozon bzw. bei der Umsetzung von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{OH}$ ; im Sonnenlicht wird es jedoch sehr schnell photolytisch zersetzt:



Die heterogene Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und Wasser auf der Oberfläche des stratosphärischen Aerosols beseitigt also effektiv  $\text{NO}_2$  aus dem aktiven Reaktionssystem. Damit ist aber auch weniger  $\text{NO}_2$  vorhanden, um mit dem für die Ozonkonzentration so schädlichen Chlormonoxid ( $\text{ClO}$ ), eine Reaktion einzugehen und das Reservoirgas  $\text{ClONO}_2$  zu bilden.

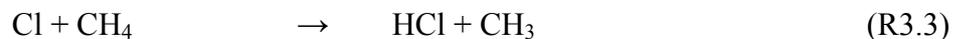


Aktives Chlor ( $\text{ClO}_x = \text{Cl} + \text{ClO}$ ) ist zu etwa 1% gegenwärtig, die Chlorreservoirs  $\text{HCl}$  und  $\text{ClONO}_2$  machen den Rest von 99% aus.

### 3.3 Ozonabbau in den Polargebieten

Schon 1974 beschrieben Molina und Rowland die negativen Auswirkungen von Chlor- und Bromverbindungen auf die stratosphärische Ozonschicht. Fast das gesamte Chlor und die Hälfte des Broms in der Stratosphäre sind das Resultat menschlicher Aktivität. Durch natürliche Prozesse wird Chlor nur in unbedeutenden Mengen in diese Schicht transportiert. Verantwortlich für den natürlichen Cl-Anteil sind gelegentliche Vulkanausbrüche, vor allem durch deren Emission von HCl. Das anthropogen erzeugte Chlor wird insbesondere mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) freigesetzt, Brom findet man häufig als wichtigen Bestandteil in feuerlöschenden Verbindungen (Halone<sup>\*</sup>) oder Desinfektionsmitteln; zudem erscheint es in der natürlich vorkommenden Verbindung Methylbromid (CH<sub>3</sub>Br). Die FCKWs sind in der Troposphäre chemisch inert und steigen bis in die obere Stratosphäre auf, und zwar bis oberhalb der Schicht, in der die Ozonkonzentration am größten ist. Dort ist die ultraviolette Strahlung der Sonne stark genug, die Moleküle aufzubrechen und Chlor- bzw. Bromatome freizusetzen, die dann Ozon angreifen. Die Chlor- und Brom-Chemie umfasst jedoch nicht nur Prozesse, die die Ozonerstörung fördern, sondern auch solche, die sie hemmen.

Hat die ultraviolette Strahlung der Sonne die Molekülverbindungen aufgebrochen, so reagieren freie Chloratome (Cl) teilweise mit Ozon (O<sub>3</sub>) zu Chlormonoxid (ClO). Mit diesem und dem freien Chloratom reagieren Gase wie Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>). Die neuen Verbindungen Chlornitrat (ClONO<sub>2</sub>) und Hydrogenchlorid (HCl, in wässriger Lösung als Salzsäure bekannt) reagieren zunächst nicht mit Ozon und bleiben im sogenannten Chlorvorrat.

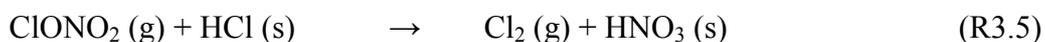


Aus ClONO<sub>2</sub> kann durch UV-Strahlung ClO wieder zurückgebildet werden:

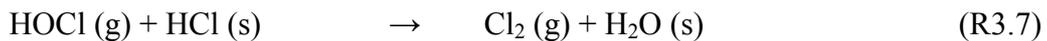


Diese Reaktion läuft überall in der freien Atmosphäre ab. Bei fehlender Sonneneinstrahlung, wie z. B. über dem winterlichen Nord- und Südpol, spielt sie jedoch für die Freisetzung des Chlors und damit für den Ozonabbau nur eine untergeordnete Rolle.

Für den Ozonabbau in den winterlichen Polargebieten stellen polare Stratosphärenwolken einen entscheidenden Faktor dar. An den Oberflächen ihrer Kristalle spielen sich chemische Reaktionen ab, die wesentlichen Einfluss auf die Ozonverteilung in der Stratosphäre nehmen (Abbildung 3.3). Mit Beginn des polaren Winters, baut sich der Polarwirbel auf und verhindert einen Luftmassenaustausch im Bereich der Ozonschicht. Innerhalb des Wirbels wird es dann so kalt, dass die gasförmigen Partikel an Aerosolen kondensieren und sich die polaren Stratosphärenwolken bilden. Diese Wolken entziehen der Stratosphäre Wasser und vor allem reaktiven Stickstoff; man spricht von Dehydrierung bzw. Denitrifizierung. An den Oberflächen der PSCs laufen chemische Reaktionen ab, durch die aus dem Chlorvorrat einerseits molekulares Chlor (Cl<sub>2</sub>) und andererseits Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) freigesetzt werden. Die wichtigsten der heterogenen Reaktionen sind (WMO, 1999):

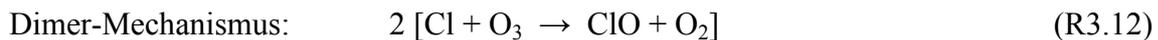


<sup>\*</sup> Halone: Halone enthalten im Gegensatz zu den FCKWs zusätzlich oder anstelle des Chlors (Cl) das Halogen Brom (Br)

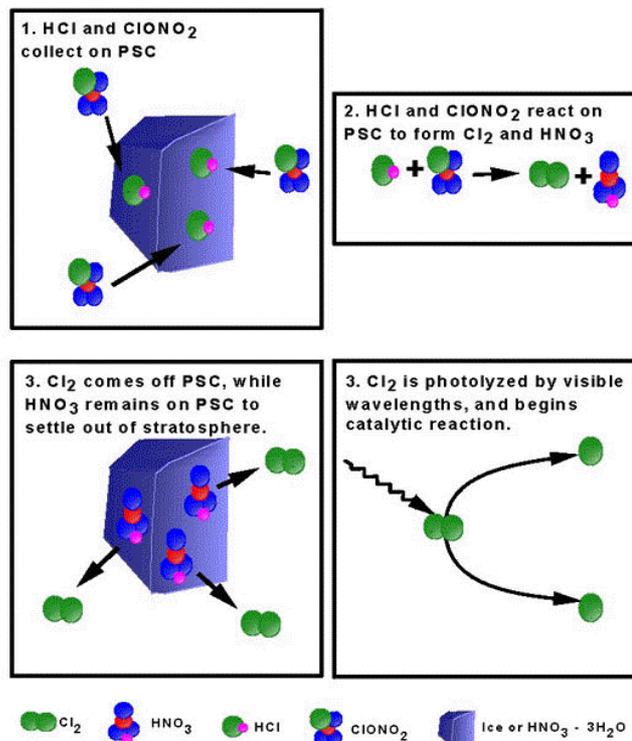


Dabei bedeuten (g) in der Gasphase und (s) in der festen/flüssigen Phase.

Sowie die Sonne über der Antarktis bzw. Arktis wieder zu scheinen beginnt, zersetzen sich die Chlormoleküle bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zu freiem Chlor (Cl), das mit Ozon reagiert, wobei molekularer Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Chlormonoxid (ClO) gebildet werden. Je 2 Chlormonoxide verbinden sich zu einem Dimer ( $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ), das unter ultraviolettem Licht sofort wieder zu Sauerstoffmolekülen und Chloratomen zerfällt. Der Stickstoff, der das Chlor wieder einfangen und unschädlich machen könnte (er würde es als Chlornitrat in den Chlorvorrat zurückführen), ist nicht mehr frei verfügbar, sondern selbst im Salpetersäureanteil der Wolke gebunden.



### Polar Stratospheric Cloud Surface Reaction



**Abb. 3.3** Oberflächenreaktionen an polaren Stratosphärenwolken (aus [http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz\\_class.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz_class.htm))



Neben dem Chlor zeichnet sich ein weiteres Halogen für den Ozonverlust verantwortlich, das Brom. Es spaltet vom Ozon ein Sauerstoffatom ab, wodurch sich Brommonoxid ( $\text{BrO}$ ) bildet, das mit Chlormonoxid reagiert. Dabei entsteht molekularer Sauerstoff, und zugleich werden die Brom- und Chloratome wieder frei und können erneut mit Ozon reagieren. Auf diese Weise können große Mengen an Ozon zerstört werden. Stickstoff und Wasser, die dem entgegenwirken könnten, werden schon während des Winters durch Wolkenbildung und Sedimentation der Stratosphäre entzogen. Obwohl Brom etwa 100 mal seltener vorkommt als Chlor, ist es pro Molekül 40 mal effektiver im Abbau von Ozon als Chlor (WMO, 1995). Im Gegensatz zum Chlor bleibt das meiste Brom in seinen beiden aktiven Formen  $\text{Br}$  und  $\text{BrO}$  erhalten, da die Brom-Reservoirs  $\text{HBr}$  und  $\text{BrONO}_2$  chemisch sehr instabil sind.

Neben Chlor und Brom werden durch die Zersetzung der FCKWs und Halone in der Stratosphäre auch Fluor und in geringen Mengen Jod freigesetzt. Fluor wird nach seiner Freisetzung jedoch sehr schnell und stabil in sein Reservoirgas Hydrogenfluorid ( $\text{HF}$ ) überführt und somit dem Prozess der Ozonzerstörung wirkungsvoll entzogen. Die Bindung des Jod in dem Reservoirgas  $\text{HI}$  ist ähnlich wie beim Brom nicht sehr stabil. Der Grund hierfür ist: je größer ein Halogenatom, um so schwächer ist es in seinen Reservoirgasen gebunden und um so eher kann es durch Photolyse oder Reaktion mit  $\text{OH}$  wieder freigesetzt werden (WMO, 1995). Stratosphärisches Jod wird also schnell für den Ozonabbau verfügbar gemacht, womit es eine noch höhere Zerstörungskraft als Brom besitzt. In Höhen um 20 km wird diese als bis zu etwa 2000 mal höher eingeschätzt als die des Chlors (Salomon, 1994). Da sich die Brom- bzw. Jod-Radikale  $\text{Br}$  und  $\text{BrO}$  bzw.  $\text{J}$  und  $\text{JO}$  prinzipiell gleich wie die Chlor-Radikale  $\text{Cl}$  und  $\text{ClO}$  verhalten, wird auf eine Darstellung der einzelnen Reaktionsabläufe verzichtet.

Die Beobachtungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass durch die ungestörte Ausbildung des Polarwirbels in der Südhemisphäre so tiefe Temperaturen erreicht werden, dass in jedem Winter polare Stratosphärenwolken auftreten können, während dies in der Nordhemisphäre aufgrund der ausgeprägten Wellenaktivität in dem Maße nicht möglich ist. Häufig spricht man in diesem Zusammenhang auch von einem Rückkopplungsmechanismus in der Antarktis, der die Kälte sehr lange bewahrt. Mit dem Ozon fehlt ein Luftbestandteil, der Sonnenlicht aufnimmt und die Stratosphäre erwärmt. Wenn es länger kalt bleibt, sind aber auch die der Ausdünnung der Ozonschicht förderlichen Stratosphärenwolken und der Polarwirbel länger vorhanden. Tatsächlich hat während der letzten 10 Jahre die Temperatur im antarktischen Wirbel abgenommen und er blieb auch länger bestehen. Zu beobachten war auch eine geographische Ausbreitung der betroffenen Regionen. Die Annahme eines Rückkopplungseffektes stützen Beobachtungen der letzten Jahre, in denen ein Zusammenhang zwischen sinkenden Temperaturen und vermehrter Bildung von Stratosphärenwolken festgestellt wurde (Pawson und Naujokat, 1997).

Die polaren Stratosphärenwolken sind also das wesentliche Medium der beobachteten polaren Ozonzerstörung im Frühjahr. Durch sie werden innerhalb einer kurzen Zeit wesentlich mehr ozonwirksame Radikale freigesetzt als es in der Stratosphäre über nichtpolaren Gebieten ohne die Gegenwart der PSC möglich ist. Dies ist die Erklärung dafür, dass der Ozonabbau außerhalb der Polargebiete nicht das gleiche Ausmaß erreicht, wie im Falle des Oktober-Ozonlochs in der Südhemisphäre bzw. des März-Ozonlochs in der Nordhemisphäre.

# Kapitel 4

## Messverfahren für NO und NO<sub>y</sub>

Um die komplexen chemischen Prozesse in der Atmosphäre zu verstehen, müssen eine Vielzahl von Spurengasen, die zum Teil nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorkommen, gemessen werden. Stickoxide sind an einer Reihe verschiedenster Reaktionszyklen beteiligt und nehmen damit großen Einfluss auf die Chemie der Atmosphäre. Vor allem spielen sie bei der Erhaltung bzw. Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht eine entscheidende Rolle. Die Messung ihrer horizontalen und vertikalen Verteilung ist daher von besonderer Bedeutung und hilft, neue Erkenntnisse über Prozesse in den einzelnen Atmosphärenschichten zu erlangen.

Es gibt zwei verschiedene Verfahren zur Messung atmosphärischer Parameter, die für die Beschreibung der Struktur und Dynamik wichtig sind: Fernerkundungs- und in-situ-Verfahren. In-situ Messungen bieten sich für die unteren Atmosphärenschichten Troposphäre und Stratosphäre an. Mit Sonden auf Flugzeugen oder Ballongondeln erfolgt die Registrierung der Messwerte direkt in der jeweiligen Schicht. Für Höhen oberhalb 40 km kommt dieses Verfahren nicht mehr in Frage, weil weder Flugzeuge noch Ballone diese Höhen erreichen können. Abgesehen von Forschungsraketen bieten sich in diesem Fall Fernerkundungsmethoden an. Dabei werden beispielsweise Radiowellen (RADAR) oder Lichtwellen (LIDAR) in die Atmosphäre gestrahlt und die zurückgestreuten Echos registriert. Aus den Rückstreusignalen lassen sich dann Informationen über Aufbau und Dynamik der Atmosphäre gewinnen.

Gegenstand dieser Arbeit ist das vollautomatische in-situ Zweikanal-Messgerät SIOUX (StratospherIc Observation Unit for nitrogen oXides), welches auf dem russischen Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica eingesetzt wird. In Kanal A wird Stickstoffmonoxid (NO) und in Kanal B die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO<sub>y</sub>) gemessen. Diese werden dazu an der beheizten Goldoberfläche eines Konverters unter Zugabe des Reduktionsmittels CO zu NO reduziert. In den Reaktionskammern beider Kanäle wird mittels Chemilumineszenz das NO-Signal registriert. Die folgenden Abschnitte beschreiben die verschiedenen Verfahren zur Messung von NO und NO<sub>y</sub>. Gleichzeitig wird die Charakteristik des Messsystems SIOUX dargestellt, d. h. die Empfindlichkeit und Nachweisgrenze der Detektoren angegeben, aber auch Abhängigkeiten und Querempfindlichkeiten bei der Detektierung aufgezeigt.

### 4.1 NO-Messung

Es gibt verschiedene Anforderungen an ein Messgerät zum Nachweis von Stickstoffmonoxid. Neben einer Nachweisgrenze im nmol/mol- oder pmol/mol-Bereich ist es vor allem wichtig,

dass es geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen aufzeigt. Die Chemilumineszenzdetektion (CLD) ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Messung von Stickstoffmonoxid (NO) und wird im Rahmen dieser Arbeit ausführlich in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Daneben gibt es noch eine Reihe anderer spektroskopischer Methoden, mit denen NO nachgewiesen werden kann, z. B. die Laser-Magnet-Resonanz, die Nichtdispersive Infrarotspektroskopie oder die Resonanzphotometrie. Deren Nachweisgrenzen liegen allerdings für die in der Stratosphäre geplanten Stickoxidmessungen zu hoch. Sie werden unter anderem in der Medizin eingesetzt; ihre Messtechniken sind in Anhang B erläutert. Neben der Chemilumineszenz kommt auf Flugzeugen noch die Laser-Induzierte-Fluoreszenz bei der NO-Messung zur Anwendung (Hoell et al., 1985).

#### 4.1.1 Messprinzip – Laser-Induzierte-Fluoreszenz (LIF)

Die Laser-Induzierte Fluoreszenz lässt sich als zweistufiger Prozess beschreiben (Bradshaw et al., 1982). Zunächst wird das Molekül durch Absorption eines Laserphotons vom Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzt. Nach einer Zeit von 1 - 100 ns kehrt das Molekül unter Aussendung von Licht in den Grundzustand zurück. Diese Lichtemission bezeichnet man als Fluoreszenz und wird mit einer Detektionseinheit nachgewiesen.

Die LIF-Technik wird seit 1983 erfolgreich zum Nachweis von NO in der Atmosphäre eingesetzt (Bradshaw et al., 1985; Hoell et al., 1984, 1987). Die gezielte Anregung bestimmter Moleküle ist mit Hilfe von abstimmbaren, schmalbandigen Laserlichtquellen möglich. Drei Anregungsübergänge sind beim NO experimentell von Bedeutung:

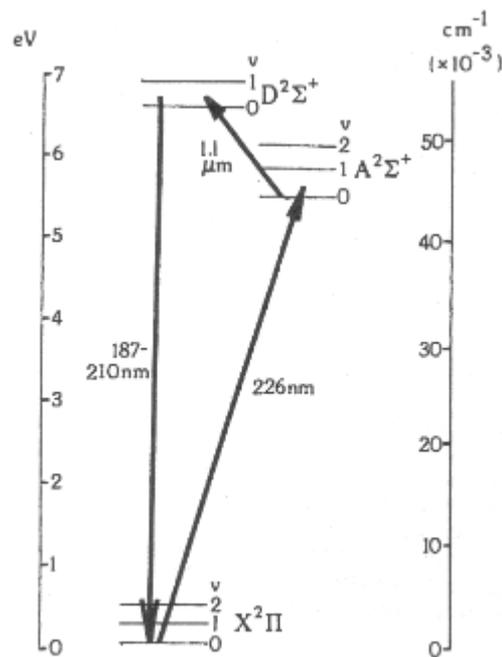
- D-X(0,1)-Übergang bei 193 nm
- A-X(0,0)-Übergang bei 226 nm
- A-X(0,2)-Übergang bei 248 nm

Bei Bradshaw et al. (1985) und Sandholm et al. (1990, 1997) sind zwei Laser beschrieben, die Licht bei 226 nm bzw. 1.1  $\mu\text{m}$  erzeugen. Geringe Divergenz der eingesetzten Laserstrahlung ermöglicht eine hohe örtliche (einige Mikrometer), kurze Laserpulsdauern eine hohe zeitliche Auflösung. Zunächst werden die NO-Moleküle mit dem UV-Laser vom Grundzustand in den  $A^2\Sigma^+$ -Zustand angeregt. Mit Hilfe des Infrarot-Lasers erfolgt danach die Anregung in den  $D^2\Sigma^+$ -Zustand, von dem aus die Fluoreszenz als spontane Emission bei etwa 190 nm ( $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) zu beobachten ist (Abbildung 4.1).

Das emittierte Fluoreszenzlicht wird durch Verwendung einer leistungsstarken Detektionseinheit (Photomultiplier, CCD) quer zur ursprünglichen Einstrahlrichtung gemessen, so dass im Idealfall kein Streulicht in die Messzelle gerät. Man misst also ein sehr kleines Signal vor sehr niedrigem Hintergrund. Da das Fluoreszenzspektrum charakteristisch für bestimmte Atome bzw. Moleküle ist, besitzt die LIF-Technik eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit mit Nachweisgrenzen bis in den pmol/mol-Bereich.

Ein Problem bei der Interpretation der LIF-Signale ist die Abregung der Moleküle durch Stöße, das sogenannte Quenching. Detektiert werden nur die fluoreszierenden Moleküle. Um aber zu bestimmen, wie viele Moleküle insgesamt vorhanden sind, muss man wissen, welchen Bruchteil der angeregten Moleküle man durch das Quenching verliert, d. h. der Anteil der fluoreszierenden Moleküle hängt von Parametern (Temperatur, Gaszusammensetzung etc.) ab, die häufig unbekannt sind. Aus diesem Grund versucht man die Moleküle in so kurzer

Zeit anzuregen und die Fluoreszenz nachzuweisen, dass innerhalb dieser Zeitspanne kaum Stöße stattfinden.

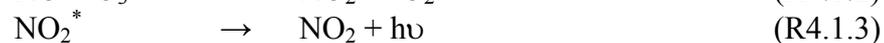


**Abb. 4.1** Energieschema der in der LIF-Technik genutzten NO-Übergänge bei 226 nm ( $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$ ) und 1.1  $\mu\text{m}$  ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow D^2\Sigma^+$ ) (aus Sandholm et al., 1990)

Die Abmessungen, das Gewicht und der Stromverbrauch von Messinstrumenten mit LIF-Technik sind sehr groß. Das bei Sandholm et al. (1990) beschriebene PF-TP-LIF-System (Photofragmentation Two-Photon Laser-Induced Fluorescence) zur Messung von NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> hat eine Abmessung von 1.1 m x 2.1 m, ein Gesamtgewicht von 900 kg und einen Leistungsaufwand von 6500 Watt. Und damit liegen die Werte schon fast um die Hälfte unter denen der ersten Generation von TP-LIF-Systemen. Aus diesem Grund wurde für das Mess-System SIOUX die Chemilumineszenz als Nachweisverfahren für Stickstoffmonoxid ausgewählt. Bei einer Gesamtgröße von 1.1 m x 0.6 m x 0.6 m und einem Gewicht von 250 kg, kommt es mit einem Leistungsaufwand von maximal 1300 Watt aus.

#### 4.1.2 Messprinzip - Chemilumineszenz

Allgemein bezeichnet Chemilumineszenz die Energieabgabe von Molekülen mittels Lichtemission, nachdem diese zuvor über eine chemische Reaktion in einen angeregten Zustand gebracht worden sind. Die chemilumineszente Gasphasenreaktion von Stickstoffmonoxid und Ozon wird schon lange als zuverlässiges Verfahren zur Messung von Stickoxiden eingesetzt (Ridley and Howlett, 1974; Drummond, 1977; Kley and McFarland, 1980). Im Jahr 1948 entdeckten Tanaka und Shimazu erstmals das chemilumineszente Signal des angeregten NO<sub>2</sub>-Moleküls im sichtbaren Spektralbereich. 10 Jahre später fanden Greaves und Garvin auch den infraroten Anteil und 1967 erstellten Clough and Trush ein komplettes Reaktionsschema für die chemilumineszente Gasphasenreaktion von NO mit Ozon:



NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> steht für das angeregte NO<sub>2</sub>-Molekül, M für deaktivierende Stoßpartner wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. In etwa 1% der Fälle erfolgt die spontane Deaktivierung des NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> unter Lichtemission. Das Emissionsspektrum umfasst dabei den Wellenlängenbereich von 600 nm bis 3000 nm, mit einem Maximum bei 1200 nm. Der weitaus größte Teil des NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> wird jedoch strahlungslos über Stöße mit anderen Molekülen M deaktiviert. Dieses Quenching hängt stark von der Art des Stoßpartners ab, so quenchen Wassermoleküle und Kohlenstoffdioxid die Chemilumineszenz viel effektiver als Stickstoff und Sauerstoff. Reduziert werden kann dieser Effekt, indem der Druck in den Analysatorkammern reduziert wird.

Die bei der Chemilumineszenzreaktion freigesetzten Lichtquanten werden von einem Photomultiplier (PMT) erfasst und in elektrische Ladungsimpulse umgewandelt. Das vom Photomultiplier registrierte NO-Signal ergibt sich aus (Steffenson und Stedman, 1974; Ridley und Howlett, 1974; Drummond, 1977):

$$S_{\text{NO}} = \alpha \beta F [\text{NO}] \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{k_3}{k_3 + k_4[M]} \left( 1 - e^{-\frac{\tau_R}{\tau_{\text{NO}}}} \right) \quad (\text{G4.1.1})$$

Dabei bezeichnet  $\alpha$  die spektrale Empfindlichkeit des PMT,  $\beta$  die Reflexionseigenschaften der Reaktionskammer,  $[\text{NO}]$  die Teilchenzahldichte von NO-Molekülen und  $F$  den Volumenstrom.  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (R4.1.1) - (R4.1.4) und  $\tau_{\text{NO}}$  und  $\tau_R$  die Lebensdauer von NO bzw. die Aufenthaltszeit des Proben-gases in der Reaktionskammer. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionen können beispielsweise in „Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies“ (JPL Publication 02-25, 2003) der NASA nachgeschlagen werden. Sie sind abhängig von der Temperatur. Drummond et al. (1985) geben diese Abhängigkeit mit 0.5% pro Kelvin an.  $k_3$  wird bei Drücken oberhalb 0.5 hPa vernachlässigbar klein gegenüber  $k_4$ . Gleichung (G4.1.1) kann daher auch wie folgt geschrieben werden:

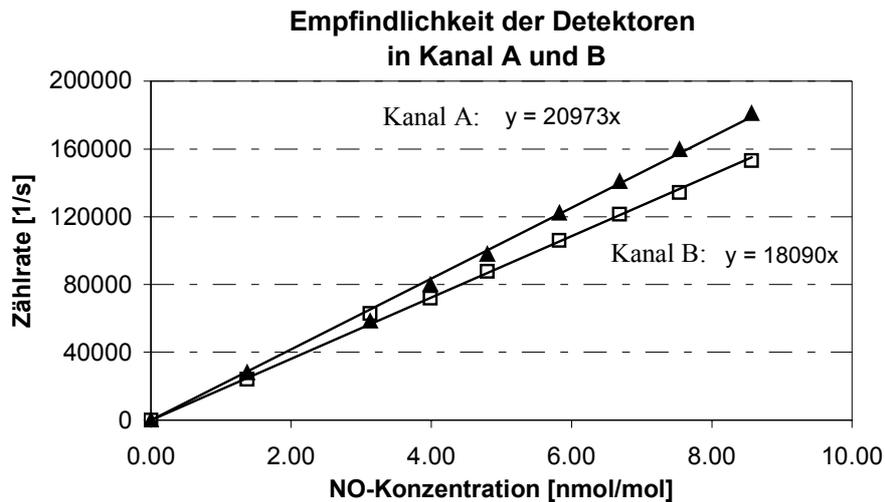
$$S_{\text{NO}} = \alpha \beta F [\text{NO}]_{\text{M}} \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{k_3}{k_4} \left( 1 - e^{-\frac{\tau_R}{\tau_{\text{NO}}}} \right) \quad \text{mit } [\text{NO}]_{\text{M}} = [\text{NO}]/[\text{M}] \quad (\text{G4.1.2})$$

Gerätekenngößen und Geschwindigkeitskoeffizienten lassen sich zu einer Größe, der Empfindlichkeit des Detektors, zusammenfassen. Diese kann über Kalibrierungen ermittelt werden. Gleichung (G4.1.2) vereinfacht sich damit zu:

$$S_{\text{NO}} = E \cdot J_{\text{NO}} \quad (\text{G4.1.3})$$

$J_{\text{NO}}$	–	Volumenmischungsverhältnis [nmol/mol]
$E$	–	Empfindlichkeit [(1/s)/(nmol/mol)]
$S_{\text{NO}}$	–	Registriertes NO-Signal [1/s]

Abbildung 4.2 zeigt die Empfindlichkeit der im Mess-System SIOUX eingebauten Chemilumineszenzdetektoren. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, wird auch die Empfindlichkeit  $E$  von der Temperatur beeinflusst. Weitere Abhängigkeiten bestehen zum Feuchtegehalt der Luft und zum Massenfluss. Diese Größen können die Empfindlichkeit eines Detektors stark verändern und werden daher anhand der in Russland aufgezeichneten Daten in Kapitel 9.2 ausführlich besprochen.



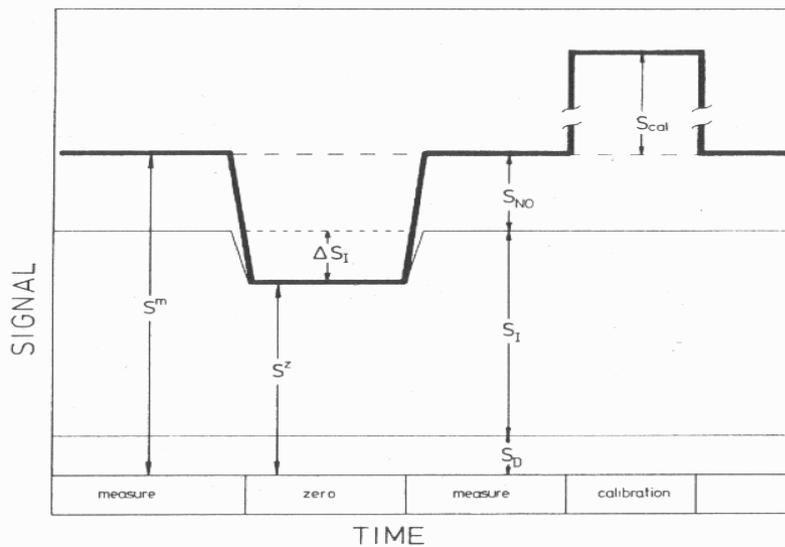
**Abb. 4.2** Empfindlichkeit der Detektoren des Mess-Systems SIOUX - Kanal A (Dreieck): 20973 [(1/s)/(nmol/mol)], Fluss - 1.7 l/min; Kanal B (Viereck): 18090 [(1/s)/(nmol/mol)], Fluss - 1.1 l/min

Zusätzlich zum Chemilumineszenz-Signal der Reaktion von NO mit Ozon werden vom Photomultiplier weitere Signale registriert. Zahlreiche andere Verbindungen reagieren mit Ozon zu angeregten Molekülen (chemische Interferenzen) und können unter Umständen einen signifikanten Anteil am Gesamtsignal ausmachen. Um welche Verbindungen es sich dabei genau handelt, ist bisher nicht eindeutig geklärt. Zudem ist die Dunkelstromzählrate des Photomultipliers zu berücksichtigen. Sie bezeichnet den Beitrag von freien Elektronen, die durch den Elektronenvervielfacher gezählt werden, obwohl sie mit dem eigentlichen NO-Signal nichts zu tun haben. Der Dunkelstrom ist temperaturabhängig und wächst sowohl mit der Höhe als auch mit der geographischen Breite aufgrund der Zunahme der kosmischen Strahlung. Bau- und betriebliche Besonderheiten des Photomultipliers, die zur Minimierung der Störanteile von Dunkelstrom und Interferenzen beitragen, werden in Kapitel 5.2.2 angesprochen. Die vom Photomultiplier detektierten Signale addieren sich zu einem Gesamtsignal:

$$S = S_{NO} + S_D + S_I \quad (\text{G4.1.4})$$

- $S_{NO}$  – NO-Signal
- $S_D$  – Dunkelstrom des Photomultipliers
- $S_I$  – Signal chemischer Interferenzen

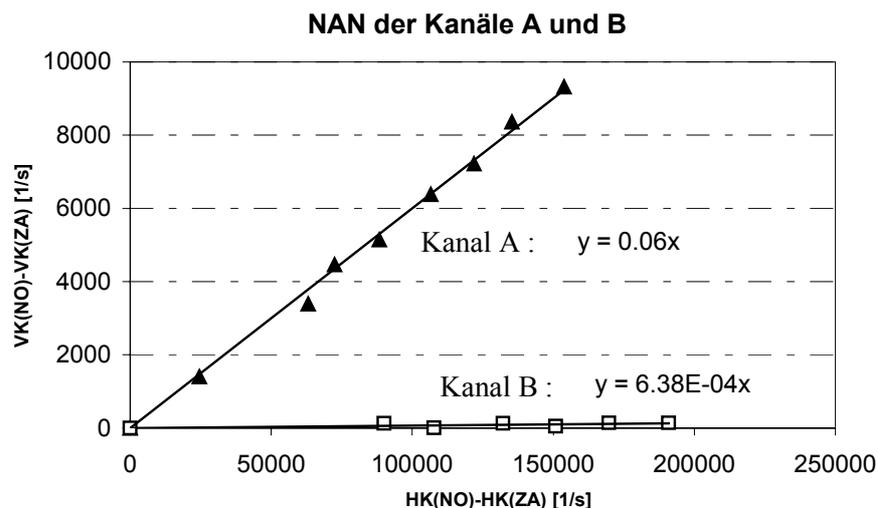
Der Anteil von Dunkelstrom und chemischen Interferenzen am Gesamtsignal kann durch die Verwendung einer Vorreaktionskammer in Ergänzung zur eigentlichen Hauptreaktionskammer ermittelt werden. Da die Reaktion von NO mit Ozon um etwa zwei Größenordnungen schneller abläuft, als alle anderen Chemilumineszenzreaktionen mit Ozon (Drummond et al., 1985), leitet man das Probengas statt direkt in die Hauptkammer zuerst in eine Vorkammer, das sogenannte Zeroing-Volumen, um dort die Inaktivierung des durch NO und Ozon angeregten NO<sub>2</sub>\* zu erreichen. Später in der Hauptkammer wird dann nur noch das Signal der Interferenz-Reaktionen und die Dunkelstromzählrate des Photomultipliers gemessen. Abwechselnd wird das Ozon dem Probengas in Vor- und Hauptreaktionskammer zugegeben. Da der Photomultiplier stets das Signal aus der Hauptkammer misst, ermöglicht dieses Verfahren die Berechnung der NO-Konzentration im Probengas ohne die Störanteile von Dunkelstrom und Interferenzen (Abbildung 4.3).



**Abb. 4.3** Beiträge zum Gesamtmess-Signal im Haupt- ( $S^m$ ) und Vorkammermodus ( $S^z$ ) sowie während der Kalibrierung  $S_{cal}$ :  $S_D$  – Dunkelstrom,  $S_I$  – Interferenzen und  $S_{NO}$  – NO-Signal;  $\Delta S_I$  steht für das in der Vorkammer nicht abreagierte NO (NAN) (aus Drummond et al., 1985)

Die Differenz zwischen den registrierten Intensitäten aus Vor- und Hauptkammermessung ist direkt proportional zum Volumenmischungsverhältnis des Stickstoffmonoxid im Probgas. Allerdings nur unter der Voraussetzung, dass sich Interferenzen und Dunkelstrom für den Zeitraum der Differenzmessung nicht ändern.

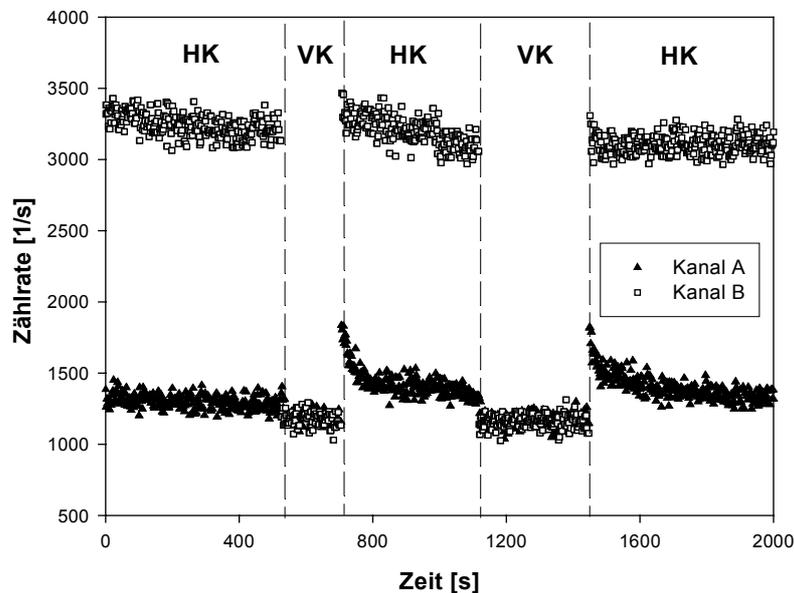
In Abhängigkeit von der Einstellung des Probgasflusses kann trotz Vorkammer ein kleiner Prozentsatz des NO beim Eintritt in die Hauptkammer noch nicht abreagiert sein. Dieser Anteil wird als NAN (nicht abreagiertes NO) bezeichnet und muss bei der Berechnung der NO-Konzentration berücksichtigt werden. Abbildung 4.4 zeigt das NAN der beiden Kanäle A und B des Mess-Systems SIOUX.



**Abb. 4.4** Im Vorkammermodus nicht abreagiertes NO (NAN) - 6% in Kanal A (Dreieck) bei einem Fluss von 1.7 l/min, unter 1% in Kanal B (Viereck) bei einem Fluss von 1.1 l/min;  $HK(NO)$  bzw.  $VK(NO)$  - Haupt- bzw. Vorkammerzählrate bei Zugabe von NO-haltiger Luft,  $HK(ZA)$  bzw.  $VK(ZA)$  - Haupt- bzw. Vorkammerzählrate bei Zugabe von NO-freier Luft

Drummond et al. (1985) zeigten, dass mit steigender Ozonkonzentration nicht nur die Zählrate im Hauptkammermodus zunimmt, sondern auch die Zählrate durch die Interferenzen. Wird ein bestimmter Grenzwert überschritten, führt eine weitere Erhöhung der Ozonkonzentration nur noch zu höheren Zählraten der Interferenzreaktionen, da das gesamte NO in der Reaktionskammer zu diesem Zeitpunkt bereits umgesetzt ist. Es ist daher sinnvoll, die Ozonkonzentration nur so hoch zu wählen, dass stets ein Teil des NO nicht in der Vorkammer umgesetzt wird (NAN).

Betrachtet man die Mess-Signale aus Vor- und Hauptkammermessung bei Beaufschlagung mit synthetischer Luft (Null-Luft), so zeigt sich eine Diskrepanz zwischen Vor- und Hauptkammersignal in beiden Kanälen. Grund dafür sind geringe Konzentrationen von NO in der Null-Luft, aber auch Verunreinigungen im Sauerstoff für die Ozonproduktion. Der Unterschied zwischen den beiden Kammersignalen wird als Offset bezeichnet und stellt sozusagen den Gerätenullpunkt für jeden Kanal dar. Des weiteren zeigt sich, dass die Signale des B-Kanals mit Konverter stets höher liegen als die des A-Kanals. Auslöser für diesen Signalanstieg sind unter anderem Verunreinigungen im CO bzw. den Druckreduzieren und die Desorption von Stickstoffverbindungen von der Goldoberfläche des Konverters.



**Abb. 4.5** Zählraten der Kanäle A und B im Hauptkammer- und Vorkammermodus bei Beaufschlagung mit NO-freier Luft. Diese wurde mit einem Null-Luftgenerator erzeugt. Höhere Zählrate in Kanal B im Hauptkammermodus durch Desorption von Stickstoffverbindungen von der Goldoberfläche des Konverters. Geringeres Nachschwingen beim Umschaltvorgang in Kanal B aufgrund eines besseren Flussverhältnisses von Probegas und Ozon (perönliche Mitteilung Ecophysics, 2000).

Die Nachweisgrenze eines Chemilumineszenzdetektors, d. h. das niedrigste messbare NO-Volumenmischungsverhältnis, ergibt sich bei fest vorgegebenem NO bzw. im Null-Luft-Modus aus der Poissonverteilung, da die Schwankungen der Zählraten einer Poissonverteilung folgen. Für die Abweichung  $dZ$  vom Mittelwert der Verteilung gilt bei einer Unsicherheit von  $2\sigma$  (95% der Zählereignisse liegen innerhalb des Unsicherheitsbereichs):

$$dZ = \pm \left( 2 \sqrt{\frac{Z}{t}} \right) \quad (\text{G4.1.5})$$

Das NO-Mischungsverhältnis ergibt sich aus der Differenz der Zählraten aus Vor- und Hauptkammermessung. Bei der Berechnung der Nachweisgrenze NWG müssen daher die statistische Unsicherheit von Vor- und Hauptkammermessung berücksichtigt werden:

$$NWG = \frac{2}{E} \left( \sqrt{\frac{Z_{HK}}{t_{HK}}} + \sqrt{\frac{Z_{VK}}{t_{VK}}} \right) \quad (G4.1.6)$$

- E – Empfindlichkeit [(1/s)/(pmol/mol)]
- Z<sub>HK</sub> – Zählrate im Hauptkammermodus [1/s]
- t<sub>HK</sub> – Integrationszeit im Hauptkammermodus [s]
- Z<sub>VK</sub> – Zählrate im Vorkammermodus [1/s]
- t<sub>VK</sub> – Integrationszeit im Vorkammermodus [s]

In die Berechnung der NWG für die beiden Kanäle A und B gehen folgende Größen ein:

Kanal A: Z<sub>HK</sub> (in 1/s): 1200    Z<sub>VK</sub> (in 1/s): 1100    E (in (1/s)/(pmol/mol)): 21  
 Kanal B: Z<sub>HK</sub> (in 1/s): 3200    Z<sub>VK</sub> (in 1/s): 1100    E (in (1/s)/(pmol/mol)): 18

Bei einer Integrationszeit (IZ) von 1 s bzw. 30 s im Vor- und Hauptkammermodus ergibt sich:

Kanal A:    NWG (in pmol/mol):    6 (IZ 1 s)    bzw.    1 (IZ 30 s)  
 Kanal B:    NWG (in pmol/mol):    10 (IZ 1 s)    bzw.    2 (IZ 30 s)

## 4.2 NO<sub>y</sub>-Messung

Bei der NO<sub>y</sub>-Messung wird die Summe aller reaktiven Stickstoffverbindungen gemessen. Dazu zählen auch solche Komponenten, die einzeln messtechnisch nicht nachweisbar sind.

### 4.2.1 Reduktion im Konverter

Das NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnis wird durch die Reduktion der reaktiven Stickstoffverbindungen zu NO bestimmt. Die Umsetzung erfolgt mit Hilfe von Konvertern. Verschiedene Modelltypen sind im Lauf der Zeit erprobt und auch wieder verworfen worden. Allen Konvertern liegt jedoch die Reduktion der höher oxidierten Stickoxide an einer metallischen Oberfläche mit oder ohne Reduktionsmittel zu Grunde. Materialien aus Edelstahl und Nickel (Fahey et al., 1985), Platin, Silber und Gold (Kliner et al., 1997), Eisen und Molybdän (Poulida et al., 1994) wurden in zahlreichen Tests als Katalysatoren erprobt. Derzeit im Einsatz sind vornehmlich Molybdän- und Goldkonverter; dabei zeigen sich Unterschiede bei der Nutzung der beiden Materialien (Fehsenfeld et al., 1987; Williams et al., 1998). Goldkonverter reduzieren Stickoxide in der Gasphase sehr effizient, lassen aber einen Großteil der Aerosolnitraten in der Probenluft ungehindert passieren. Diese werden von Molybdänkonvertern besser reduziert. Williams et al. (1998) zeigten während einer Vergleichskampagne mit verschiedenen Konvertertypen, dass mit Molybdänkonvertern häufig höhere NO<sub>y</sub>-Konzentrationen gemessen werden (etwa 5%) als mit Goldkonvertern. Einen direkten Zusammenhang zu den Aerosolnitraten konnten sie aber nicht feststellen. Bei geringen NO<sub>y</sub>-Konzentrationen unter 1 nmol/mol sind die Abweichungen der Messergebnisse jedoch relevant, so dass es diesbezüglich weiterer Untersuchungen bedarf.

Im Gegensatz zum Molybdänkonverter, der ohne Reduktionsmittel auskommt, benötigt der Goldkonverter Kohlenmonoxid (CO) oder Wasserstoff (H<sub>2</sub>) für den Reduktionsprozess. Der Einsatz beider Gase ist mehrfach untersucht worden (Bollinger et al., 1983; Fahey et al., 1985; Bakwin et al., 1992). Dabei zeigen sich einige Vorteile bei der Nutzung von Wasserstoff als Reduktionsmittel (Kliner et al., 1997):

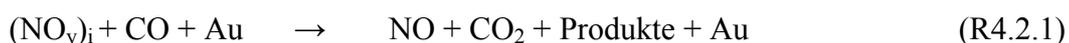
- H<sub>2</sub> bedarf keiner zusätzlichen Filterung im Gegensatz zum CO, dessen Fremdgasanteile in den Flaschen zu unerwünschten Messfehlern führen können.
- Die Abhängigkeit der Konversionseffizienz von der Temperatur für Isopropyl-Nitrate IPN ist bei Verwendung von H<sub>2</sub> weniger deutlich ausgeprägt (für Stratosphärenmessungen nicht relevant).
- Bei der Konversion mit H<sub>2</sub> entsteht im Konverter H<sub>2</sub>O. Dies führt zu einem geringeren Hintergrundsignal im Detektor und unterdrückt die Konversion der nicht zu NO<sub>y</sub> gerechneten Verbindungen HCN und NH<sub>3</sub> zu NO. Diese fällt bei trockenen Bedingungen wesentlich größer aus.

Trotz der Vorzüge von H<sub>2</sub>, wird derzeit meist CO als Reduktionsmittel verwendet. Dies liegt daran, dass Wasserstoff als hochentzündliches Gas bisher nicht ohne Probleme in Gasflaschen auf Flugzeugen eingesetzt werden konnte. Inzwischen lässt sich Wasserstoff jedoch über sogenannte Metallhydrid-Speicher gewinnen. Es gibt Legierungen, die unter normaler Temperatur und geringem Überdruck Wasserstoff aufnehmen können. Wird nun der Druck vermindert und Wärme zugeführt, geben diese den Wasserstoff wieder ab (z. B. Magnesium-Nickel-Hydride und Eisen-Titan-Hydride). Für die meisten reaktiven und nicht reaktiven Stickstoffverbindungen zeigen sich unter gleichen Bedingungen in der Regel jedoch vergleichbare Konversionseffizienzen, egal ob CO oder H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel verwendet wird. Ohne die Zugabe eines Reduktionsmittels würde die Konversion des NO<sub>2</sub> dagegen wesentlich langsamer und auch nicht vollständig ablaufen.

## 4.2.2 Reaktionsprozesse im Goldkonverter

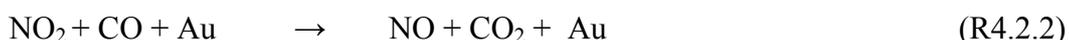
Im Mess-System SIOUX erfolgt die Reduktion von NO<sub>y</sub> an einem auf 300°C beheizten Goldrohr mit CO als Reduktionsmittel. Diese Technik hat sich als zuverlässiges Verfahren bei vielen Messeinsätzen etabliert. Zahlreiche Labortests wurden zwecks optimalem Aufbau und Betrieb durchgeführt (Murphy and Fahey, 1987; Anderson and Fahey, 1990; Feigl, 1998).

Der Konversionsprozess, der sich im Konverter abspielt ist nicht genau bekannt. Vermutlich werden die überschüssigen Sauerstoffatome der einzelnen (NO<sub>y</sub>)<sub>i</sub>-Verbindungen schwach an der Goldoberfläche gebunden, um dann sofort wieder mit dem Reduktionsmittel CO zu reagieren (Crosley, 1993). Dies lässt sich allgemein durch folgende chemische Reaktionsgleichung ausdrücken:

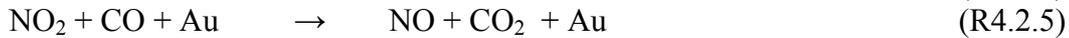
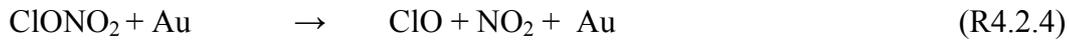


(NO<sub>y</sub>)<sub>i</sub> steht für alle durch den Konverter reduzierten reaktiven Stickoxide. NO<sub>y</sub> bezeichnet die Komponenten der reaktiven Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre.

Betrachtet man die beiden wichtigsten Vertreter der NO<sub>y</sub>-Familie gesondert, erhält man:



Anderson und Fahey (1990) fanden heraus, dass bestimmte Verbindungen, wie z. B. Chlornitrat (ClONO<sub>2</sub>), nicht direkt zu NO reduziert werden, sondern zunächst in der Gasphase zu NO<sub>2</sub> dissoziieren und erst dann zu NO an der Goldoberfläche unter Mitwirkung des CO reduzieren:



Um die experimentell beobachteten und gemessenen Reaktionen im Konverter auch theoretisch mit Hilfe mathematischer Modelle zu erklären, sind Lösungsansätze aufgestellt worden, die es ermöglichen, die notwendigen Bedingungen für eine vollständige Konversion besser abzuschätzen (Gormley and Kennedy, 1949; Murphy and Fahey, 1987; Kliner et al., 1997) (siehe auch Kapitel 9.3). Im Ergebnis zeigen sie, dass ein NO<sub>y</sub>-Konverter bei möglichst hohem Druck und niedrigem Massenfluss betrieben werden sollte. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Gasmoleküle des NO<sub>y</sub> an der Konverteroberfläche zu NO reduziert werden.

### 4.2.3 Bestimmung der Konversionseffizienz

Die Konversionseffizienz gibt Aufschluss über den prozentualen Anteil der im Goldrohr zu NO konvertierten Verbindungen NO<sub>y</sub>. Bezeichnet man die Konzentration eines Spurengases am Eingang des Konverters mit C<sub>ein</sub> und am Ende des Rohrs mit C<sub>aus</sub>, so entspricht das Verhältnis (C<sub>ein</sub> - C<sub>aus</sub>)/C<sub>ein</sub> am Ausgang des Konverters der Konversionseffizienz. Je höher ihr Wert, um so besser sind die Kenngrößen des Konverters (Länge und Durchmesser des Goldrohrs, Temperatur mit der das Rohr geheizt wird usw.) aufeinander abgestimmt. Die Konversionseffizienz kann z. B. mit Hilfe der sogenannten Gasphasentitration (GPT) überprüft werden (Abbildung 4.6).

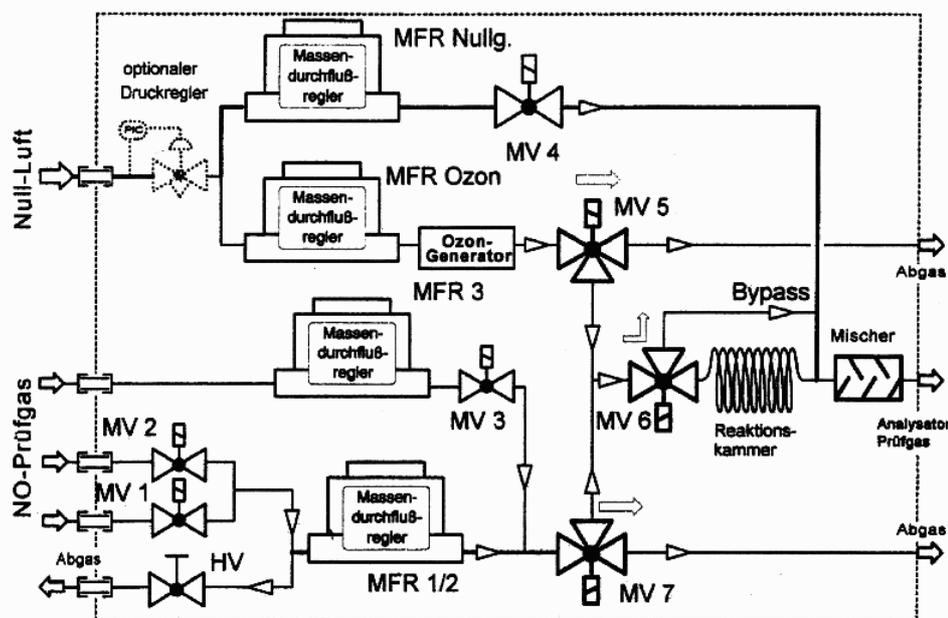


Abb. 4.6 Aufbau der Gasphasentitrationsanlage und Flussdiagramm der angeschlossenen Gase

Mit dem GPT-Verfahren lassen sich Prüfgase erzeugen, die in Gasflaschen keine ausreichende Stabilität aufweisen (z. B. NO<sub>2</sub>). Stickstoffdioxid ist eine der Hauptkomponenten von

NO<sub>y</sub> und dient zur schnellen Überprüfung der Konversionseffizienz. Bei der Herstellung von NO<sub>2</sub> mittels Gasphasentitration nutzt man die schnelle Reaktion von NO mit Ozon. Das Ozonprüfgas wird in einer Reaktionskammer mit dem Prüfgas NO gemischt. Dabei wird ein reproduzierbarer Anteil des NO oxidiert ( $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ). Das gebildete NO<sub>2</sub> wird im Konverter wieder zu NO reduziert. Die Durchführung einer Gasphasentitration ist in Abbildung 4.7 dargestellt. In Anhang C werden der Aufbau einer GPT-Apparatur sowie die Prozesse zur Herstellung von Null-Luft und anderen Prüfgasen beschrieben.

Die Bestimmung der Konversionseffizienz eines NO<sub>y</sub>-Konverters mittels Gasphasentitration erfolgt dann wie folgt:

1. Beaufschlagung der beiden Kanäle A (ohne Konverter) und B (mit Konverter) mit reiner Luft (Trägergasstrom)
2. Zugabe von NO zum Trägergas mittels Gasphasentitrationsanlage
3. Mischung des verdünnten NO-Gases mit Ozon im Mischvolumen der GPT-Apparatur

Nach jedem der Punkte 1 bis 3 wird die NO-Zählrate der beiden Kanäle sowohl im Vor- als auch im Hauptkammermodus abgelesen. Dabei zeigt sich, dass bei Zuleitung von NO-freier Luft die Zählrate in Kanal B (mit Konverter) stets etwas höher liegt als in Kanal A (ohne Konverter); Grund ist der Offset (Gerätenullpunkt), der in Kanal B zu einem Großteil durch Desorption von Stickstoffverbindungen bzw. durch eine mit der NO-Messung über Chemilumineszenz interferierenden Substanz an der Goldoberfläche des Konverters verursacht wird.

Die Differenz zwischen der NO-Zählrate (NO<sub>A</sub>) und der NO-Zählrate unter Ozonzugabe (NO<sub>GPT\_A</sub>) in Kanal A entspricht dem gebildeten NO<sub>2</sub>, die Differenz zwischen der NO-Zählrate (NO<sub>B</sub>) und der NO-Zählrate unter Ozonzugabe (NO<sub>GPT\_B</sub>) in Kanal B dem nicht zu NO rückkonvertierten NO<sub>2</sub>. Die Konversionseffizienz berechnet sich aus:

$$KE = \frac{NO_2(\text{ein}) - NO_2(\text{aus})}{NO_2(\text{ein})} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} NO_2(\text{ein}) &= NO_{x\_ges} - NO_{rest} \\ NO_2(\text{aus}) &= NO_{x\_ges} - NO_{GPT} \end{aligned} \quad (\text{G4.2.1})$$

- NO<sub>2</sub>(ein) – NO<sub>2</sub> am Konvertereingang in Kanal B: während der GPT gebildetes NO<sub>2</sub>
- NO<sub>2</sub>(aus) – NO<sub>2</sub> am Konverterausgang in Kanal B: Anteil des nicht rückkonvertierten NO<sub>2</sub>
- NO<sub>x\_ges</sub> – Gesamt-NO, gemessen in Kanal B (mit Konverter) vor der GPT (NO<sub>B</sub>)
- NO<sub>rest</sub> – Rest-NO, gemessen in Kanal A (ohne Konverter) nach der GPT (NO<sub>GPT\_A</sub>)
- NO<sub>GPT</sub> – Konvertiertes NO, gemessen in Kanal B nach der GPT (NO<sub>GPT\_B</sub>)

Eingesetzt in Gleichung (G4.2.1) erhält man für die Konversionseffizienz:

$$KE = \frac{NO_{GPT} - NO_{rest}}{NO_{x\_ges} - NO_{rest}} \quad (\text{G4.2.2})$$

bzw. ausgedrückt mit den Zählraten der Kanäle A und B:

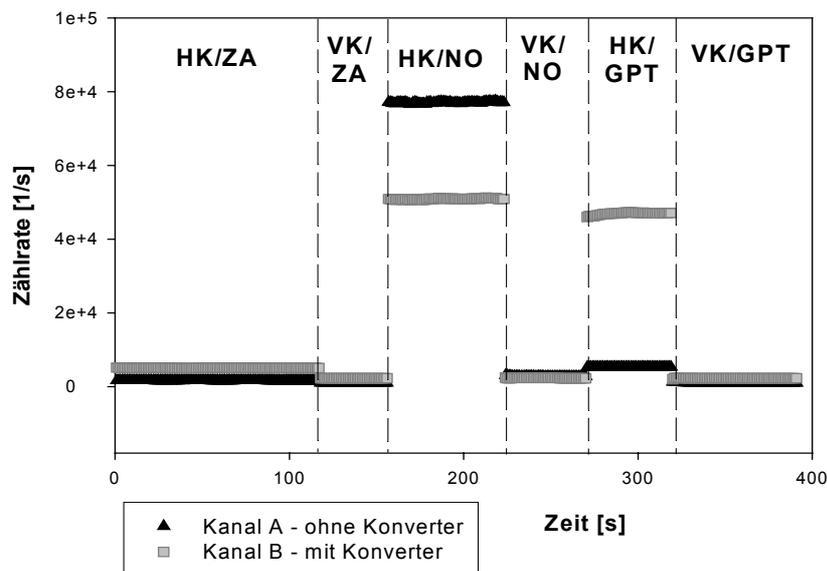
$$KE = \frac{(NO_{GPT\_B} - Off_B) - (NO_{GPT\_A} - Off_A)}{(NO_B - Off_B) - (NO_{GPT\_A} - Off_A)} \quad (G4.2.3)$$

Bei den in Gleichung (G4.2.3) verwendeten Größen  $NO_{GPT\_B}$ ,  $NO_{GPT\_A}$  und  $NO_B$  handelt es sich stets um die Differenz der Zählraten zwischen Haupt- und Vorkammermessung. Der Offset beschreibt die Differenz der Zählraten im Haupt- und Vorkammermodus bei Beaufschlagung mit NO-freier Luft (Null-Luft):

$$Off_A = HK_A - VK_A \quad (G4.2.4)$$

(Beaufschlagung mit Null-Luft)

$$Off_B = HK_B - VK_B \quad (G4.2.5)$$



**Abb. 4.7** Durchführung einer Gasphasentitration: Zählraten im Haupt- und Vorkammermodus bei Beaufschlagung mit Null-Luft (ZA); Zählraten im Haupt- und Vorkammermodus bei Beaufschlagung mit NO (NO); Zählraten im Haupt- und Vorkammermodus bei Beaufschlagung mit NO und Ozon (GPT); die Konversionseffizienz beträgt in diesem Fall knapp 90%

Bei der Bestimmung der Konversionseffizienzen spielt auch die Qualität des Goldrohrs im Konverter eine wichtige Rolle. Ist die Goldoberfläche kontaminiert so zeigt sich bei niedrigen Drücken eine Abnahme der Konversionseffizienz. Aus diesem Grund muss jedes Goldrohr regelmäßig gereinigt werden (Anhang C).

#### 4.2.4 Einflussfaktoren auf die Konversionseffizienz

Um die optimalen Betriebsbedingungen für einen Konverter zu finden, sind umfangreiche Labortests durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Veröffentlichungen nachzuschlagen (Fahey et al., 1985, Kliner et al., 1997). Im folgenden werden nur die Einflüsse von Druck-, Temperatur- und Flussänderungen auf die Konversionseffizienz angesprochen. Diese Faktoren werden vor allem bei der Auswertung der in Russland gemessenen Daten (Kapitel 9.3) relevant.

Bollinger et al. (1983) und Fahey et al. (1985) führten Labortests zur Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienz durch. Dabei zeigte sich, dass bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 100°C) keine hohe Konversionseffizienz erzielt werden kann. Der Grund hierfür liegt in dem niedrigeren Diffusionskoeffizienten und der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit der Stoffe an der Oberfläche des Rohrs. Eine adäquate Konversion ( $\geq 95\%$ ) der NO<sub>y</sub>-Verbindungen im Konverter erreicht man erst bei einer Temperatur von 300°C. Zudem werden Störeinflüsse von nicht reaktiven Verbindungen, wie NH<sub>3</sub> oder HCN, bei dieser Temperatur noch gering gehalten ( $\leq 15\%$ ). Obwohl sie nicht zur NO<sub>y</sub>-Familie zählen, werden diese Verbindungen zum Teil im Konverter umgesetzt. Ihr Anteil ist daher bei der Berechnung des NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisses im Probengas entsprechend zu berücksichtigen (siehe auch Kapitel 10.3.6).

Fahey et al. (1985) untersuchten, ob die 3 wichtigsten stratosphärischen NO<sub>y</sub>-Verbindungen NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch bei niedrigem Druck im Goldkonverter ausreichend zu NO reduziert werden. Massenfluss und Mischungsverhältnis wurden während der Messungen konstant gehalten; die Temperatur im Konverter betrug 300°C. Es konnte eine Unabhängigkeit der Konversion von Druckänderungen für NO<sub>2</sub> bis 60 hPa, für HNO<sub>3</sub> bis 67 hPa und für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bis 87 hPa gezeigt werden. Allerdings wurde auch deutlich, dass verschmutzte Goldrohre bei niedrigem Druck stärker zu einer Reduzierung der Konversionseffizienz führen, als bei normalen Druck.

Ändert man den Probengasfluss bei konstantem Druck, so hat dies Einfluss auf die Konversionseffizienz. Bei niedrigem Massenfluss verlängert sich die Aufenthaltszeit im Konverterrohr und damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die NO<sub>y</sub>-Verbindungen im Goldrohr zu NO reduziert werden. Die Konversionseffizienz erhöht sich also bei kleinem Probengasfluss.

#### 4.2.5 Ausblick

Die Entwicklung neuer Konverteraufbauten ist nach wie vor nicht abgeschlossen. Die verbesserte Empfindlichkeit von NO-Detektoren mit Messungen bis in den pmol/mol-Bereich führt dazu, dass sich auch Störeinflüsse und Querempfindlichkeiten in der NO<sub>y</sub>-Messung wesentlich stärker bemerkbar machen. Wichtigstes Ziel ist daher, die Konversion aller zur NO<sub>y</sub>-Familie gehörenden Anteile zu verbessern. Auf der anderen Seite gilt es, die Konversion der nicht zum NO<sub>y</sub> zählenden Stickstoffverbindungen wie NH<sub>3</sub> und HCN zu unterdrücken. Die Schweizer EMPA hat Messungen mit einem carbonisierten Molybdän-Konverter, in welchem eine sphärische Form von Aktivkohle mit Molybdän imprägniert ist, durchgeführt. Für diesen Gerätetyp ergaben sich beispielsweise keine Querempfindlichkeiten auf NH<sub>3</sub> (Brunner, 2001).

Messungen, bei denen die wichtigsten Verbindungen des NO<sub>y</sub> einzeln registriert und anschließend addiert wurden, zeigten, dass dieser NO<sub>y</sub>-Wert bedeutend geringer ausfällt, als die gleichzeitig gemessene Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (Fahey et al., 1986; Parrish et al., 1993; Nielsen, 1995; Williams et al., 1997). Damit bleibt unklar, ob wirklich alle NO<sub>y</sub>-Komponenten gemessen werden oder doch eher Verbindungen konvertiert werden, die nicht zur NO<sub>y</sub>-Familie zählen. Zu diesem Punkt besteht weiterer Klärungsbedarf.

Es gibt auch Bemühungen, den Konverter noch kompakter aufzubauen. Statt des Einsatzes eines Goldrohrs wird untersucht, inwieweit andere Goldoberflächen genutzt werden können, z. B. in Form von Goldgranulat, Goldwolle oder Goldfolie. Das Hauptproblem liegt allerdings in dem erschwerten Reinigungsprozess dieser Produkte.

### 4.3 Zusammenfassung

Die chemilumineszente Gasphasenreaktion zur Messung von Stickoxiden ist ein sehr empfindliches Messverfahren mit Nachweisgrenzen bis in den pmol/mol-Bereich. Gleichzeitig können aber auch in den verschiedenen Stufen, Reduktion im Goldkonverter, Umsetzung mit Ozon bis zur Detektion, diverse Prozesse Einfluss auf die Messungen nehmen.

- Die Empfindlichkeit der Detektoren ist von der Temperatur, dem Druck, dem Probengasfluss und dem Feuchtegehalt der Luft abhängig; gleiches gilt für die Konversionseffizienz. Genaue Angaben zu den Abhängigkeiten finden sich in den Abschnitten 9.2 und 9.3.
- Bei der Reduktion im Konverter können neben den reaktiven Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub> auch andere stickstoffhaltige Verbindungen wie NH<sub>3</sub> und HCN zu NO konvertiert werden und dementsprechend zu einer Erhöhung der Messwerte führen.
- Viele Kohlenwasserstoffe, speziell ungesättigte Kohlenwasserstoffe, können nach Reaktionen mit O<sub>3</sub> zu Chemilumineszenz und somit zu erhöhten NO-Messwerten führen. Wasserstoffatome, die beim Abbau von Kohlenwasserstoffen entstehen, reagieren dabei mit Ozon zu angeregten OH<sup>\*</sup>-Molekülen. Die Lichtemission dieser Moleküle liegt zwischen 528 und 4500 nm und damit im Messbereich des Detektors.

Durch bereits genannte Modifikationen, wie die Nutzung von Vorkammern, lassen sich eine Reihe von Störungen minimieren, da die Reaktion des NO mit Ozon wesentlich schneller abläuft als die der Interferenzreaktionen. Weitere bau- und betriebliche Besonderheiten, die unerwünschte Nebeneffekte bei der NO-Messung unterdrücken sollen, werden in Kapitel 5.2.2 angesprochen.

# Kapitel 5

## Das NO/NO<sub>y</sub> Mess-System SIOUX

Bei der Entwicklung des Mess-Systems SIOUX zur Integration auf das russische Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica mussten spezielle Anforderungen erfüllt werden. Alle Komponenten waren so auszuwählen, dass sie den beschränkten Gewichts- und Platzverhältnissen an Bord des Flugzeugs gerecht werden. SIOUX ist als Zweikanalmessgerät so konstruiert, dass beide Kanäle vollkommen voneinander entkoppelt und alle Signalverarbeitungsparameter doppelt vorhanden sind. In Kanal A werden Stickstoffmonoxid (NO) und in Kanal B die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO<sub>y</sub>) gemessen. Der Gaslauf durch das System ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Nachfolgend werden der Aufbau des Geräts sowie die Funktionsweise der wichtigsten Komponenten beschrieben.



*Abb. 5.1 Mess-System SIOUX*

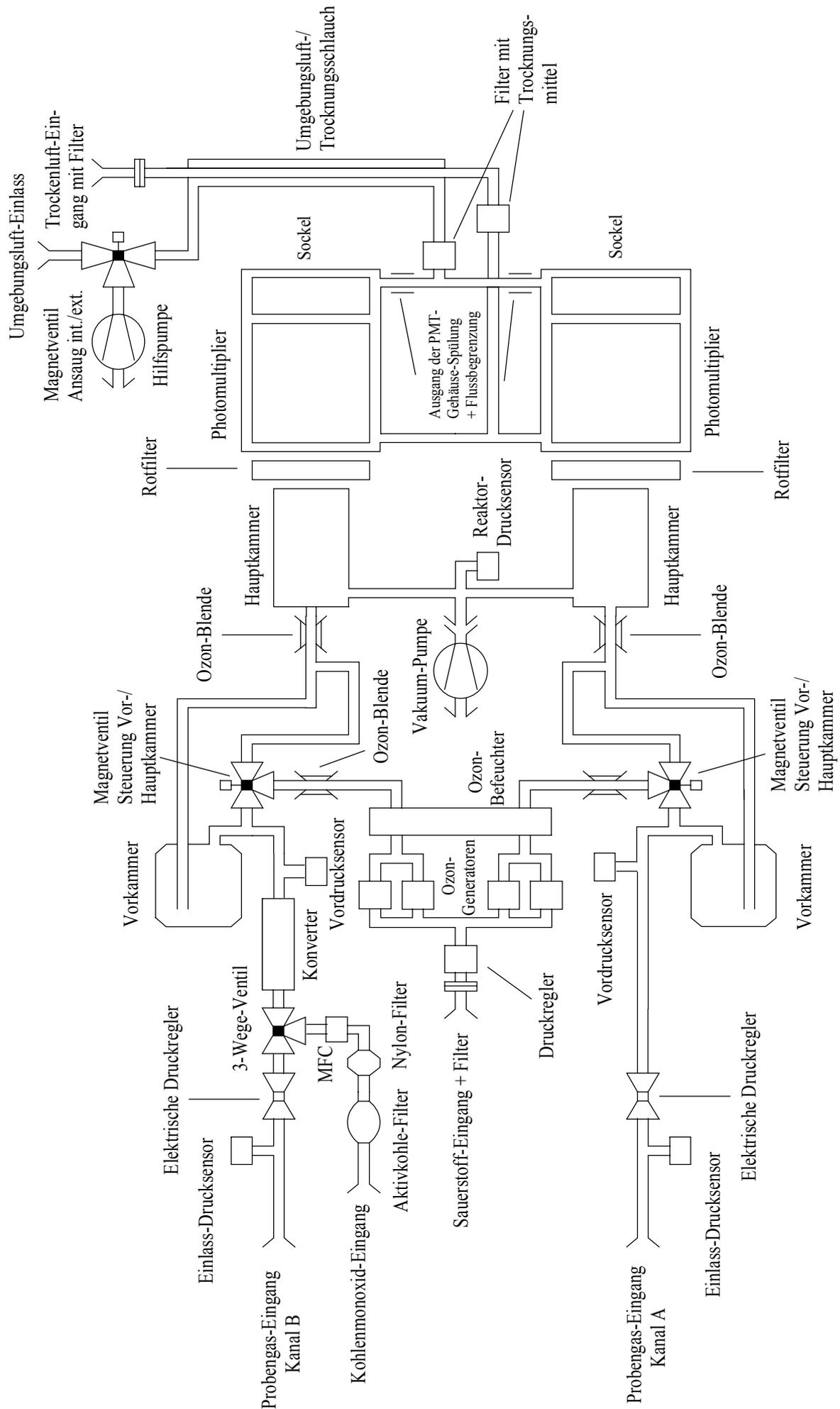
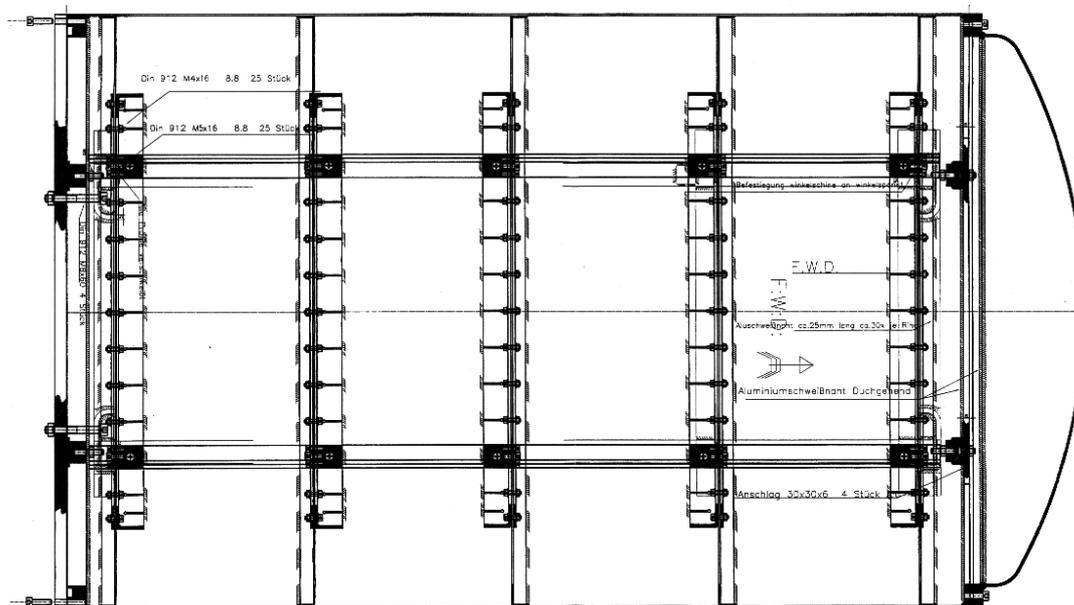


Abb. 5.2 Gaslauf des Mess-Systems SIOUX

## 5.1 Der mechanische Aufbau von SIOUX

Abgesehen von der Einlassvorrichtung befindet sich die gesamte Messapparatur in einem zylindrischen Druckcontainer aus Aluminium, der sowohl vorne als auch hinten geöffnet werden kann. Aluminium wurde aufgrund der erheblichen Gewichtsersparnis gegenüber Edelstahl als Baumaterial bevorzugt. Zudem gibt das weiche Material starken Belastungen besser nach und ist daher keinem so großen Verschleiß ausgesetzt. Aufgrund der vielen Durchführungen ist für die Frontplatte ein Aluminiumtyp mit höherem Härtegrad gewählt worden, als für den Rest des Tanks. Die äußere Hülle sowie die Rückplatte weisen eine Blechstärke von 2 mm auf; die Dicke der Frontplatte beträgt 12 mm.

Eine zylindrische Tankform wurde einer rechteckigen Bauweise gegenüber bevorzugt, da das Gerät auch während des Fluges mit Normaldruck (ca. 1000 hPa) betrieben wird. In 20 km Höhe und einem Außendruck von 50 hPa greifen damit enorme Spannungskräfte an der Baukonstruktion an. Bei einer zylindrischen Form sind diese besser über die Oberfläche verteilt als bei einer rechteckigen. Aus diesem Grund ist auch die Rückplatte des Tanks nach außen gewölbt, bei der Frontplatte war dies aufgrund der Anschlüsse nicht möglich. Gestützt wird die Aluminiumhaut durch Ringspannten, die innen an das Aluminiumblech geschweißt wurden. An diesen sind auch 4 Führungsschienen befestigt, in denen der innere Rahmen, der die Messkomponenten trägt, entlang bewegt werden kann. Dieser Rahmen ist aus Edelstahl gefertigt und über 4 Schrauben mit der Frontplatte verbunden. Durch 2 Griffe an der Frontplatte kann die innere Messapparatur in den Führungsschienen bewegt werden. Die Rückplatte dient als weiterer Zugang zu den Komponenten des Instruments (Abbildung 5.3).



**Abb. 5.3** Technische Zeichnung des Druckcontainers mit Führungsschienen, Ringspannten und Befestigungspunkten für Front- und Rückplatte (G. Krafczyk, DLR)

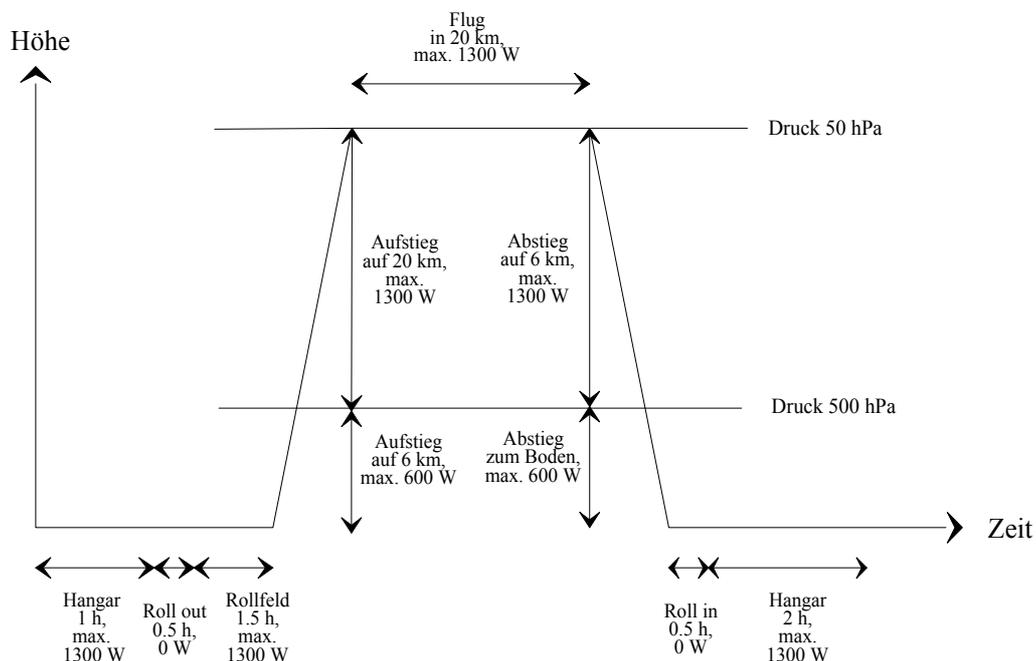
Um die Dichtheit des Containers zu gewährleisten, sind sowohl die Front- als auch die Rückplatte mit einem zusätzlichen Dichtungsring versehen und die Anschlüsse auf der Frontplatte auf Druckdichtigkeit hin spezifiziert. Die Schraubendurchgänge sind mit Dichtmaterial aus Silikon zusätzlich verschlossen. Die Abdichtung erfolgte dabei an der Innenseite der Frontplatte, damit sich in großen Höhen das Dichtmaterial aufgrund des Druckunterschieds zwischen Tankinnerem und Umgebung nicht nach außen löst.

Die Befestigung des Drucktanks am Flugzeug erfolgt mit Hilfe von 2 Metall-Spannbändern. Zu diesem Zweck wurden außen auf den Tank 2 ringförmige Führungsschienen aus Aluminium aufgeschweißt, in denen die Metall-Bänder um den Container geführt werden können. Der Bau der gesamten Trage- und Haltekonstruktion zur Montage des Mess-Systems SIOUX unter die Tragfläche des Flugzeugs ist von den Betreibern der Geophysica übernommen worden.

## 5.2 Der Messaufbau von SIOUX

Die Messapparatur ist in einem Druckcontainer untergebracht, da einzelne Geräteteile mit Hochspannung betrieben werden (Photomultiplier, Ozongeneratoren). Die Durchschlagfeldstärke für Luft unter Normalbedingungen (20°C, 10<sup>5</sup> Pa) beträgt etwa 30 kV/cm. Paschen hat experimentell bewiesen, dass im homogenen Feld mit dem Elektrodenabstand  $s$  und dem Druck  $p$  die Durchschlagsspannung  $U_d$  in einem weiten Bereich nur vom Produkt  $p \cdot s$  abhängig ist ( $U_d \sim p \cdot s$ ), d. h. bei einem Elektrodenabstand von 1 mm erfolgt bei 3 kV ein Durchbruch. Fällt der Druck auf 100 hPa ab, sinkt dieser Wert auf weniger als 0.3 kV. Photomultiplier und Ozongeneratoren werden mit mehreren tausend Volt betrieben. Ohne Druckcontainer wäre ein Spannungsdurchschlag bei niedrigem Druck damit nicht zu verhindern.

Die Spannungsversorgung des Geräts ist auf 28 V DC ausgelegt und erfolgt über einen 4 poligen Stecker. Der Gesamtstromverbrauch des Gerätes ist nicht konstant und ändert sich im Verlauf einzelner Flugphasen (Abbildung 5.4).



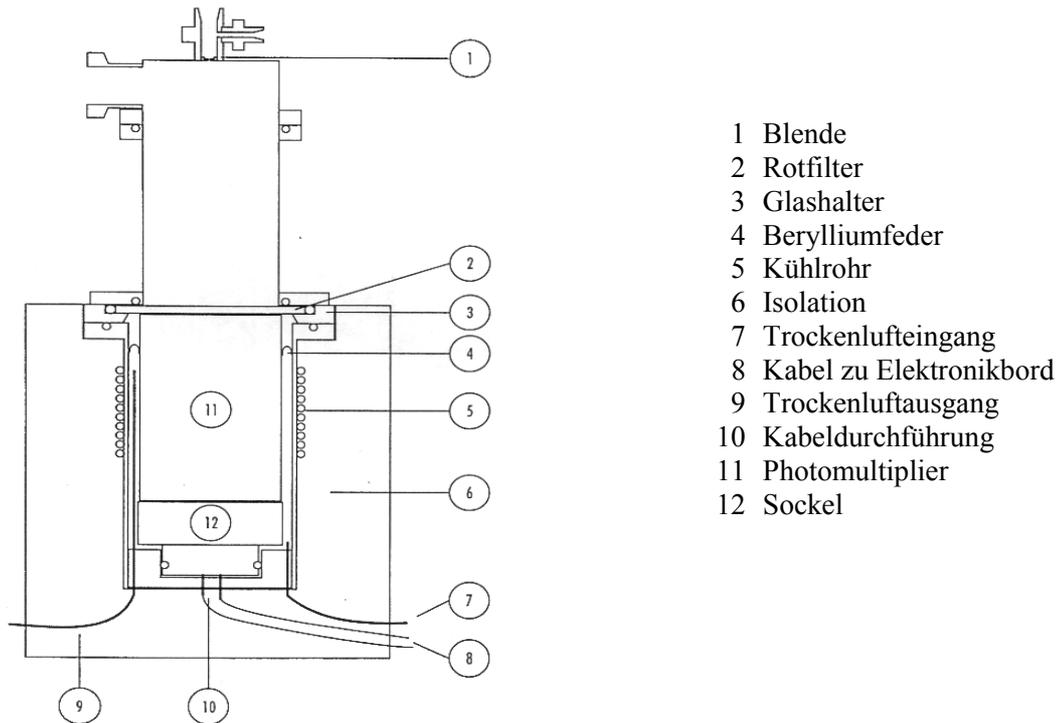
**Abb. 5.4** Leistungsaufwand des Mess-Systems SIOUX während verschiedener Flugphasen

Im Innern wird der Stromkreis aufgeteilt. Jede der Leitungen ist mit einem Sicherungsautomat geschützt. Die Aufteilung der Stromversorgung hat den Vorteil, dass einzelne Komponentengruppen getrennt betrieben werden können. Nach den Sicherungen folgen für jeden Stromkreis Filtermodule, die Störaussendungen vom Gerät auf die Flugzeugelektronik und auch umgekehrt unterdrücken sollen. Die Spannungsversorgung der Messteile erfolgt mit Hilfe

verschiedener DC/DC Wandler. In den folgenden Abschnitten wird die Funktion der wichtigsten Einheiten von SIOUX besprochen und deren Funktion im Gesamtsystem dargestellt.

### 5.2.1 Detektor

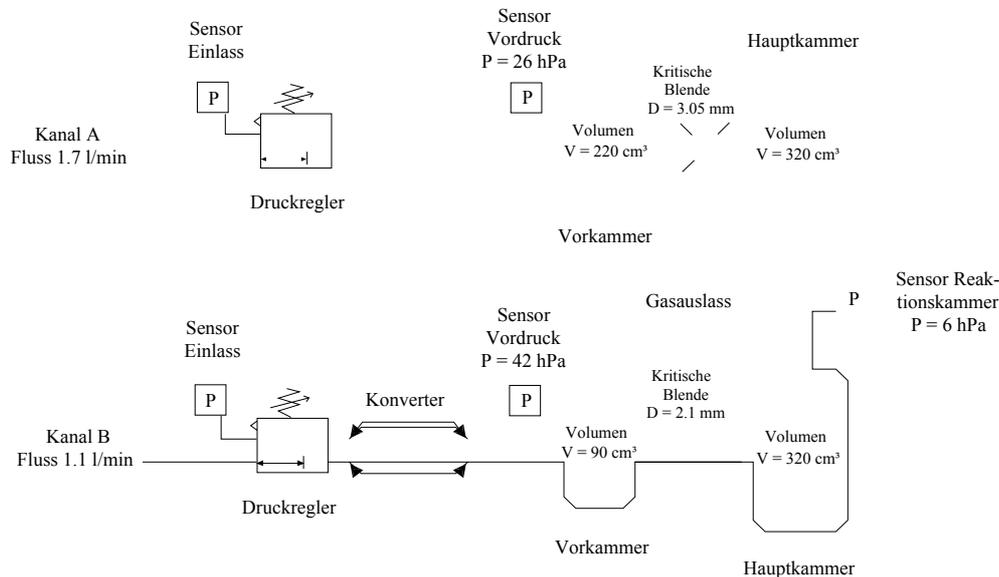
Die Detektoreinheit des Mess-Systems mit den Reaktionskammern und Photomultipliern ist von der Schweizer Firma Ecophysics nach Vorgaben des DLR aufgebaut worden (siehe Abbildung 5.5).



**Abb. 5.5** Detektoreinheit des Mess-Systems SIOUX (aus Ecophysics, 2000)

SIOUX ist so konstruiert, dass das Probenegas nach Eintritt ins Gerät zunächst auf einen Druck von 26 hPa in Kanal A und 42 hPa in Kanal B geregelt wird. Die Druckregelung erfolgt mit PFA-Nadelventilen (PFA - Perfluoralkoxy). Der Probenfluss wird mit Hilfe von kritischen Blenden vor den Hauptreaktionskammern eingestellt. Da in Kanal B zusätzlich ein Konverter im Gaslauf integriert ist, wurde der Druck in Kanal B höher gewählt als in Kanal A. Das Druckregelungsventil ist vor den Konverter geschaltet, um druckabhängige Änderungen der Konversionseffizienz im Konverter zu vermeiden. Um die Aufenthaltszeit des Probenegas im Konverter zu erhöhen und damit auch die Konversionseffizienz, wurde der Volumenfluss in Kanal B mit 1.1 l/min deutlich kleiner gewählt als der in Kanal A mit 1.7 l/min. Aus diesem Grund weisen auch die Vorkammern der beiden Kanäle unterschiedliche Abmessungen auf. Für den Fall, dass das Vorkammervolumen von Kanal B genauso groß wäre wie für Kanal A, würden aufgrund der größeren Verweildauer des Gases in der Kammer Reaktionen mit querempfindlichen Gasen bereits dort abklingen. Daher wurde die Vorkammer von Kanal B mit einem zusätzlichen Teflonblock verkleinert und beträgt nur noch 90 cm<sup>3</sup> gegenüber 220 cm<sup>3</sup> für Kanal A. Das Volumen der Hauptkammern ist für beide Kanäle mit 320 cm<sup>3</sup> gleich groß. Die Hauptkammern sind komplett vergoldet, um die Reflexionseigenschaften der Kammerwände und damit auch den Anteil des auf die Photomultiplier fallenden Lichtes zu erhöhen. Die Verwendung von verspiegeltem Glas ist nicht möglich, da dieses durch Ozon zu stark angegriffen wird (Steffenson and Stedman, 1974). Abbildung 5.6 zeigt die Anordnung

der Drucksensoren, Regelventile und kritischen Blenden im Gaslauf. Ebenfalls dargestellt sind die Abmessungen der Reaktionskammern und kritischen Blenden sowie die eingestellten Werte der Sensoren. Die verschiedenen Blendendurchmesser sind zum Einstellen der unterschiedlichen Flüsse in Kanal A und B notwendig. Der Druck in den Hauptreaktionskammern beträgt in beiden Kanälen einheitlich rund 6 hPa.



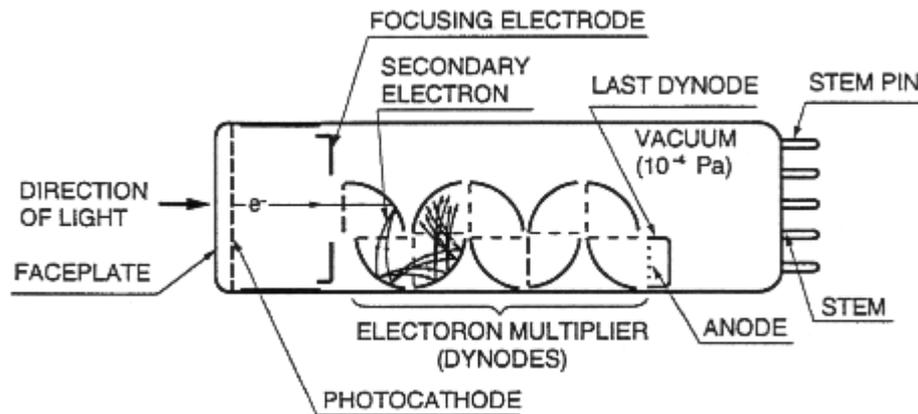
**Abb. 5.6** Druckregelungsventile und Drucksensoren im Gaslauf der Probenluft von Kanal A und B mit Regelungswerten und Abmessungen der kritischen Blenden sowie den Dimensionen der Reaktionskammern

## 5.2.2 Photomultiplier

Das Chemilumineszenzlicht wird mit Hilfe optischer Detektoren registriert. Im Mess-System SIOUX kommen sogenannte „Head On“ Photomultiplier (PMT) zum Einsatz, d. h. der Einfall des Lichts erfolgt frontal ohne Umlenkung. Der Photomultiplier dient dazu, die schwachen Lichtimpulse in einen elektrischen Ladungsimpuls umzuwandeln und diesen dann zu verstärken (ca.  $10^7$ -fach) (Abbildung 5.7). Die Photokathode des PMT ist vom Typ Na-K-Sb-Cs und damit aus einem Material, das nur schwach gebundene Valenzelektronen (Austrittsarbeit wenige eV) besitzt und somit einen großen Wirkungsquerschnitt für die Umwandlung von Photonen in Elektronen durch den Photoeffekt aufweist. Damit erzeugt fast jedes auf die Photokathode auftreffende Photon ein Elektron. Gleiches gilt für die Dynoden. Auch hier kommen Materialien mit schwach gebundenen Valenzelektronen zum Einsatz. Die Anzahl der Dynoden und die angelegte Spannung bestimmen die Elektronenvervielfachung.

Das Lichtspektrum der Reaktion von NO mit Ozon wird durch einen dem Photomultiplier vorgeschalteten Rotfilter bei ca. 560 nm begrenzt. Der Photomultiplier kann zwar die Lichtemission bis ca. 900 nm erfassen, doch erhöht sich in diesem Bereich auch die Lichtemission durch angeregte Moleküle interferierender Substanzen. Das Maximum des Emissionsspektrums der chemilumineszenten Reaktion von NO mit Ozon, das bei etwa 1200 nm liegt, kann vom PMT nicht erfasst werden. Es gibt Detektoren, die auch in diesem Wellenlängenbereich messen, allerdings sind diese viel zu unempfindlich, so dass der in SIOUX eingebaute Photomultiplier ihnen bezüglich Signal/Rausch-Verhältnis weitaus überlegen ist; mit dem sogenannten „Single Photon Counting“ wird jedes Reaktionsereignis gezählt. Eine Vergrößerung des aktiven Bereichs der Photokathode führt nicht zu einer Verbes-

serung des Signal/Rausch-Verhältnisses, da das Rauschen mit dem Quadrat des Radius' der Photokathode ansteigt (Steffenson and Stedman, 1974).



**Abb. 5.7** Head-On-Photomultiplier: Die Photonen treffen auf den PMT und reagieren dort auf der Multialkali-Photokathode des Typs Na-K-Sb-Cs mit einem aktiven Bereich von rund 4 cm durch den Photoeffekt. Die freigesetzten Elektronen werden durch die angelegte Hochspannung von Dynode zu Dynode beschleunigt und setzen an diesen weitere Sekundärelektronen frei, wobei das Potential von Dynode zu Dynode um ca. 100 bis 200 V ansteigt. Die so erzeugte Elektronenlawine trifft schließlich auf die Anode und wird dort von einer Elektronik erfasst, verstärkt und an einen Prozessor weitergegeben. Das Ausgangssignal ist bis auf statistische Schwankungen proportional zum Eingangssignal (aus Hamamatsu, 2002).

Der Einfluss der Dunkelstromzählrate des PMT auf das gemessene Signal muss berücksichtigt werden; auch ohne Lichteinstrahlung kommt es zur Emission von Elektronen. Die thermische Energie einiger Elektronen reicht aus, um die Austrittsarbeit an Kathode und Dynode zu überwinden. Dies wird durch die Richardson-Gleichung beschrieben:

$$J = AT^2 e^{-\frac{W_A}{k_B T}}$$

Dabei ist  $J$  die Stromdichte der Elektronen [ $A/m^2$ ],  $A$  die Richardson-Konstante [ $A/(m^2K^2)$ ],  $W_A$  die Austrittsarbeit [ $J$ ],  $k_B$  die Boltzmann-Konstante [ $J/K$ ] und  $T$  die Temperatur [ $K$ ]. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur die emittierte Stromdichte der Elektronen ansteigt. Um diesen Einfluss gering zu halten, werden die Photomultiplier des SIOUX-Instruments auf ca.  $-30^\circ C$  gekühlt. Dazu dient eine Kompressorkühlung, mit der man eine Temperaturdifferenz von ca.  $65^\circ C$  zur Umgebungstemperatur erzielen kann. Die Umspülung mit 200 ml/min trockener Luft verhindert die Vereisung der Photomultiplier und Spannungsüberschläge in feuchter Luft. Die Spülung erfolgt mittels Permeationstrockner und Hilfspumpe. Permeationstrockner bestehen aus mikroporösen Materialien, durch deren Poren Moleküle je nach Größe selektiert werden. Unter Druck permeieren kleine Moleküle durch das Material, während größere Moleküle im Gasstrom verbleiben. Da Stickstoff und Sauerstoff größere Moleküle sind als Wasser, lässt sich Luft auf diese Weise gut trocknen. Ist das Mess-System ausgeschaltet, verhindern Silicagelpatronen vor und nach den PMT-Kammern das Eindringen feuchter Luft in den Permeationstrockner. Silicagel ist Siliciumdioxid, sehr porös und mit großer innerer Oberfläche (bis zu  $800 m^2/g$ ). Dadurch eignet es sich als Filter- und Adsorptionsmaterial. Im trockenen Zustand können je Siliziumdioxidmolekül bis zu 300 Wassermoleküle gebunden werden.

Die Zählrate des Photomultipliers kann neben der thermischen Emission von Elektronen noch durch weitere Faktoren beeinflusst werden. Diese machen sich als Hintergrundrauschen bemerkbar:

- Ionisationseffekte: Gasatome werden ionisiert und die Ionen so stark beschleunigt, dass sie sich durch sogenannte Nachpulse  $\mu\text{s}$  später im Signal bemerkbar machen.
- Lichteffekte: Vor allem an den letzten Dynoden kommt es zur Produktion von Photonen, die zum Photoeffekt an der Photokathode führen und als Nachpulse 20 - 30 ns später auftreten. Der Grund hierfür liegt im Betrieb des Photomultipliers mit hoher Spannung. Dadurch werden Elektronen, die spontan aus den Dynoden austreten, soweit beschleunigt, dass sie Elektronenlawinen auslösen, deren Pegel gleiche Werte erreichen wie diejenigen mit Ursprung Photonen.

Derzeit wird untersucht, ob statt der Photomultiplier auch andere optische Detektoren zur Messung herangezogen werden können. Als Alternativen kämen hinsichtlich Effizienz und Linearität vor allem Photodioden oder CCDs (engl. charge-coupled device) in Frage. Diese sind für die hier beschriebene Applikation trotz besserem Sensitivitätsbereich jedoch bezüglich Signal/Rausch-Verhältnis um Zehnerpotenzen zu unempfindlich. Um das Reaktionseignis abzubilden, wird eine große photoempfindliche Fläche benötigt. Aus diesem Grund können die auf dem Markt angebotenen sogenannten Photoncounting-Avalanche-Dioden nicht verwendet werden. Erfolgreich getestet wurden inzwischen gekühlte Photodioden mit Vorverstärker. Allerdings gibt es auch hierzu nach wie vor konkurrenzfähige PMT-Module (persönliche Mitteilung Ecophysics, 2003).

### 5.2.3 Ozongenerator

Die Erzeugung des Ozons im Mess-System SIOUX erfolgt nach dem Verfahren der „stillen elektrischen Entladung“. Dabei wird an zwei durch ein Dielektrikum und einen Spalt getrennte Elektroden Hochspannung angelegt (7 kV und 250 Hz Wechselspannung). Das Dielektrikum verhindert, dass die stille Entladung in eine Bogenentladung übergeht. Durch den Spalt wird Sauerstoff geleitet. Die Ozonerzeugung selbst erfolgt durch die Dissoziation des Sauerstoffs und der anschließenden Bildung des Ozons aus molekularem und atomarem Sauerstoff (Abbildung 5.8).



**Abb. 5.8**

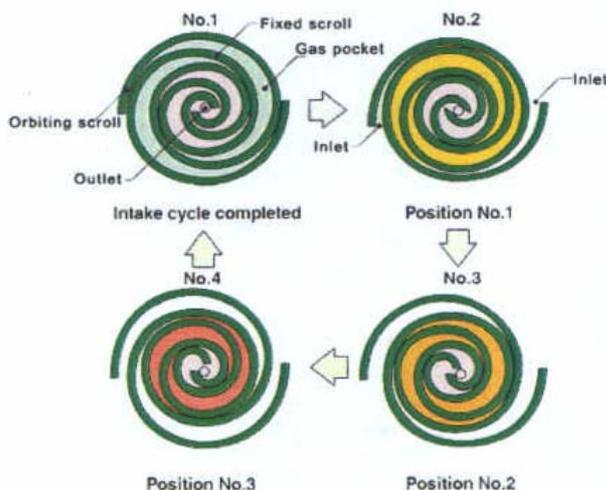
*Ozongenerator mit Steuerelektronik: Die Entladungsstrecke (Ozonatorplatte) besteht aus zwei flachen Platten aus Glas und Aluminium (Sandwich-Bauweise). Pro Messkanal sind 2 Ozonatorplatten parallel geschaltet, so dass insgesamt 4 Ozonatorplatten zur Ozonerzeugung zur Verfügung stehen. Entsprechend wird auch der Sauerstoff in 4 Teilströme aufgeteilt und dann durch die Ozonatorplatten geleitet. Bei einem Fluss von ca. 120 ml/min pro Platte erreicht man eine Ozonkonzentration von über 4 % im Sauerstoffstrom. Zusätzlich ist für jeden Messkanal eine Steuerelektronik integriert, die aus EMV-Gründen in einem Gittergehäuse untergebracht ist.*

Der Vorgang der Ozonerzeugung ist endotherm, also mit Zufuhr von Energie (elektrischer Leistung) verbunden. Die zugeführte Energie wird nur zu einem geringen Teil für die Ozonbildung genutzt, der überwiegende Teil wird in Form von Wärme frei und muss abgeführt werden. Die Kühlung der gesamten Einheit erfolgt durch 3 Ventilatoren. Die Ozongeneratoren arbeiten bei einem Absolutdruck von 750 hPa, der mittels eines internen Druckreglers entsprechend reduziert und stabilisiert wird. Der konstante Druck ist notwendig, da es bei starken Druckschwankungen zu mechanischen Deformierungen der Ozonatorplatten kommen kann.

Im Anschluss an den Ozongenerator folgt eine Befeuchtungseinheit, um den Einfluss der variablen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Atmosphäre zu kompensieren. Mit zunehmendem Feuchtegehalt der Luft verringert sich die Empfindlichkeit der Detektoren. Um ständige Empfindlichkeitsänderungen aufgrund der variablen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Atmosphäre zu vermeiden, wird dem ozonhaltigen Sauerstoff definiert H<sub>2</sub>O zugegeben. Der Ozonstrom wird im Inneren der Befeuchtungseinheit für die beiden Kanäle A und B durch einen nur für Wasserdampf durchlässigen Membranschlauch geleitet. Die Schläuche sind eingebettet in ein saugfähiges Material, das mit destilliertem Wasser getränkt ist und definiert Wasserdampf an den Ozonstrom abgibt. Das Material kleidet die Befeuchtungseinheit komplett aus, so dass die Aufnahme des Wasserdampfs durch den Ozonstrom unabhängig von der Fluglage funktioniert. Der befeuchtete Ozonfluss wird danach über ein Regelventil je nach Messmodus in die Vor- bzw. Hauptkammer weitergeleitet.

## 5.2.4 Pumpensystem

Die Einstellung des Drucks in den Reaktionskammern der Detektoreinheit erfolgt durch eine Scroll-Pumpe (Abbildung 5.9). Damit erreicht man in den Kammern einen Druck von ca. 6 hPa bei einem Gesamtfluss von rund 3.3 l/min (1.7 l/min + 1.1 l/min Probengas + etwa 2 x 250 ml/min ozonhaltigen Sauerstoff).



**Abb. 5.9**

*Scroll-Funktionsprinzip – um eine feste Spirale dreht sich eine zweite so, dass sich dabei sichelförmige Verdichtungsräume ausbilden; aufgrund der permanenten Bewegung werden diese zur Mitte gedrückt und das eingeschlossene Gas aufgrund des geringeren Volumens zunehmend verdichtet (von No.1 nach No.4); am Pumpenauslass im Zentrum hat sich der Gasdruck dann maximal erhöht*

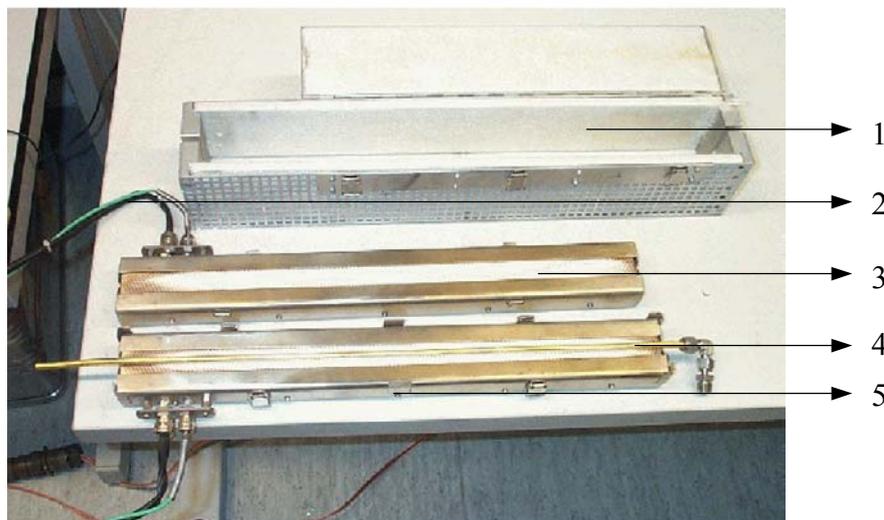
Alle medienberührenden Materialien der Pumpe sind ozonresistent, so dass sie auch ohne vorgeschalteten Ozonzerstörer betrieben werden kann. Am Boden wird die ozonhaltige Abluft zur Vermeidung gesundheitlicher Schäden jedoch stets über einen Ozonvernichter geleitet.

Angetrieben wird die Vakuumpumpe von einem 52 V DC Motor. Die Motorspeisung besteht aus zwei in Serie geschalteten, steuerbaren DC/DC-Wandlern. Die Steuerungsautomatik der

Pumpe ist so eingestellt, dass diese erst bei einem Umgebungsdruck von unter 500 hPa anläuft, was einer Höhe von etwa 5 km entspricht. Um das Gerät auch am Boden, bei höheren Drücken, zu betreiben, muss zunächst mit einer externen Pumpe am Einlass der Druck auf unter 500 hPa abgesenkt werden, damit die interne Vakuumpumpe startet. Zudem muss die Scroll-Pumpe während des Betriebs am Boden noch durch eine externe Pumpe am Auslass des Gerätes in ihrer Funktion unterstützt werden.

### 5.2.5 NO<sub>y</sub>-Reduktionskonverter

Der Reduktionskonverter wurde im Rahmen der Arbeit selbst aufgebaut und so konzipiert, dass eine optimale Umsetzung der reaktiven Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub> zu NO an der beheizten Goldoberfläche unter Zugabe des Reduktionsmittels CO gewährleistet wird (Fahey et al., 1985; Feigl, 1997). Dementsprechend sind die Konverterkenngrößen gewählt (Länge und Durchmesser des Goldrohrs, Grad der Erwärmung etc.) (Abbildung 5.10).



**Abb. 5.10** NO<sub>y</sub>-Reduktionskonverter: Die Konversion der reaktiven Stickstoffverbindungen erfolgt an einem 50 cm langen Goldrohr mit 4 mm Durchmesser (4). Ein Edelstahl-Ofen mit 2 Heizzonen je 150 Watt Nennleistung wird zur Heizung des Rohrs auf 300°C eingesetzt (5). Die Heizflächen sind mit Quarzgarngewebe bedeckt (3). Jeweils in der Mitte einer Heizzone ist ein Ni-Cr-Ni Thermoelement integriert (2). Der Konverter ist in einem Gittergehäuse aus Aluminium fixiert, das mit 10 mm starken Isolierplatten aus mineralfaserverstärkten Aluminiumsilikaten ausgekleidet ist. Die Platten sind mit einem Gewebe aus Silicium-Fasern umkleidet (1).

Der Konverterofen wird mit 28 V DC betrieben. Bei einer Heizleistung von 300 Watt fließen damit Ströme von 10 A. Die Temperatur des Konverterofens wird über einen Temperaturregler, der ein Halbleiter-Lastrelais steuert, eingestellt. Temperaturabhängige Spannungsänderungen des Thermoelements werden mit Hilfe eines analogen Temperatur-Transmitters in ein 4 – 20 mA Stromschleifen-Signal umgeformt und vom Datenrechner aufgezeichnet. Die Temperaturreglungseinheit wurde selbst aufgebaut.

Im Konverter wird Kohlenmonoxid 4.7 (CO-Anteil  $\geq 99.997\%$ ) als Reduktionsmittel verwendet. In jeder Gasflasche befinden sich auch Spuren von Fremdgasen. Zusätzliche Filtersysteme müssen daher eingesetzt werden, um die Fremdstoffe im Gas zu reduzieren. In den

Gaslauf des Kohlenmonoxids sind daher 2 zusätzliche Filter integriert. Zum einen ein Aktivkohlefilter, der zur Adsorption gasförmiger oder gelöster Stoffe an seiner Oberfläche dient. Zum anderen ein Nylonfilter, in den mehrere Filterflächen unterschiedlicher Porengröße sowie eine mikroporöse Membranscheibe eingearbeitet sind. Erst nach Passieren dieser Filtrungssysteme, gelangt das Kohlenmonoxid in den Konverter.

### 5.2.6 Steuereinheit

In das Mess-System SIOUX sind zwei Rechner integriert, ein Haupt- und ein Ersatzrechner. Die Detektoreinheit des Mess-Systems ist mit einer eigenen Elektronik ausgestattet. Diese übernimmt die Steuerung wichtiger Messparameter, wie die Schaltung zwischen Vor- und Hauptkammermessung, die Regelung der Ozonflüsse, die Einstellung der Drücke an den Regelventilen etc.

Als Hauptrechner dient ein modularer Mini-Industrierechner Portax 104. Er besteht aus einem PSU-Modul mit Netzteil für eine Eingangsspannung von 6 - 40 V DC, einem CPU-Modul mit einem Pentium-Prozessor 233 MHz und 32 MB Memory, einem VGA-Modul mit 2 MB Video Memory und einem HD-Modul mit 8.1 GB Festplatten-Speicherkapazität. Über serielle Schnittstellen werden die Daten der Detektionseinheit sowie Avionikdaten der Geophysica (Kapitel 7.2.2) direkt auf den Hauptrechner übertragen. Eine zusätzliche Messkarte ermöglicht die Aufzeichnung weiterer Prozessdaten („Housekeeping-Daten“), wie Signale von Temperatur- und Drucksensoren, Massendurchflussreglern, Schaltvorgängen der Magnetventile und anderen Kontrollmechanismen. Um Schäden am Mess-System zu vermeiden, werden die Signale einzelner Sensoren nicht nur aufgezeichnet, sondern dienen auch als Auslöser verschiedener Sicherheitsvorkehrungen. Werden gewisse Grenzwerte über- bzw. unterschritten, z. B. Druck und Temperatur, werden automatisch geeignete Schutzmaßnahmen gestartet (siehe Abschnitt 5.2.9). Über einen Stecker auf der Frontplatte besteht zudem die Möglichkeit die Daten auch bei geschlossenem Tank vom Rechner herunterzuladen.

Fällt der Hauptrechner aus, übernimmt das Ersatzsystem die Aufzeichnung der wichtigsten Daten. Der Datenverkehr zwischen dem Analysator und dem Ersatz-PC wird dann auf eine sogenannte Flash-Disk mit einer Speicherkapazität von 48 MB aufgezeichnet. Im Gegensatz zum Hauptrechner, der auch die Steuerung einzelner Komponenten von SIOUX übernimmt, ist der Ersatzrechner ein reiner Signalempfänger.

Die beiden Rechner laufen unter dem Betriebssystem MS-DOS 6.22. Die Signalerfassung und Analyse erfolgt mit dem Softwarepaket TurboLab. Dieses hat den Vorteil, dass mit einer internen Script-Sprache der Funktionsumfang des Programms durch Ergänzungen und Anpassungen erweitert werden kann; Menüs lassen sich individuell konfigurieren. Des weiteren befindet sich auf dem Hauptrechner das von Ecophysics entwickelte Programm Transactor. Es ermöglicht die Einstellung und Veränderung verschiedener Geräteparameter, wie beispielsweise der Drücke und Temperaturen im Analysatorblock, die Steuerung diverser Ventile im System oder auch die Vorgabe der Zeit bis zur Übernahme der Datenaufzeichnung durch den Ersatzrechner.

### 5.2.7 Probengaseinlass

Der Einlass des Mess-Systems SIOUX wurde im Rahmen der Arbeit selbst aufgebaut (Abbildung 5.11). Die Einlassleitungen, durch die das Probengas angesaugt wird, sind in einem

zerlegbaren Aluminiumrohr untergebracht. Je nach Messeinsatz kann dieses ganz individuell zusammengesetzt werden; vor- und rückwärtsgerichtete Probengasmessungen sind möglich. Als Einlassleitungen dienen Teflonschläuche aus PFA (Perfluoralkoxy) mit einem Durchmesser von 6 mm, die über teflonisierte Edelstahlverschraubungen miteinander verbunden sind. Aufgrund der geringen Platzverhältnisse im Rohr wurden die Verschraubungen zusammenschweißt. Da beim Messen von Stickoxiden kein Edelstahl verwendet werden darf (Verlust von NO<sub>2</sub> an Edelstahlleitungen durch chemische Absorption und andere Umwandlungsprozesse), mussten die Verschraubungen im Einlassrohr teflonisiert werden. Die Edelstahlverschraubungen erhielten eine Fluorpolymer-Innenbeschichtung (PTFE). PTFE (Polytetrafluorethylen) zeichnet sich durch einen mehrschichtigen, thermoplastischen Aufbau aus. Die Beschichtung erfolgte durch das sogenannten „Spritz-Sinter-Verfahren“ (Gutbrod, 2000). Dabei wird das PTFE aufgespritzt und dann bei 220°C - 420°C „gesintert“. Die PTFE-Schichtstärke der Rohrverschraubungen beträgt ca. 80 µm.



**Abb. 5.11** Probengas-Einlass (links); Probenluft- und Kalibriergasleitung mit teflonisierten Verschraubungen im Innern des Aluminiumrohrs (rechts)

Neben den Einlassleitungen für die Probenluft verläuft ein weiterer Teflonschlauch (Durchmesser: 4 mm) im Aluminiumrohr. Durch diesen kann Kalibriergas, das im Drucktank mitgeführt wird, im Überschuss in die Einlassleitung gepresst werden. Ein Ansaugen von Umgebungsluft ist dann nicht möglich und statt des Probengases wird Kalibriergas durch das System geleitet; die Umschaltung erfolgt über ein Magnetventil im Inneren des Instruments, das über den Hauptrechner gesteuert wird.

Um eine Vereisung der Teflonschläuche zu verhindern und die Adsorption von Salpetersäure gering zu halten, wird das gesamte Einlass-System auf 35°C beheizt. Dies geschieht mit zwei Silikonheizspiralen, die um die Teflonschläuche und deren Verschraubungen gewickelt sind. Silikonheizelemente haben den Vorteil, dass sie gegen Feuchtigkeit und chemische Belastungen resistent sind. Zudem ermöglicht die gute Formanpassung der Heizung an die Schläuche einen gleichmäßigen Wärmeübergang bei sehr geringem Gewicht. Fixiert sind die Heizelemente mit einem Silicatex-Hochtemperatur-Band. Jeweils am Ende eines Heizbandes ist ein Pt-100-Thermoelement integriert. Damit die Heizelemente nicht überlasten, ist ein Temperaturregler eingebaut. Die Regelungseinheit, die selbst aufgebaut wurde, befindet sich im Inne-

ren des Drucktanks und wird über einen druckdichten Stecker nach außen in das Einlass-System geführt. Der Heizregelkreis der Einlassheizung ist über ein Halbleiter-Lastrelais getrennt. Mit einem analogen Temperatur-Transmitter können die temperaturbedingten Widerstandsänderungen des Pt-100-Elements in ein 4 – 20 mA Stromschleifen-Signal umgeformt und vom Datenrechner aufgezeichnet werden.

Als Alternative zu den Silikon-Heizspiralen gibt es selbstbegrenzende Heizbänder. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie nur bei konstanten Temperaturunterschieden eingesetzt werden können, da ihre Heizleistung entsprechend einer bestimmten Temperaturdifferenz festgelegt werden muss. Aufgrund der starken Temperaturschwankungen während des Fluges ist es jedoch nicht möglich, die Heizleistung der Bänder exakt zu bestimmen.

## 5.2.8 Gasversorgung

Alle für den Betrieb von SIOUX erforderlichen Gase sind im Drucktank untergebracht:

- Sauerstoff 4.8 ( $O_2 \geq 99.998\%$ ): 2-Liter Flasche in Leichtbauweise (1.8 kg) aus Aluminium und Glasfibergewebe
- Synthetische Luft: Sauerstoff (Reinheit 4.5) und Stickstoff (Reinheit 5.0) (gemischt im natürlichen Verhältnis der Luft): 2-Liter Flasche in Leichtbauweise (1.8 kg) aus Aluminium und Glasfibergewebe
- Kohlenmonoxid 4.7 ( $CO \geq 99.997\%$ ): 1-Liter Flasche aus Edelstahl

Aus Platzgründen war es nicht möglich, die zugehörigen Armaturen unmittelbar an die Flaschen zu montieren. Die Druckminderer zur Gasentnahme sind daher über flexible Faltenbalgschläuche aus Edelstahl mit den einzelnen Flaschen verbunden. Bei den Druckreduzierern handelt es sich um 2-stufige Druckminderer mit einer Edelstahlmembrane in der 1. Stufe und einem Faltenball in der 2. Stufe. Die Einstellung der Gasflüsse erfolgt mit Massendurchflussreglern. Zur Messung des Massendurchflusses nutzen sie das Prinzip des Wärmetransports: Neben der gasführenden Leitung befindet sich ein Sensor, durch den ein Teil des Gases geleitet wird. Dieses wird in der Mitte der Strecke beheizt und die Temperatur sowohl am Anfang als auch am Ende der Leitung gemessen. Die Temperaturdifferenz ist dem Massendurchfluss proportional (Bronkhorst, 2000). In SIOUX sind 2 Massendurchflussregler eingebaut. Einer regelt den Fluss der synthetischen Luft zwischen 0.2 – 10 l/min, ein zweiter den Fluss des Kohlenmonoxids zwischen 0.2 – 10 ml/min.

## 5.2.9 Sicherheitsvorkehrungen

Der vollautomatische Einsatz von SIOUX auf der Geophysica erfordert besondere Sicherheitsvorkehrungen beim Betrieb des Gerätes. Eine Reihe verschiedener Kontrollmechanismen schützen daher das Mess-System im Fall unvorhergesehener Temperatur- und Druckstörungen.

### 5.2.9.1 Druckstörungen

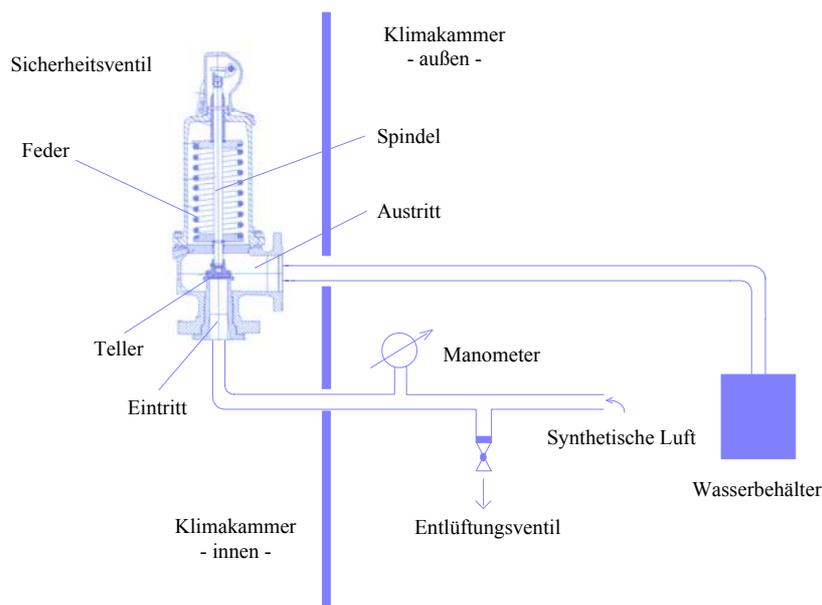
Sollte sich im Drucktank Überdruck ausbilden, z. B. durch ein Leck in einer der mit 200 hPa gefüllten Gasflaschen, sind zwei Schutz-Systeme vorgesehen: ein Normal-Feder-Sicherheits-

ventil und eine Dreiteil-Berstscheibe (Abbildung 5.13). Beide Systeme arbeiten vollkommen unabhängig voneinander und öffnen bei unterschiedlichem zuvor eingestelltem Ansprechdruck.

Die Einstellung des Ansprechdrucks für das Sicherheitsventil war genau abzuwägen. Das Mess-System wird am Boden mit Atmosphärendruck verschlossen. In 20 km Höhe beträgt der Umgebungsdruck ca. 50 hPa, d. h. es können Druckdifferenzen zwischen Tankinnerem und Tankäußerem von über 950 hPa auftreten. Da auf der Austrittsseite des Sicherheitsventils stets der Umgebungsdruck wirkt, muss das Ventil so eingestellt werden, dass es seine Schutzfunktion sowohl beim Flug als auch am Boden erfüllt. Die Belastungsgrenze des Drucktanks liegt bei maximal 2 bar Überdruck.

Sicherheitsventile mit unterschiedlichen Dichtflächen und Dichtmechanismen wurden im Rahmen der Arbeit in der Klimakammer bei Temperaturen bis  $-70^{\circ}\text{C}$  auf ihre Zuverlässigkeit hin geprüft. Abbildung 5.12 zeigt den Versuchsaufbau zur Durchführung der Testreihe. Der Ablauf sah wie folgt aus:

- Absenken der Temperatur in der Klimakammer
- Beaufschlagung des Ventils mit synthetischer Luft
- Öffnen des Ventils bei Erreichen des Ansprechdrucks – erkennbar durch Luftblasen im Wasserbehälter

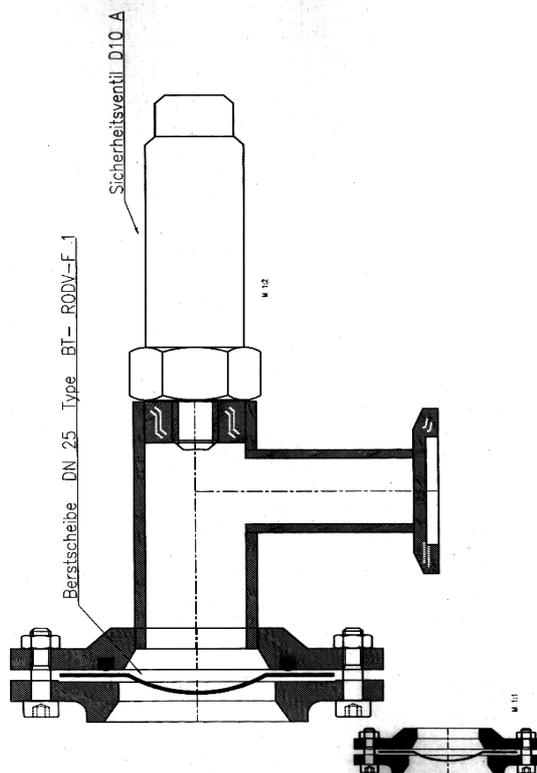


**Abb. 5.12** Versuchsaufbau zur Überprüfung von Überdruckventilen in der Klimakammer

Die Tests zeigten, dass der Ansprechdruck der Ventile bei tiefen Temperaturen häufig nicht mit den Angaben in den Datenblättern übereinstimmte. Die größten Probleme traten ab etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  auf. Nach häufigem Öffnen der Ventile durch Überdruck, schlossen viele der Ventile nicht mehr dicht. Andere erwiesen sich sogar schon vor dem Öffnen als undicht. Prinzipiell hat die Testreihe folgende Ergebnisse gebracht: Weiche Dichtmaterialien dichten zwar bei normalen Temperaturen besser ab als metallisch dichtende Ventile, dafür sind diesen sogenannten Elastomerwerkstoffen bezüglich tiefen Temperaturen Einsatzgrenzen gesetzt. Weichdichtende Teller haben den Vorteil, dass sie leichte Sitzbeschädigungen ausgleichen können. Die Zuhaltkraft zwischen Sitz und Teller sinkt mit steigendem Betriebsdruck. Sind Beschädigungen an der Dichtfläche vorhanden, steigt bei metallisch dichtenden Ventilen die Wahrscheinlichkeit von Undichtigkeiten, je näher der Betriebsdruck am Ansprechdruck liegt.

Nach Beendigung der Testreihe zeigte ein Normal-Feder-Sicherheitsventil mit metallischer Dichtfläche die größte Zuverlässigkeit bei tiefen Temperaturen. Auch nach mehreren Durchläufen in unterschiedlichen Temperaturbereichen traten nur sehr geringe Schwankungen hinsichtlich Öffnungs- und Schließdruck auf (siehe auch Kapitel 6.4). Das Ventil wurde an die Frontplatte des SIOUX Containers montiert. Der Strömungsdurchmesser beträgt 10 mm, der Ansprechdruck 1.0 bar.

Für den Fall, dass das Ventil nicht bei dem eingestellten Ansprechdruck öffnet (Vereisung), ist zusätzlich eine Dreiteil-Berstscheibe an der Frontplatte des Containers angebracht. Die Dreiteil-Berstscheibe ist eine vorgewölbte, mehrteilige Druckentlastungseinheit, bestehend aus einem Schutzring aus rostfreiem Stahl, einem Berstteil mit Sollbruchstelle ebenfalls aus rostfreiem Stahl, einem Dichtteil aus PTFE und einer Vakuumstütze aus rostfreiem Stahl. Bedingt durch den mehrlagigen Aufbau zeigt sich die Berstscheibe speziell bei geringen Ansprechdrücken als berührungsunempfindliches Entlastungselement. Sollte die Scheibe bersten, so erfolgt die Öffnung fragmentationsfrei über den gesamten Querschnitt. Der Ansprechdruck beträgt für die Berstscheibe 1.7 bar bei 22°C mit einer Standard-Bersttoleranz von  $\pm 10\%$ . Höhere Einsatztemperaturen bewirken einen Berstdruckabfall, niedrigere Temperaturen einen Berstdruckanstieg (Rembe, 2000).



**Abb. 5.13**  
 Technische Zeichnung des Sicherheitsventils und der Berstscheibe  
 (G. Krafczyk, DLR)

Damit bei Überdruck im Tank zuerst das Sicherheitsventil öffnet, ist der Ansprechdruck für die Berstscheibe höher gewählt als für das Ventil. Sollte im Tank nur ein geringer Überdruck entstehen, so besteht die Möglichkeit, dass das Mess-System nach dem Schließen des Ventils wieder normalen Betriebsbedingungen ausgesetzt ist. Das Platzen der Berstscheibe dagegen führt zu einem kompletten Ausfall des Messgeräts.

Neben Überdruck stellt auch zu niedriger Druck im Tank eine Gefahrenquelle für das Mess-System SIOUX dar. Einige Komponenten (Photomultiplier, Ozongeneratoren) werden mit Hochspannung betrieben, was bei zu geringem Druck zu Spannungsüberschlägen führt (siehe

auch Abschnitt 5.2). Fällt der Druck unter einen einstellbaren Grenzwert von 750 - 820 hPa, so wird ein Ventil an der Trockenluftpumpe der Photomultiplier geschaltet. Diese leitet dann nicht mehr Containerluft durch den Trockenschlauch um die Photomultiplier, sondern pumpt zur Druckerhöhung Luft von außen in den Tank. Sobald ein wählbarer Mindestwert von 850 - 950 hPa erreicht ist, wird das Ventil umgeschaltet und die Pumpe umspült wieder die Photomultiplier mit Trockenluft.

### 5.2.9.2 Temperaturstörungen

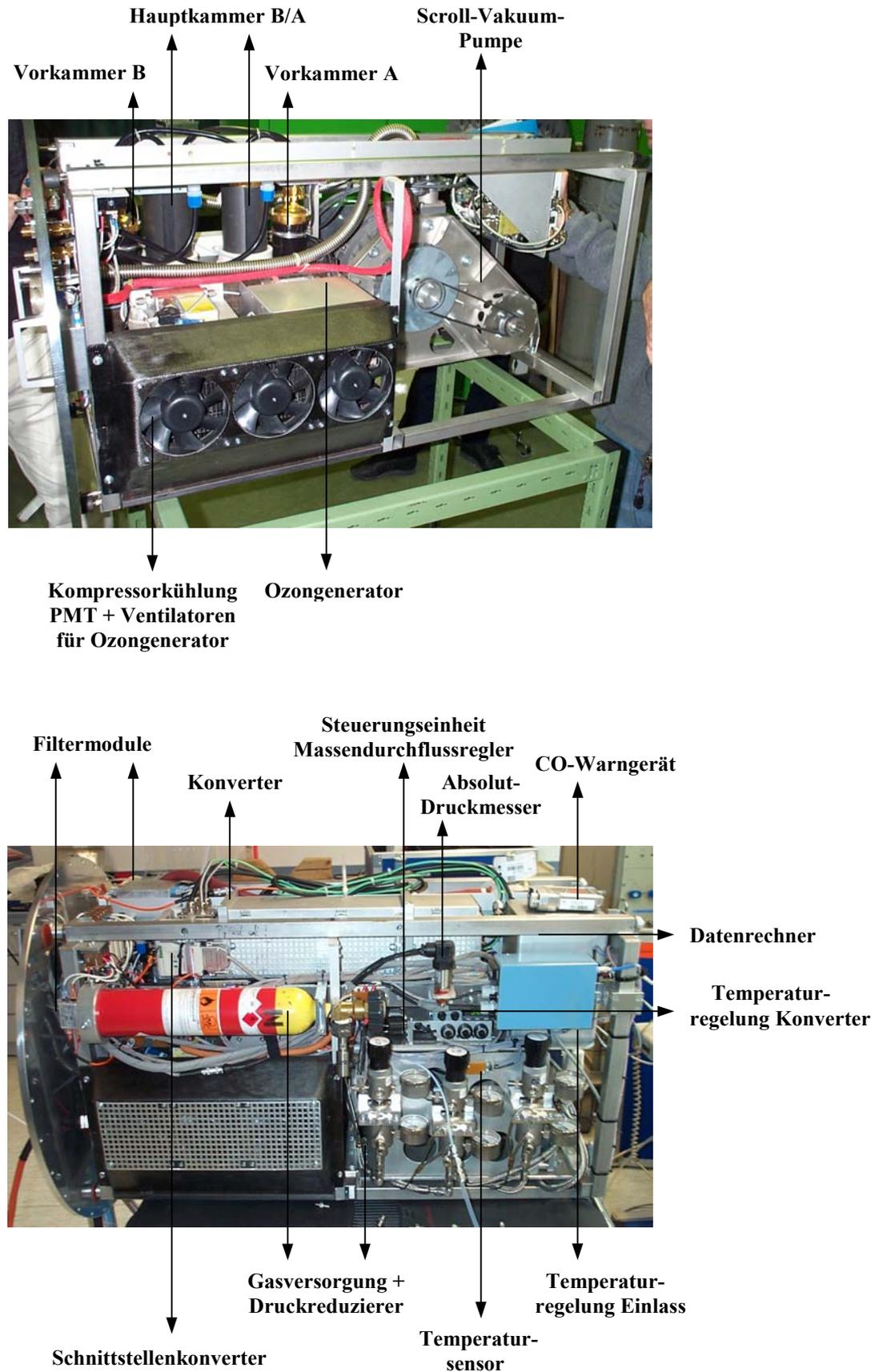
Einzelne Gerätekomponenten erzeugen im Betrieb viel Wärme. Mehrere Temperatursensoren sind daher an verschiedenen Stellen des Tanks angebracht worden. Deutliche Temperaturanstiege zeigen sich im Bereich der Vakuumpumpe und der Konverterheizung. Einer der Sensoren ist so mit der Steuerungseinheit des Instruments verbunden, dass im Fall zu starker Hitzeentwicklung das Gerät automatisch in seinem Betrieb abgeschaltet wird. Nach Überschreiten einer Obergrenze von 58°C, schaltet das Gerät in einen „Stand-by“-Modus, bei dem die Leistung der Vakuumpumpe gedrosselt wird. Das Instrument bleibt in diesem Modus, bis die Temperatur unter 56°C fällt. Danach startet das Gerät wieder den normalen Messbetrieb.

### 5.2.9.3 Gaslecks

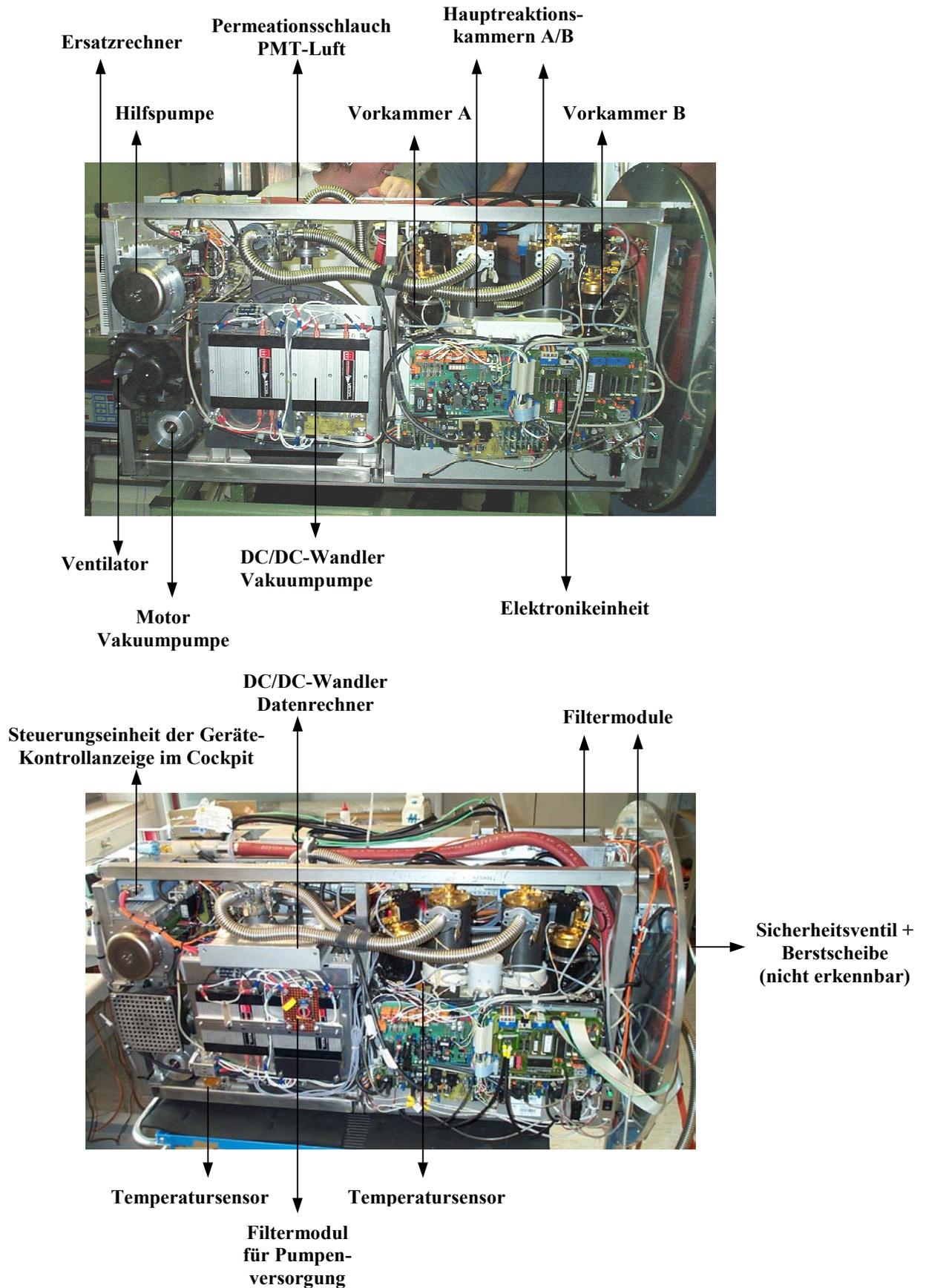
Die Gefahr undichter Gasflaschen und damit die Bildung von Überdruck im Tank wurde bereits in Abschnitt 5.2.9.1 diskutiert. Ein weiteres Problem ergibt sich aus den Eigenschaften der Gase, die zum Teil giftig und brennbar sind. Insbesondere Kohlenmonoxid ist hochgiftig und, da farb- und geruchlos, nur über Gassensoren zu erkennen. Aus diesem Grund ist ein Warngerät im Container integriert, das sowohl optisch als auch akustisch einen erhöhten CO-Gehalt signalisiert. Die untere Nachweisgrenze des Sensors beträgt 3 µmol/mol (MAK-Wert: 30 µmol/mol).

## 5.3 Zusammenfassung

Die Einbauarbeiten am Mess-System SIOUX waren nicht immer leicht zu realisieren. Um Platz und Gewicht zu sparen, mussten die Messeinheiten so kompakt wie möglich aufgebaut werden. Neben Konverter und Einlass sind auch viele Regelungs- und Steuerungskomponenten selbst aufgebaut worden. Der vollautomatische Betrieb des Mess-Systems machte es erforderlich, dass das Steuerprogramm die verschiedenen Phasen des Fluges erkennen und entsprechend reagieren kann. Dazu waren die notwendigen Anpassungen an das Programm vorzunehmen. Des Weiteren mussten Sicherheitsvorkehrungen für Temperatur- und Druckstörungen getroffen werden. Mehrere Sensoren zur Druck- und Temperaturmessung wurden integriert und Schutzsysteme wie Sicherheitsventil und Berstscheibe am Gerät angebracht. Diese wurden in zahlreichen Tests auf ihre Zuverlässigkeit hin geprüft. Da im späteren Messeinsatz der Drucktank unter Umständen zwischen den Flügeln am Flugzeug verbleibt, war es wichtig, dass bestimmte Arbeiten auch ohne Demontage des Geräts vom Flugzeug möglich sind. So können die Messdaten auch bei geschlossenem Tank vom Rechner runter geladen und die Gasflaschen einfach durch Entfernen der Rückplatte ausgetauscht werden. Die Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen das Mess-System SIOUX zu Beginn und nach Abschluss der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Integrationsarbeiten.



*Abb. 5.14* Linke Geräteseite des Mess-Systems SIOUX zu Beginn (oben) und nach Abschluss der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Integrationsarbeiten (unten)



**Abb. 5.15** Rechte Geräteseite des Mess-Systems SIOUX zu Beginn (oben) und nach Beendigung der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Integrationsarbeiten (unten)

# Kapitel 6

## Flugverträglichkeitstests

Bevor ein Messgerät für den Flugzeugeinsatz zugelassen werden kann, müssen verschiedene Flugverträglichkeitstests durchgeführt werden. Diese sind notwendig, um die Mechanik und die Elektronik des Instruments auf seine Flugtauglichkeit hin zu überprüfen, um im späteren Einsatz die Sicherheit des Flugzeugs zu gewährleisten. Die Prüfvorschriften für SIOUX sind von den Betreibern des Höhenforschungsflugzeugs Geophysica vorgegeben worden.

Während eines Fluges können Belastungen auftreten, die die Funktionsfähigkeit eines Gerätes und die Festigkeit seiner Materialien entscheidend beeinflussen. Für einen sicheren Einsatz am Flugzeug sind die Eignung der Bauteile und ihre Funktion unter Einwirkung von Schwingungen und Stößen daher zu belegen. Dieses Kapitel beschreibt die einzelnen Flugverträglichkeitstests; dabei werden nicht nur die Messverfahren erläutert, sondern auch die während der Testdurchführung aufgetretenen Probleme diskutiert. Insgesamt waren 4 verschiedene Messprozeduren für die luftfahrttechnische Zulassung erforderlich: Schocktest, Vibrationstest, EMV-Test und Drucktest. Der Drucktest wurde im Rahmen der Arbeit selbständig durchgeführt und die Ergebnisse protokolliert. Zur Entstörung des Messgeräts für den EMV-Test wurden Störquellen lokalisiert und Filtermodule selbst aufgebaut und in das Messsystem integriert. Die Ausführung des Vibrations- und EMV-Tests erfolgte bei der Münchner Firma IABG (Industrie-Anlagen-Betriebs-Gesellschaft). Die Schockfestigkeit des Messsystems wurde von den Betreibern der Geophysica bestimmt.

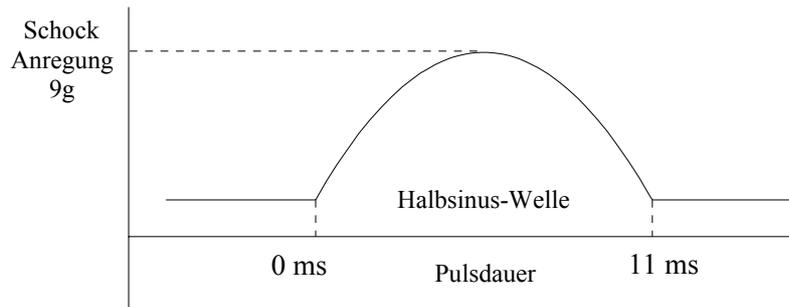
### 6.1 Schocktest

Mit dem Schocktest will man sicherstellen, dass die Konstruktion und die Ausstattung eines Gerätes unerwarteten Belastungsstößen während des Fluges standhält. Phasen besonderer Beanspruchung ergeben sich beim Start und bei der Landung, aber auch bei Unfällen oder durch Turbulenzen in der Luft, wie beispielsweise bei starken Windböen. Die montierten Gegenstände dürfen in solchen Fällen nicht aus ihren Halterungen reißen und zu Schäden am Flugzeug führen. Die Überprüfung der Materialfestigkeit und baulichen Konstruktion kann mittels softwaregestützter Berechnung der Schockzustände oder durch das Auslösen solcher Ereignisse auf einem Prüfstand erfolgen. In diesem Fall werden mechanische Schocks durch elektrodynamische Schwingerreger oder den pneumatisch beschleunigten Fall einer Aufspanvorrichtung auf ein Absorberkissen herbeigeführt. Schockdauer und Schockform sind regelbar und unterliegen der Prüfvorschrift RTCA-DO160C, Sektion 7. Die Prüfung erfolgt in positiver und negativer Richtung der Raumachsen  $x$ ,  $y$  und  $z$ .

Die Untersuchung der Schockfestigkeit von SIOUX erfolgte rechnerisch durch die Betreiber der Geophysica mittels der Software MSC Nastran for Windows V4.0, mit der verschiedene Schockereignisse simuliert und ihre Auswirkungen auf einzelne Baukomponenten festgestellt werden können.

- Schockereignis: kurzer Stoß

Anregungsform: Halbsinusschock (siehe Abbildung 6.1)  
 Beschleunigung: 9 g  
 Pulsdauer: 11 ms  $\pm$  2 ms



**Abb. 6.1:** Überprüfung der mechanischen Belastbarkeit durch einen Impulsstoß mit Halbsinusform; maximale Beschleunigung: 9 g, Dauer: 11 ms

- Schockereignis: anhaltender Stoß

Anregungsform: Halbsinusschock  
 Beschleunigung: x-Richtung (seitlich): -2.0 g / 2.0 g  
 y-Richtung (auf-/abwärts): -2.7 g / 6.0 g  
 z-Richtung (vor-/rückwärts): -6.0 g / 2.0 g  
 Pulsdauer: 3 s

Die Prüfkriterien sehen vor, dass der mechanische Aufbau des Gerätes durch die erzwungenen Schockzustände keine Mängel aufweisen darf, d. h. Bauteile müssen in ihren Halterungen bleiben, Schrauben dürfen sich nicht lösen etc. Beim Mess-System SIOUX zeigten sich nach Simulation der Belastungsstöße zwei Schwachstellen, die wie folgt behoben wurden:

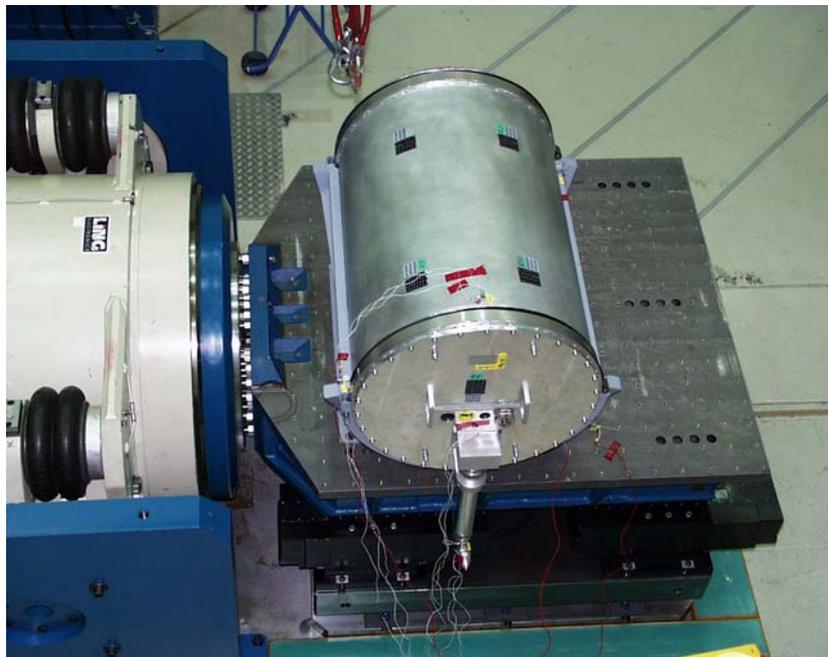
- Die Schweißnaht am hinteren Deckel des Drucktanks war zu schwach. - Eine zusätzliche Schweißnaht wurde daher angebracht
- Einige Komponenten im Inneren des Tanks waren nicht ausreichend befestigt. - Die eingebauten Teile wurden in alle 3 Raumachsen x, y und z durch zusätzliche Befestigungsbügel, Unterlagsscheiben und Muttern gesichert. Um ein Lockern der Schrauben zu verhindern, wurden sie zusätzlich mit Sicherungslack gesichert.

Mit Beendigung der Verstärkungsarbeiten am Drucktank waren die Abnahmekriterien für den Schocktest erfüllt.

## 6.2 Vibrationstest

Der Vibrationstest untersucht die mechanische Belastbarkeit der eingesetzten Materialien, d. h. in einem definierten Frequenzbereich wird geprüft, bei welcher Beschleunigung noch

keine Funktionsstörungen oder Beschädigungen am Prüfling auftreten. Die Prüfung am Gerät erfolgte in den 3 Raumachsen x, y und z auf einer elektrodynamischen Vibrationsanlage (Abbildung 6.2). Dort wird eine Tauchspule in einem Dauermagnetfeld ähnlich wie bei einem Lautsprecher zu Bewegungen angeregt. Sowohl eine harmonische Schwingungserzeugung als auch sogenannte rauschförmige Vibrationsanregungen sind möglich. Zunächst wird mittels einer Resonanzsuche durch eine Sinusanregung bei konstanter Beschleunigung über einen gegebenen Frequenzbereich nach Bauelementen bzw. Baugruppen mit verstärktem Antwortverhalten gesucht. Bei Resonanz ist die Amplitude maximal, jede Änderung der Erregerfrequenz bewirkt dann eine schwächere Systemantwort. Die eigentliche Betriebsfestigkeits- und Zuverlässigkeitsprüfung erfolgt dann mit der Random- oder Rauschprüfung. Diese entspricht am besten den tatsächlich auftretenden Belastungen. Als Mess-Sensoren dienen piezoelektrische Beschleunigungsaufnehmer, die mechanische Schwingungen in elektrische Schwingungen wandeln. Die entstehende elektrische Ladungsverschiebung wird mit Metallelektroden abgenommen und als elektrisches Signal weiterverarbeitet.



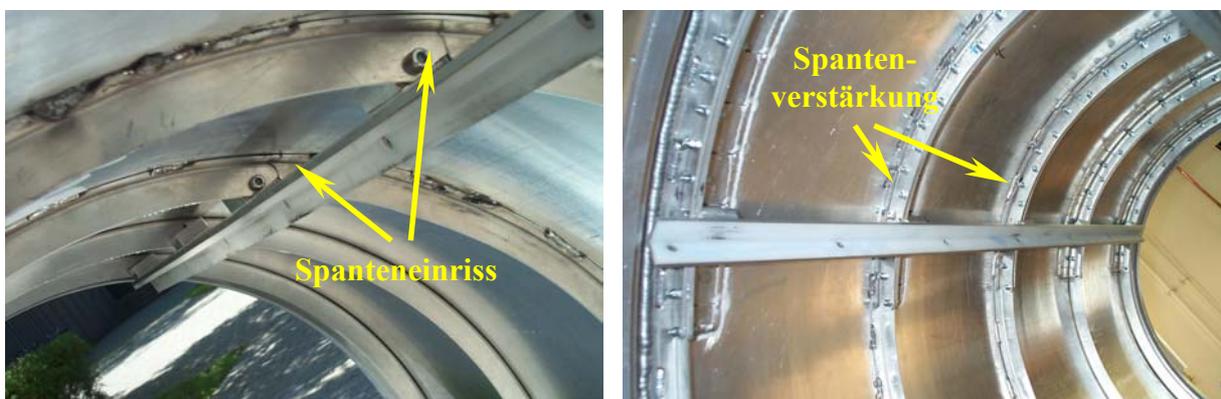
*Abb. 6.2 Vibrationsanlage der Firma IABG zur Überprüfung der mechanischen Belastbarkeit des Mess-Systems SIOUX*

Da beim Vibrationstest nur die mechanische Belastbarkeit der tragenden Teile des Messgeräts von Bedeutung waren, also vor allem der Drucktank mit seinen äußeren Montagepunkten sowie den inneren Haltungschielen für das Messinstrument, wurde die gesamte Testreihe mit einem Mock-up durchgeführt. Die Komponenten des Mess-Systems wurden entsprechend ihrem Gewicht durch Bleiplatten ersetzt und in einen zum Original analogen Rahmen eingebaut. Dadurch war die Überprüfung der Betriebsfestigkeit der eingesetzten Materialien gegeben, ohne die empfindliche Messapparatur zu beschädigen.

Der Test für jede der 3 Raumachsen folgte der Vorschrift RTCA-DO160C, Sektion 8. Der Prüfablauf sah wie folgt aus:

- Resonanzsuche im Frequenzbereich 20 – 2000 Hz: Frequenzänderung 2 oct/min, konstante Anregung 0.5 g
- Random Vibration Test im Frequenzbereich 20 – 2000 Hz: Beschleunigungen bis zu 11.3 g für die Dauer von 30 min/Achse

Die Prüfkriterien sehen vor, dass durch die Vibrationsanregungen keine Schäden an der Konstruktion des Drucktanks auftreten dürfen. Beim Mess-System SIOUX zeigten sich jedoch schon während der Testreihe und vor allem danach deutliche Mängel. Eine Schwachstelle war die Verbindung des inneren Geräteblocks mit der Aussenhülle des Tanks über 4 Schrauben in der Frontplatte und dessen Spiel von 1 – 2 mm in den Führungsschienen des Tanks. Diese Schienen waren mit Schrauben an mehreren etwa 2 mm dicken Spanten befestigt, die zur Verstärkung der zylinderförmigen Konstruktion des Tanks ringförmig in diesen eingeschweißt waren. Bei einem Gesamtgewicht der Messapparatur von rund 120 kg hielten diese Teile der mechanischen Belastung während des Testdurchlaufs nicht stand. Durch die Vibration vergrößerte sich das Spiel in den Führungsschienen und drückte diese gegen die Spanten, was zu einem Einreißen derselben an den Berührungspunkten führte (Abbildung 6.3); teilweise lösten sich sogar die Schweißnähte zwischen Spanten und äußerem Tank. Die 4 Schrauben, mit denen das Rahmeninnere und die Frontplatte verbunden waren, wurden durch die Scherkräfte komplett abgerissen.



**Abb. 6.3** Einriss der ringförmigen Spanten nach Vibrationstest (links); Behebung des Schadens durch Verstärkung der Spanten (rechts)

Die gesamte bauliche Konstruktion des Tanks musste für den Einsatz am Flugzeug verbessert werden. Dazu wurden die inneren Spanten verstärkt, speziell in den Bereichen, in denen eine Verbindung zu den Führungsschienen bestand. Um die Verstärkungsstreben im Inneren des Tanks zu fixieren, waren weitere Schweißarbeiten notwendig; diese Arbeit wurde von der Schweißtechnischen Lehr- und Versuchsanstalt SLV in München ausgeführt. Der innere Rahmen wurde mit 4 Durchgangsschrauben an die Frontplatte fixiert. Durch das Gegenkontern der Schrauben mit Muttern wurde die Stabilität in diesem Bereich erhöht. Zudem wurde auch eine Verbindung zwischen dem hinteren Teil des Rahmens und der Rückplatte des Aluminiumtanks geschaffen, um die innere Apparatur an die äußere Umhüllung besser zu fixieren. Das Spiel zwischen Führungsschienen und innerem Rahmen wurde auf unter 1 mm reduziert. Durch die erneuten Schweißarbeiten am Tank kam es zu einer Verzerrung der zylindrischen Form, so dass Rück- und Frontplatte nicht mehr festgeschraubt werden konnten. Durch Aufspreizen des vorderen und hinteren Rahmens, wurden diese wieder in eine Ringform gebracht.

Die baulichen Veränderungen wurden mit den russischen Betreibern durchgesprochen und die Testergebnisse entsprechend geprüft. Eine Wiederholung des Vibrationstests war nicht notwendig.

### 6.3 EMV-Test

Die Abkürzung EMV steht für Elektro-Magnetische-Verträglichkeit. Sie beschreibt die technische Eigenschaft von Geräten, elektromagnetische Störgrößen in ihre Umgebung abzustrahlen (Störausstrahlung oder Emission) oder umgekehrt durch externe Störgrößen in der Funktion beeinträchtigt zu werden (Störfestigkeit oder Immission). Die Übertragung der Störungen kann entweder leitungsgebunden, d. h. über Signal- und Versorgungsanschlüsse des Geräts, oder durch Strahlungskopplung, d. h. über elektromagnetische Felder, erfolgen.

EMV-Richtlinien geben vor, welche Anforderungen die elektrotechnischen und elektronischen Produkte bezüglich elektromagnetischer Störfestigkeit und Störaussendung einhalten müssen. In der Luftfahrt gilt mit den Tests sicherzustellen, dass die Bordelektronik des Flugzeugs nicht durch eingebaute Geräte gestört wird. Die EMV-Anforderungen für SIOUX folgten den Abschnitten 18, 19, 20 und 21 der Prüfvorschrift RTCA-DO160C. Untersucht wurden dabei:

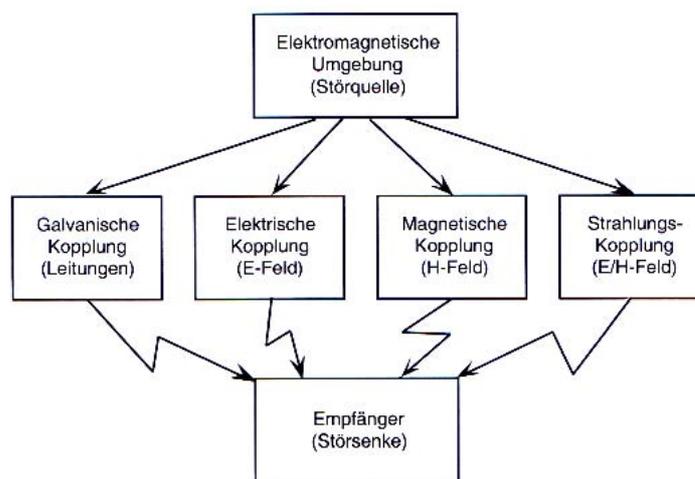
- **Leitungsgebundene Störaussendungen:** Bei dieser Messung werden die Störungen, die der Prüfling (engl. Equipment under Test (EUT)) in die Versorgungsleitungen einspeist, bestimmt. Die Messung wird mit einem sogenannten Line Impedance Stabilisation Network (LISN) vorgenommen. Dieses wird in die Versorgungsleitung eingeschaltet und stellt eine definierte HF-Impedanz ( $50 \Omega$ ) dar. Dadurch ist das EUT von Umgebungsstörungen, die sich eventuell auf den Leitungen befinden, entkoppelt. Der Störstrom wird im Frequenzbereich von 150 kHz bis 30 MHz gemessen und in der Einheit dB $\mu$ A ausgegeben.
- **Feldgebundene Störaussendungen:** Dieser Test untersucht die vom Gerät in die Umgebung abgestrahlte HF-Energie (Hochfrequenz-Energie). Die Abstrahlung erfolgt über freiliegende Kabel oder Gehäuseteile. Die Störfeldstärke wird mit verschiedenen Antennen im Frequenzbereich zwischen 150 kHz und 1215 MHz gemessen. Der Abstand zwischen Prüfling und Antennen bleibt für alle Tests gleich.
- **Störfestigkeit gegen leitungsgebundene Störgrößen:** Bei dieser Prüfung werden Störfrequenzen im Bereich von 10 kHz bis 400 MHz direkt in die Versorgungsleitungen des Prüflings mittels Stromzange eingekoppelt. Dieser ist über das LISN an die Spannungsversorgung angeschlossen.
- **Störfestigkeit gegen niederfrequente Störeinkopplung:** Dabei werden über einen in die Versorgungsleitungen geschalteten Transformator induktiv Störfrequenzen im Bereich von 10 Hz bis 150 kHz auf den Prüfling übertragen.
- **Störfestigkeit gegen hochfrequente Einstrahlung:** Bei dieser Prüfung wird das EUT mit elektromagnetischen Wellen im Frequenzbereich von 100 MHz bis 6 GHz beaufschlagt. Die Polarisation der Störstrahlung erfolgt sowohl vertikal als auch horizontal mit unterschiedlichen Antennen. Die Position der Antennen ist genau vorgegeben. Die Höhe der Feldstärkenamplitude beträgt 100 V/m.
- **Störfestigkeit gegen induzierte Störsignale:** Dabei wird eine Leiterschleife, die mit einem Strom von 20 A bei 400 Hz beaufschlagt ist, im Abstand von 15 cm um den Prüfling bewegt.

Die Aufzeichnung der Störsignale erfolgt mit Hilfe eines Spektrumanalysators. Mit ihm lässt sich die Amplitude der Störgrößen (logarithmisch in Dezibel) in einem bestimmten Frequenzbereich erfassen und darstellen.

Um reproduzierbare Untersuchungen durchführen zu können, müssen die Tests in abschirmenden Räumen durchgeführt werden. Diese sogenannten Absorberhallen sind innen mit pyramidenförmigen Dämpfungselementen ausgekleidet, die unerwünschte Reflexionen unterdrücken.

Wichtig bei der Lösung von EMV-Problemen ist die Kenntnis der Koppelmechanismen von Störungen zwischen den Komponenten. Man unterscheidet insgesamt 4 verschiedene Koppelmechanismen (Abbildung 6.4):

- galvanische - Störpulse breiten sich über Versorgungs- oder Datenleitungen aus
- induktive - hochfrequente Störströme in den Leitungen haben Magnetfelder zu Folge, die in benachbarten Leiterschleifen Störspannungen induzieren
- kapazitive - Störfrequenzen werden über Koppelkapazitäten in andere Leiter eingespeist
- elektromagnetische - Leitungen wirken als Sendeantennen und strahlen Störfrequenzen in die Umgebung ab



**Abb. 6.4** Koppelmechanismen elektromagnetischer Beeinflussung (aus Gysel, 2002)

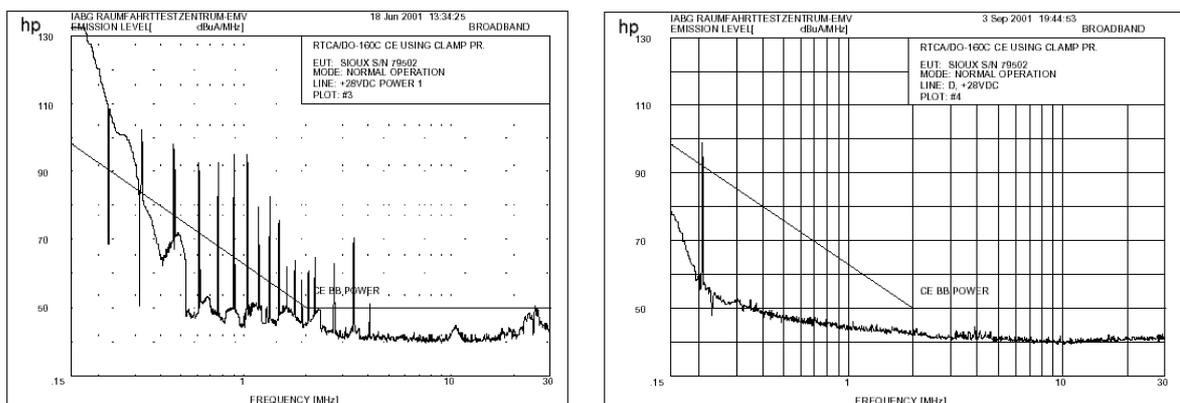
Sind die Koppelmechanismen bekannt, können geeignete Schutzmaßnahmen gegen die elektromagnetische Beeinflussung getroffen werden. Im einzelnen sind dies Erdungs- und Abschirmmaßnahmen, EMV-gerechte Leitungsführung, richtige Positionierung einzelner Komponenten innerhalb des Systems, Potentialtrennung von Geräteteilen sowie Einbau geeigneter Filterschaltungen.

Die EMV-Testreihe für SIOUX wurde bei der Firma IABG in München durchgeführt. Während der Prüfung wurde das Mess-System auf eine metallisch leitenden Unterlage montiert, damit das Gehäuse eine ausreichend gute Verbindung zum Massepotential hatte (Abbildung 6.5). Die Stromversorgung befand sich außerhalb des Prüfraums, um eventuelle Störstrahlung zu unterbinden. Das LISN sorgte dafür, dass keine leitungsgebundenen Störungen von außen in den Prüfraum eindringen konnten.



**Abb. 6.5** EMV-Prüfstand zur Untersuchung der Störfestigkeit und Störaussendung des Mess-Systems SIOUX

Nach den verschiedenen Prüfungen zeigten sich die leitungsgebundenen Störaussendungen als deutliche Störquelle des Mess-Systems SIOUX. Vor allem im Bereich von 150 kHz bis 1 MHz traten auf allen Leitungen Störimpulse auf, welche die vorgegebenen Grenzwerte zum Teil deutlich überschritten. Durch Abklemmen einzelner elektronischer Komponenten war es möglich, die Störquellen genau zu lokalisieren. Hauptverursacher waren die im System eingebauten DC/DC-Wandler. Abbildung 6.6 zeigt die Spannungsspitzen der Schaltnetzteile in der Steuerungseinheit der Massendurchflussregler.



**Abb. 6.6** Messkurve der leitungsgebundenen Störaussendungen auf der +28V DC Leitung: Schaltspitzen der Massendurchflussmesser deutlich über der vorgegebenen Grenzlinie (links); Entstörung der hochfrequenten Störungen durch andere Beschaltung (rechts)

Die zulässigen Grenzwerte wurden hier um ein Vielfaches überschritten. Durch Einbau zusätzlicher Kondensatoren am Eingang der Stromversorgung und vor den Schaltnetzteilen, konnte die Störung um etwa 60 dB reduziert werden. Der Ausdruck Dezibel beschreibt das Dämpfungsverhältnis des reduzierten Störsignals gegenüber seinem Anfangswert:

$$V[dB] = 20 \cdot \log \frac{U_{nach}}{U_{vor}}$$

- $U_{nach}$  - Größe des Signals nach der Dämpfung
- $U_{vor}$  - Größe des Signals vor der Dämpfung
- $V[dB]$  - Dämpfungsverhältnis

Die Dämpfung um 60 dB entspricht damit einer 1000-fachen Verringerung der Störgröße gegenüber ihrem Anfangswert.

Störimpulse auf den Stromleitungen zeigten sich auch beim Betrieb der Vakuumpumpe. Da die Pumpe durch einen Gleichstrom-Motor angetrieben wird, lag der Verdacht nahe, dass sogenanntes Bürstenfeuer der Kohlen im Elektromotor diese Störungen verursachen könnte. Bürstenfeuer führt zu hochfrequenten Signalen, die auf Leitungen streuen und sich als Störimpulse bemerkbar machen. Die Überprüfung der Kohlen im Motor zeigte jedoch keinerlei Auffälligkeiten; sie wiesen eine glatte kaum abgenutzte Oberfläche auf, so dass Bürstenfeuer als mögliche Störquelle ausgeschlossen werden konnte.

Das Hauptaugenmerk richtete sich damit auf die zum Betrieb der Pumpe eingebauten DC/DC-Wandler. Um die Entstörung dieser Teile zu verbessern, wurden spezielle Filtermodule zusammengestellt und direkt am Eingang der Wandler angeordnet. Tiefpass-Filtermodule aus Kondensatoren und stromkompensierenden Drosseln führten letztlich zu einer deutlichen Reduzierung der störenden Signale.

In Stromkreisen, in denen Induktivitäten wie Relaispulen oder Magnetventile geschaltet werden, können Spannungsspitzen auftreten, die die Störsicherheit des Systems beeinträchtigen. Zur Reduzierung dieser leitungsgebundener Störungen, wurden Varistoren unmittelbar an die Stromversorgungsstecker des Mess-Systems SIOUX geschaltet. Dies sind spannungsabhängige Widerstände, mit denen Spannungsspitzen oberhalb eines bestimmten Schwellwertes unterdrückt werden können. Um die leitungsgebundenen Störungen zu reduzieren, wurden in die Stromversorgungsleitungen des Mess-Systems SIOUX zusätzlich Entstörfilter eingebaut. Zur Anwendung kamen passive LC-Filter, die im Handel als fertige Störschutzfilter erhältlich sind.

Nach Abschluss der EMV-Arbeiten am Gerät war eine deutliche Störungsdämpfung auf allen Leitungen zu erkennen. Bis auf wenige Ausnahmen blieben die leitungsgebundenen Störaussendungen unter den vorgegebenen Grenzwerten. Einzig die Einstrahlung hochfrequenter Signale (Gigahertzbereich) auf das Gerät führte noch zu Unregelmäßigkeiten im Betrieb. Diese beschränkten sich jedoch allein auf die Datenerfassung und verursachten keine Fehlfunktion oder gar einen Ausfall des gesamten Messinstruments. Sie blieben daher auch ohne Auswirkungen auf die Beurteilung im Prüfbericht. Nach Durchführung aller Modifikationen wurden die Testergebnisse den russischen Flugzeugingenieuren zur Prüfung vorgelegt.

## 6.4 Drucktest

Der Drucktest wurde im Rahmen der Arbeit selbständig durchgeführt. Zum einen war zu überprüfen, ob der mechanische Aufbau des Tanks im Fall einer Überdrucksituation Schaden nimmt, da seine Belastungsgrenze für maximal 2 bar Überdruck ausgelegt war. Zum anderen sollte die Dichtigkeit des Tanks untersucht werden. Die Vorgaben zur Durchführung der Prüfung stammten von den Betreibern der Geophysica.

Die Testprozedur umfasste mehrere Schritte, in denen der Überdruck und auch die Dauer der jeweiligen Testreihe variiert wurden. Nachfolgende Gleichungen zeigen die Vorgaben für die einzelnen Prüfungen:

$$1. P_I = 1.3 \cdot P_{MAX} + P_A \quad \text{mit} \quad P_{MAX} = P_V + \Delta P_V$$

$$2. P_I = P_V + \Delta P_V + P_A$$

$$3. P_I = P_D$$

- $P_I$  - Druck im Tankinnern
- 1.3 - Bemessungsfaktor (von MDB vorgegeben)
- $P_V$  - Ventilöffnungsdruck
- $\Delta P_V$  - Fehler des Öffnungsdrucks (Standardabweichung)
- $P_A$  - Umgebungsdruck (Atmosphärendruck am Boden)
- $P_D$  - Druck für Dauertest: Wert 1.9 bar (von DLR vorgegeben)

Der Öffnungsdruck des Sicherheitsventils wurde in zahlreichen Tests in der Klimakammer des Instituts bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt (siehe auch Kapitel 5.2.9.1). Da die Öffnung des Ventils speziell bei Minustemperaturen von den Herstellerdaten abwich, dienten diese Werte auch zur Berechnung des durchschnittlichen Öffnungsdrucks mit entsprechender Standardabweichung. Tabelle 6.1 zeigt die gemessenen Werte in der Klimakammer für das Ventil:

Öffnungsdruck bei $-60^\circ\text{C}$ Kammertemperatur	
1.1 bar	$\overline{P_V} = 1.17 \text{ bar}$ $\Delta P_V = 0.11 \text{ bar (Std.-Abweichung)}$
1.1 bar	
1.2 bar	
1.1 bar	
1.4 bar	
1.2 bar	
1.1 bar	

**Tab. 6.1** Öffnungsdruck des Sicherheitsventils beim Test in der Klimakammer bei  $-60^\circ\text{C}$

Der Umgebungsdruck betrug zum Zeitpunkt des Drucktests:

$$P_A = 951.5 \text{ hPa} \quad \text{am 26. August 2001, 11 Uhr}$$

Entsprechend der Vorgaben bezüglich der Dauer der einzelnen Druckprüfungen wurde die Testreihe gestartet (siehe Tabelle 6.2). Die Erhöhung des Drucks im Inneren des Tanks erfolgte durch die Zufuhr von synthetischer Luft. Der Druckanstieg konnte sowohl über ein außen angeschlossenes Manometer als auch über einen Drucksensor im Innern des Tanks verfolgt werden. Um sicherzustellen, dass nur die Druckverluste im Tank und nicht die in den Luftleitungen registriert werden, wurde ein Absperrventil direkt am Eintritt der Luftzufuhrleitung in den Container montiert.

Nachfolgende Tabelle zeigt den jeweils eingestellten Überdruck mit der dazugehörigen Prüfdauer und dem dabei beobachteten Druckverlust:

Testlauf	Prüfdauer	absoluter Tankinnendruck - Start -	absoluter Tankinnendruck - Ende -	Druckverlust
1	5 min	2.60 bar	2.55 bar	50 mbar
2	10 min	2.22 bar	2.13 bar	90 mbar
3	20 min	1.93 bar	1.81 bar	120 mbar

*Tab. 6.2* *Eingestellter Überdruck mit zugehöriger Prüfdauer und beobachtetem Druckverlust im Tank*

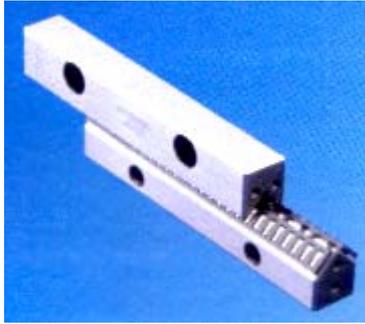
Nach jeder Testreihe erfolgte die Lecksuche mit einem flüssigen Leckdetektor. Bereits zu Beginn zeigten sich Undichtigkeiten an den Anschlüssen und Verschraubungen der Frontplatte. Die Leckagen konnten mit Silikonmasse abgedichtet werden. Mehrere Durchgänge waren notwendig, um den Druckverlust im Container zu reduzieren. Bei den Testläufen 1 und 2 betrug der Verlust am Ende 2% bzw. 5%, bei Testlauf 3 nicht mehr als 7%. Mit einer im Mess-System integrierten Hilfspumpe, die im Fall eines zu starken Druckabfalls Umgebungsluft von außen ansaugt und ins Tankinnere pumpt, können diese Druckverluste jedoch kompensiert werden (siehe auch Kapitel 5.2.9.1).

Neben dem Auffinden der Lecks im Container, dienten die Tests auch der Kontrolle der Baukonstruktion des Tanks während eines Druckanstiegs. Abgesehen von einer Ausdehnung des gesamten Containers um wenige Millimeter aufgrund des Überdrucks, zeigten sich während der Druckerhöhung keine baulichen Veränderungen oder Schäden am Tank.

## 6.5 Résumé

Die Überprüfung der baulichen Konstruktion und der geräteeigenen Elektronik stellte sich aufwändiger dar, als zunächst vermutet. Nachbesserungen bei der Bauausführung des Drucktanks nach der Schockprüfung und speziell nach dem Vibrationstest wurden vor allem deshalb notwendig, da der Drucktank ursprünglich nicht zur Montage unter den Flugzeugflügel ausgelegt war. Die veränderte Position des Tanks an Bord der Geophysica führte jedoch zu verschärften Prüfbedingungen, die bei der Konstruktion des Systems so nicht eingeplant waren.

Wichtig für zukünftige Aufbauten ist, dass schwere Teile in alle 3 Raumachsen gesichert werden und keinerlei Spiel in ihren Halterungen aufzeigen. Allein die 1 - 2 mm zwischen innerem Geräterahmen und Führungsschienen reichten während des Vibrationstests aus, die Baukonstruktion des Containers zu schädigen und zu schwächen. Mit der Verwendung von Präzisionsschienenführungen könnte das recht große Spiel zwischen innerem Rahmen und Führungsschienen vermieden werden, was insgesamt die Stabilität der Konstruktion verbessern würde (Abbildung 6.7). Man erhält ein Führungssystem mit hoher Steifigkeit und großer Tragfähigkeit, was auch bei außergewöhnlichen Belastungen, wie starken Stößen, Vibrationen oder hohen Beschleunigungen einsetzbar ist und dem Mess-System einen besseren Gesamthalt gibt. Zudem ließe sich der Kraftaufwand beim Bewegen des Gerätes deutlich reduzieren.



*Abb. 6.7 Präzisionsschienenführung mit Nadelrollen*

Nicht nur während des Vibrationstests, sondern auch später bei den Flügen, verzog sich der äußere Rahmen des Tanks und erschwerte dadurch die Befestigung von Front- und Rückplatte. In diesem Fall sollte man sich überlegen, ob man nicht Abdeckplatten mit Bund verwendet, als sie flach am Container aufzulegen. Dies würde ein Verziehen während des Einsatzes unmöglich machen.

Schutzmaßnahmen gegen elektromagnetische Beeinflussung sind frühzeitig zu treffen. Die Verwendung von Filtermodulen ist für elektrische und elektronische Geräte wichtig, wenn die leitungsgebundenen Störaussendungen ausreichend gedämpft werden sollen. Damit Filterungssysteme optimal arbeiten können, müssen sie jedoch direkt am Ort der Störung angebracht werden. Dies war aufgrund der baulichen Gegebenheiten des Messgeräts SIOUX nicht immer möglich. Ungünstig war vor allem, dass die großen Filtermodule wegen Platzmangels nicht direkt am Spannungsstecker positioniert werden konnten. Die zum Teil un abgeschirmten Leitungen innerhalb des Geräts waren für zusätzliche Störeinkopplungen verantwortlich. Durch EMV-gerechte Leitungsführung und Positionierung einzelner Komponenten innerhalb des Systems ließen sich elektromagnetische Beeinflussungen von vornherein besser unterdrücken. Bei zukünftigen Konstruktionen von Messgeräten für den Flugzeugeinsatz wäre es daher sinnvoll, hinreichend Platz für den Einbau einer kompletten Filterungseinheit mit in die Planungen aufzunehmen. So könnte man statt einer flachen Frontplatte beispielsweise einen nach innen hohlen Deckel verwenden, der genügend Platz für die Unterbringung der Filterungseinheit bieten würde. Werden EMV-Aspekte schon während der Entwicklungsphase berücksichtigt, reduziert sich der Aufwand für die Realisierung von EMV-Maßnahmen erheblich.

# Kapitel 7

## SIOUX an Bord der M55-Geophysica

Seit im Jahr 1783 der erste bemannte Ballon über Paris aufstieg, haben Flugkörper zur Erforschung der Atmosphäre beigetragen. Neben Forschungsballonen und Satelliten kommen auch Messflugzeuge zum Einsatz, um Informationen über Horizontal- und Vertikalverteilungen wichtiger Spurengase und Aerosolpartikel zu erhalten.

Von den USA wurde 1984 erstmals das Höhenforschungsflugzeug ER-2 der NASA für zivile wissenschaftliche Zwecke eingesetzt. Mit dem russischen Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica steht nun auch europäischen Wissenschaftlern seit einigen Jahren eine Messplattform für stratosphärische Luftuntersuchungen zur Verfügung. Im Oktober 2001 erfolgte in Russland der erste Einsatz des Mess-Systems SIOUX auf dem Flugzeug. In diesem Kapitel werden die Geophysica und die auf ihr befindlichen Messinstrumente vorgestellt und die Integrationsarbeiten von SIOUX an Bord des Flugzeugs beschrieben.



*Abb. 7.1 Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica*

## 7.1 Das Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica

Mit dem Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica ist europäischen Wissenschaftlern aus Deutschland, England, Russland, Italien, Frankreich und der Schweiz die Möglichkeit gegeben, Stratosphärenmessungen bis in 21 km Höhe durchzuführen. Alle Teilnehmer sind in der 2002 in Florenz gegründeten „Geophysica EEIG (European Economic Interest Group)“ zusammengefasst. Von deutscher Seite sind das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), die Forschungszentren in Jülich (FZJ) und Karlsruhe (FZK) sowie die Universität Frankfurt an diesem Konsortium beteiligt.

Die M-55 Geophysica des russischen Myasishchev Design Bureau (MDB) wurde ursprünglich auf Veranlassung des Verteidigungsministeriums der damaligen UdSSR für rein militärische Zwecke als eines von 5 Höhenaufklärern in einer Fabrik in Smolensk gebaut. Ihr Jungfernflug fand am 16. August 1988 statt.

Die mittlerweile ausschließlich zivil genutzte einsitzige Geophysica ist ein Allwetterflugzeug und kann sowohl am Tag wie auch in der Nacht eingesetzt werden. Ihre technischen Daten können der Tabelle 7.1 entnommen werden:

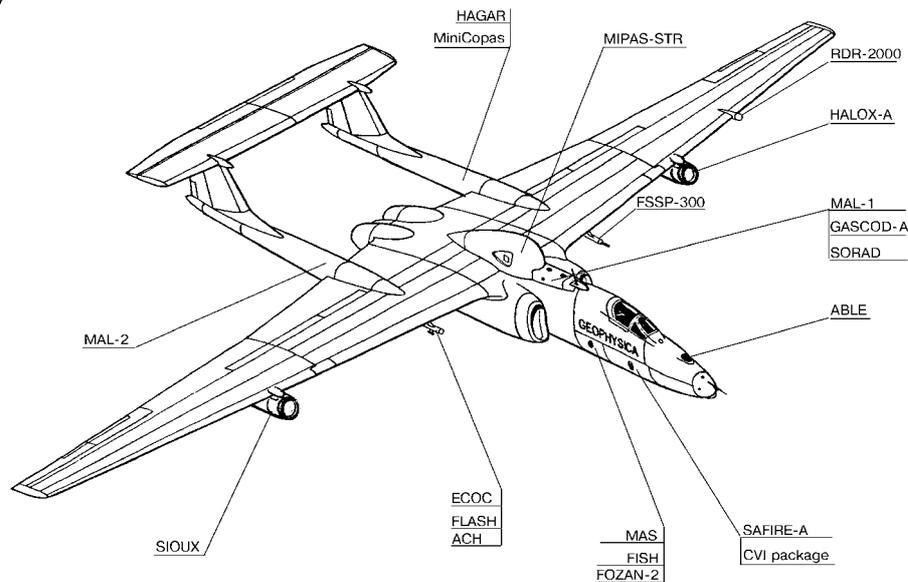
Gesamtlänge	22.9 m
Spannweite	37.5 m
Geschwindigkeit	max. 750 km/h
Maximale Flughöhe	21 830 m (Weltrekord)
Flugradius	ca. 3 500 km (Flughöhe 17 km)
Flugdauer	5 h 15 min (Flughöhe 17 km)
Gewicht (Start)	max. 24 500 kg
Treibstoff	7 600 kg
Zuladung	max. 2 000 kg
Ladungsvolumen	11.83 m <sup>3</sup>
Antrieb	2 Mantelstrom-Triebwerke
Rollbahnlänge/breite (Asphalt)	1 800 m / 50 m
Rollbahnlänge zum Abheben/Landen	990 m / 870 m
Aufstiegszeit auf 17 km / 19.7 km	17 min / 33 min
Abstiegszeit von 21.8 km auf 0 km	20 min

**Tab. 7.1** Technische Daten der M55 - Geophysica

Seit Italien 1995 als erstes europäisches Land ein direktes Forschungsabkommen mit Russland zur Nutzung der Geophysica abschloss, ist das wissenschaftliche Interesse an dem Flugzeug stark gestiegen und zahlreiche Instrumente wurden in der Zwischenzeit integriert (Abbildung 7.2).



## PAYLOAD CONFIGURATION



*Abb. 7.2 Anordnung der Messinstrumente auf der Geophysica (nach Myasishchev Design Bureau)*

Eine kurze Beschreibung aller Messinstrumente auf der M55-Geophysica findet sich in Anhang D bzw. auf der Internetseite <http://ape.iroefi.cnr.it/>.

## 7.2 Die Integration von SIOUX an Bord der M55-Geophysica

Im Oktober 2001 fand in Zhukovsky, nahe Moskau, auf dem Gelände von MDB erstmals eine 3-wöchige Erprobung mit den von DLR und FZJ neu entwickelten Geräten SIOUX und HALOX (HALogen OXide monitor) statt. Im Vordergrund standen die Montage der Geräte an das Flugzeug und ihre Abstimmung mit der bordeigenen Elektronik.

### 7.2.1 Die Mechanik

Für beide Instrumente ist jeweils ein Außenlastcontainer unterhalb der Tragfläche vorgesehen; SIOUX auf der rechten und HALOX auf der linken Seite. SIOUX ist über 2 Metall-Spannbänder an den Flugzeugflügel fixiert. Die oberen Halbbögen der Spannbänder sind fest unter der Tragfläche montiert, während die unteren 2 Halbbögen flexibel um den SIOUX-Container gelegt und mit Bolzen angezogen werden. Ein Verrutschen des Tanks innerhalb dieser Befestigungsstruktur wird durch die Auskleidung der festen Halbbögen mit einem Gummiband verhindert (Abbildung 7.3). Die Montage des Geräts erfolgt durch eine abnehmbare Klappe an der Unterseite des Außenlastcontainers. In die Klappe ist die Öffnung für das Einlassrohr von SIOUX, das nach unten gerichtet ist, integriert. Die Probenluft wird gegen die Flugrichtung, in etwa 20 cm Abstand zur Unterseite des Außenlastcontainers, angesaugt.

Da das Mess-System im Betrieb viel Wärme entwickelt, wird der Drucktank von außen gekühlt. Zu diesem Zweck ist der Außenlastcontainer sowohl nach vorne als auch nach hinten offen. So kann der Tank während des Fluges von der Außenluft umströmt und ein zu starker

Anstieg der Innentemperatur vermieden werden. Am Boden erfolgt die Kühlung über ein entsprechendes Kühlaggregat. Die gewölbte Form des hinteren Tankdeckels gewährleistet eine bessere Umströmung des Tanks mit kalter Luft. Daher ist diese Seite in Flugrichtung nach vorne montiert, während die Frontplatte mit Einlass nach hinten gerichtet ist. Damit bleiben auch die Anschlüsse auf der Tankvorderseite im Windschatten geschützt. Um eine zu starke Auskühlung von SIOUX zu verhindern, kann die hintere Öffnung des Außenlastcontainers mit Platten unterschiedlicher Größe verschlossen und damit die Wärmeabfuhr beeinflusst werden. Die Effizienz der Kühlung ist von den russischen Betreibern berechnet worden. Dabei wurden auch Messeinsätze zu verschiedenen Jahreszeiten und an verschiedenen Orten berücksichtigt. Für die Testflüge wurden zusätzlich 5 Temperatursensoren an der äußeren Hülle des Drucktanks und am Einlass montiert, um den Temperaturverlauf während des Fluges zu registrieren (siehe auch Kapitel 8.2).



*Abb. 7.3 Haltekonstruktion für das Mess-System SIOUX im Außenlastcontainer unter dem rechten Flügel der Geophysica*

### 7.2.2 Die Elektronik

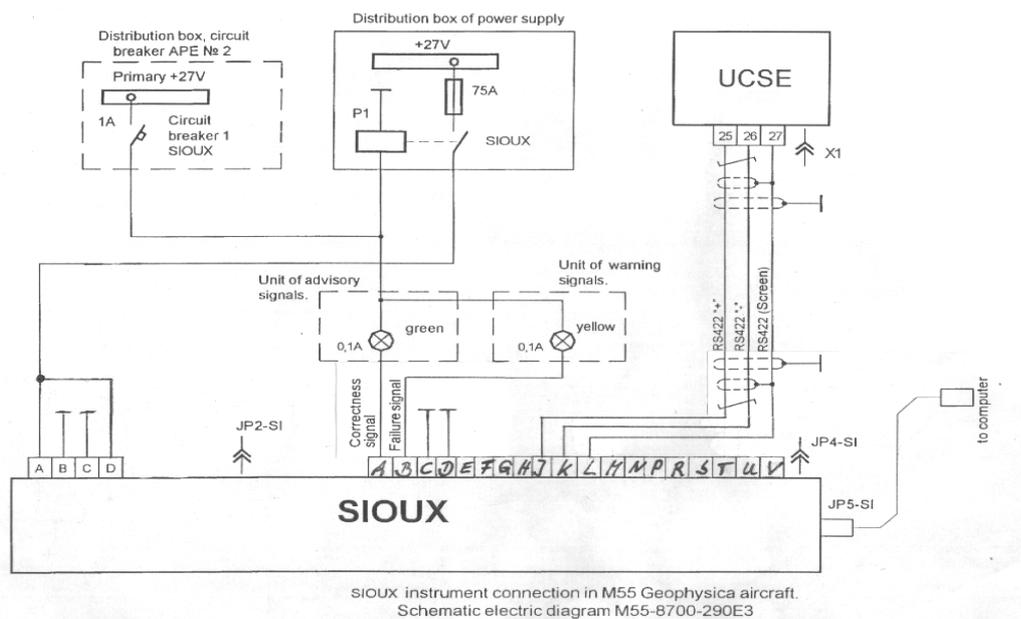
SIOUX ist über 2 Stecker mit der Bordelektronik der Geophysica verbunden. Einer dient der Spannungsversorgung des Mess-Systems mit 28 V DC, der andere ist ein Schnittstellenstecker. Mit letzterem wird zum einen im Cockpit eine von MDB geforderte Kontrollanzeige über den Betriebsstatus von SIOUX gesteuert, zum anderen können die sogenannten UCSE-Daten, also alle von der Geophysica an SIOUX übermittelten Flugparameter, abgerufen werden; UCSE steht für „Unit for Connection with Scientific Equipment“.

Die Kontrollanzeige wird über eine Verzögerungsschaltung im Inneren von SIOUX geregelt. Diese ist so eingestellt, dass bei Inbetriebnahme des Mess-Systems eine gelbe und eine grüne

Lampe blinkend aufleuchten. Wird das Betriebsprogramm von SIOUX ordnungsgemäß gestartet, springt das Lichtsignal dauerhaft auf grün, ansonsten auf gelb. Als Referenzsignal dient die Temperaturanzeige im Tank, die mit dem Datenrechner über das Messprogramm gekoppelt ist. Ein gelbes Kontroll-Licht wird ausgelöst durch

- eine Funktionsstörung des Mess-Systems
- Überhitzung - das Gerät ist im Stand-by-Betrieb
- einen Ausfall des Hauptrechners.

Für die Aufzeichnung der UCSE-Daten ist im Mess-System ein Schnittstellenkonverter integriert, der die Umformung der vom Flugzeug über die Schnittstelle RS422 übermittelten Daten auf die Schnittstelle RS232 des in SIOUX eingebauten Rechners übernimmt. Die UCSE-Daten werden dabei in 2 verschiedenen „Frames“ A und B überspielt, wobei die Übertragung für Frame A mit 1 Hz und für Frame B mit 5 Hz erfolgt. Die Daten werden zum Teil als Zahlen im ASCII-Format, größtenteils jedoch als 16 bit Datenwort übermittelt. Die genauen Details sind in den technischen Spezifikationen von Sokolov & Lepouchov (1998) erläutert. Im Anhang E sind die in den beiden Frames überspielten Daten sowie deren Übertragungsformat gesondert aufgeführt. Zusätzlich werden bei jedem Flug alle Avionikdaten von den russischen Betreibern aufgezeichnet und danach an die beteiligten Messgruppen übergeben.



**Abb. 7.4** Elektrische Anschlussverbindungen zwischen dem Mess-System SIOUX und der M55-Geophysica; JP-2-SI Stecker zur Spannungsversorgung, JP-4-SI Schnittstellenstecker, JP-5-SI Stecker zur Ansteuerung des Datenrechners

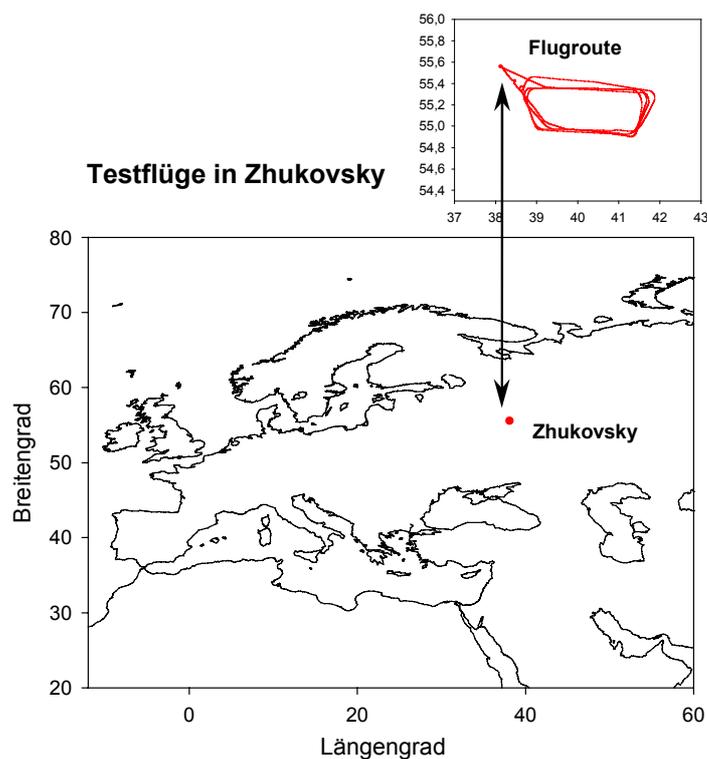
### 7.3 Fazit

Die guten Vorarbeiten auf Seiten des DLR und des MDB erlaubten die Integration des Mess-Systems SIOUX auf die Geophysica innerhalb von 4 Wochen durchzuführen. Der frühzeitige Austausch von Konstruktionsplänen und elektrischen Anschluss-Spezifikationen vereinfachte die Integrationsarbeiten zusätzlich. Damit war die Grundlage geschaffen, das Messgerät SIOUX im Flug zu testen.

# Kapitel 8

## Testflüge in Zhukovsky

Nach Abschluss der Integrationsarbeiten des Mess-Systems SIOUX an Bord der Geophysica wurden im Rahmen einer 3-wöchigen Kampagne mehrere Testflüge durchgeführt. Die Flüge starteten vom Gelände der russischen Firma MDB in Zhukovsky. Da ein Überfliegen anderer Gebiete aufgrund fehlender Genehmigungen nicht möglich war, kreiste die Geophysica in verschiedenen Höhen über dem Flughafengelände.



**Abb. 8.1** Lage des Testfluggeländes in Zhukovsky und Darstellung der Flugroute über dem Gelände

Insgesamt wurden 4 Testflüge durchgeführt. Die ersten beiden dienten den russischen Betreibern zur Überprüfung des Flugverhaltens der Geophysica nach Anbau der Außenlastcontainer für die Instrumente SIOUX und HALOX. Sie bestimmten daher auch Profil und Dauer dieser Flüge. Die Profile für die letzten beiden Flüge wurden dann von DLR und FZJ vorgegeben.

Die Grundlage dieses Kapitels bilden die während der Testflüge gesammelten Erfahrungen bezüglich der technischen Charakteristik des Gerätes. Vor allem die Daten des ersten Fluges werden genutzt, die Funktion der einzelnen Gerätekompone

beim Betrieb des Mess-Systems während der Flüge werden erläutert und bauliche Veränderungen, die sich vor Ort als notwendig erwiesen, angesprochen bzw. deren Umbau vorgeschlagen.

## 8.1 Flugvorbereitung am Boden

Am 17. Oktober 2001 wurde SIOUX am Testort in Zhukovsky erstmals in Betrieb genommen. Dabei zeigte sich, dass die von den beiden Kanälen A und B aufgezeichneten Zählraten der Photomultiplier bei Beaufschlagung mit synthetischer Luft deutlich zu hoch lagen. Verschmutzungen bzw. Undichtigkeiten im Einlassbereich schienen die plausibelste Erklärung, da beide Kanäle gleichermaßen betroffen waren. Zudem war das vor dem Versand nach Russland noch abgedeckte Einlassrohr bei Übernahme des Geräts vor Ort nicht mehr verschlossen. Der Versuch, durch starkes Ausheizen der Leitungen eventuelle Verschmutzungen im Eingangsbereich zu beseitigen, scheiterte und veränderte die Zählraten nur unwesentlich. Stattdessen lief während des Ausheizvorgangs eine beträchtliche Menge an Wasser aus dem Einlassrohr heraus. Die Überprüfung des gesamten Leitungssystems deutete schließlich auf eine Reihe von Undichtigkeiten an einzelnen Rohrverschraubungen hin, speziell an den Übergängen der Schläuche zu den teflonisierten Verbindungsstücken. Da es sich dabei um Sonderanfertigungen handelte, war auch ein Austausch der Teile nicht problemlos möglich. Die Undichtigkeit der zuvor im Laborbetrieb stets dichten Verschraubungen stand offenbar in Zusammenhang mit dem im Einlass-Rohr vorhandenen Wasser. Unklar war zwar dessen Herkunft, bei den in Russland aber bereits vorherrschenden Minustemperaturen, war es offensichtlich in die Verschraubungen eingedrungen und dort gefroren. Dies führte zu einer Verformung derselben und damit zu den beobachteten Undichtigkeiten.

Das Problem ließ sich nur durch einen vollkommenen Neuaufbau des Einlass-Systems lösen. Auf das wahlweise Umschalten zwischen Probengasluft und Kalibriergas im Eingangsbereich musste jedoch verzichtet werden. Die Übernahme der Heizvorrichtung war komplett möglich. Nach Austausch aller undichten Teile und erneuter Beaufschlagung der Kanäle A und B mit synthetischer Luft, lagen die Zählraten wieder im normalen Bereich (unter 5000 (1/s) bei Beaufschlagung mit Null-Luft).

## 8.2 Erster Testflug – 22. Oktober 2001

Der erste Testflug diente den russischen Betreibern der Geophysica, um die bordeigene Elektronik und Mechanik nach einer Standzeit von über einem Jahr und diversen Umbauarbeiten (Anbau der beiden Außenlastcontainer unter die Flügel) auf ihre Flugtauglichkeit hin zu testen. Die Messinstrumente durften aber trotzdem in Betrieb genommen werden. Da bei diesem Flug nur eine maximale Höhe von 12 km erreicht wurde, dienten die aufgezeichneten Daten vor allem der Kontrolle der einzelnen Gerätekomponenten. Überprüft wurden dabei:

- (1) der Temperaturverlauf im Inneren und an der äußeren Hülle des Drucktanks
- (2) die Gerätekontrollanzeige im Cockpit des Piloten
- (3) die Änderung des Drucks im Container
- (4) die Funktion der Sicherheitskomponenten
- (5) der Betrieb der Massendurchflussregler
- (6) die Temperatur von Konverter-Ofen und Einlass-Heizung
- (7) die Druckverhältnisse in den Probengasleitungen

Aufgrund der in Abschnitt 8.1 beschriebenen Probleme war es nicht möglich, die automatische Schaltung des Magnetventils zum wechselweisen Ansaugen von Probenluft und Kalibriergas zu testen.

(1) Temperaturverlauf im Inneren und an der äußeren Hülle des Drucktanks

Während der Testflüge wurde von russischen Ingenieuren der Temperaturverlauf an der äußeren Hülle des Drucktanks und im Außenlastcontainer aufgezeichnet. Aufgrund der Öffnungen im Außenlastcontainer sollte geprüft werden, wie stark der Drucktank durch die Umgebungsluft abgekühlt wird (siehe auch Kapitel 7.2.1). Die Temperatur-Sensoren waren am Tank, am Einlass-System und an den Wänden des Außenlastcontainers angebracht. Der Temperaturverlauf während des ersten Fluges ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Aufgrund der Wärmeproduktion von SIOUX im Betrieb ist der Drucktank zwar wärmer als der Außenlastcontainer, trotzdem reichen die Temperaturen weit in den Minusbereich.

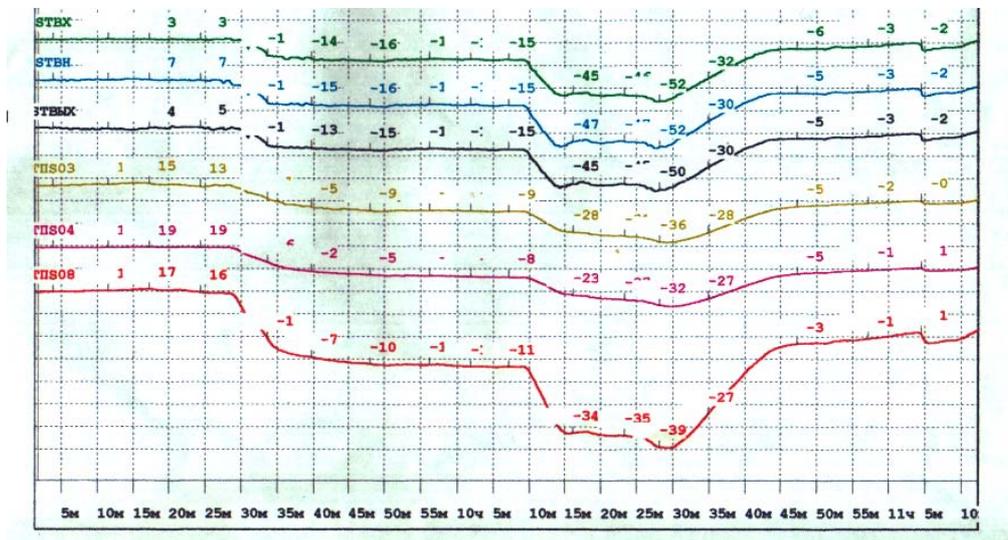
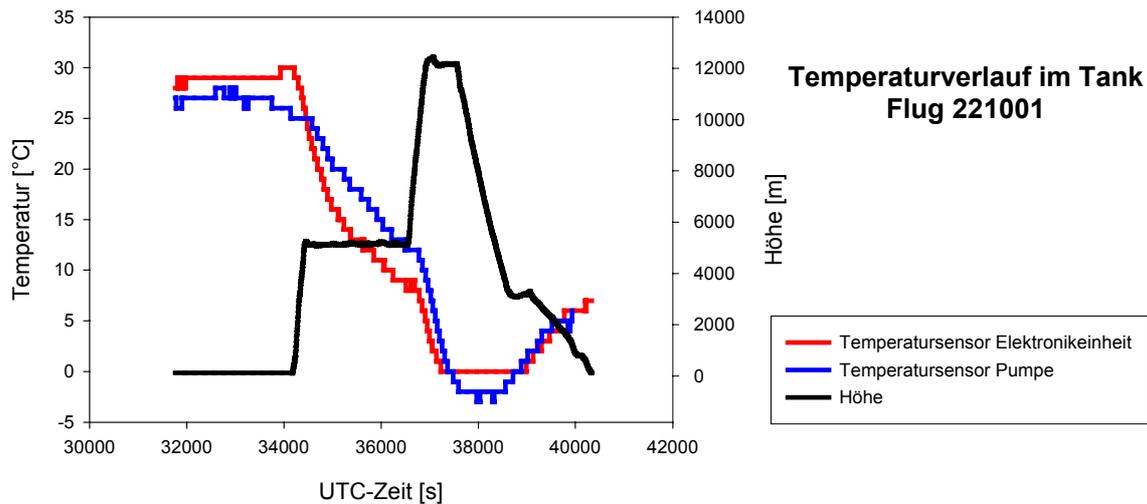


Abb. 8.2 Temperaturverlauf in °C an den Wänden des Außenlastcontainers und diversen Punkten des Drucktanks; Lage der Sensoren:

- vordere Öffnung des Außenlastcontainers (grün)
- Decke des Außenlastcontainers (hellblau)
- hintere Öffnung des Außenlastcontainers (dunkelblau)
- Rückplatte des Drucktanks (im Flug nach vorne gerichtet) (gelb)
- Seitenwand des Drucktanks (pink)
- Einlass-System (rot)

Mehrere Sensoren ermöglichten auch die Aufzeichnung der Temperatur an verschiedenen Stellen im Drucktank. Die Wärmeverteilung ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Durch die Einlaufphase von SIOUX am Boden kam es zunächst zur betriebsbedingten Erwärmung des Drucktanks auf fast 30°C. Beim Aufstieg des Flugzeugs auf 12 km Höhe trat dann jedoch ein extremer Temperaturabfall auf, der zeitweise sogar die Nullgradgrenze unterschritt.



**Abb. 8.3** Temperaturverlauf im Drucktank – rote Kurve: Temperaturaufzeichnung des Sensors am Elektronikbord im vorderen Bereich des Containers (mit diesem Sensor können keine Minustemperaturen erfasst werden); blaue Kurve: Sensor an der Vakuumpumpe im hinteren Bereich des Tanks; schwarze Kurve: Höhenprofil des Fluges vom 22. Oktober 2001

Damit die sehr empfindliche Elektronik des Gerätes aufgrund der Minustemperaturen während eines Fluges nicht ausfällt, wurde für die verbleibenden 3 Flüge versucht, eine Betriebstemperatur von über 0°C zu erreichen. Folgende Änderungen wurden vorgenommen:

- Erhöhung der Einlaufzeit von SIOUX vor dem Start, um das Gerät bereits am Boden intensiv zu erwärmen und damit während des Fluges das Absinken der Temperatur unter den Gefrierpunkt zu verhindern.
- Verschließen des Außenlastcontainers mit der größten Abdeckplatte nach hinten, um die Luftströmung entlang des Tanks zu reduzieren.

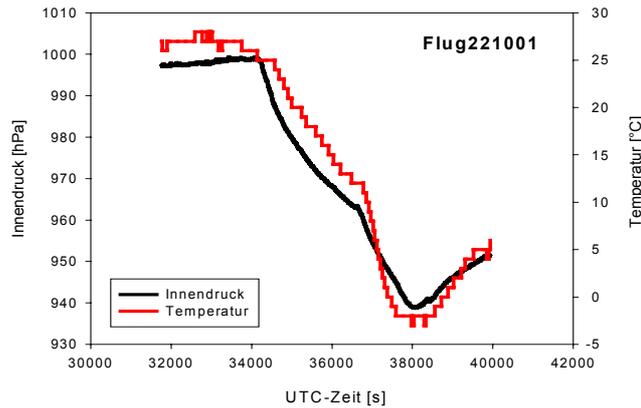
Für spätere Messeinsätze war es auf jeden Fall notwendig, die Auskühlung des Drucktanks durch den Einbau von Heizvorrichtungen und Isolierungen zu verhindern.

### (2) Gerätekontrollanzeige im Cockpit

Die Überprüfung der Daten nach dem Flug zeigte den ordnungsgemäßen Betrieb von SIOUX während der gesamten Flugphase. Dies stimmte auch mit den Aussagen des Piloten überein, der zu keiner Zeit einen Geräteausfall im Cockpit registrierte. Die Kontrollanzeige arbeitete nach den von MDB gemachten Vorgaben (siehe auch Kapitel 7.2.2).

### (3) Druckänderung im Container

Der Betrieb des Messgeräts ist nur dann gewährleistet, wenn der Druck im Tank nicht unter 750 hPa abfällt (siehe auch Kapitel 5.2.9.1). Aus diesem Grund wird der Druck im Inneren aufgezeichnet.



**Abb. 8.4** Temperatur- und Druckverlauf im Drucktank

Anhand der Daten kann abgeschätzt werden, ob es sich um einen rein temperaturbedingten Druckabfall handelt oder auch Undichtigkeiten im Tank berücksichtigt werden müssen. Nach dem idealen Gasgesetz ist der Druck proportional zur Temperatur und bei konstantem Volumen gilt:

$$p = \frac{T \cdot p_0}{T_0} = \frac{279\text{K} \cdot 997\text{hPa}}{300\text{K}} = 927\text{hPa}$$

Das bedeutet, bei einer Gerätetemperatur von 300 K und einem Innendruck von 997 hPa würde man bei einem Temperaturabfall auf 279 K einen Innendruck von 927 hPa erwarten. Tatsächlich registriert wurden 951 hPa im Tank. Die Abweichungen können in Zusammenhang mit der nicht homogenen Temperaturverteilung im Tank gesehen werden. Damit lässt sich der beobachtete Druckabfall mit der Abkühlung des Geräts bei sinkender Außentemperatur erklären. Größere Undichtigkeiten am Gehäuse können ausgeschlossen werden.

#### (4) Funktion der Sicherheitskomponenten

- Die Druckaufzeichnung im Tank gab keinerlei Hinweise auf Undichtigkeiten in der Gasversorgungseinheit des Gerätes bzw. am Druckcontainer selbst. Sicherheitsventil, Berstscheibe und Hilfspumpe kamen somit nicht zum Einsatz.
- Zu keinem Zeitpunkt bestand die Gefahr, dass die Temperatur im Inneren des Drucktanks zu stark ansteigt. Die Automatik, die das Instrument bei Überhitzung abschaltet, kam nicht zum Einsatz.
- Im Gaslauf des Kohlenmonoxid kam es zu Undichtigkeiten, was anhand des anschlagenden CO-Warngeräts durch den geschlossenen Tank registriert werden konnte. Beim Öffnen des Druckcontainers wurde dann eine Konzentration von etwa 25  $\mu\text{mol/mol}$  festgestellt. Die Überprüfung der CO-Gasversorgungseinheit am Boden zeigte keine Lecks.

#### (5) Betrieb der Massendurchflussregler

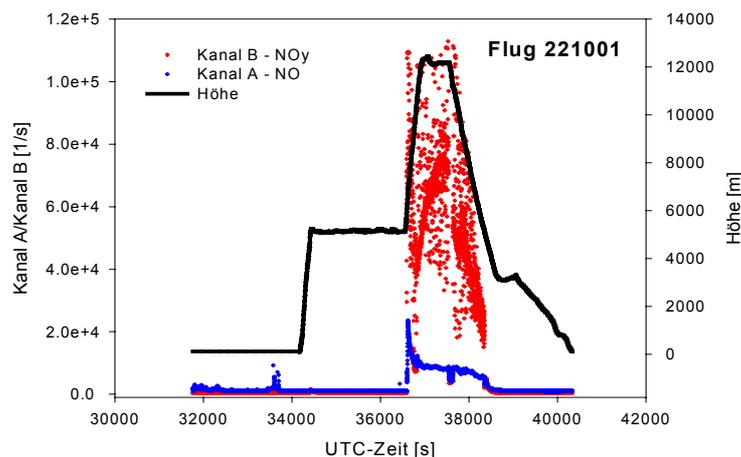
Durch den Neubau des Einlasses war die automatische Zugabe des Kalibriergases während des Fluges nicht möglich. Aus diesem Grund wurde mit der Steuerungseinheit der Massendurchflussregler nur der Fluss des Kohlenmonoxid geregelt. Die Auswertung der Messkurve ergab einen konstanten Fluss von 3.01 ml/min mit einer Standardabweichung von  $\pm 0.03$  ml/min.

### (6) Temperaturverlauf von Einlass und Konverter

Anhand der registrierten Daten konnte der Temperaturverlauf der beiden Heizvorrichtungen für Konverter und Einlass kontrolliert werden. Die Auswertung der beiden Messkurven zeigte eine konstante Heizleistung des Konverterofens auf 298°C mit einer Standardabweichung von  $\pm 1^\circ\text{C}$  und des Einlasses auf 35°C mit einer Standardabweichung von  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

### (7) Druckverhältnisse in den Probengasleitungen

Mit Hilfe mehrerer Sensoren im System wurden die Drücke in den Probengasleitungen vom Einlass bis zu den Reaktionskammern registriert. Anhand der Daten war zu erkennen, dass die Pumpe ordnungsgemäß unterhalb 500 hPa startete. Probleme zeigten sich allerdings beim Druckregelungsventil von Kanal B, das den Probengasdruck nach dem Einlass auf den konstanten Wert von 42 hPa (Vordruck) regeln soll. Nach dem Einsetzen der Pumpe bei 500 hPa in etwa 5 km Höhe bis zum Erreichen des Flugmaximums bei rund 12 km Höhe und knapp 200 hPa Außendruck konnte das Ventil den Druck nicht auf den vorgegebenen Wert einstellen. Aufgrund des Schwingungszustandes des Druckregelungsventils zeigte das Mess-Signal in Kanal B starke Fluktuationen. Die aufgezeichneten Daten konnten damit nicht ausgewertet werden. In Kanal A traten diese Probleme nicht auf; hier reduzierte das Druckregelventil das Probengas auf die eingestellten 26 hPa.



**Abb. 8.5** Zählrate von Kanal A (blau) und Kanal B (rot) mit Höhenprofil (schwarz) beim Flug vom 22. Oktober 2001; starke Fluktuationen des Mess-Signals in Kanal B beim Einschalten der Vakuumpumpe in etwa 5 km Höhe (500 hPa)

Abbildung 8.5 zeigt die Messkurve der Daten von Kanal A und B. Zunächst wurde vermutet, dass der zusätzlich ins Leitungssystem von Kanal B eingebaute Konverter diese Fehlfunktion des Ventils auslöste. Der Effekt war jedoch zuvor bei keiner Labormessung aufgetreten. Die Simulation der atmosphärischen Bedingungen in 12 km Höhe durch Absenken des Einlassdrucks am Boden zeigte den Effekt nicht. Da sich der Fehler bei den Testläufen nicht reproduzieren ließ, wurden für den nächsten Flug keine Umbauarbeiten vorgenommen.

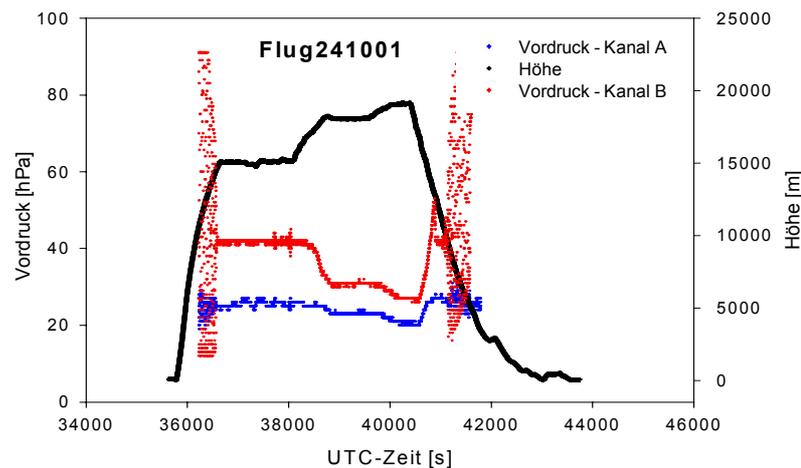
## 8.3 Zweiter Testflug – 24. Oktober 2001

Für den zweiten Testflug waren keine Änderungen am Gerät und im Messablauf geplant. Einen Tag vor dem Flug kam es jedoch zu einem Ausfall des Hauptrechners, so dass kurzfristig

auf den Ersatzrechner zurückgegriffen werden musste. Auslöser für diesen Defekt war das Umschalten der Spannungsversorgung vom Flugzeug auf die Netzteile am Boden während das Gerät in Betrieb war. Da das Flugzeug nicht geerdet war, traten Potentialdifferenzen auf, die zu irreversiblen Schäden am Datenrechner führten. Für die restlichen 3 Flüge erfolgte die Datenaufzeichnung mit dem Ersatzrechner. Dadurch konnten mehrere Geräteparameter nicht mehr erfasst werden (z. B. Temperatur von Einlass und Konverter, CO-Fluss etc.). Deren fehlerfreie Funktion war jedoch bereits durch die Aufzeichnungen des ersten Fluges bestätigt worden.

Das Flugprofil des zweiten Fluges ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Einlaufphase vor dem Flug wurde auf knapp 2 Stunden verlängert, um das Mess-System vor dem Start auf eine höhere Betriebstemperatur zu bringen und damit ein Absinken der Geräteinnentemperatur auf unter  $0^{\circ}\text{C}$  während des Fluges zu vermeiden. Zudem wurde der Außenlastcontainer mit der größten Abdeckplatte nach hinten verschlossen.

Die Auswertung der Daten konzentrierte sich auf den Temperaturverlauf im Inneren des Drucktanks und die Druckverhältnisse in den Probengasleitungen. Trotz längerer Einlaufphase und verringerter Wärmeabfuhr konnte nicht verhindert werden, dass die Innentemperatur des Gerätes wieder unter  $0^{\circ}\text{C}$  abfiel. Damit war klar, dass für zukünftige Messeinsätze ein Heizsystem in den Tank integriert werden muss.



**Abb. 8.6** Flugprofil vom 24. Oktober 2001 - Schwankungen des Vordrucks in Kanal B unterhalb etwa 12 km Höhe und Abfall des Vordrucks in beiden Kanälen ab etwa 16 km Höhe

Die Messdaten zeigten erneut Schwankungen des Vordrucks im B-Kanal beim Einschalten der Vakuumpumpe bei 500 hPa (5 - 6 km Höhe). Sie dauerten bis zu einem Außendruck von etwa 200 hPa (11 - 12 km Höhe) an, danach stabilisierten sich die Druckverhältnisse in den Leitungen. Wiederum war nur der B-Kanal davon betroffen. Vermutet wurde, dass der Effekt in Zusammenhang mit der Lage von Druckregelventil und Drucksensor in diesem Kanal stehen könnte. Das Probengas wird direkt nach dem Einlass durch das Druckregelungsventil auf den vorgegebenen Wert eingestellt. Der den Regelungsprozess steuernde Sensor befindet sich jedoch direkt vor der Vorreaktionskammer. Misst der Sensor vor der Vorkammer den Druck von 42 hPa, so stellt sich das PFA-Regelventil am Eingang entsprechend ein. Durch Konverter, Gasleitungen, Rohrkrümmungen und Verschraubungen kommt es zum Druckabfall (Berechnung siehe Kapitel 9.1). Der Sensor misst einen geringeren Vordruck, das Regelventil öffnet und der Vordruck steigt deutlich an. Um dies auszugleichen, schließt das Regelventil wieder. Durch das ständige Öffnen und Schließen kommt es zu dem beobachteten Schwingen.

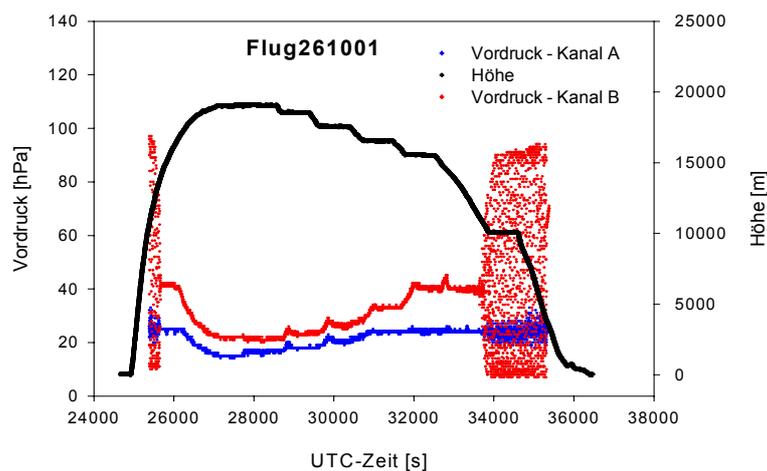
Da in Kanal A Regelventil und Drucksensor dicht beieinander liegen, tritt dieser Effekt dort nicht auf. Unterhalb eines Außendrucks von 200 hPa können die Druckänderungen vom Regelventil besser ausgeglichen werden und es stellen sich konstante Druckverhältnisse in Kanal B ein. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde für den nächsten Flug der Konverter vor das Druckregelungsventil geschaltet und somit der Weg zwischen Sensor und Ventil auf ein Minimum reduziert.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Druckregelungsventile bei einem geringen Außendruck das Probengas im System nicht mehr auf den entsprechenden Vordruck einstellen konnten. Ab einer Höhe von etwa 16 - 17 km war ein kontinuierlicher Druckabfall sowohl in den Leitungen als auch in den Reaktionskammern zu beobachten. Durch die Druckabnahme verringerte sich auch der Gesamtfluss im System. Mit Änderungen bei der Detektor-Empfindlichkeit und der Konversionseffizienz musste gerechnet werden (siehe Kapitel 9.2/9.3).

Nach dem zweiten Flug zeigte sich auch, dass die Umschaltzyklen des Ersatzrechners von Vor- auf Hauptkammer und umgekehrt nur 5 Sekunden betragen. Eine Änderung der Eingaben war nicht möglich, da der Ersatzrechner ein reiner Datenempfänger ist und das Messgerät über ihn damit nicht angesteuert werden konnte.

## 8.4 Dritter Testflug – 26. Oktober 2001

Im Gegensatz zu den vorherigen Einsätzen, war für diesen Flug der Konverter in Kanal B nicht hinter, sondern vor das Druckregelungsventil geschaltet worden. Damit erhoffte man sich, die druckbedingten Schwankungen im Bereich 500 - 200 hPa zu unterdrücken. Ähnlich wie in Kanal A sollte der Weg zwischen Regelventil und Vordrucksensor auf ein Minimum reduziert werden. Zudem wurde die Einlaufphase noch einmal verlängert, um bei diesem Flug das Absinken der Betriebstemperatur in den Minusbereich zu verhindern. Insgesamt betrug die Einlaufzeit im Hangar und auf dem Vorfeld 2.5 Stunden. Das Flugprofil des dritten Fluges ist in Abbildung 8.7 dargestellt.



**Abb. 8.7** Flugprofil vom 26. Oktober 2001 - Druckschwankungen in den Probengasleitungen unterhalb 12 km und oberhalb 16 km

Bei der Auswertung der Daten wurden zunächst erneut die Druckverhältnisse im Gaslauf der Probenluft von Kanal B überprüft. Die veränderte Position des Konverters führte jedoch nicht zu der erhofften Druckstabilität. Die Schwankungen im Bereich 500 - 200 hPa waren weiter

hin vorhanden. Überlegt wurde, ob aufgrund des Schwingungszustandes des Regelventils sich auch die Aufenthaltszeit des Probengases im Konverter änderte. Dies könnte zu einer unregelmäßigen Konversion der reaktiven Stickstoffverbindungen  $\text{NO}_y$  an der Goldoberfläche des Konverters führen und damit die schwankenden Mess-Signale erklären. Um dies zu überprüfen, wurden verschiedene Druckverhältnisse entsprechend unterschiedlichen Höhenstufen simuliert. Mittels Gasphasentitration wurde ein  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis gebildet, das dem für die verschiedenen Höhen zu erwartenden Anteil entsprach. Die Konversionseffizienz lag für alle Messungen jedoch weit über 90%. Die Fluktuationen im Mess-Signal konnten nicht reproduziert werden. Eine Fehlfunktion des Druckregelungsventils war damit wahrscheinlich; der generelle Austausch des Ventils für die Zukunft wurde beschlossen.

Zu beobachten war weiterhin auch der Abfall des Vordrucks und des Reaktionskammerdrucks in beiden Kanälen oberhalb 16 - 17 km. Der Druckverlust in den Leitungen war zu groß, um bei einem Außendruck von 50 hPa den Vordruck über die Ventile einzustellen. Zudem wurde die Probenluft für beide Kanäle durch die gleiche Einlassleitung angesaugt. Diese verzweigte sich erst später an der Frontplatte in die Kanäle A und B. Es war also nicht auszuschließen, dass der geringe Fluss ungleichmäßig auf die Kanäle verteilt wurde. Obwohl eine Reduzierung des Vordrucks in Kanal B zu einer geringeren Detektorempfindlichkeit und einer schlechteren Konversionseffizienz führen würde, sollte für den letzten Flug der Vordruck in Kanal B niedriger gewählt werden.

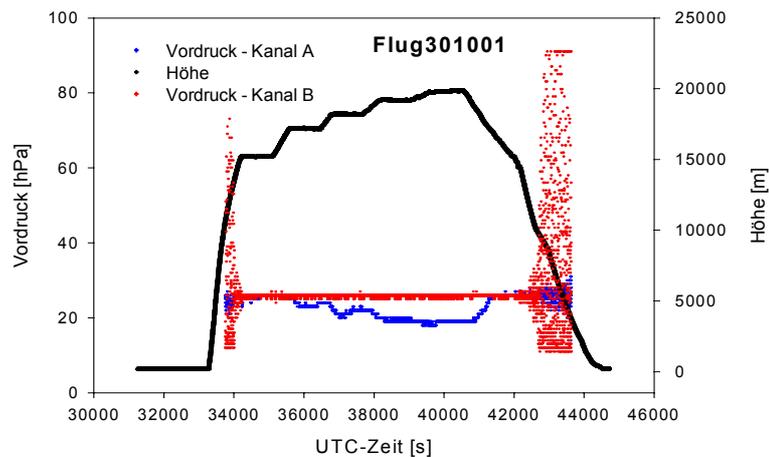
Die Einlaufphase von über 2 Stunden reichte auch bei diesem Flug nicht aus, um ein Absinken der Gerätetemperatur auf unter  $0^\circ\text{C}$  zu verhindern. Nach Rückkehr des Flugzeugs waren zudem wieder die akustischen Signale des CO-Warngerätes zu hören. Nach dem Öffnen wurde im Tank eine CO-Konzentration von  $30 \mu\text{mol/mol}$  registriert. Das wiederholte Austreten des Gases in den Druckcontainer musste in Zusammenhang mit der niedrigen Innentemperatur gesehen werden. Das Kohlenmonoxid wird dem Probengas in Kanal B unmittelbar vor dem Konverter zugeführt. Am Übergang der Gasleitung zum Goldrohr des Konverters, wird die Swagelock-Verschraubung aus Teflon nur auf das Goldrohr aufgesetzt. Wie aber schon bei den Tests zum Sicherheitsventil gezeigt (Kapitel 5.2.9.1), verhärten weiche Dichtmaterialien bei Minustemperaturen und Undichtigkeiten treten verstärkt auf. Es ist anzunehmen, dass das CO an dieser Stelle aufgrund der tiefen Temperaturen während des Fluges austrat. Später am Boden dehnten sich die Dichtungen aufgrund der höheren Temperaturen wieder aus. Daher waren dann auch keine Undichtigkeiten mehr festzustellen. Das Problem ließe sich also nur lösen, indem die Gerätetemperatur während des Fluges weniger stark abfällt. Ansonsten müssten andere Dichtungen zum Einsatz kommen.

Ein möglicher Zusammenhang wurde auch zwischen den CO-Lecks und den Schwingungen des Mess-Signals in Kanal B gesehen. Durch fehlendes CO im Konverter war eine gleichmäßige Konversion der reaktiven Stickstoffverbindungen unter Umständen nicht mehr gegeben. Ein höherer CO-Fluss sollte diesem Problem beim letzten Flug entgegenwirken.

## 8.5 Vierter Testflug – 30. Oktober 2001

Für den letzten Flug wurde der Vordruck in Kanal B analog zu Kanal A auf 26 hPa eingestellt. Da Vordruck, Blendendurchmesser und Dimension der Vorreaktionskammer für diesen Fall nicht aufeinander abgestimmt waren, mussten geringere Empfindlichkeiten in Kauf genommen werden. Mit zusätzlichen Tests vor dem Flug wurde die Konversionseffizienz überprüft, die aber weiterhin sehr hoch lag (über 90%). Zudem wurde der CO-Fluss von 3 ml/min auf 10 ml/min erhöht, um bei erneutem Auftreten von Lecks einen ausreichenden CO-Anteil

im Konverter zur Reduktion des  $\text{NO}_y$  sicherzustellen. Die Einlaufphase vor dem Flug wurde auf über 3 Stunden verlängert. Das Flugprofil des Fluges ist in Abbildung 8.8 zu sehen.



**Abb. 8.8** Flugprofil vom 30. Oktober 2001 - konstanter Vordruck in Kanal B, abfallender Vordruck in Kanal A oberhalb etwa 16 km Höhe

Die Auswertung der Daten nach diesem Flug zeigte zum ersten Mal, dass die Gerätetemperatur nicht unter  $0^\circ\text{C}$  fiel. Auch das  $\text{CO}$ -Warngerät schlug, wahrscheinlich aufgrund der höheren Innentemperatur im Tank, nicht an. Die Abnahme des Vordrucks in Kanal B fiel aufgrund des geringer eingestellten Wertes sehr klein aus. In Kanal A zeigten sich keine Veränderungen im Vergleich zu den anderen Flügen. Der höhere  $\text{CO}$ -Fluss hatte keinerlei Einfluss auf die Schwankungen des Mess-Signals in Kanal B. Diese zeigten sich unverändert im Bereich 500 - 200 hPa.

## 8.6 Résumé

Die Testflüge mit der M55-Geophysica waren notwendig, um SIOUX auch im Flug auf seine Zuverlässigkeit hin zu testen. Es zeigte sich, dass nicht alle Probleme, die während eines Fluges auftreten, sich auch am Boden beliebig reproduzieren lassen. Die Flüge lieferten folgende Erkenntnisse:

- Gerätetemperatur

Außer beim letzten Flug gelang es zu keiner Zeit, die Temperatur im Tank während des Fluges über der Nullgradgrenze zu halten. Selbst eine Einlaufphase von mehreren Stunden erwärmte das Gerät am Boden nur wenig über  $30^\circ\text{C}$ , was sicherlich auch auf die bereits tiefen Temperaturen in Russland Ende Oktober zurückzuführen war. Das Umströmen des Tanks mit der Umgebungsluft durch die Öffnungen im Außenlastcontainer und die geringen Isolationseigenschaften von Aluminium waren für den registrierten Temperaturabfall bis zum Teil unter  $0^\circ\text{C}$  ausschlaggebend. Bei den Berechnungen zur Wärmeentwicklung im Inneren des Drucktanks, die vorab von russischen Ingenieuren durchgeführt wurden, waren diese Minustemperaturen nicht ausreichend berücksichtigt worden.

Für zukünftige Einsätze muss auf jeden Fall die Außenhaut des Drucktanks besser isoliert werden. Durch eine zusätzliche Heizung im Inneren sollte die Möglichkeit gegeben sein, die Temperatur im Tank im Bedarfsfall zu erhöhen. Als Isolationsmaterialien würden sich bei-

spielsweise Fasermatten oder Isolierkissen aus Silicium-Fasern anbieten. Diese Materialien zeigten bereits beim Konverterofen ihre hervorragenden Isoliereigenschaften.

Eine zusätzliche Heizung bedeutet höheren Stromverbrauch. Da der maximale Leistungsverbrauch für das Gerät vorgegeben ist, können nicht beliebig viele Heizvorrichtungen in das Gerät integriert werden. Dies wäre aufgrund des geringen Platzangebots im Drucktank aber ohnehin nur schwer zu realisieren. Mit Heizbändern oder Heizplatten, die im Inneren des Geräts befestigt werden, ließe sich die Wärme gleichmäßig im Tank verteilen. Allerdings würde ein großer Teil der produzierten Wärme durch das Aluminium direkt nach außen abstrahlen. Durch das Auskleiden des Tanks mit Reflexionsmatten bzw. Anstreichen des Tankinnenraums mit reflektierender Farbe, könnte die Wärme ins Innere zurückgestrahlt werden. Die Heizung könnte so geregelt werden, dass sie beim Absinken der Tankinnentemperatur auf einen vorgegebenen Wert automatisch einschaltet.

- Datenaufzeichnung

Der Ausfall des Industrierechners Portax 104 hat gezeigt, wie wichtig ein zweiter Hauptrechner für zukünftige Messeinsätze ist. Zwar konnten mit dem Ersatzrechner die Mess-Signale und einige wichtige Geräteparameter aufgezeichnet werden, verschiedene Steuerfunktionen waren jedoch nicht mehr möglich (z. B. Schalten von Magnetventilen, Datentransfer zwischen Flugzeug und Messgerät). Da es sich bei dem Ersatzrechner um einen reinen Datenempfänger handelte, ließen sich messrelevante Einstellungen nicht mehr verändern. Es wäre sicherlich vorteilhaft, wenn auch mit dem Ersatzrechner Geräteparameter geändert werden könnten, wie beispielsweise die Umschaltzeit zwischen den Reaktionskammern.

- Druckregelungsventile

Eine weitere Schwachstelle des Mess-Systems SIOUX zeigte sich durch die Druckschwankungen in den Probengasleitungen der beiden Messkanäle. Es hat sich als eher ungeeignet erwiesen, den Konverter im Drucktank zu belassen. Die sehr lange Leitungsführung verursacht einen zu großen Druckabfall, der bei dem geringen Außendruck in 20 km Höhe durch die Regelventile nicht mehr auszugleichen ist. Das beschränkte Platzangebot im Drucktank lässt auch keine andere Platzierung der inneren Komponenten zu. Da die Strecke vom Einlass in die Reaktionskammern ohnehin so kurz wie möglich gewählt werden sollte, wäre es sicherlich sinnvoll, den Konverter direkt in den Einlass zu integrieren. Der dadurch im Inneren des Tanks freiwerdende Platz könnte dann anderweitig genutzt werden, z. B. durch eine weitere Mess-Einheit oder die notwendige Tankheizung.

Die PFA-Nadelventile erwiesen sich speziell in Kanal B als wenig zuverlässig. Größere Druckschwankungen konnten offensichtlich nicht mehr durch die Ventile ausgeglichen werden. Für weitere Einsätze sollten daher die Druckregelungsventile ausgetauscht werden. Des Weiteren bleibt zu überlegen, ob die Sensoren, die den Vordruck messen, nicht näher an die Ventile montiert werden.

- Probengaseinlass

Die teflonisierten Verschraubungen der Einlassleitungen erwiesen sich in Russland als undicht. Im Laborbetrieb konnten damit jedoch sehr gute Messergebnisse erzielt werden. Unklar ist, wie gleichmäßig die Teflonbeschichtungen die Edelstahloberfläche wirklich abdecken und auch an ihr haften. Sollten die Verschraubungen weiterhin zum Einsatz kommen, müssten diese Punkte geklärt werden.

- Sicherheitsmechanismen

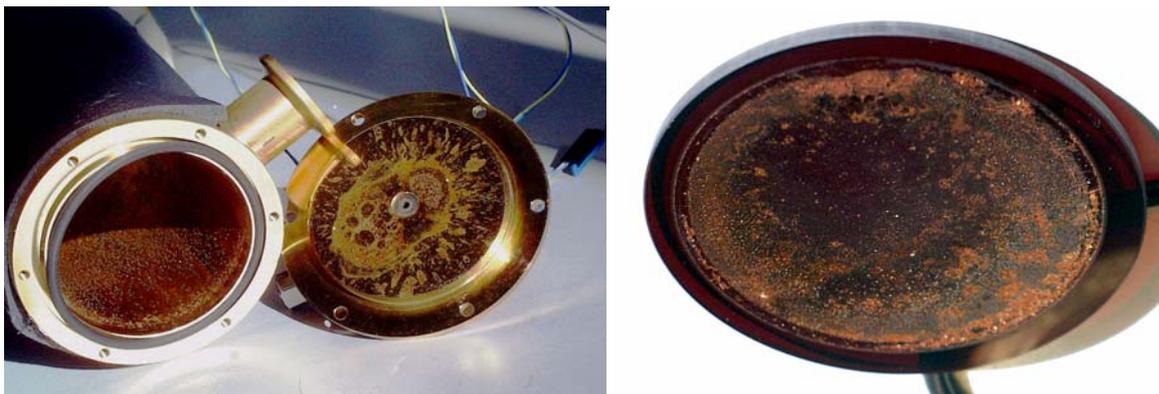
Das ausgetretene Kohlenmonoxid im Drucktank wurde durch das CO-Warngerät akustisch angezeigt. Bei höheren Betriebstemperaturen des Mess-Systems tritt kein CO aus. Als Alternative könnten andere Verschraubungen eingesetzt werden, die von starken Temperaturschwankungen unbeeinflusst bleiben.

Die Druckverhältnisse im Tank waren zu keiner Zeit im kritischen Bereich, so dass weder Sicherheitsventil und Berstscheibe noch Hilfspumpe zum Einsatz kamen. Sinnvoll wäre es, das Signal des Magnetventils aufzuzeichnen, das die Hilfspumpe steuert. So könnte unabhängig vom Drucksensor im Tank nachgeprüft werden, ob während des Fluges Undichtigkeiten im Druckcontainer auftraten.

Trotz der angesprochenen Probleme verliefen die Testflüge positiv. Die Erwartungen an das Mess-System SIOUX wurden erfüllt. Der automatische Betrieb des Geräts funktionierte bei allen 4 Flügen und Mess-Signale bis in 20 km Höhe wurden aufgezeichnet. Alle Messeinheiten konnten im Flug getestet werden. Der einfache Aus- und Einbau von Gerätekomponenten erwies sich vor Ort als sehr nützlich, da die Flugintervalle sehr dicht beieinander lagen. Trotzdem war es möglich, Umbauarbeiten am Gerät für jeden Flug vorzunehmen.

## 8.7 Nachtrag

Nach Rückkehr des Gerätes aus Russland verschlechterte sich die Zählrate der beiden Kanäle zusehends; besonders in Kanal B. Genauere Untersuchungen ergaben, dass die Goldoberfläche der Hauptreaktionskammer und auch der Rotlichtfilter stark verschmutzt waren (Abbildung 8.9). Zunächst wurde vermutet, dass die Goldlegierung der Kammern qualitativ nicht hochwertig war und Ozon die Oberflächen angegriffen haben könnte. Es war aber auch nicht auszuschließen, dass während des Messeinsatzes, solange sich die Vakuumpumpe im Standby-Betrieb befand, Abgase des Flugzeugs in die Kammern eindringen konnten.



*Abb. 8.9 Hauptreaktionskammer von Kanal B (links) und Rotlichtfilter (rechts)*

Zusätzliche Filter sollen daher zukünftig das Eindringen verschmutzter Luft in die Kammern verhindern. Eine Reduzierung der Saugleistung der Vakuumpumpe wird dabei in Kauf genommen. Der Reaktionskammerdruck wird durch die Filter von bisher 5 - 6 hPa auf etwa 7 hPa angehoben. Genauere Untersuchungen zum Auslöser der Verschmutzungen stehen noch aus.

# Kapitel 9

## Labortechnische Analyse der Flugdaten

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf den Labormessungen, die nach den Testflügen durchgeführt wurden, um die Auswirkungen von Temperaturabfall und Druckoszillationen auf die Messergebnisse zu beschreiben und wichtige Korrekturen für die Datenanalyse vorzugeben. Es wird berechnet, wie groß der durch Konverter und Leitungen verursachte Druckverlust in Kanal B ausfällt. Zudem wird die Änderung der Detektorempfindlichkeit in Abhängigkeit vom Vordruck und die Abnahme des Flusses durch die vom Normwert abweichenden Druckverhältnisse im Leitungssystem bestimmt. Weitere Untersuchungen werden bezüglich der Temperatur im Druckcontainer und der dadurch bedingten Temperaturabnahme in den Reaktionskammern durchgeführt. Zum Schluss wird der Einfluss der Druckschwankungen auf die Konversionseffizienz im Konverter geprüft und auch Angaben zur Aufenthaltszeit und Strömungsgeschwindigkeit des Probengases im Goldrohr gemacht.

### 9.1 Druckverlust durch Konverter und Gasleitung

Das Durchströmen eines Gases durch ein zylindrisches Rohr ist stets mit einem Druckabfall zwischen den beiden Rohrenden verbunden. Wie stark Konverter und Gasleitung den ohnehin geringen Druck im Leitungssystem absenken, kann anhand theoretischer Überlegungen abgeschätzt werden. Die im folgenden benutzten Gleichungen sind der Literatur zur Strömungsmechanik entnommen bzw. ihre Herleitung kann im Anhang F nachgeschlagen werden. Nachfolgend aufgeführte Volumenflüsse sind, solange nicht anders angegeben, stets auf die Standardwerte von Temperatur, Luftdruck und Dichte (273.15 K, 1013 hPa, 1.2928 kg/m<sup>3</sup>) bezogen.

Zunächst gilt es anhand der Reynoldszahl zu klären, ob im Leitungssystem eine laminare oder turbulente Strömung vorliegt. In Kanal B ist die Druckregelung vor dem Konverter so eingestellt, dass der Eingangsdruck durch das Regelventil auf 42 hPa abgesenkt wird. Der Volumenfluss beträgt 1.1 l/min bei einem Umgebungsdruck von  $p_0 = 1013$  hPa. Bei einem Druck von  $p = 42$  hPa entspricht dies einem Volumenfluss von  $V = V_0 \cdot (p_0/p) = 26.53$  l/min =  $0.44 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s. Der Fluss des Reduktionsmittels CO im Konverter, der im Mittel rund 3 ml/min beträgt, wird bei den nachfolgenden Rechnungen vernachlässigt.

Bei einem Durchmesser des Goldrohrs im Konverter von  $D = 4$  mm erhält man für die Querschnittsfläche  $A = (D/2)^2 \pi = 1.26 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>. Mit  $V$  und  $A$  lässt sich dann die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{w}$  im Rohr mit  $\bar{w} = V/A = 34.92$  m/s berechnen.

In die Bestimmung der Reynoldszahl gehen noch die Werte für die dynamische Viskosität und die Dichte von Luft ein. Beide Größen sind stark temperatur- und druckabhängig und müssen für die Betriebsbedingungen des Konverters ( $T = 300^\circ\text{C} = 573.15\text{ K}$ ,  $p = 42\text{ hPa}$ ) umgerechnet werden. Nach dem idealen Gasgesetz erhält man die Dichte aus  $\rho = \rho_0 \cdot p / p_0 \cdot T_0 / T = 0.0255\text{ kg/m}^3$ . Mit der Gleichung von Roth et al. (1989) lässt sich die dynamische Viskosität von Luft in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  direkt berechnen:

$$\eta(T) = 1.7188 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \left[ \left( \frac{T}{273.15\text{K}} \right)^{1.5} \left( \frac{384.15\text{K}}{T + 111\text{K}} \right) \right] \quad (\text{G9.1})$$

Die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Luft kann vernachlässigt werden. Damit erhält man  $\eta_{(T=300^\circ\text{C})} = 29.33\text{ }\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ .

Die Reynoldszahl ergibt sich zu:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot \bar{w} \cdot D}{\eta} = \frac{0.0255 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 34.92 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0.004\text{m}}{29.33\text{ }\mu\text{Pa} \cdot \text{s}} = 121 \quad (\text{G9.2})$$

Die Reynoldszahl liegt deutlich unter dem für laminare Strömungen in einer glatten Röhre kritischen Wert von 1000 bis 2500. Im Goldrohr liegt damit eine laminare Strömung vor und die bisher aufgestellten Gleichungen sind anwendbar.

Der Druckabfall im Rohr für laminare Strömungen berechnet sich aus:

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \bar{w} \cdot \eta \cdot l}{D^2} = \frac{32 \cdot 34.92 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 29.33\text{ }\mu\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot 0.5\text{m}}{(0.004\text{m})^2} = 10\text{ hPa} \quad (\text{G9.3})$$

Der im Mess-System SIOUX in Kanal B eingebaute Konverter führt also zu einem Druckabfall von 10 hPa, wenn er bei einem Druck von 42 hPa und einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  betrieben wird. Die Anordnung des Konverters führt dazu, dass die Probenluft nicht vom Konverter direkt in die Reaktionskammern strömt, sondern zusätzlich ein Leitungssystem von etwa 50 cm Länge mit einem Durchmesser von 4 mm durchlaufen muss; dabei sind Rohrbögen nicht mitberücksichtigt. Der Druckabfall für diese Leitungen kann mit obigen Gleichungen abgeschätzt werden. Die Probenluft kühlt nach dem Austritt aus dem Konverter sehr rasch ab und nimmt die Umgebungstemperatur an. Diese liegt in der Regel zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ . Geht man im Mittel von  $20^\circ\text{C}$  aus, so erhält man für die dynamische Viskosität  $\eta_{(T=20^\circ\text{C})} = 18.16\text{ }\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ . Unter Berücksichtigung des Druckabfalls von 10 hPa nach Austritt aus dem Konverter, beträgt der Druck in der Strömung nur noch rund 32 hPa. Für die Strömungsgeschwindigkeit des Probengases in der nachfolgenden Leitung bedeutet dies einen Anstieg auf  $\bar{w} = 46.03\text{ m/s}$ . Die Reynoldszahl ist  $\text{Re} = 386$  und die Strömung damit weiterhin laminar. Der Druckabfall in der Leitung berechnet sich zu  $\Delta p = 8\text{ hPa}$ .

Zusammengefasst beträgt der Druckverlust in der Probengasleitung des B-Kanals von der Regelungseinheit bis zum Eingang der Reaktionskammer rund 18 hPa. Diese Rechnungen setzen allerdings voraus, dass der Druck am Regelventil 42 hPa beträgt. Der Drucksensor befindet sich jedoch unmittelbar am Eingang der Vorreaktionskammer, d. h. wird dort 42 hPa gemessen, muss der Druck am PFA-Regelungsventil nach dem Einlass deutlich höher

liegen. Führt man obige Rechnungen in umgekehrter Richtung durch, so muss der Druck an dieser Stelle wenigstens 55 hPa betragen, damit sich an der Vorreaktionskammer 42 hPa einstellen. Da Verschraubungen und Rohrbögen bisher unberücksichtigt blieben, kann man sogar 60 hPa und mehr ansetzen.

Zusätzlich zum Umgebungsluftdruck (statischer Druck) wirkt während des Fluges am Einlassrohr ein negativer Staudruck. Da das Ansaugen der Probenluft in Flugrichtung nach hinten erfolgte, führte der Staudruck zu einer weiteren Druckreduzierung in der Einlassleitung. Die Auswertung der Flüge zeigte, dass der statische Druck in 20 km Höhe rund 58 hPa betrug. Der Druck am Probengaseinlass lag bei etwa 48 hPa, der Staudruck damit bei rund 10 hPa. Selbst bei vollständig geöffnetem PFA-Nadelventil war es daher unmöglich, das Probengas auf einen Druck von 42 hPa zu regeln.

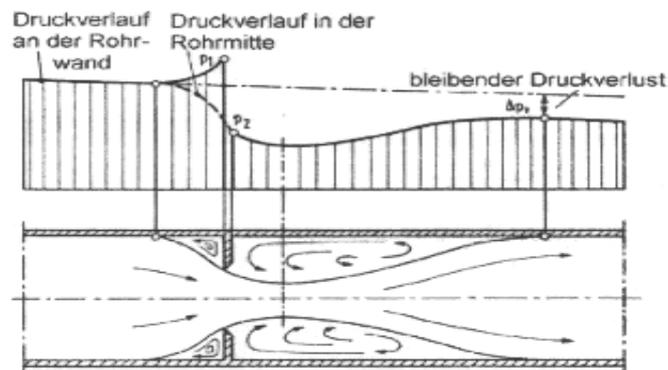
## 9.2 Druck-, Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit des verwendeten Detektors wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Vor allem muss die Abhängigkeit von Druck- und Temperaturänderungen in den Reaktionskammern genauer untersucht werden. Zu berücksichtigen ist auch der Wasserdampfgehalt der Probenluft, der allerdings im Fall von Stratosphärenmessungen keine Rolle spielt.

### 9.2.1 Druckabhängigkeit

Die Druckregelung in der Einlassleitung erfolgt mit PFA-Nadelventilen (siehe auch Kapitel 5.2.1). Der Probenfluss wird durch eine kritische Blende vor jeder Hauptreaktionskammer eingestellt. Während der Testflüge in Russland zeigte sich, dass die eingebauten Druckregelungsventile in großen Höhen das Probengas im System nicht mehr auf die vorgegebenen Drücke regeln konnten. Der Druckabfall in der Gasleitung sorgte auch gleichzeitig für eine Flussänderung in den beiden Kanälen, so dass die Empfindlichkeit der Detektoren stark herabgesetzt wurde. Wie stark der Fluss durch die Druckabnahme abfiel, wird im folgenden berechnet.

Der Strömungsverlauf in einer Blende wird durch deren scharfe Einlaufkante bestimmt, an der die Strömung von der Wand abreißt und sich frei ausbilden kann (Abbildung 9.1). Ganz im Gegensatz zu einer Düse, in der durch einen abgerundeten Einlauf und ein langes zylindrisches Rohrstück die Strömung gezwungen wird, den Konturen zu folgen.



*Abb. 9.1 Schematische Darstellung der Druck- und Strömungsverhältnisse an einer Blende*

Betrachtet man die Strömungsvorgänge in Blenden mit kleinem Öffnungswinkel als eindimensionalen Fall einer stationären Strömung in einem Stromfaden, d. h. wird der Zustand des Mediums an jedem Ort des Strömungsfeldes in der Blende als konstant angenommen, so gilt nach dem Kontinuitätsgesetz:

$$M = A \cdot w \cdot \rho = \text{const.} \quad (\text{G9.4})$$

- M – Massenstrom [kg/s]
- A – Strömungsquerschnitt [m<sup>2</sup>]
- w – Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
- ρ – Dichte des Strömungsmediums [kg/m<sup>3</sup>]

Nimmt die Strömungsgeschwindigkeit von  $w = 0$  beim Zustand  $p$ ,  $T$  und  $\rho$  mit abnehmendem Querschnitt bis zur engsten Stelle der Blende zu, so werden die Zustandsgrößen dort kritisch. Im kritischen Querschnitt  $A^*$  entspricht die Strömungsgeschwindigkeit dann der dort lokalen Schallgeschwindigkeit  $w^*$  und aus der Kontinuitätsgleichung folgt:

$$A \cdot w \cdot \rho = A^* \cdot w^* \cdot \rho^* \quad (\text{G9.5})$$

Die Strömungsgrößen im kritischen Querschnitt lassen sich nach Bernoulli aus den Ruhewerten an der Stelle (0) der Blende berechnen. Die genaue Herleitung der Gleichungen kann in der Literatur (Strömungsmechanik) nachgeschlagen werden. Für die Geschwindigkeit und die Dichte, die im engsten Querschnitt erreicht werden, erhält man:

$$w^* = \sqrt{2 \cdot R_L \cdot T_0 \cdot \left( \frac{\kappa}{\kappa + 1} \right)} \quad \text{und} \quad \rho^* = \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} \cdot \rho_0 \quad (\text{G9.6})$$

Bei Annahme einer adiabatisch verlaufenden Expansion in der Blende errechnet sich der Massenstrom wie folgt:

$$M = A^* \cdot \psi^* \cdot \sqrt{2 \cdot p_0 \cdot \rho_0} \quad \text{mit} \quad \psi^* = \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa + 1}} \quad (\text{G9.7})$$

$$\rho_0 = \frac{p_0}{R_L \cdot T_0} = \frac{p_0 \cdot M_{\text{molar}}}{R_{\text{uni}} \cdot T_0}$$

- M – Massenstrom [kg/s]
- A\* – kritische Strömungsquerschnitt [m<sup>2</sup>]
- p<sub>0</sub> – Druck vor der Blende [Pa]
- ρ<sub>0</sub> – Luftdichte vor der Blende [kg/m<sup>3</sup>]
- T<sub>0</sub> – Temperatur am Blendeneintritt [K]
- κ – Adiabatenkoeffizient  $\kappa = c_p/c_v$
- M<sub>molar</sub> – Molare Masse [kg/mol]
- R<sub>uni</sub> – Universelle Gaskonstante [J/(K·mol)]
- R<sub>L</sub> – Individuelle Gaskonstante für Luft [J/(K·kg)]

Mit den obigen Beziehungen kann der Massenstrom für die beiden Kanäle des Mess-Systems SIOUX berechnet werden. Die Durchmesser der kritischen Blenden betragen 3.05 mm für Kanal A und 2.1 mm für Kanal B. Der kritische Strömungsquerschnitt ergibt sich damit für A

zu  $7.3062 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$  und für B zu  $3.4636 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ . Die universelle Gaskonstante hat einen festen Wert und beträgt  $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ . Mit einer Molmasse von  $28.96 \text{ g/mol}$  für Luft erhält man für die individuelle Gaskonstante der Luft  $287 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ . Der Adiabatenkoeffizient ist eine dimensionslose Größe und ergibt sich aus dem Quotienten der spezifischen Wärmekapazitäten; für Luft beträgt er 1.4. Die Reaktionskammern in beiden Kanälen sind auf  $25^\circ\text{C}$  ( $298.15 \text{ K}$ ) geheizt, so dass die Temperatur am Blendeneintritt etwa den selben Wert annimmt. Der Druck vor den kritischen Blenden beträgt laut Herstellerangaben in Kanal A  $26 \text{ hPa}$ , in Kanal B  $42 \text{ hPa}$ . Die Massenströme der beiden Kanäle ergeben sich damit zu:

$$\text{Kanal A: } M = 4.45 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$$

$$\text{Kanal B: } M = 3.41 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$$

Den dazugehörigen Volumenstrom erhält man aus der Beziehung:

$$V = \frac{M}{\rho} \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{p}{R_L \cdot T} \quad (\text{G9.8})$$

- $R_L$  – Individuelle Gaskonstante für Luft [ $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ ]
- $p$  – Normalluftdruck [ $\text{hPa}$ ]
- $\rho$  – Luftdichte bei Normalbedingungen [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
- $T$  – absolute Temperatur bei Normalbedingungen [ $\text{K}$ ]

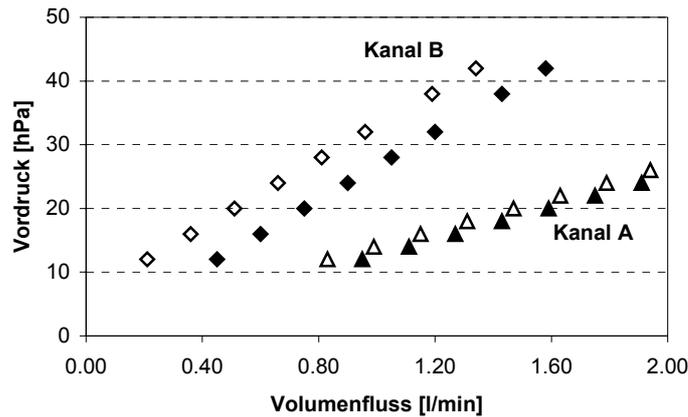
Unter Normalbedingungen ist  $p = 1013 \text{ hPa}$  und  $T = 273.15 \text{ K}$ , der Volumenstrom damit:

$$\text{Kanal A: } V = 2.65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 2.06 \text{ l/min}$$

$$\text{Kanal B: } V = 2.26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 1.58 \text{ l/min}$$

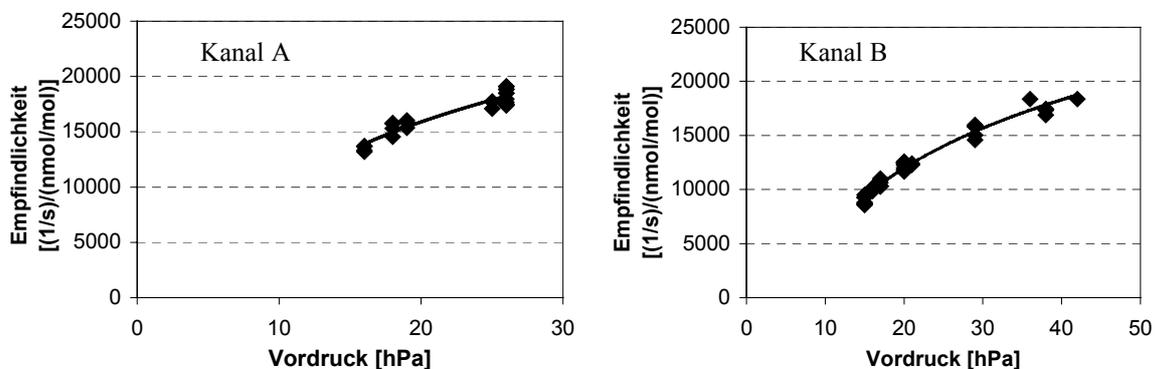
Laut Herstellerangaben beträgt der Volumenstrom in Kanal A  $1.7 \text{ l/min}$  und in Kanal B  $1.1 \text{ l/min}$ . Addiert man dazu den Ozonfluss, der für jeden Kanal vor der kritischen Blende zugegeben wird, so ergibt sich ein Gesamtfluss von etwa  $1.94 \text{ l/min}$  für Kanal A und  $1.34 \text{ l/min}$  für Kanal B. Der berechnete Volumenfluss liegt gegenüber den Herstellerangaben für Kanal A also um rund 6% höher und für Kanal B um etwa 15%.

Während der Testflüge in Russland ließ sich ab einer Höhe von etwa  $16 - 17 \text{ km}$  der Vordruck weder auf die  $26 \text{ hPa}$  in Kanal A noch auf die  $42 \text{ hPa}$  in Kanal B regulieren (siehe Kapitel 9.1 Konverterdruckverlust). Je höher das Flugzeug stieg, um so mehr fiel der Druck in den Leitungen und damit auch in den Reaktionskammern. Bei Erreichen der maximalen Flughöhe sank der Vordruck auf  $16 \text{ hPa}$  in Kanal A und  $15 \text{ hPa}$  in Kanal B, der Reaktionskammerdruck lag nur noch bei  $2 \text{ hPa}$  statt der nominalen  $6 \text{ hPa}$ . Wie stark der Fluss durch die Druckänderungen im Leitungssystem abfiel, lässt sich anhand der aufgestellten Gleichungen (G9.7) und (G9.8) berechnen. Abbildung 9.2 stellt den Volumenstrom in Abhängigkeit vom Vordruck für die beiden Kanäle A und B dar.



**Abb. 9.2** Volumenfluss in Abhängigkeit vom Vordruck - berechnet aus dem Blendendurchmesser (geschlossene Symbole) und laut Herstellerangaben (offene Symbole)

Die Empfindlichkeit der Detektoren wird mit zunehmender Höhe und abfallendem Fluss deutlich herabgesetzt. Die Empfindlichkeitsabnahme als Funktion des Vordrucks wurde im Labor untersucht. Dabei wurde der Eingangsdruck so weit abgesenkt, bis sich der Vordruck der beiden Kanäle auf Werte einstellte, wie sie im Flug auftraten. Danach konnte die Empfindlichkeit für verschiedene NO-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Vordruck bestimmt werden (Abbildung 9.3). Es zeigt sich eine Empfindlichkeitsabnahme von knapp 30% bei Abfall des Vordrucks von 26 hPa auf 16 hPa in Kanal A und von etwa 55% bei Abfall des Vordrucks von 42 hPa auf 15 hPa in Kanal B.



**Abb. 9.3** Empfindlichkeitsänderung in Abhängigkeit vom Vordruck

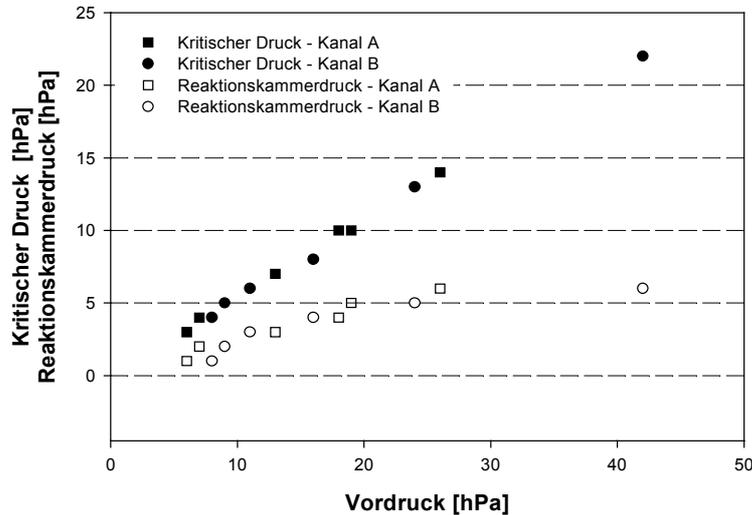
Mit dem Vordruck fiel auch der Druck in den Reaktionskammern ab. Im Folgenden wird untersucht, ob sich dabei auch kritische Druckverhältnisse an den Blenden einstellten.

Das kritische Druckverhältnis ist nur vom Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p/c_v = \kappa$  abhängig und daher für ein bestimmtes Gas konstant:

$$p^* \leq \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \cdot p_0 \quad (\text{G9.9})$$

- $p^*$  – kritische Druck [hPa]
- $p_0$  – Druck vor der kritischen Blende [hPa]
- $\kappa$  – Adiabatenkoeffizient  $\kappa = c_p/c_v$

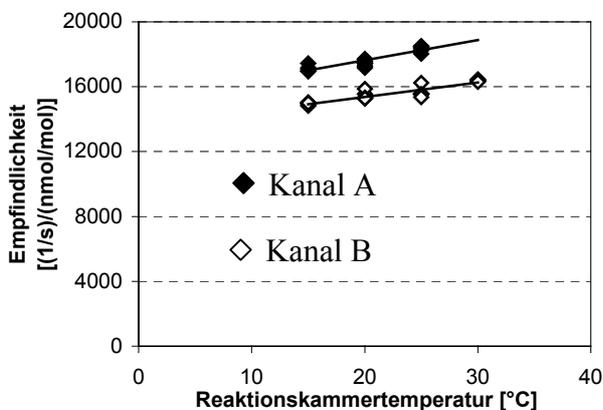
Für Luft ist  $\kappa = 1.4$  und damit das Verhältnis  $p^*/p_0 \leq 0.528$ . Der Druck vor der Blende muss also mindestens doppelt so groß sein wie der hinter der Blende gemessene Reaktionskammerdruck. In Abbildung 9.4 ist der berechnete kritische Druck und der gemessene Reaktionskammerdruck in Abhängigkeit vom Vordruck dargestellt. Dabei zeigt sich, dass das kritische Druckverhältnis von 0.528 in keinem der beiden Kanäle A und B überschritten wurde; die Strömungsverhältnisse blieben kritisch, da der Reaktionskammerdruck gleichermaßen mit dem Vordruck abnahm.



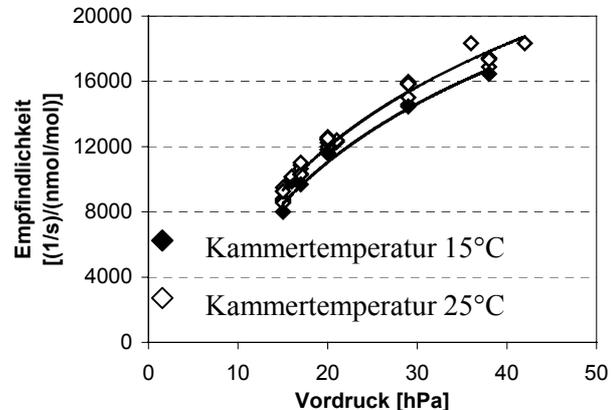
**Abb. 9.4** Reaktionskammerdruck und kritischer Druck in Abhängigkeit des Vordrucks der Kanäle A und B; das kritische Druckverhältnis von 0.528 zwischen Vordruck und Reaktionskammerdruck wird in keinem der beiden Kanäle erreicht

## 9.2.2 Temperaturabhängigkeit

Die Reaktionskammern werden im Betrieb auf 25°C geheizt. Während der Testflüge sank die Temperatur im Drucktank auf unter 0°C ab, so dass wegen der limitierten Heizleistung in den Reaktionskammern die Temperatur nicht konstant blieb und zum Teil nur 22°C betrug. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Kammertemperatur bei verschiedenen NO-Konzentrationen wurde im Labor untersucht (Abbildung 9.5a).



**Abb. 9.5a** Empfindlichkeitsabnahme in Abhängigkeit von der Kammertemperatur



**Abb. 9.5b** Empfindlichkeitsabnahme in Kanal B in Abhängigkeit vom Vordruck und der Kammertemperatur

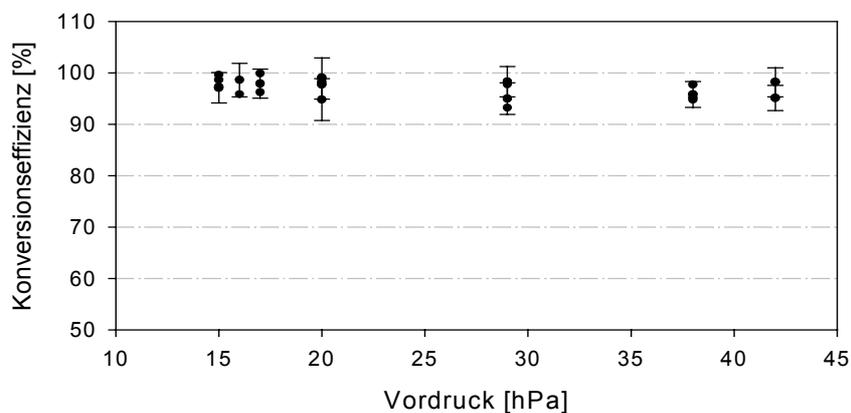
Für beide Kanäle beträgt die Abnahme der Empfindlichkeit rund  $90 \text{ (1/s)/(nmol/mol)}$  pro  $^{\circ}\text{C}$ . Weiterhin wurde überprüft, ob eine geringere Kammertemperatur Einfluss auf den Empfindlichkeitsverlust bei sinkendem Vordruck nimmt. Der Verlauf der Empfindlichkeitskurve in Abhängigkeit vom Vordruck zeigt sich jedoch unabhängig von der Kammertemperatur (Abbildung 9.5b). Die geringeren Messwerte bei  $15^{\circ}\text{C}$  stimmen dagegen gut mit der zuvor beobachteten Empfindlichkeitsabnahme bei sinkender Kammertemperatur überein.

### 9.2.3 Feuchteabhängigkeit

Je nach Konzentration des Wasserdampfs der Luft ändert sich die Empfindlichkeit der Detektoren. Der Grund besteht darin, dass Wassermoleküle besser als Luftmoleküle das angeregte  $\text{NO}_2$  über Stoßreaktionen abregen können. Eine Zunahme der Wasserdampfkonzentration führt also zu einer niedrigeren Empfindlichkeit der Detektoren. Mit der Geophysica werden Messungen vornehmlich in stratosphärischer Luft durchgeführt. Der Wasserdampfgehalt beträgt dort nur knapp  $4 \mu\text{mol/mol}$  und hat daher keinen Einfluss auf die Messungen. Durch die permanente Befeuchtung des Probengases im SIOUX-Gerät werden Änderungen der Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt der Luft aber ohnehin unterdrückt (siehe auch Kapitel 5.2.3).

## 9.3 Konversionseffizienz

Die Konversionseffizienz wurde für die Druckverhältnisse, wie sie im Konverter während der Testflüge auftraten, bestimmt. Die Messungen erfolgten im Bereich  $15 - 42 \text{ hPa}$ . Abbildung 9.6 stellt den Zusammenhang zwischen Konversionseffizienz und Konverterdruck (Vordruck) dar.

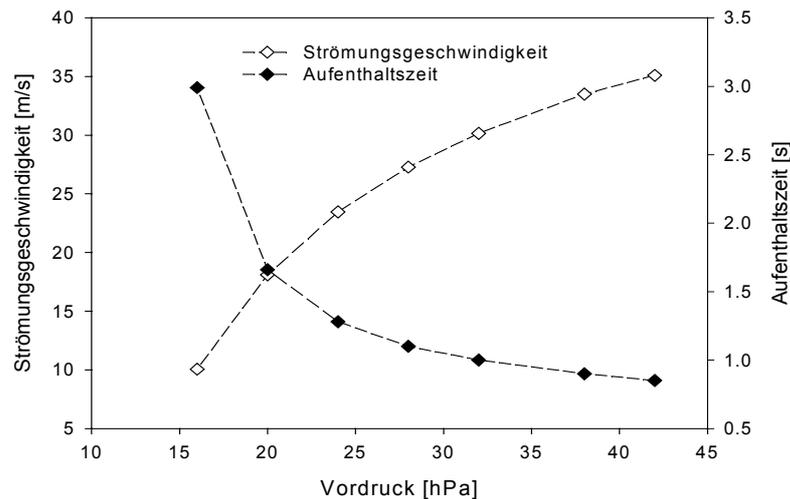


**Abb. 9.6** Konversionseffizienz in Abhängigkeit vom Konverterdruck (Vordruck)

Bei abnehmendem Druck verringert sich die Konversionseffizienz nicht. Dies steht im Widerspruch zu bisher gemachten Messungen, in denen die Konversionseffizienz nur bis etwa  $60 \text{ hPa}$  unabhängig vom Druck blieb (Kapitel 4.2.4). Diese Untersuchungen setzten allerdings stets einen konstanten Massenfluss voraus. Während der Testflüge änderte sich aufgrund des abnehmenden Vordrucks jedoch auch der Massenfluss. Diese Abhängigkeit soll nun weiter analysiert werden.

Zunächst wird aus dem Volumenfluss und dem Druck die zugehörige Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Gleichungen aus Abschnitt 9.1 bestimmt. Als Volumenfluss für die Rechnungen dient der vom Hersteller angegebene Ausgangswert von  $1.1 \text{ l/min}$  bei einem

Vordruck von 42 hPa. Der lineare Abfall des Flusses folgt der in Abbildung 9.2 dargestellten Geraden für Kanal B. Aus der Strömungsgeschwindigkeit lässt sich dann die Aufenthaltszeit des Probengases im Konverter bestimmen. Abbildung 9.7 zeigt den Zusammenhang zwischen Druck, Strömungsgeschwindigkeit und Aufenthaltszeit des Probengases im Konverter. Mit abnehmendem Druck und sinkendem Volumenfluss nimmt die Aufenthaltszeit des Probengases im Konverter deutlich zu. Dies erklärt, warum die Konversionseffizienz bei sehr niedrigem Druck im Konverter nicht abnimmt. Die Reaktionsrate der Stickstoffverbindungen an der Goldoberfläche des Konverters ist trotz niedrigerem Druck durch die verlängerte Aufenthaltszeit in etwa gleich.



**Abb. 9.7** Strömungsgeschwindigkeit und Aufenthaltszeit des Probengases im Konverter in Abhängigkeit vom Druck

Die Reaktionsvorgänge der reaktiven Stickstoffverbindungen im Konverter, werden in verschiedenen Veröffentlichungen theoretisch erklärt (Gormley and Kennedy, 1949; Murphy and Fahey, 1987; Kliner et al., 1997). Im idealen Fall werden alle reaktiven Stickstoffverbindungen  $\text{NO}_y$  an der Goldoberfläche konvertiert. Die Konversionseffizienz ergibt sich aus dem formelmäßigen Zusammenhang:

$$KE = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (\text{G9.10})$$

- KE – Konversionseffizienz  
 $C_0$  – Spurengaskomponente beim Eintritt in das Goldrohr  
 C – Konvertierte Spurengaskomponente beim Austritt aus dem Goldrohr

Im Falle laminarer Strömungsverhältnisse lässt sich der Quotient  $C/C_0$  durch die Gormley-Kennedy-Gleichung (GK) beschreiben.

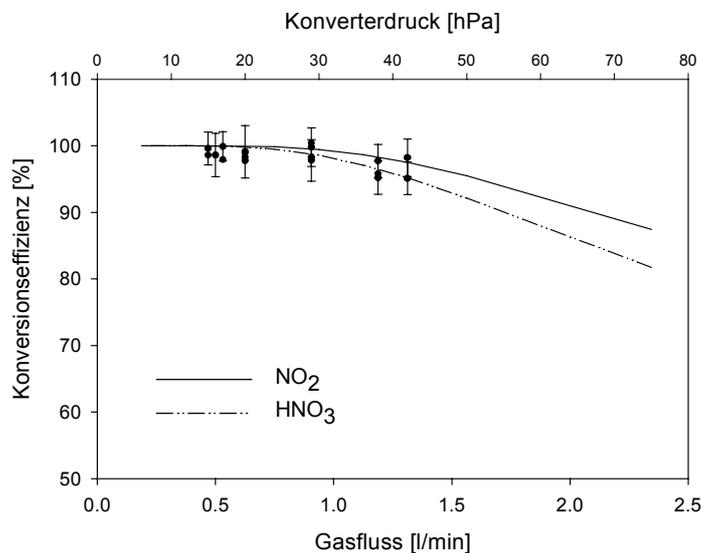
$$\frac{C}{C_0} = 0.819 \cdot e^{-14.6272\Delta} + 0.0976 \cdot e^{-89.22\Delta} - 0.01896 \cdot e^{-212\Delta} \quad (\text{G9.11})$$

Bei Konversionseffizienzen über 50% ist der erste Term der Reihenentwicklung ausreichend.  $\Delta$  hängt von dem Diffusionskoeffizienten der Spurengaskomponente, der Länge der reaktiven Schicht (Goldrohr) und vom Gasfluss ab:

$$\Delta = \frac{\pi \cdot D_G \cdot L}{4 \cdot F_V} \quad (\text{G9.12})$$

- $D_G$  – Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] des Gases in Luft  
 $F_V$  – Gasfluss [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]  
 $L$  – Länge der reaktiven Schicht [ $\text{cm}$ ]

Die Hauptbestandteile des  $\text{NO}_y$  in der Stratosphäre sind  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$ . Murphey and Fahey (1987) geben die Diffusionskoeffizienten in Luft für  $\text{NO}_2$  mit  $D_0 = 0.144 \text{ cm}^2/\text{s}$  und für  $\text{HNO}_3$  mit  $D_0 = 0.118 \text{ cm}^2/\text{s}$  an. Die Länge des Konverters beträgt 50 cm und der Standardgasfluss 1.1 l/min. Dieser nimmt nach Abbildung 9.2 mit dem Druck im Konverter (Vordruck) ab. Abbildung 9.8 zeigt die berechnete Konversionseffizienz für  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  sowie die gemessenen Konversionseffizienzen in Abhängigkeit vom Probengasfluss und dem Konverterdruck. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten. Die hohen Konversionseffizienzen auch bei niedrigem Druck erklären sich also durch den verminderten Fluss und der dadurch längeren Aufenthaltszeit des Probengases im Konverter.



**Abb. 9.8** Berechnete Konversionseffizienz für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  in Abhängigkeit von Gasfluss und Konverterdruck (Linien) plus Konversionseffizienz aus SIOUX-Daten (Werte mit Fehlerbalken)

Die mittels der GK-Gleichung berechnete Konversionseffizienz für Spurengase beinhaltet eine Reihe von Annahmen und Vereinfachungen, die die komplexen Vorgänge im Konverter nur näherungsweise beschreiben. Verbesserte Lösungsansätze bieten Cooney et al. (1974) oder Kliner et al. (1997). Für den hier untersuchten Druckbereich ergeben sich jedoch für alle Lösungsansätze nahezu identische Konversionseffizienzen. Auf weitere Darstellungen wird daher verzichtet.

Für den dritten Testflug am 26. Oktober 2001 wurde der Konverter vor das Druckregelungsventil in Kanal B platziert. Bei Drücken oberhalb 60 hPa ist mit keiner Änderung der Konversionseffizienz zu rechnen (Fahey et al., 1985). Unterhalb dieses Druckes bleibt, wie in diesem Abschnitt gezeigt, die Konversionseffizienz aufgrund des abnehmenden Flusses weiterhin hoch. Das bedeutet, die beiden Effekte kompensieren sich. Änderungen der Konversionseffizienz in Abhängigkeit vom Druck müssen daher bei der Auswertung der Testflüge nicht berücksichtigt werden, unabhängig von der Lage des Konverters.

# Kapitel 10

## Auswertung der NO/NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisse

In diesem Kapitel werden die während der Testflüge gemessenen NO- und NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisse dargestellt und diskutiert. Die Messprofile der einzelnen Flüge werden unter Berücksichtigung der bisher durchgeführten Korrekturen und der eingestellten Geräteparameter ausgewertet und die Unsicherheiten der Messungen im Rahmen einer Fehlerrechnung angegeben. Danach werden die Ergebnisse mit bereits veröffentlichten Daten früherer Messungen verglichen.

### 10.1 Datenverarbeitung

Die Datenauswertung umfasst die Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001. Da zwischen etwa 5 und 13 km Höhe die in Kapitel 8 genannten Druckoszillationen im Einlass-System von SIOUX auftraten, lassen sich die registrierten Signale in diesem Bereich nicht auswerten. Aus diesem Grund wird die Analyse nur für Höhen oberhalb 13 - 14 km durchgeführt. Die Aufzeichnung der Daten erfolgte mit einer Messfrequenz von 1 Hz und einem Integrationsintervall von 1 s. Die Nachweisgrenze beträgt für den Flug vom 26. Oktober 9 pmol/mol für NO und 16 pmol/mol für NO<sub>y</sub> und für den Flug vom 30. Oktober 13 pmol/mol für NO und 18 pmol/mol für NO<sub>y</sub>.

Die Umschaltzyklen zwischen Vor- und Hauptkammermessung waren mit 5 Sekunden sehr kurz. Ein Einschwingen des Mess-Signals nach einem Schaltvorgang konnte jedoch nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund sind mit Ausnahme der Signale aus der Hauptkammermessung von Kanal B alle registrierten Messwerte in die Auswertung miteingegangen. Bei Kanal B konnten aufgrund eines Softwarefehlers nicht alle Hauptkammerdaten verwertet werden. Dieser Umstand wird bei der Fehlerrechnung berücksichtigt.

Die Auswertung der Daten wurde wie folgt durchgeführt:

- Festlegung der auswertbaren Flugabschnitte
- Bildung von 20 s Mittelwerten
- Zusammenführung der einzelnen Datensätze
- Bestimmung von Offset, NAN, Empfindlichkeit und Konversionseffizienz aus Kalibrierungen
  - Berechnung des effektiven Hintergrunds (Signal der interferierenden Prozesse)
- Bestimmung von NO und NO<sub>y</sub> in nmol/mol

Die Volumenmischungsverhältnisse von NO und NO<sub>y</sub> werden wie folgt berechnet:

$$NO = \frac{HK_A - Off_A - U_{eff\_A}}{E_A} \quad (G10.1)$$

$$NO_y = \frac{HK_B - Off_B - U_{eff\_B}}{E_B} \quad \text{bzw.} \quad NO_{y\_conv.} = \frac{NO_y - NO}{KE} + NO \quad (G10.2)$$

$$\text{mit} \quad U_{eff\_A} = \frac{(VK_A - (HK_A - Off_A) \cdot NAN_A)}{(1 - NAN_A)} \quad (G10.3)$$

$$U_{eff\_B} = \frac{(VK_B - (HK_B - Off_B) \cdot NAN_B)}{(1 - NAN_B)} \quad (G10.4)$$

NO	–	Volumenmischungsverhältnis für NO [nmol/mol]
NO <sub>y</sub>	–	Volumenmischungsverhältnis für NO <sub>y</sub> [nmol/mol]
NO <sub>y_conv.</sub>	–	Volumenmischungsverhältnis des konvertierten NO <sub>y</sub> -Anteils [nmol/mol]
HK <sub>A</sub>	–	Zählrate im Hauptkammermodus in Kanal A [1/s]
VK <sub>A</sub>	–	Zählrate im Vorkammermodus in Kanal A [1/s]
HK <sub>B</sub>	–	Zählrate im Hauptkammermodus in Kanal B [1/s]
VK <sub>B</sub>	–	Zählrate im Vorkammermodus in Kanal B [1/s]
Off <sub>A</sub>	–	Offset des Detektors in Kanal A [1/s]
Off <sub>B</sub>	–	Offset des Detektors in Kanal B [1/s]
NAN <sub>A</sub>	–	Relativer Anteil des nicht in der Vorkammer abreagierten NO in Kanal A
NAN <sub>B</sub>	–	Relativer Anteil des nicht in der Vorkammer abreagierten NO in Kanal B
KE	–	Konversionseffizienz des NO <sub>y</sub> -Konverters

Die genaue Herleitung der Gleichungen ist in Anhang G angegeben.

## 10.2 Messunsicherheit

Die Messunsicherheit setzt sich aus einem systematischen und einem zufälligen Anteil zusammen. Die systematische Messunsicherheit ergibt sich aus einer Fehlerabschätzung aller eingesetzten Komponenten. Dazu zählen die Reinheit des eingesetzten Kalibrationsgasgemischs, die Genauigkeit der Massendurchflussregler usw. Zudem wird der statistische Fehler bei der Pulszählung der Photomultiplier berücksichtigt. Die zufällige Messunsicherheit ergibt sich aus der Variabilität des Offsetwerts, also des Gerätenullpunkts, der vor und nach einem Flug bestimmt wird. Seine Berechnung erfolgt durch die Mehrfachbestimmung des Wertes bei gleichen Ausgangsbedingungen. Die totale Messunsicherheit ergibt sich dann aus systematischem und zufälligem Anteil. Die genaue Fehlerabschätzung ist in Anhang H nachzulesen. Die einzelnen Beiträge an der Gesamtmessunsicherheit sind in den Tabellen T.10.1, T.10.2 und T.10.3 aufgeführt.

	Kanal A (%)	Kanal B (%)
Empfindlichkeit	6	7
Massendurchflussregler	2	2
Prüfgas	1	1
NAN	3	--
Konversionseffizienz	--	6
Software	--	3
Systematische Messunsicherheit	7	10

**T.10.1** Systematische Messunsicherheit der Kanäle A und B

Flug 26.10.01 19 km	Systematischer Anteil (%)	Zufälliger Anteil (pmol/mol) (1σ)	Zufälliger Anteil (%)	Gesamtmessunsicherheit (%)
NO	7	23 pmol/mol	4	11
NO <sub>y</sub>	10	114 pmol/mol	2	12

**T.10.2** Systematische und zufällige Beiträge zur Gesamtmessunsicherheit der NO- und NO<sub>y</sub>-Messungen vom 26. Oktober 2001

Flug 30.10.01 19 km	Systematischer Anteil (%)	Zufälliger Anteil (pmol/mol) (1σ)	Zufälliger Anteil (%)	Gesamtmessunsicherheit (%)
NO	7	25 pmol/mol	7	14
NO <sub>y</sub>	10	237 pmol/mol	3	13

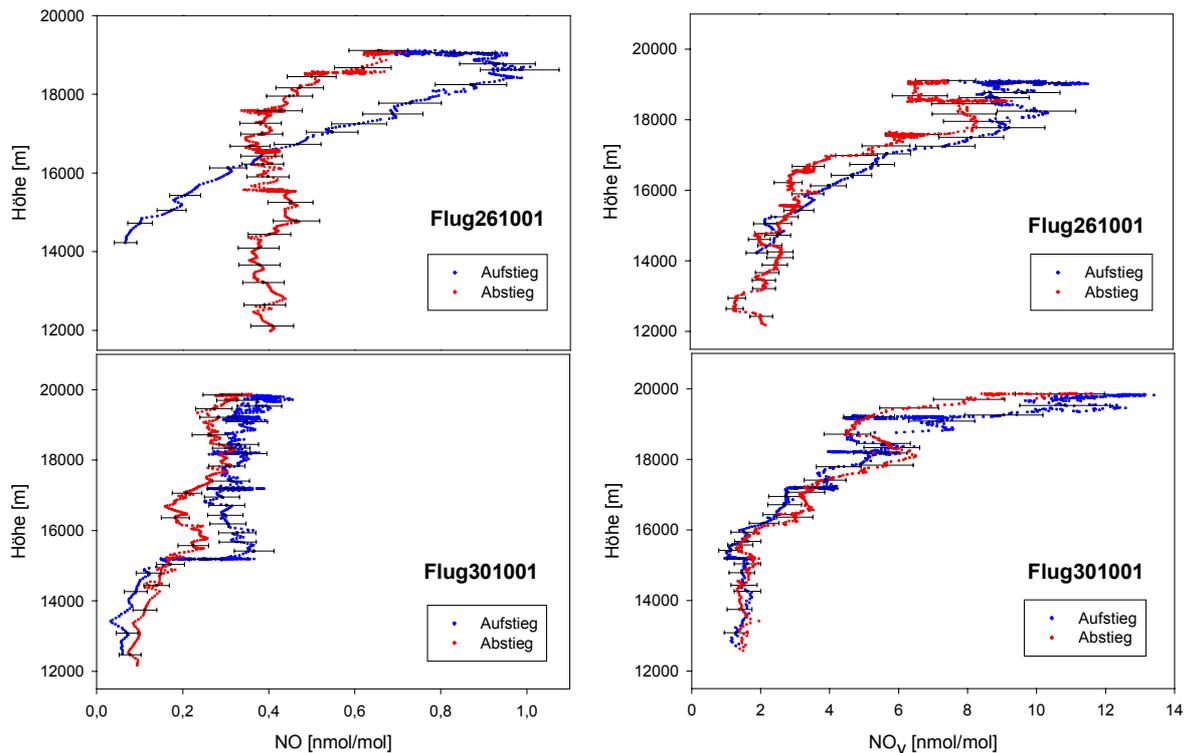
**T.10.3** Systematische und zufällige Beiträge zur Gesamtmessunsicherheit der NO- und NO<sub>y</sub>-Messungen vom 30. Oktober 2001

## 10.3 Ergebnisse

Reaktive Stickstoffverbindungen spielen bei stratosphärischen Spurengasprozessen eine wichtige Rolle. Katalytische Reaktionen mit NO und NO<sub>2</sub> liefern in weiten Teilen der Stratosphäre den größten Beitrag zu ozonzerstörenden Prozessen (Brasseur und Solomon, 1986). Auch in den Ozonabbauzyklen des Chlors und Wasserstoffs sind reaktive Stickstoffverbindungen involviert. Reaktives Chlor ist über die Verbindung ClONO<sub>2</sub> mit dem NO<sub>y</sub> gekoppelt und im Wasserstoffkreislauf besteht eine Verbindung über OH, dessen Konzentration in der unteren Stratosphäre zum Teil durch HNO<sub>3</sub> und NO gesteuert wird. Obwohl die in Russland durchgeführten Flüge in erster Linie dem Test des eingesetzten Mess-Systems SIOUX dienten, sollen die dort gewonnenen Daten ausgewertet und in die NO<sub>y</sub>-Klimatologie der Stratosphäre eingeordnet werden.

### 10.3.1 NO und NO<sub>y</sub> - Messungen

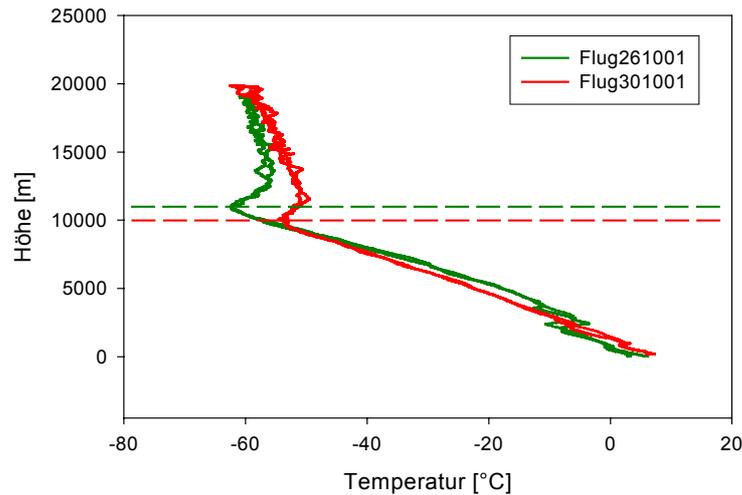
Abbildung 10.1 zeigt die gemessenen vertikalen NO- und NO<sub>y</sub>-Profile der Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001 beim Auf- und Abstieg. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den in Abschnitt 10.2 berechneten Unsicherheiten. Die Höhenangabe in den Diagrammen ist die aus dem Druck berechnete Höhe und stammt wie eine Reihe anderer Flugdaten (Druck, Temperatur, Position etc.) aus den Aufzeichnungen der Geophysica.



**Abb. 10.1** Auf- und Abstiegsprofile der NO und NO<sub>y</sub>-Volumenmischungsverhältnisse für die Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001

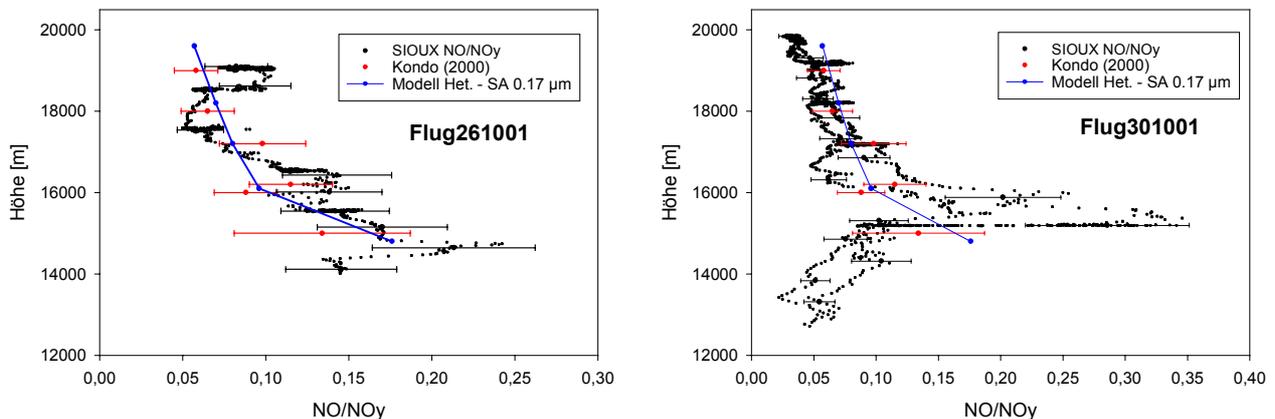
Erwartungsgemäß nehmen die Mischungsverhältnisse von NO und NO<sub>y</sub> mit der Höhe zu (Kondo et al., 2000). Vor allem die NO-Mischungsverhältnisse der beiden Flüge zeigen jedoch Variationen untereinander. Der Flug am 30. Oktober 2001 startete um die Mittagszeit, der am 26. Oktober 2001 am Vormittag. Die unterschiedlichen NO-Werte zwischen Auf- und Abstieg dieses Fluges müssen in Zusammenhang mit der tageszeitlichen Variation des NO gesehen werden (siehe auch Abschnitt 10.3.4). Tagsüber wird NO<sub>2</sub> durch die Reaktion mit atomarem Sauerstoff sowie durch Photolyse in NO umgewandelt. In der Nacht, wenn durch die Abwesenheit des Sonnenlichts keine Photonen zur Photolyse zur Verfügung stehen und damit auch keine Sauerstoff-Atome, reagiert das gesamte NO sehr schnell mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub>. Je nachdem zu welcher Tageszeit ein Flug durchgeführt wird, misst man hohe oder niedrige NO-Konzentrationen. Entsprechende Darstellungen finden sich auch in Brasseur et al. (1983).

Mit den Temperaturmessungen an Bord des Flugzeugs kann die Höhe der Tropopause für die beiden Flüge bestimmt werden. Dies geschieht gemäß der von der WMO vorgegebenen Standarddefinition, nach der die Tropopause an der Stelle oberhalb 500 hPa festzulegen ist, an der die Temperatur um weniger als 2 K pro Kilometer Höhe abfällt und für mindestens 2 km unterhalb dieses Wertes bleibt. Abbildung 10.2 zeigt für die Flüge die Höhe als Funktion der Temperatur zur Bestimmung der Tropopause. Am 26. Oktober lag sie bei ungefähr 11 km, am 30. Oktober bei etwa 10 km. Die Tropopause kann auch anhand des Ozon-Volumenmischungsverhältnisses oder des NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnisses bestimmt werden. Dies war jedoch aufgrund der fehlerhaften Messdaten unterhalb etwa 12 km Höhe nicht möglich.



**Abb. 10.2** Durchgehende Linien: Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe; gestrichelte Linien: Lage der Tropopause

Abbildung 10.3 zeigt das NO/NO<sub>y</sub>-Verhältnis für die Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001. Bei dieser Darstellung unberücksichtigt blieben die Aufstiegsdaten des Fluges vom 26. Oktober 2001. Kondo et al. (2000) führten 1994 Ballonmessungen von NO und NO<sub>y</sub> in Aire sur l'Adour / Frankreich (44°N) durch. Die dort gemessenen NO/NO<sub>y</sub>-Verhältnisse sind in der Abbildung ebenfalls dargestellt. Die Gesamtmessunsicherheit der Daten von Kondo et al. in 20 km Höhe wird mit 17% für die NO-Werte und mit 12% für die NO<sub>y</sub>-Werte beziffert. Die in den Diagrammen eingezeichneten Fehlerbalken für die SIOUX-Werte ergeben sich aus einer Gesamtmessunsicherheit von 11% für NO und 12% für NO<sub>y</sub> (26.10.01) bzw. 14% für NO und 13% für NO<sub>y</sub> (30.10.01). Insgesamt lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung des NO/NO<sub>y</sub>-Verhältnisses zwischen den von SIOUX und den von Kondo gemessenen Daten erkennen.



**Abb. 10.3** NO/NO<sub>y</sub>-Verhältnis der SIOUX-Daten vom 26. und 30. Oktober 2001 (schwarz) verglichen mit den Ballondaten aus Kondo et al. (2000) von 1994 in Aire sur l'Adour/Frankreich (rot); Box-Modell-Berechnung unter Berücksichtigung heterogener Reaktionen an Sulfat-Aerosolen mit Radien kleiner 0.17 µm (blau)

Anhand der ebenfalls in Kondo et al. veröffentlichten NO/NO<sub>y</sub>-Verhältnisse, die mit Hilfe eines Box-Modells bestimmt wurden, erkennt man, dass heterogene Prozesse bei der Verteilung reaktiver Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub> in der Stratosphäre beachtet werden müssen. In den Berechnungen berücksichtigt wurden heterogene Reaktionen an Sulfat-Aerosolen mit

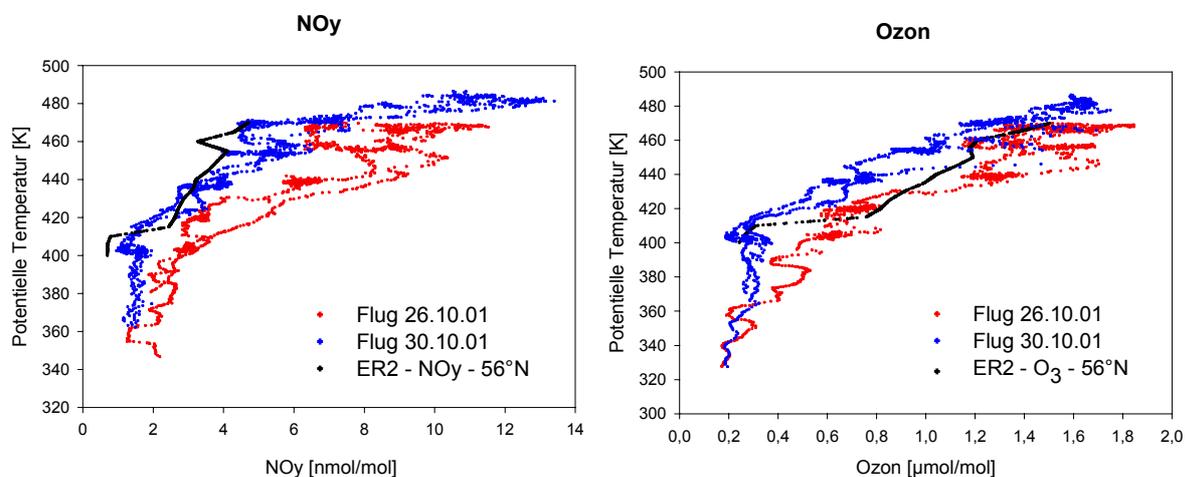
Radien kleiner 0.17  $\mu\text{m}$ . Die Diagramme zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

### 10.3.2 Ozon und NO<sub>y</sub> - Messungen

Zusätzlich zum Mess-System SIOUX war während der Testflüge auch das Ozonmessgerät FOZAN des russischen Central Aerological Observatory CAO an Bord der Geophysica integriert, das Ozondaten für die letzten beiden Flüge aufzeichnete. FOZAN nutzt die chemilumineszente Reaktion des Ozons an der Oberfläche eines Farbstoffplättchens aus Rodamin B, Rodamin 6G und Kumarin 153. Die Lichtintensität wird von einem Photomultiplier erfasst und ist proportional zur Ozonkonzentration. Das Instrument ist geeignet, Konzentrationen im Bereich von 10 – 1000 nmol/mol zu erfassen; die Unsicherheit beträgt 10%, die Messfrequenz 0.5 Hz.

Abbildung 10.4 stellt das Ozon- und NO<sub>y</sub>-Volumenmischungsverhältnis der Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001 dar. Um die Ergebnisse mit der Ozon- und NO<sub>y</sub>-Klimatologie auf der Basis von ER-2 Flügen vergleichen zu können, sind die Daten gegen die potentielle Temperatur aufgetragen.

Die eingetragenen ER-2 Profile sind der Veröffentlichung von Strahan (1999) entnommen, die Daten von mehr als 140 ER-2 Flügen klimatologisch geordnet und zusammengefasst hat. Die dargestellten Messwerte beziehen sich auf Daten bei 56 Grad nördlicher Breite im Zeitraum September bis November. Der Gesamtfehler des NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisses wird von ihr mit 20% angegeben, der des Ozons mit 3%.



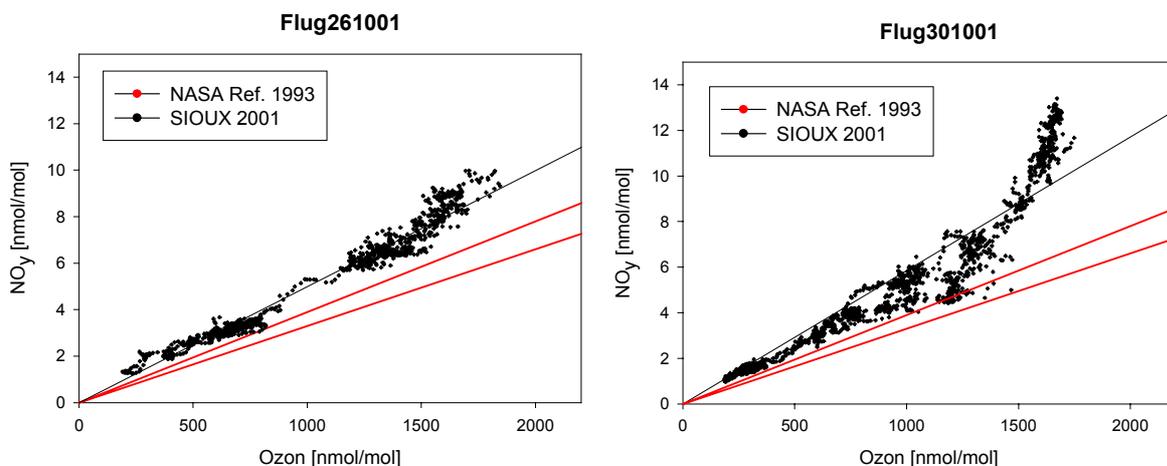
**Abb. 10.4** Ozon- und NO<sub>y</sub>-Volumenmischungsverhältnisse der Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001 verglichen mit der Ozon- und NO<sub>y</sub>-Klimatologie von ER-2 Flügen des selben Breitengrads für den Zeitraum September bis November (Strahan, 1999)

Zu erkennen ist die Zunahme der Volumenmischungsverhältnisse von Ozon und NO<sub>y</sub> mit der Höhe. Die mittlere Abweichung der mit FOZAN gemessenen Ozonwerte beträgt gegenüber den mit der ER-2 gemessenen Mischungsverhältnissen  $15\% \pm 10\%$ . Die mit SIOUX gemessenen NO<sub>y</sub>-Werte liegen deutlich über den Daten von Strahan (zum Teil über 50%). Erklärbar ist dieser Anstieg des NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisses nur, wenn während der Flüge Luftmassen aus polaren Gebieten gemessen wurden. Die Herkunft der Luftmassen wird anhand von Trajektorien in Abschnitt 10.3.7 besprochen.

### 10.3.3 Korrelation zwischen NO<sub>y</sub> und Ozon

Die Ozon- und NO<sub>y</sub>-Volumenmischungsverhältnisse weisen in der unteren Stratosphäre eine kompakte Korrelation auf. Da die Größen einzeln betrachtet einer großen Variabilität unterliegen, werden beide in ein direktes Verhältnis zueinander gesetzt. Ein Zusammenbrechen der NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Korrelation ist immer ein Zeichen für eine schnelle chemische Prozessierung eines der beteiligten Spurengase.

Gemeinsamkeiten herrschen bei den Quell- und Abbaugebieten sowie den Transport- und Mischprozessen von NO<sub>y</sub> und Ozon. In der unteren Stratosphäre verhalten sich beide nahezu inert und besitzen eine lange photochemische Lebenszeit (mehrere Monate unterhalb 25 km (Solomon et al., 1985)). Die Produktion beider Spurengase findet am intensivsten in den Tropen statt. Gemäß den auf- und absteigenden Ästen der Brewer-Dobson-Zirkulation sorgen pol- und abwärts gerichtete Transportprozesse für den Anstieg der Konzentrationen in Richtung höhere Breiten der unteren Stratosphäre. Das NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnis nimmt in den Tropen sehr schnell mit der Höhe ab und liegt um einen Faktor 2 niedriger (in 20 km Höhe) als in den mittleren Breiten. Grund hierfür ist die Ozonproduktion, die in den Tropen in geringeren Höhen (25 – 40 km) einsetzt als die des NO<sub>y</sub> (35 – 40 km) (Proffitt et al., 1989; Murphy et al., 1993; Fahey et al., 1996). Durch vertikale Mischprozesse wird das O<sub>3</sub> offensichtlich effizienter nach unten transportiert als das NO<sub>y</sub> (Strahan, 1999). Besonders deutlich ist die Zunahme des NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnisses am Rand des Polarwirbels ausgeprägt. Es wird angenommen, dass der NO<sub>y</sub>-Anteil in diesen Breiten nahezu konserviert wird (abgesehen von Sedimentationsvorgängen an Aerosolen), während das Ozon aufgrund photochemischer Prozesse langsam abnimmt (Proffitt et al., 1992). In der Winterhemisphäre sind in den Subtropen und am Rand der Polarregionen die Gradienten des NO<sub>y</sub> und O<sub>3</sub> stark ausgebildet, in den Tropen und mittleren Breiten dagegen eher flach. Dies zeigt, dass im Winter die Verteilung beider Gase vornehmlich durch dynamische Prozesse bestimmt wird. Zu allen anderen Jahreszeiten verläuft der O<sub>3</sub>-Gradient flacher als der des NO<sub>y</sub> und unterstreicht damit den zunehmenden Einfluss chemischer Prozesse an der Gesamt Ozonverteilung. Der Anteil des Ozons ist in mittleren und hohen Breiten im Frühjahr größer als im Herbst, damit das NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnis im Herbst größer als im Frühjahr (Fahey et al., 1996). Murphy et al. (1993) bestimmten das NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnis in den mittleren Breiten (20° – 60°) der unteren Stratosphäre zu 0.0025 – 0.004, in den Tropen zu 0.0015 – 0.002. Im Polarwirbel liegt dieses Verhältnis bei 0.005 und mehr.

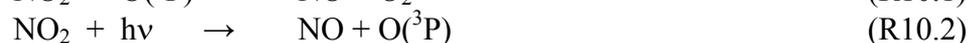


**Abb. 10.5** NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnis über Zhukovsky (55°N) mit Regressionsgeraden (schwarz) und Vergleich mit den Ergebnissen früherer ER-2 Messungen (56°N) als Referenzbereich (rot) (NASA Ref. Pub. 1292, Vol. III, 1993)

Die Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001 zeigen ein Verhältnis von 0.005 bis 0.006, zeitweise sogar noch größer (Abbildung 10.5). Der parabelförmige Anstieg des NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Verhältnisses bei den beiden Flügen ist oberhalb 16 km Höhe (etwa 4 nmol/mol NO<sub>y</sub>) schwach und ab einer Höhe von 18 km (etwa 8 nmol/mol NO<sub>y</sub>) besonders deutlich ausgeprägt. Der Anstieg ist auf die starke Zunahme des NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisses zurückzuführen. Ein Zusammenhang mit den technischen Problemen am Gerät ist nicht auszuschließen, da die Abweichung vom linearen Verlauf der NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Korrelation etwa zu dem Zeitpunkt eintritt, an dem auch der Druckabfall im Probengaslauf des Systems zu beobachten war. Die Berechnung der Rückwärtstrajektorien in Abschnitt 10.3.7 wird klären, ob Luftmassen eines sich aufbauenden Polarwirbels oder doch die Druckoszillationen im System für die hohen NO<sub>y</sub>-Messwerte verantwortlich sind.

### 10.3.4 Der Anteil von NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Der NO-Gehalt in der Atmosphäre zeigt eine starke tageszeitliche Variation. Tagsüber wird NO<sub>2</sub> durch die Reaktion mit atomarem Sauerstoff sowie durch Photolyse in NO umgewandelt:



In der Nacht, wenn aufgrund fehlender Sonnenstrahlung keine Photonen zur Photolyse zur Verfügung stehen und damit auch keine Sauerstoff-Atome, reagiert das gesamte NO sehr schnell mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub>:



Tagsüber stellt sich bei hohem Sonnenstand innerhalb weniger Minuten ein photostationäres Gleichgewicht (alle zeitlichen Ableitungen = 0) zwischen NO<sub>2</sub> und NO ein:

$$(\text{JNO}_2 + [\text{O}] \cdot k_1) \cdot [\text{NO}_2] = [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \cdot k_2$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{[\text{O}_3] \cdot k_2}{\text{JNO}_2 + [\text{O}] \cdot k_1} \quad (\text{G10.5})$$

Für Höhen unterhalb 30 km ist:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{[\text{O}_3] \cdot k_2}{\text{JNO}_2} \quad (\text{G10.6})$$

Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO kann aus der gemessenen Ozonkonzentration, der Temperatur (aufgrund der Temperaturabhängigkeit von NO + O<sub>3</sub>) sowie der Photolyserate JNO<sub>2</sub> näherungsweise bestimmt werden.

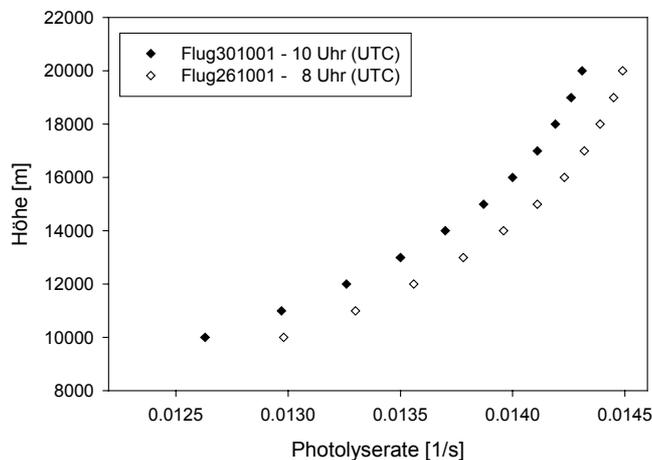
Bei der Reaktion (R10.3) handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion. Die zugehörige Reaktionskonstante kann in der Veröffentlichung „Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies“ (JPL Publication 02-25, 2003) der NASA nachgeschlagen bzw. nach den dort gemachten Angaben berechnet werden. Für die Temperaturabhängigkeit einer bimolekularen Reaktionen gilt das Arrhenius-Gesetz:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{G10.7})$$

A ist der Arrhenius-Faktor, R die Gaskonstante, E die Aktivierungsenergie und T die Temperatur. Für die Reaktion (R10.3) ist  $A = 3 \cdot 10^{-12}$  und  $E/R = 1500$ ; diese Werte werden aus Experimenten bestimmt. Je nach Temperatur variiert der Geschwindigkeitskoeffizient zwischen  $k = 1.95 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$  bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $k = 3.49 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$  bei  $T = 222 \text{ K}$ .

Die Berechnung der Photolyserate  $J\text{NO}_2$  bedarf eines größeren Aufwands, denn die Geschwindigkeit der Photolysereaktionen hängt von der Lichtmenge ab, die in der Atmosphäre zur Verfügung steht, also zum Großteil vom Sonnenstand und der Tages- und Jahreszeit. Aber auch die Zusammensetzung der Atmosphäre hat einen entscheidenden Einfluss auf das Strahlungsfeld. Die physikalische Größe, mit der das Strahlungsfeld innerhalb der Atmosphäre beschrieben wird, ist die spezifische Intensität. Durch Integration der Intensität über alle Raumwinkel erhält man den aktinischen Fluss, der für die Berechnung der Photolyserate entscheidend ist. Der aktinische Fluss wird durch Absorption und Streuung innerhalb der Atmosphäre stark beeinflusst. Direktes Sonnenlicht macht den größten Anteil aus, aber auch Streulicht darf nicht vernachlässigt werden. Der Einfluss von Bodenalbedo\* auf stratosphärische Photolyseraten ist genauso zu berücksichtigen wie die Reflexion des Sonnenlichts an Wolken und Aerosolen.

Zur Berechnung von Photolyseraten stehen eine Reihe von Modellen zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde  $J\text{NO}_2$  mit Hilfe des Strahlungstransportmodells „Stars“ (System for Transfer of Atmospheric Radiation) bestimmt (Ruggaber et al, 1994). Berechnungsgrundlage sind Längen- und Breitengrad, Datum und Tageszeit sowie der Grad der Bedeckung für einen bestimmten Höhenbereich (Abbildung 10.6).



**Abb. 10.6** Photolyserate  $J\text{NO}_2$  in Abhängigkeit von der Höhe

Anhand der Daten erkennt man, dass die Photolyserate  $J\text{NO}_2$  nur schwach mit der Höhe variiert. Zwischen 10 km und 20 km Höhe steigt sie um etwa 12% an (10 Uhr (UTC) 55°N etwa 0.0126 (1/s) in 10 km und 0.0143 (1/s) in 20 km Höhe). Dies liegt daran, dass  $\text{NO}_2$ -Moleküle durch Photonen bis zu einer Wellenlänge von 420 nm photolysiert werden und die starke Absorption des Lichts durch  $\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$  unterhalb von 320 nm damit einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Photolyserate hat.

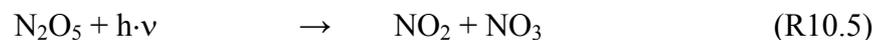
\* Bodenalbedo: Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon am Boden reflektiert wird

Aus Gleichung (G10.6) lässt sich die NO<sub>2</sub>-Konzentration berechnen. Allerdings kann dieser Wert streng genommen nur als untere Grenze verstanden werden. Bei hinreichender Sonneneinstrahlung können andere photochemische Oxidantien (z. B. HONO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>) durch Photolyse ebenfalls NO<sub>2</sub> freisetzen. Deren Anteil ist jedoch von untergeordneter Rolle.

NO und NO<sub>2</sub> zeigen einen charakteristischen Tagesgang. Durch schnelle Reaktionen verändert sich das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander, die Summe aus beiden bleibt nahezu konstant. NO ist nur tagsüber vorhanden, da es überwiegend durch Photolyse von NO<sub>2</sub> gebildet wird. Nach Sonnenuntergang reagiert NO sehr schnell mit Ozon und erzeugt NO<sub>2</sub>, das nachts über die Reaktion



N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildet. Dieses stellt ein Reservoir für NO<sub>x</sub> dar und erklärt den leichten Rückgang der NO<sub>2</sub>-Konzentration während der Nacht. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird bei Sonnenaufgang sehr schnell photolysiert und zu NO<sub>2</sub> zurückgebildet:



NO<sub>3</sub> wird sofort wieder photolysiert:



Bei Wellenlängen über 641 nm findet keine Dissoziation mehr statt, da die Energie des Lichts nicht mehr ausreicht, um die Bindungsenergie zu überwinden. 90% des NO<sub>3</sub> photolysieren nach Reaktion (R10.6) (DeMore et al., 1994). Da die Photolyserate sehr groß ist, existiert NO<sub>3</sub> während des Tages nicht, sondern liegt nur nachts in nennenswerten Konzentrationen in der Atmosphäre vor. Reaktion (R10.4) läuft tagsüber also nicht ab, da kein NO<sub>3</sub> vorhanden ist. Da die Testflüge in Russland am Tag stattfanden ist der Anteil von NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> am Gesamt-mischungsverhältnis von NO<sub>y</sub> damit vernachlässigbar.

### 10.3.5 Der HNO<sub>3</sub>-Anteil

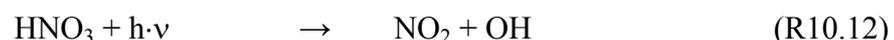
Die reaktiven Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub> liegen in der unteren Stratosphäre vornehmlich in der Form des HNO<sub>3</sub> vor. Dieses wird gebildet durch die Reaktion



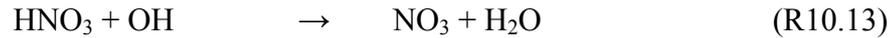
und die heterogenen Prozesse an flüssigen Sulfataerosolen:



N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BrNO<sub>3</sub> und ClNO<sub>3</sub> werden über die Reaktion des NO<sub>2</sub> mit Radikalen gebildet. Die Rückbildung des HNO<sub>3</sub> zu NO<sub>x</sub> erfolgt entweder durch Photolyse



oder die Reaktion

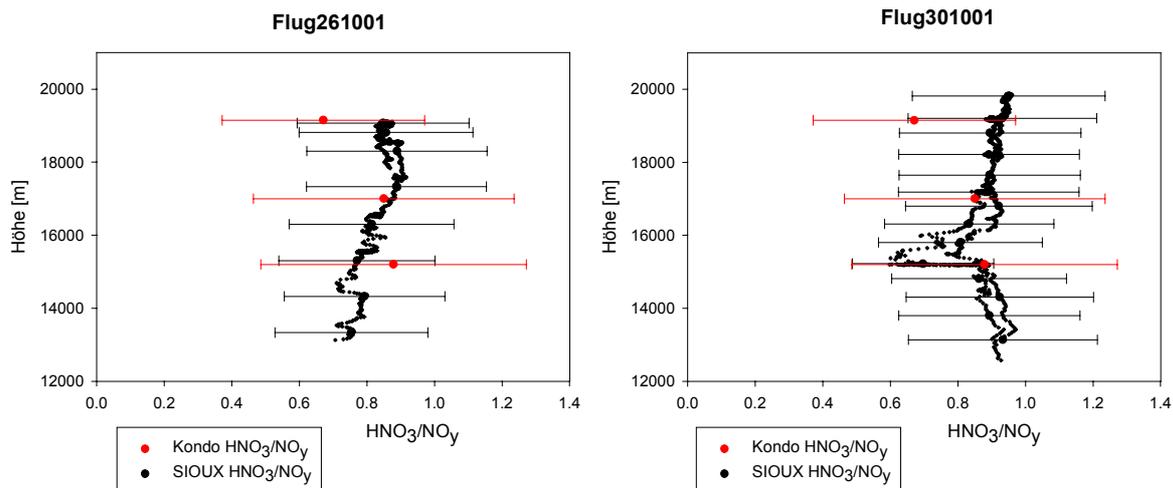


Auch N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BrNO<sub>3</sub> und ClNO<sub>3</sub> können photolysiert werden und erneut NO<sub>2</sub> bilden. Während HNO<sub>3</sub> bei niedrigem bis mäßigem Aerosolanteil in der Atmosphäre überwiegend durch die Reaktion (R10.8) gebildet wird, dominieren die heterogenen Reaktionen (R10.10 und R10.11) bei hohen Aerosolkonzentrationen in der unteren Stratosphäre. Der Abbau des HNO<sub>3</sub> erfolgt vorwiegend durch die Photolysereaktion (R10.12), besonders oberhalb von 20 km Höhe. Die photochemische Lebenszeit des HNO<sub>3</sub> wird mit 2 Tagen in 34 km Höhe angegeben und steigt auf bis zu 15 Tagen in 24 km Höhe (Jucks et al., 1999).

ER-2 Messungen haben gezeigt, dass NO, NO<sub>2</sub> und das Verhältnis NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub> in der unteren Stratosphäre (unterhalb 20 km) einen charakteristischen Verlauf haben (Gao et al., 1997). Sind die Mischungsverhältnisse von NO<sub>x</sub> und NO<sub>y</sub> bekannt, so kann der HNO<sub>3</sub>-Anteil abgeschätzt werden. Der Anteil des HNO<sub>3</sub> macht zusammen mit dem NO<sub>x</sub> zwischen 17 und 20 km Höhe mehr als 90% des NO<sub>y</sub> aus. In der Stratosphäre der mittleren Breiten gilt:

$$[\text{HNO}_3] \approx [\text{NO}_y] - [\text{NO}_x] \quad (\text{G10.8})$$

Abbildung 10.7 zeigt den berechneten HNO<sub>3</sub>-Anteil im Verhältnis mit NO<sub>y</sub> für die beiden Flüge vom 26. und 30. Oktober 2001. Ebenfalls eingetragen ist das von Kondo et al. 1994 gemessene HNO<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnis in Air sur l'Adour. Die Gesamtmessunsicherheit des HNO<sub>3</sub> wird von Kondo mit 43% in 20 km Höhe angegeben, die des NO<sub>y</sub> mit 12%; der Fehler des HNO<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnisses beträgt 55%. Die Gesamtmessunsicherheit des SIOUX-Verhältnisses beläuft sich auf 30%. Deutlich zu erkennen ist der konstante Verlauf des Verhältnisses über einen großen Höhenbereich. Am 26. Oktober 2001 beträgt das HNO<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnis etwa 0,8, am 30. Oktober 2001 rund 0,9. Beide Werten stimmen sehr gut im Rahmen der Fehlergrenzen mit den von Kondo gemessenen Daten überein. Jucks et al. (1999) geben in ihrer Veröffentlichung das HNO<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnis für den Bereich der unteren Stratosphäre (unterhalb 20 km) mit ungefähr 1 an. In niederen Breiten ist das Verhältnis aufgrund großer Photolyseraten für HNO<sub>3</sub> geringer.



**Abb. 10.7** HNO<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnis der SIOUX-Daten vom 26. und 30. Oktober 2001 verglichen mit den Ballondaten von Kondo et al. in Aire sur l'Adour/Frankreich

### 10.3.6 Querempfindlichkeiten

Im Konverter werden neben den reaktiven Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub> weitere Stoffe zu NO konvertiert, die nicht zur Stickstoff-Familie gerechnet werden; dazu zählen Cyanwasserstoff (HCN) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>).

Der Anteil des NH<sub>3</sub> in der Stratosphäre ist vernachlässigbar, da es schon zuvor durch Umwandlungsprozesse in der Troposphäre aus der Luft entfernt wird. Das HCN-Volumenmischungsverhältnis beträgt in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre durchschnittlich 0.150 - 0.190 nmol/mol (Kondo et al., 1997) mit keinen nennenswerten Unterschieden zwischen Troposphäre und Stratosphäre (Coffey et al., 1981). Die Konversionseffizienz des HCN wird durch mehrere Faktoren, wie Konvertertemperatur, Feuchte und Ozonkonzentration im Proben gas, beeinflusst. Fahey et al. (1985) zeigten, dass die Konversionseffizienz für HCN in feuchter Luft im Mittel um einen Faktor 3 - 5 niedriger liegt als in trockener Luft. Die Zugabe von 0.5% - 2.5% H<sub>2</sub>O zum Proben gas führte zu einer Reduzierung der HCN-Konversion von 13% auf etwa 2%. Diese Angaben beziehen sich auf einen Konverter, der bei 300°C betrieben wird. Temperaturen oberhalb dieses Wertes führen zu einer starken Zunahme der Konversionseffizienz für HCN. Vollständige Konversion ist bei rund 700°C erreicht (Fahey et al., 1985). Kondo et al. (1997) zeigten, dass mit zunehmendem Ozon-Mischungsverhältnis auch die Konversion von HCN verstärkt wird. In trockener Luft erreichte die Konversionseffizienz knapp 5% bei einem Ozongehalt von etwa 100 nmol/mol und 9% bei einem Ozongehalt von 300 nmol/mol. In feuchter Luft mit einem H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis von 0.1% ± 0.01% und einem Ozonanteil von knapp 100 nmol/mol reduzierte sich die Konversionseffizienz des HCN auf 2.5% - 3.5%.

Diese Ergebnisse können nur teilweise auf die in Russland während der Testflüge herrschenden Bedingungen übertragen werden. Die größte Unsicherheit ergibt sich aus dem Ozon-Mischungsverhältnis, das mit bis zu 1800 nmol/mol dort gemessen wurde. Die Konversionseffizienz des HCN kann damit durchaus 20% - 30% betragen. Geht man von einem HCN-Mischungsverhältnis von 200 pmol/mol aus, so führt dies zu einer Erhöhung des NO<sub>y</sub>-Anteils um 40 - 60 pmol/mol. Dies macht allerdings weniger als 1% am Gesamtmischungsverhältnis des NO<sub>y</sub> aus.

Fahey et al. (1985) untersuchten auch Querempfindlichkeiten zu Ozon (O<sub>3</sub>), Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O) und Methan (CH<sub>4</sub>). Das N<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis bis in 20 km Höhe wird mit rund 318 nmol/mol angegeben (WMO, 2003). Die Zugabe von 660 nmol/mol N<sub>2</sub>O zum Proben gas führte zu einer NO-Produktion von 0.04 nmol/mol. Das CH<sub>4</sub>-Mischungsverhältnis beträgt unterhalb 15 km knapp 1.8 µmol/mol (WMO, 2003). Kein Einfluss auf die NO-Produktion zeigte sich bei Zugabe von 1.0 µmol/mol CH<sub>4</sub> zum Proben gas. Querempfindlichkeiten zu N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> bleiben damit unberücksichtigt. Weiterhin untersuchten Fahey et al. (1985) den Einfluss von Ozon auf die Konversion von NO<sub>y</sub>. Die Goldoberfläche des Konverters wurde jedoch durch die Zugabe von Ozon im µmol/mol-Bereich nicht beeinflusst und damit auch nicht die Konversionseffizienz der NO<sub>y</sub>-Verbindungen.

### 10.3.7 Herkunft der Luftmassen

Messungen zur Spurengasverteilung in der unteren Stratosphäre werden auch zur Beschreibung von Transportvorgängen genutzt. Dafür in Frage kommen Gase mit photochemischen Lebenszeiten, die deutlich länger als charakteristische Transportzeiten sind, wie beispielsweise beim O<sub>3</sub> und NO<sub>y</sub>.

Die potentielle Wirbelstärke (engl. potential vorticity - PV) ist ein Maß zur Beschreibung der atmosphärischen Dynamik (siehe auch Anhang A). Zwischen 20. und 60. Breitengrad verläuft der Gradient der potentiellen Wirbelstärke relativ flach und kennzeichnet dort den Bereich der stratosphärischen „Surf-Zone“. Der Anstieg des Gradienten bei rund 20° fällt mit der subtropischen Transportbarriere, der bei etwa 60° mit dem Polarwirbelrand zusammen.

Polare Luftmassen haben aufgrund des Polarwirbels deutlich höhere PV-Werte als Luftmassen mittlerer und niedriger Breiten. Die maximalen Werte des PV-Gradienten sind im Bereich des Wirbelrandes zu finden. Es ist also möglich, den Wirbelrand über den PV-Gradienten zu definieren. Da die potentielle Wirbelstärke über einige Tage entlang einer Trajektorie erhalten bleibt, deutet etwa eine lokal erhöhte PV außerhalb des Polarwirbels darauf hin, dass die Luftmassen aus dem Bereich des Wirbels stammen. Für stratosphärische Transportprozesse gilt die Annahme von rein adiabatischen Prozessen entlang einer Trajektorie in der Regel für einen Zeitraum von einer Woche bis zu zehn Tagen. Die potentielle Wirbelstärke kann damit über einige Tage hinweg als konservativer „Tracer“ betrachtet werden. Spurengase mit einer langen photochemischen Lebenszeit sind stark mit der potentiellen Wirbelstärke korreliert.

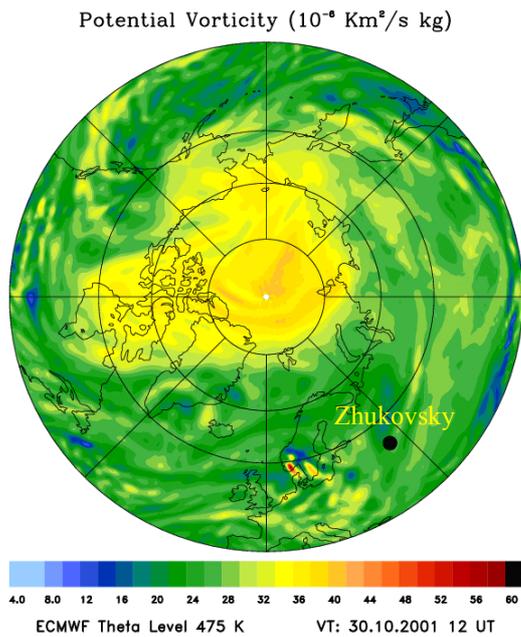
A. Dörnbrack (DLR) berechnete - ausgehend von verschiedenen Druckniveaus - für 10 Tage rückwärts Trajektorien für die Flugtage vom 26. und 30. Oktober 2001. Die Flugkoordinaten dienten als Ausgangspunkt der Berechnungen. Entlang der Flugroute existieren 20 Trajektorien von jedem Druckniveau. Als meteorologische Eingangsdaten wurden die Analysen des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersagen (engl. European Center for Medium-range Weather Forecasts - ECMWF) herangezogen. Die in Abbildung 10.9 dargestellten Rückwärtstrajektorien stellen den Mittelwert der 20 Trajektorien je Druckniveau dar. Sie kennzeichnen gewissermaßen den Schwerpunkt der Trajektorienwolke.

Die Luftmassen strömten an beiden Flugtagen von Skandinavien nach Russland. Einzelne Trajektorien zeigen, dass die Luftmassen sich mit großer Geschwindigkeit bewegten (Flug301001, Druckniveau 160 hPa und 220 hPa). Das bedeutet, dass diese Luftmassen im polaren Jet-Stream transportiert wurden. Der Polar-Jet ist mit der Polarfront gekoppelt, die die Grenze zwischen kalter Luft im Norden und warmer Luft im Süden darstellt. Ein Jet-Stream erreicht an mindestens einer Stelle eine minimale Windgeschwindigkeit von 30 m/s. Durchschnittlich weht er mit einer Geschwindigkeit von 250 - 350 km/h in einer Höhe von 10 - 15 km, kann aber regional begrenzt Spitzengeschwindigkeiten von bis zu 600 km/h erreichen. Im Sommer bewegt sich der Polar-Jet in einer mittleren geographischen Breite von ca. 65°, im Winter dringt er weiter nach Süden auf ca. 45° vor. Die innerhalb der Trajektorien erreichten maximalen Windgeschwindigkeiten betragen 45 m/s bei 49° nördlicher Breite.

In Abbildung 10.10 sind die potentielle Temperatur sowie die potentielle Wirbelstärke entlang der Trajektorien dargestellt. Damit wird untersucht, ob die Geophysica während der Testflüge Filamente kreuzte, die aus dem Wirbel herausgezogen wurden. Diese Extrusionen sind im Vergleich zur umgebenden Luft der mittleren Breiten durch eine höhere potentielle Wirbelstärke sowie höhere Konzentrationen von Ozon (O<sub>3</sub>), Wasserdampf (H<sub>2</sub>O), Stickoxiden (NO<sub>y</sub>) und Salzsäure (HCl) gekennzeichnet. Außerdem zeigen sie niedrigere Konzentrationen an Lachgas (N<sub>2</sub>O), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und FCKWs (z. B. CFC-11, CFC-13) (Newman et al., 1993, 1996). Die PV-Werte entlang der Trajektorien weisen für die beiden Testflüge allerdings nicht auf Luftmassen aus dem Polarwirbel hin. Bei 475 K erwartet man innerhalb des Vortex eine potentielle Wirbelstärke von knapp 40 PVU, bei 380 K noch 13 PVU (Knudsen et al., 1992). Die potentielle Temperatur von 475 K entspricht etwa dem 60 hPa Druckniveau während der Testflüge. Der maximale PV-Wert liegt hier jedoch kaum über 30 PVU. Bei 160 hPa (etwa 380 K) beträgt die potentielle Wirbelstärke knapp 10 PVU. Ebenfalls in der

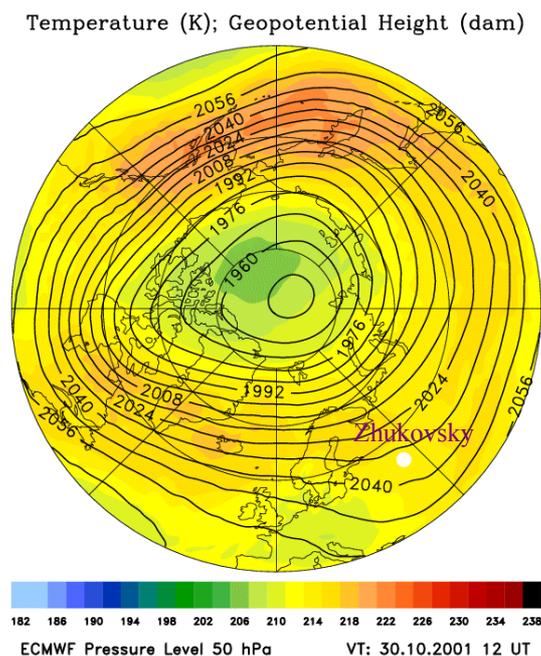
Abbildung sind die aus den ECMWF-Daten bestimmten PV-Werte der Luftmassen des Polarwirbels für 475 K und 425 K eingezeichnet. Die PV-Werte der Trajektorien erreichen die PV-Werte des Wirbels jedoch nicht.

Abbildung 10.8a zeigt die Lage des Polarwirbels am 30. Oktober 2001 für 475 K. Dieser hat sich über dem Nordpol in Richtung Nordamerika ausgebildet und liegt damit weit entfernt vom Testfluggelände in Zhukovsky. Abbildung 10.8b stellt die geopotentielle Höhe (dam) und die Temperatur (K) für das 50 hPa Druckniveau des selben Tages dar. Deutlich zu erkennen ist hier die für die Stratosphäre typische zonal ausgebildete Zirkulation um den Pol.



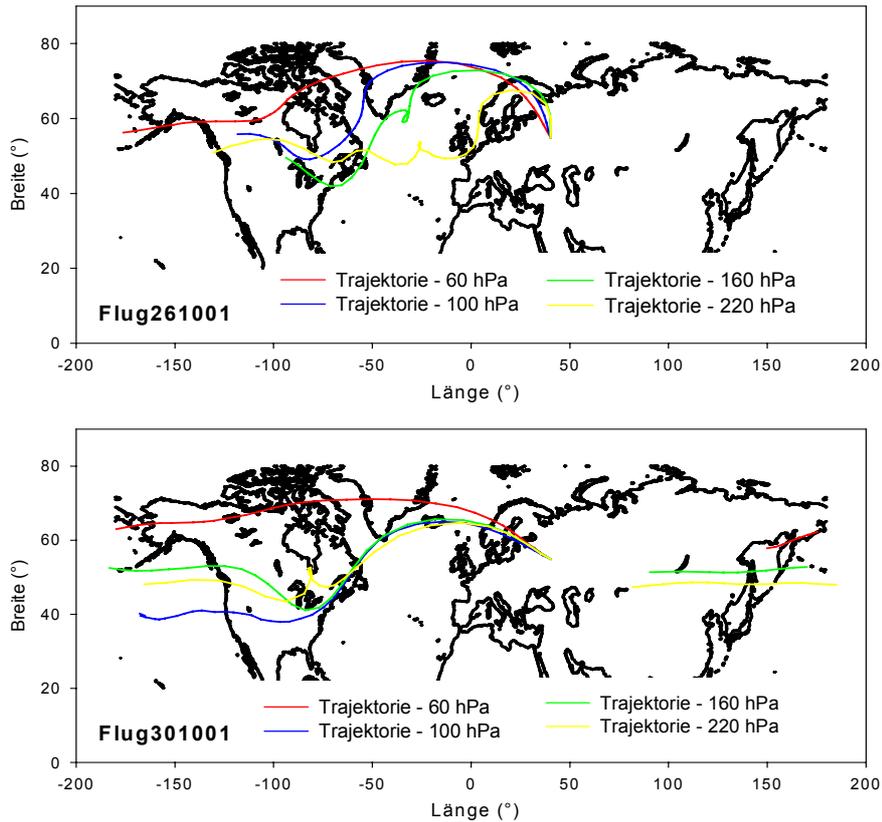
**Abb. 10.8a**

Ausbildung des Polarwirbels über dem Pol und Nordamerika für das 475 K Niveau am 30. Oktober 2001, 12 Uhr

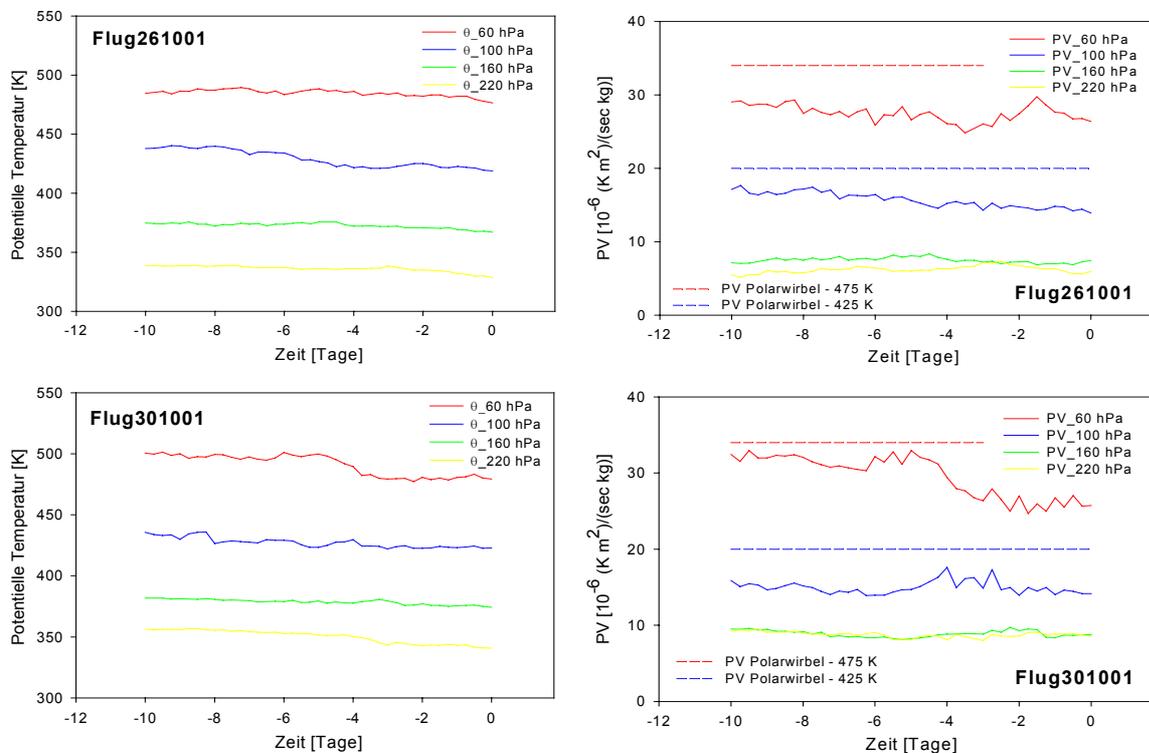


**Abb. 10.8b**

Geopotentielle Höhe und Temperatur für das 50 hPa Druckniveau am 30. Oktober 2001, 12 Uhr



**Abb. 10.9** 10 Tage Rückwärtstrajektorien für die Druckniveaus 60 hPa ( $\theta \sim 475$  K), 100 hPa ( $\sim 420$  K), 160 hPa ( $\sim 375$  K), 220 hPa ( $\sim 345$  K) mit Startpunkt über Zhukovsky



**Abb. 10.10** Potentielle Temperatur (links) und potentielle Wirbelstärke (rechts) entlang von Rückwärtstrajektorien mit Startpunkt über Zhukovsky bei den Druckniveaus 60 hPa ( $\theta \sim 475$  K), 100 hPa ( $\sim 420$  K), 160 hPa ( $\sim 375$  K) und 220 hPa ( $\sim 345$  K); horizontal gestrichelte Linien: PV der Luftmassen im Polarwirbel für  $\theta = 475$  K und  $\theta = 425$  K

### 10.3.8 Zusammenfassung

Trotz diverser technischer Probleme, konnten mit dem Mess-System SIOUX während der Testkampagne in Russland NO und NO<sub>y</sub>-Volumenmischungsverhältnisse in der Stratosphäre gemessen werden. Aufgrund der Druckoszillationen in der Probengasleitung des NO<sub>y</sub>-Kanals unterhalb etwa 12 km und oberhalb etwa 16 km Höhe, erlaubten nur die aufgezeichneten Daten im Höhenbereich dazwischen zuverlässige Aussagen. Oberhalb 16 km lagen die NO<sub>y</sub>-Werte bis zu 50% über den zu erwartenden Werten des selben Breitengrads (Strahan, 1999). Beim letzten Flug wurde mit den geänderten Einstellungen am Gerät ein NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnis von 1.5 nmol/mol in 16 km Höhe gemessen (Gesamtmessunsicherheit 25%). Die Ballonmessungen von Kondo et al. (2000) aus Aire sur l'Adour/Frankreich liefern ein Mischungsverhältnis von 1 - 2 nmol/mol für die selbe Höhe. Der lineare Verlauf der NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub>-Korrelation in 12 - 16 km Höhe bestätigt zudem die Qualität der Daten für diesen Bereich.

Da die Druckoszillationen im NO-Kanal weniger massiv auftraten, zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den mit SIOUX gemessenen NO-Mischungsverhältnissen und denen anderer Gruppen im Höhenbereich von 12 - 20 km. Beim letzten Flug wurde mit SIOUX in 15 km Höhe ein NO-Mischungsverhältnis von 0.15 nmol/mol gemessen (Kondo et al. 0.1 nmol/mol (15km)) und in 19 km Höhe ein Mischungsverhältnis von 0.35 nmol/mol (Kondo et al. 0.3 nmol/mol (19 km)). Die Gesamtmessunsicherheit für die NO-Messungen betrug 27% bei 0.15 nmol/mol und 19% bei 0.35 nmol/mol. Trotz der zum Teil sehr hohen NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisse stimmten die NO/NO<sub>y</sub>-Verhältnisse im Rahmen der Fehlergrenzen mit den veröffentlichten Werten anderer Gruppen überein (Kondo et al., 2000).

Mit der Berechnung von NO<sub>2</sub> konnte NO<sub>x</sub> bestimmt und damit HNO<sub>3</sub> abgeschätzt werden. Der Anteil des HNO<sub>3</sub> am NO<sub>y</sub> beträgt zusammen mit dem NO<sub>x</sub> zwischen 17 und 20 km Höhe etwa 90%. Bei der Bestimmung der Querempfindlichkeiten musste nur das HCN berücksichtigt werden. Dies macht allerdings weniger als 1% am Gesamtmischungsverhältnis des NO<sub>y</sub> aus. Die Herkunft der Luftmassen wurde mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien und der potentiellen Wirbelstärke geklärt. Die Werte zeigten, dass die registrierten Daten den mittleren Breiten und nicht dem Polarwirbel zuzuordnen sind.

Die SIOUX-Daten haben im Bereich konstanter Druckverhältnisse in der Probengasleitung des Mess-Systems gut mit der NO und NO<sub>y</sub>-Klimatologie anderer Gruppen übereingestimmt. Mit Beseitigung der Druckoszillationen im Leitungssystem sind für zukünftige Mess-Einsätze Daten hoher Qualität und Zuverlässigkeit zu erwarten.

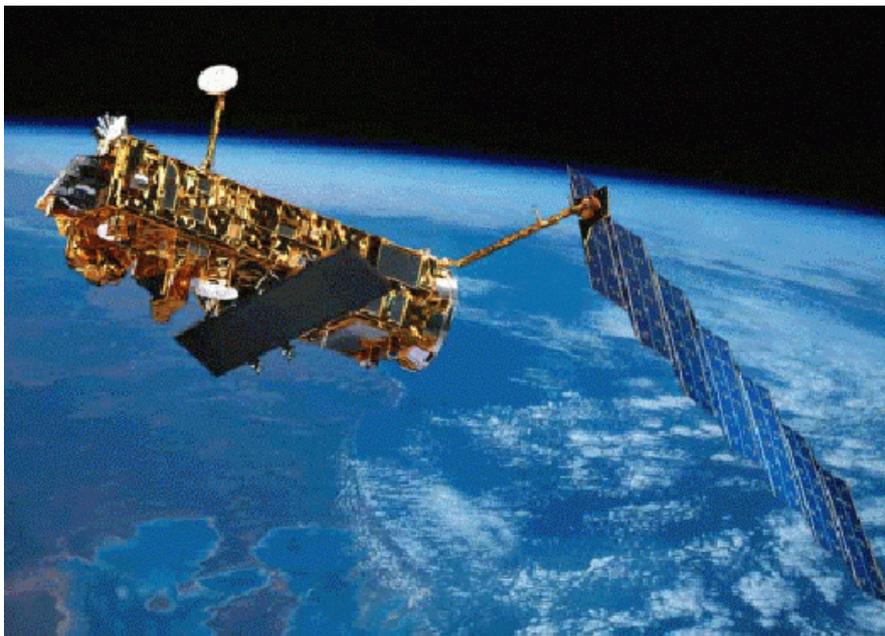
# Kapitel 11

## ENVISAT-Validierung

Da atmosphärische Prozesse aufgrund der weltweit stattfindenden dynamischen Austauschvorgänge nur im globalen Maßstab erklärt werden können, sind auch globale Messungen notwendig. Um zukünftige Entwicklungen zu erkennen und auch zu verstehen, müssen diese Messungen über einen langen Zeitraum erfolgen.

ENVISAT (ENVironmental SATellite) ist ein hochmoderner europäischer Erdbeobachtungssatellit, der im Auftrag der europäischen Raumfahrtagentur ESA entwickelt wurde. Die auf ihm integrierten Instrumente sollen zu einem besseren Verständnis der globalen Erwärmung, des Klimawandels und des Ozonabbaus sowie der Veränderungen in den Ozeanen, der Eis- und Vegetationsdecke und der Zusammensetzung der Atmosphäre dienen.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Umweltsatelliten ENVISAT und beschreibt die Aufgabe des Mess-Systems SIOUX bei der Validierung von ENVISAT-Daten. Die Ergebnisse werden kurz diskutiert und in die Klimatologie der Stickstoffverbindungen eingeordnet.

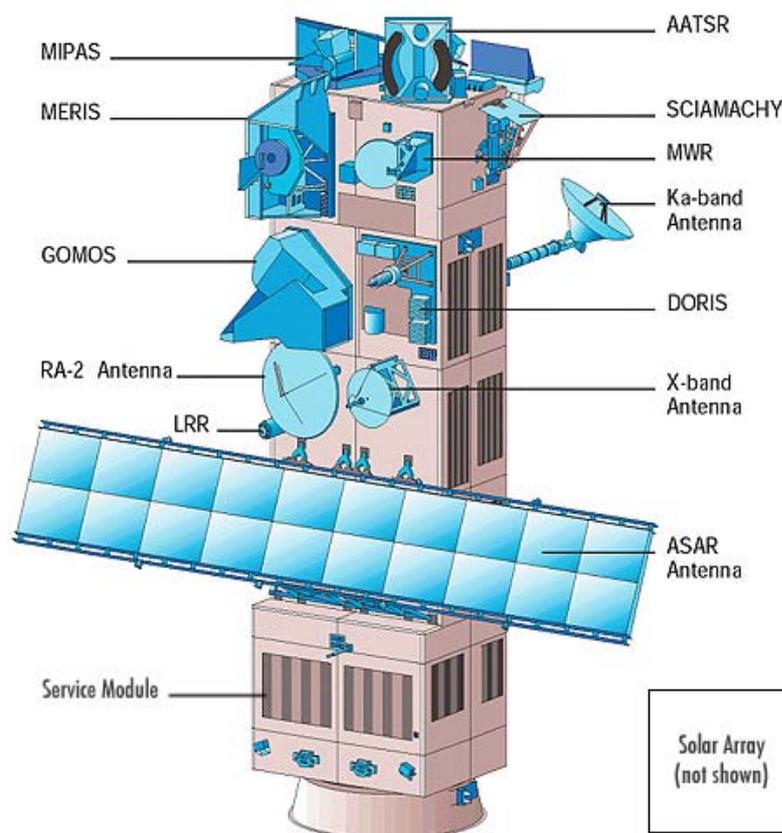


*Abb. 11.1 ENVISAT (aus <http://www.caf.dlr.de/caf/satellitendaten/missionen/envisat>)*

## 11.1 Der europäische Umweltsatellit ENVISAT

ENVISAT wurde im Auftrag der europäischen Raumfahrtagentur ESA unter der industriellen Führung von Astrium entwickelt und gebaut. An der Realisierung des Projekts waren Ingenieure in Deutschland, Frankreich und England beteiligt. Mit einer Größe von 25 m x 7 m x 10 m und einer Masse von über 8000 kg ist ENVISAT der größte Erdbeobachtungssatellit, der je in Europa gebaut wurde. ENVISAT umrundet die Erde in 800 Kilometern Höhe auf einer polaren Umlaufbahn. Ein Umlauf des Satelliten dauert etwa 100 Minuten. Da sich die Erde unter dem Satelliten hinweg dreht, können ENVISATs Instrumente innerhalb von einem bis drei Tagen, je nach „Blickfeld“ des jeweiligen Instruments, den gesamten Globus abtasten. Die Lebensdauer des Satelliten ist zunächst auf rund 5 Jahre angesetzt. Der Start von ENVISAT erfolgte am 28. Februar 2002 vom Weltraumbahnhof Kourou in Französisch-Guyana mit der Trägerrakete Ariane 5.

Um die anspruchsvollen Ziele der ENVISAT-Mission erfüllen zu können, bedarf es hochkomplexer und genauer Messinstrumente. ENVISAT verfügt über 10 unterschiedliche, sich in gewissen Bereichen ergänzende, Sensoren zur Erforschung der Polarregionen der Erde, der Ozeane, der Landmassen und der Atmosphäre (siehe Abbildung 11.2).



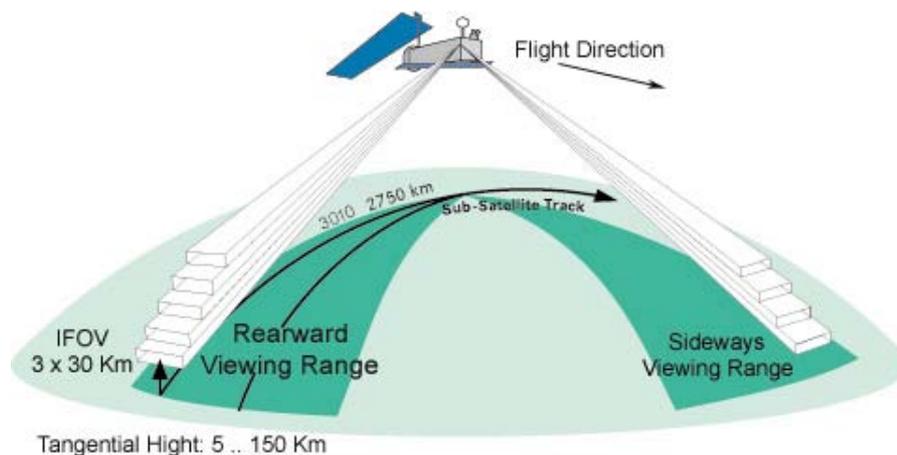
**Abb. 11.2** Übersicht der ENVISAT-Messinstrumente (aus <http://envisat.esa.int/instruments/tour-index/>)

Die meisten Instrumente an Bord von ENVISAT analysieren sichtbares und infrarotes Licht sowie Mikrowellen. Sie lassen sich in aktive und passive Beobachtungsinstrumente unterteilen. Die passiven registrieren die von der Erdoberfläche bzw. der Atmosphäre kommende Strahlung, die aktiven senden Strahlungspulse aus und registrieren anschließend die dadurch ausgelösten Reflektionen. Die Geräte können in 4 Gruppen eingeteilt werden:

- Beobachtung der Atmosphäre: SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY), MIPAS-E (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding – ENVISAT), GOMOS (Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars)
- Beobachtung von Ozeanen, Küsten und Landmassen: AATSR (Advanced Along Track Scanning Radiometer), MERIS (Medium Resolution Imaging Spectrometer)
- Radaraufnahmen der Erde (globale Beobachtung von Meeren und Landmassen): ASAR (Advanced Synthetic Aperture Radar)
- Radar-Altimetrie (radargestützte Höhenmessung): RA-2 (Radar Altimeter 2), MWR (MicroWave Radiometer), LRR (Laser Retro Reflector), DORIS (Doppler Orbitography and Radiopositioning Integrated by Satellite)

Eine Beschreibung der auf ENVISAT integrierten Mess-Instrumente findet sich in Anhang I bzw. auf der Internetseite <http://envisat.esa.int/>.

Das Mess-System SIOUX wird an Bord des Höhenforschungsflugzeugs Geophysica eingesetzt, um Daten des ENVISAT-Instruments MIPAS-E zu validieren.



**Abb. 11.3** Messprinzip „Horizontsondierung“ des ENVISAT-Instruments MIPAS  
(aus <http://envisat.esa.int/dataproducts/mipas/CNTR.htm>)

MIPAS-E wurde am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt und nutzt die Eigenschaft von Spurengasen charakteristische Infrarotstrahlung auszusenden (Fischer und Oelhaf, 1996). Dabei arbeitet es nach dem Prinzip der Horizontsondierung (engl. limb-sounding) und blickt durch die Atmosphäre gegen das kalte Weltall als Hintergrund-Strahler. Im Standard-Betrieb nimmt MIPAS-E entlang der Flugbahn mit Blickrichtung entgegen der Flugrichtung Spektren für 17 Tangentenstufen im vertikalen Abstand von 3 km für den Höhenbereich von 6 - 42 km und für 47 km, 52 km, 60 km und 68 km Höhe auf. Für jede Tangentenstufe wird ein Satz hochauflöser Emissionsspektren im Spektralbereich von 685 - 2410 (1/cm) (14.6 - 4.15  $\mu\text{m}$ ) mit einer Auflösung von ca. 0.025 (1/cm) aufgezeichnet. Die Aufnahme einer kompletten Sequenz mit 16 Tangentenhöhen dauert ca. 76 s. Das Gesichtsfeld des Instruments entspricht einer horizontalen Ausdehnung von ca. 30 km und einer vertikalen Erstreckung von ca. 3 km. Das durch Überlagerung der verschiedenen Infrarot-Anteile der Spurengase erzeugte Spektrum wird durch das Michelson-Interferometer in verschiedene Wellenlängen zerlegt. Durch Analyse dieser Spektren können Konzentrationen von Spurengasen in verschiedenen Atmosphärenschichten bestimmt werden. Entlang der Flugbahn erhält man Verteilungen im Abstand von ca. 500 km. Zwei aufeinanderfolgende Orbits am Äquator sind ca. 2800 km voneinander entfernt (Endemann et al., 2000). Auf diese Weise

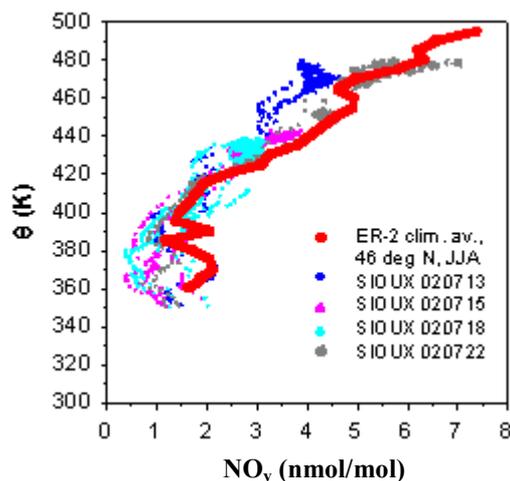
erfolgt die simultane Messung von über 20 Spurengasen in der Atmosphäre, einschließlich verschiedener Stickoxide und FCKWs. Zusätzlich zum Standard-Modus können für besondere Anwendungen spezielle Mess-Szenarien durchgeführt werden. Die Option seitlich und senkrecht zur Flugrichtung zu messen, ermöglicht die Beobachtung auch bei besonderen Situationen, wie z. B. bei Vulkanausbrüchen oder Ozonlochperioden über den Polargebieten

## 11.2 Validierungs-Kampagnen

Satellitendaten müssen mit Messungen vom Boden oder vom Flugzeug aus validiert werden. Der erste Einsatz des Mess-Systems SIOUX fand im Rahmen einer Validierungs-Kampagne für das ENVISAT-Instrument MIPAS-E im Juli 2002 in Italien statt. Technische Mängel, wie sie bei den Testflügen in Russland auftraten (Kapitel 8), konnten bis zum Start der Kampagnen behoben werden. Vor allem die Druckfluktuationen in den Probengasleitungen und der Temperaturabfall im Tank ließen sich durch den Einbau besserer Druckregelungsventile und zusätzlicher Heizvorrichtungen beseitigen. Die Zuverlässigkeit des Gerätes wird anhand der in Italien registrierten Daten gezeigt.

### 11.2.1 Die SIOUX-Daten

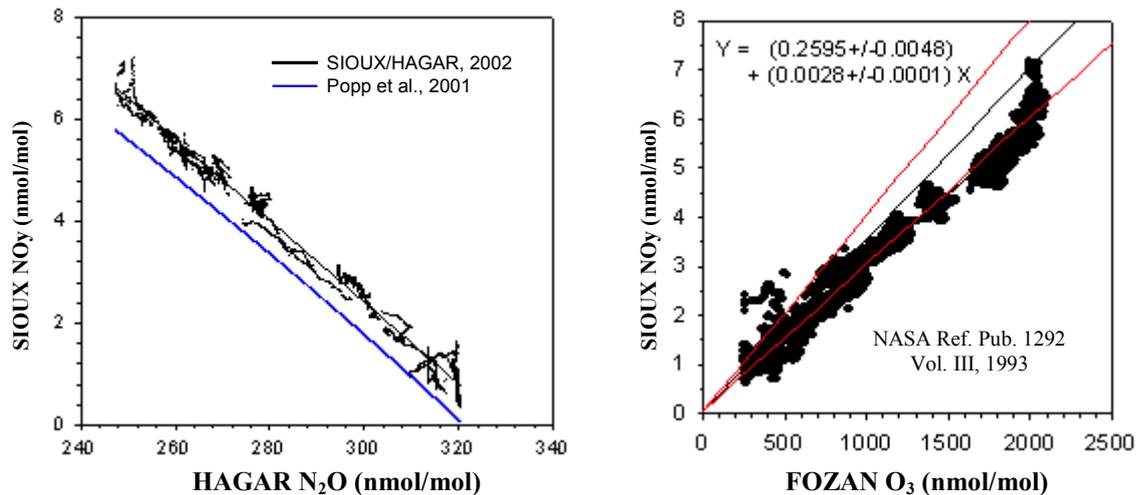
Ausgangspunkt der Mess-Kampagnen war der in Italien gelegene Ort Forli (44°N, 12°O). Abbildung 11.4 zeigt die gemessenen  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnisse für 4 Flüge im Juli 2002 im Vergleich mit der  $\text{NO}_y$ -Klimatologie von ER-2 Flüge, veröffentlicht von Strahan (1999). Das gezeigte mittlere  $\text{NO}_y$ -Profil bezieht sich auf Daten bei 46°N im Zeitraum Juni bis August. Die Genauigkeit der SIOUX  $\text{NO}_y$ -Messungen beträgt 15%, die der NO-Messungen 5%. Die Nachweisgrenzen betragen für NO 5 pmol/mol und für  $\text{NO}_y$  15 pmol/mol (Heland et al., 2003a). Die Unsicherheit der ER-2 Daten liegt für  $\text{NO}_y$  bei 12% (Strahan, 1999).



**Abb. 11.4** Höhenprofil des  $\text{NO}_y$  im Juli 2002, gemessen von SIOUX an Bord der Geophysica (Punkte), im Vergleich mit der  $\text{NO}_y$ -Klimatologie von ER-2 Daten für den 46. Breitengrad zur selben Jahreszeit (aus Heland et al., 2003a)

Die mit SIOUX gemessenen  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnisse liegen oberhalb 400 K im Mittel um etwa 15% unter den mit der ER-2 gemessenen Mischungsverhältnissen. Unterhalb 400 K steigt dieser Unterschied auf zum Teil 50% und mehr an.

Neben SIOUX befanden sich eine Reihe weiterer in-situ Messgeräte an Bord der Geophysica, mit denen unterschiedliche Spurengase gemessen wurden. Von besonderem Interesse sind FOZAN und HAGAR (siehe auch Anhang D), deren Daten zur Bildung der Korrelationen  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  sowie  $\text{NO}_y/\text{O}_3$  herangezogen werden können. Das Oberflächenlumineszenzgerät FOZAN misst das Ozon-Mischungsverhältnis; die Unsicherheit der Messdaten beträgt weniger als 10%. Der Gaschromatograph HAGAR, der von der Universität Frankfurt betrieben wird, erfasst den  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt (Riediger et al., 1999); die Unsicherheit der Daten liegt bei weniger als 2%. Abbildung 11.5 zeigt die Korrelationen zwischen  $\text{NO}_y$  und  $\text{N}_2\text{O}$  sowie  $\text{NO}_y$  und  $\text{O}_3$  im Vergleich mit den Werten aus früheren ER-2 Kampagnen.



**Abb. 11.5**  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  sowie  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnis aus den Daten vom Juli 2002 und Vergleich mit den Ergebnissen früherer ER-2 Messkampagnen

Das linke Diagramm zeigt  $\text{NO}_y$  als Funktion von  $\text{N}_2\text{O}$  zusammen mit einer linearen Ausgleichsgeraden (schwarz). Die Referenzgerade (blau) ergibt sich aus der in Popp et al. (2001) aufgeführten Gleichung:

$$\text{NO}_y^* = 17.3 - (0.0222 \cdot \text{N}_2\text{O}) - (9.85 \cdot 10^{-5}) \cdot (\text{N}_2\text{O})^2$$

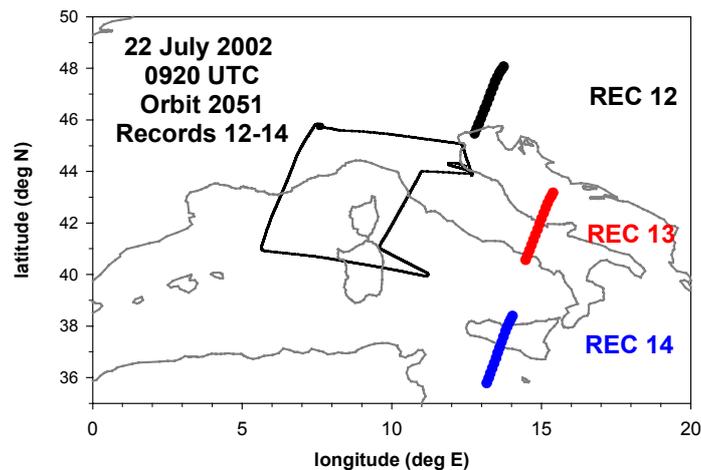
Diese wurde anhand von ER-2 Messungen in den mittleren und hohen Breiten aufgestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung in der Steigung beider Geraden. Die etwas größeren Werte der SIOUX/HAGAR-Messung sind auf einen erhöhten Offset des HAGAR-Geräts zurückzuführen.

In der rechten Darstellung sind die Mischungsverhältnisse von  $\text{NO}_y$  gegen die von  $\text{O}_3$  abgebildet. Auch hier sind zum Vergleich die Referenzgerade (schwarz) aus ER-2 Messungen bei  $46^\circ\text{N}$  und deren Standardabweichung (rot) miteingetragen (NASA Ref. Pub. 1292, Vol. III, 1993). Die von SIOUX und FOZAN gemessenen Mischungsverhältnisse stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit den ER-2 Daten überein.

### 11.2.2 Die MIPAS-E-Daten

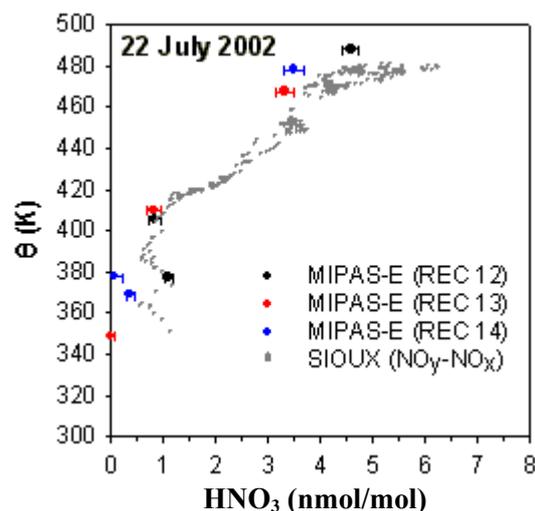
Erste Vergleiche zwischen den MIPAS-E und den SIOUX-Daten waren für den Flug vom 22. Juli 2002 möglich. Drei Limb-Scans des MIPAS-E-Geräts sowie die Flugroute der M55-Geophysica sind in Abbildung 11.6 dargestellt. Die in den größten Tangentenhöhen von

MIPAS-E durchgeführten Messungen befinden sich jeweils am nördlichen Ende der Datenreihen.



**Abb. 11.6** Limb-Scans des MIPAS-E-Instruments und Flugroute der M55-Geophysica vom 22. Juli 2002 (aus Heland et al., 2003a)

Die Validierung der MIPAS-E-Daten erfolgt anhand des Mischungsverhältnisses von  $\text{HNO}_3$ . Der Anteil des  $\text{HNO}_3$  beträgt zusammen mit dem  $\text{NO}_x$  zwischen 17 und 20 km Höhe etwa 90% des  $\text{NO}_y$ . Aus der Differenz  $[\text{NO}_y] - [\text{NO}_x]$  lässt sich das  $\text{HNO}_3$  in der Stratosphäre abschätzen.  $\text{NO}_y$  wird von SIOUX direkt gemessen,  $\text{NO}_x$  ergibt sich aus  $[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$ . Das  $\text{NO}_2$  kann unter der Voraussetzung eines photostationären Gleichgewichts und unter der Annahme, dass keine anderen Moleküle als  $\text{O}_3$  mit  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  reagieren, berechnet werden (Leighton, 1961). Abbildung 11.7 zeigt das aus den SIOUX-Daten berechnete  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnis im Vergleich zu dem von MIPAS-E gemessenen  $\text{HNO}_3$ , aufgetragen gegen die potentielle Temperatur  $\theta$ .



**Abb. 11.7** Vergleich der MIPAS-E Werte für  $\text{HNO}_3$  mit dem aus den SIOUX-Daten berechneten  $[\text{NO}_y] - [\text{NO}_x]$  (aus Heland et al., 2003a)

Die mittlere Abweichung der mit beiden Instrumenten bestimmten  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnisse im Höhenbereich 17 - 20 km beträgt  $20\% \pm 6\%$  und liegt damit innerhalb des geschätzten Gesamtfehlers der beiden Messtechniken von etwa 30%.

Vergleichsmessungen zwischen MIPAS-E und weiteren Messinstrumenten an Bord der M55-Geophysica gibt es in der unteren Stratosphäre zu den Spurengasen H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>. Weitere Details hierzu finden sich in der Veröffentlichung von Heland et al., 2003b.

### **11.3 Fazit**

Während der Validierungskampagne im Juli 2002 hat sich das Mess-System SIOUX als sehr zuverlässig erwiesen. Anhand der in Russland während der Testflüge gesammelten Erfahrungen, konnten die technischen Schwierigkeiten vorab behoben werden und Daten guter Qualität gemessen werden. Dies ist durch den Vergleich und die Übereinstimmung mit anderen in-situ gemessenen Spurengasen (ER-2 Messungen) gezeigt worden. Die SIOUX-Daten sind damit zur Validierung der MIPAS-E Daten sehr gut geeignet.

# Kapitel 12

## Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde das vollautomatische in-situ Mess-System SIOUX aufgebaut, das an Bord des russischen Höhenforschungsflugzeugs M55-Geophysica zur Messung reaktiver Stickstoffverbindungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre eingesetzt wird.

- Geräteaufbau

Mit Ausnahme des Einlasses befinden sich alle Komponenten des Mess-Systems in einem Drucktank aus Aluminium, der in einem Außenlastcontainer unter die rechte Tragfläche der M55-Geophysica montiert wird. Die Probenluft wird durch das Einlassrohr in 20 cm Abstand zur Unterseite des Außenlastcontainers gegen die Flugrichtung angesaugt. Die wichtigsten Einheiten des Systems sind neben dem Einlass die Detektoreinheit mit den Reaktionskammern, Photomultipliern und Ozongeneratoren, der Konverter zur Reduktion der höheroxidierten Stickstoffverbindungen, die Gasversorgung, das Pumpensystem und die Datenerfassung. SIOUX hat die Maße 1.1 m x 0.6 m x 0.6 m, wiegt 250 kg und hat eine maximale Leistungsaufnahme von 1300 Watt.

Zwei Messkanäle registrieren unabhängig voneinander die reaktiven Stickstoffverbindungen: Kanal A misst Stickstoffmonoxid (NO) und Kanal B die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (NO<sub>y</sub>). Letztere werden dazu an der Goldoberfläche eines Converters zu NO reduziert. Als Oberfläche wird ein auf 300°C beheiztes Goldrohr mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 50 cm verwendet. Kohlenmonoxid (CO) dient als Reduktionsmittel. In den Hauptreaktionskammern beider Kanäle messen Photomultiplier das mittels chemilumineszenter Gasphasenreaktion von Stickstoffmonoxid und Ozon erzeugte Signal. Durch die Verwendung von Vorreaktionskammern wird für jeden Kanal der Anteil von chemischen Interferenzen und Dunkelstrom der Photomultiplier am Gesamtsignal ermittelt. Das Volumen der beiden Hauptkammern beträgt 320 cm<sup>3</sup>, das der Vorkammern 220 cm<sup>3</sup> (Kanal A) und 90 cm<sup>3</sup> (Kanal B).

Das Mess-System startet automatisch ab einem Umgebungsdruck von unter 500 hPa. Eine Scrollpumpe sorgt für den Transport der Probenluft durch die Leitungen in die Reaktionskammern. Die Leitungen bestehen aus Teflon PFA mit einem Durchmesser von 6 mm. Der Druck im Probengaslauf wird bei Eintritt ins Gerät mit Hilfe von PFA-Nadelventilen konstant auf 26 hPa in Kanal A (ohne Konverter) und auf 42 hPa in Kanal B (mit Konverter) geregelt. In den Reaktionskammern stellt sich ein Druck von ca. 6 hPa bei einem Gesamtfluss von rund 3.3 l/min ein (Kanal A: 1.7 l/min + 250 ml/min ozonhaltiger Sauerstoff, Kanal B: 1.1 l/min +

250 ml/min ozonhaltiger Sauerstoff). Eine Einheit zur Befeuchtung des Gasflusses dient der Kompensierung des Einflusses der variablen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Atmosphäre auf das Signal.

Der Einlass ist so konstruiert, dass wahlweise die Probenluft oder ein im Gerät mitgeführtes Kalibriergas angesaugt werden können. Die Leitungen im Einlassrohr werden auf 35°C beheizt. Für die Datenerfassung sind ein Haupt- und ein Ersatzrechner in das System integriert. Eine Reihe verschiedener Kontrollfunktionen und Sicherheitsvorkehrungen schützen das Gerät vor sicherheitsrelevanten Störungen, wie Überdruck und Hitzeentwicklung.

- Gerätecharakteristik

In Labormessungen wurde das Mess-System hinsichtlich seiner Messeigenschaften untersucht. Folgende Instrumentenparameter wurden ermittelt:

- Empfindlichkeit:

Kanal A (NO)	21 (1/s)/(pmol/mol)
Kanal B (NO <sub>y</sub> )	18 (1/s)/(pmol/mol)

- Nachweisgrenze:

Kanal A	6 pmol/mol (Integrationszeit 1 s) (2σ)
Kanal B	10 pmol/mol (Integrationszeit 1 s) (2σ)

Kanal A	1 pmol/mol (Integrationszeit 30 s) (2σ)
Kanal B	2 pmol/mol (Integrationszeit 30 s) (2σ)

- Konversionseffizienz:

Konversionseffizienz: > 90 % für NO<sub>2</sub>

- Nullsignal (Beaufschlagung mit synthetischer Luft):

Hauptkammer	Kanal A:	Zählrate (in 1/s): < 1000
Hauptkammer	Kanal B:	Zählrate (in 1/s): < 2500

Vorkammer	Kanal A:	Zählrate (in 1/s): < 1000
Vorkammer	Kanal B:	Zählrate (in 1/s): < 1000

- Luftfahrttechnische Zulassung

Vier verschiedene Flugverträglichkeitstests wurden durchgeführt, um die Mechanik und die Elektronik des Mess-Systems auf seine Flugtauglichkeit hin zu überprüfen: Schock-, Vibrations-, EMV- und Drucktest. Sowohl nach Untersuchung der Schockfestigkeit als auch nach Durchführung des Vibrationstests musste an der baulichen Konstruktion des Mess-Systems nachgebessert werden. Die Ringspannten im Inneren des Drucktanks wurden verstärkt und einzelne Messeinheiten durch zusätzliche Befestigungsbügel in alle 3 Raumachsen gesichert. Die innere Geräteapparatur wurde so an die Außenhülle des Tanks fixiert, dass sich ihr Spiel in den Führungsschienen auf weniger als 1 mm reduzierte. EMV-Probleme zeigten sich bei den leitungsgebundenen Störaussendungen. Hauptverursacher waren die im System eingebauten DC/DC-Wandler. Durch Abschirmmaßnahmen und den Einbau zusätzlicher Filtermodule konnten die Störungen gedämpft werden. Zur Überprüfung der Dichtigkeit wurde im

Tank Überdruck erzeugt. Der dabei beobachtete Druckverlust war jedoch so klein, dass er durch eine im Tank integrierte Hilfspumpe, die Luft von außen in den Tank pumpt, kompensiert werden kann. Die Kontrolle der Baukonstruktion des Mess-Systems während der Druckerhöhung zeigte keine baulichen Veränderungen oder Schäden am Tank.

- Einsatz des Mess-Systems an Bord der M55-Geophysica

Im Oktober 2001 wurde das Instrument während einer Testkampagne in Russland erstmals im Flug erprobt. Dabei wurden die Erwartungen an das Messgerät erfüllt. Der automatische Betrieb war bei allen 4 Flügen möglich. Mess-Signale bis in 20 km Höhe konnten aufgezeichnet und alle Gerätekomponenten im Flug getestet werden. Technische Schwierigkeiten zeigten sich bei der Gerätetemperatur im Inneren des Drucktanks, die während der Flüge unter 0°C abfiel und bei den Druckverhältnissen im Leitungssystem. Aufgrund des beim Flug wirkenden negativen Staudrucks am Einlassrohr und den sehr langen und mit Verzweigungen und Bögen versehenen Probengasleitungen kam es zu einem so großen Druckabfall (max. 18 hPa in Kanal A, max. 28 hPa in Kanal B), dass die Regelventile ab etwa 17 km Höhe (unterhalb 90 hPa) den vorgegebenen Druck in den Probengasleitungen nicht mehr einstellen konnten. Damit fiel auch der Reaktionskammerdruck im Höhenbereich von 17 - 20 km auf teilweise 2 hPa ab. Zudem verringerte sich der Probengasfluss, so dass die Detektorempfindlichkeit herabgesetzt wurde. Die Konversionseffizienz blieb wegen der verlängerten Aufenthaltszeit im Konverter über 90%. Weiterhin kam es aufgrund der Fehlfunktion eines der Regelventile zu starken Schwankungen des Mess-Signals in Kanal B unterhalb etwa 12 km Höhe (~ 200 hPa). Die Probleme wurden erkannt und das Mess-System entsprechend geändert: Zusätzliche Heizvorrichtungen verhindern inzwischen ein zu starkes Absinken der Innentemperatur des Drucktanks. Die Druckregelungsventile wurden ausgetauscht; die druckbedingten Fluktuationen des Mess-Signals konnten dadurch beseitigt werden. Der Konverter wurde in den Probengaseinlass integriert und damit der Weg vom Einlass in die Reaktionskammern deutlich reduziert. Probengasfluss und Blendendurchmesser wurden dem veränderten Aufbau entsprechend angepasst. Der Fluss beträgt nun in beiden Kanälen etwa 1 l/min.

Während der Testkampagne wurden NO- und NO<sub>y</sub>-Volumenmischungsverhältnisse in der Stratosphäre gemessen. Aufgrund diverser technischer Probleme waren nicht alle Daten verwertbar. In Labormessungen wurden wegen der verschiedenen Fehlfunktionen des Geräts Korrekturfaktoren bestimmt und bei der Auswertung der Daten mitberücksichtigt. Für das NO-Mischungsverhältnis wurden über dem Testfluggelände in Zhukovsky (55°N) am 30. Oktober 2001 in 15 km Höhe 0.15 nmol/mol und 0.35 nmol/mol in 19 km Höhe gemessen. Für das NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnis 1.5 nmol/mol in 15 km Höhe und knapp 4 nmol/mol in 17 km Höhe. Angaben zum NO<sub>y</sub>-Mischungsverhältnis in 19 km Höhe waren aufgrund der technischen Probleme nicht möglich. Die Gesamtmessunsicherheit für die NO-Messungen betrug 27% bei 0.15 nmol/mol und 19% bei 0.35 nmol/mol, für die NO<sub>y</sub>-Messungen 25% bei 1.5 nmol/mol und 20% bei 4 nmol/mol. Querempfindlichkeiten bestanden durch Konversion des HCN zu NO. Dessen Anteil machte jedoch weniger als 1% am Gesamtmischungsverhältnis des NO<sub>y</sub> aus.

Im Juli 2002 wurde das Mess-System SIOUX an Bord der Geophysica zur Validierung des ENVISAT-Instruments MIPAS-E in Italien eingesetzt. Dort hat sich gezeigt, dass durch die Beseitigung der technischen Schwierigkeiten die Zuverlässigkeit des Geräts gesteigert werden konnte und die SIOUX-Daten zur Validierung von MIPAS-E herangezogen werden können. Die Validierung der MIPAS-E-Daten erfolgte anhand des Mischungsverhältnisses von HNO<sub>3</sub>, dessen Anteil am NO<sub>y</sub> zusammen mit dem NO<sub>x</sub> zwischen 17 und 20 km Höhe etwa 90% beträgt. Die mittlere Abweichung der mit beiden Instrumenten bestimmten HNO<sub>3</sub>-Mischungs-

Verhältnisse in diesem Höhenbereich liegt bei  $20\% \pm 6\%$  und damit innerhalb des geschätzten Gesamtfehlers der beiden Messtechniken von etwa 30%.

- Ausblick

Das Mess-System SIOUX ist ein wichtiges Forschungsinstrument für zukünftige Untersuchungen zur Verteilung und Chemie der Stickoxide in der Atmosphäre. Für die nächsten Jahre sind mehrere Forschungsprojekte geplant, bei denen SIOUX zum Einsatz kommt. Sie werden mit Hilfe von Forschungsgeldern der Europäischen Union, der Europäischen Weltraumbehörde ESA sowie des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) finanziert. Dies sind die Projekte ENVISAT, EUPLEX (EUropean Polar stratospheric cloud and Lee wave EXperiment) und TROCCINOX (TROpical Convection, CIrrus and Nitrogen OXides experiment):

- EUPLEX (2003) - Erforschung der Entstehung großer salpetersäurehaltiger PSC-Partikel in der Stratosphäre und ihrer Wirkungen beim Ozonabbau
- ENVISAT (2003/2004) - Validierung von Messdaten des europäischen Umweltsatelliten ENVISAT in verschiedenen Breiten und zu verschiedenen Jahreszeiten
- TROCCINOX (2004) - Messungen in den Tropen zur Entstehung von Stickoxiden bei Gewitterblitzen, zur Bildung dünner Zirrus-Wolken sowie zum Eintrag von Spurenstoffen über die tropische Tropopause in die Stratosphäre

## Anhang A: Dynamische Größen

- Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur  $\theta$  einer Luftmasse ist definiert als die Temperatur, die ein Luftpaket mit dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  annehmen würde, wenn es trocken-adiabatisch auf einen Referenzdruck ( $p_0$ ) von 1000 hPa komprimiert bzw. expandiert werden würde.

$$\theta = T \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Dabei ist  $\kappa = c_p/c_v$  der Adiabatenexponent; für trockene Luft ist  $(\kappa-1)/\kappa = 0.286$  (Brasseur & Solomon, 1986). Während sich durch adiabatische Verschiebungen Temperatur und Druck ändern, bleibt die potentielle Temperatur erhalten. Flächen gleicher potentieller Temperatur heißen Isentropen.

Der Gradient von  $\theta$  ist ein Maß für die Stabilität der atmosphärischen Schichtung. In der Stratosphäre nimmt die potentielle Temperatur nach oben hin monoton zu, so dass die Luftmassen hier sehr stabil geschichtet sind. Aufgrund der monotonen Zunahme kann die potentielle Temperatur daher die geometrische Höhe als Vertikalkomponente ersetzen, was vor allem bei Betrachtung der makroskaligen stratosphärischen Bewegungen sinnvoll ist.

- Potentielle Wirbelstärke

Die Potentielle Wirbelstärke (engl. potential vorticity) PV nach Ertel (1942) ist ein Maß zur Beschreibung der atmosphärischen Dynamik und ist definiert als:

$$PV = -g(\zeta_\theta + 2\Omega \sin \Phi) \frac{\partial \theta}{\partial p}$$

Dabei sind  $g$  die Erdbeschleunigung,  $2\Omega \sin \Phi$  der Coriolisparameter\* und  $\theta$  die potentielle Temperatur. Die isentrope relative Wirbelstärke  $\zeta_\theta$  gibt den Anteil der Rotation des Windfeldes senkrecht zur lokalen isentropen Fläche an. Als Einheit der PV gilt die PVU (engl. potential vorticity unit):

$$PVU = 10^{-6} \frac{K \cdot m^2}{s \cdot kg}$$

Die Werte der potentiellen Wirbelstärke sind in der Stratosphäre generell höher als in der Troposphäre. Innerhalb des Polarwirbels der Stratosphäre sind sie höher als außerhalb. Die PV ist ein dynamischer Tracer, der zum Beispiel die Verfolgung einzelner Luftpakete bei der Filament-Bildung ermöglicht und damit die Trennung dynamischer und chemischer Prozesse.

---

\*  $\Omega$  ist die Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation und  $\Phi$  die geographische Breite

## Anhang B: NO-Messverfahren

Es gibt eine Reihe spektroskopischer Methoden, mit denen NO nachgewiesen werden kann. Für die in der Stratosphäre geplanten Stickoxidmessungen liegen die Nachweisgrenzen dieser Instrumente allerdings viel zu hoch. Sie werden vor allem bei Emissionsmessungen eingesetzt, aber auch in der Medizin. Die unterschiedlichen Verfahren sollen hier kurz vorgestellt werden.

- Laser-Magnet-Resonanz

Die Methode der Laser-Magnet-Resonanz (LMR) ist eine der empfindlichsten Spektroskopietechniken im fernen und mittleren infraroten Wellenlängenbereich. Zum Nachweis des NO nutzt es die Streckschwingung des Stickstoffmonoxid bei der Wellenlänge  $5.3 \mu\text{m}$ . Da im infraroten Spektralbereich keine leistungsstarken und gleichzeitig durchstimmbaren Laser zur Verfügung stehen, wird für die Messungen ein CO-Laser verwendet. Dessen Emissionslinien stimmen jedoch nicht mit den Absorptionslinien des NO überein, so dass diese mit Hilfe eines starken Magnetfeldes zunächst verschoben werden müssen (Koch et al., 1997). Dies ist möglich bei Molekulationen und Radikalen, also bei Molekülen mit einem nichtverschwindenden elektronischen Drehimpuls durch ein oder mehrere ungepaarte Elektronen. Das externe Magnetfeld spaltet mittels des Zeemann-Effekts die Molekülübergänge auf und ändert deren Übergangsfrequenzen. Stimmen aufgrund der Einstellung des äußeren Magnetfelds die Emission des Lasers und die Absorption des NO überein, so erfolgt eine Resonanzabsorption und die Absorptionsmessung von Stickstoffmonoxid wird möglich. Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit kann mit Hilfe des Faraday-LMR-Spektrometers erreicht werden, bei dem man sich die mit der Absorption einhergehende Dispersion des Lichts zu Nutze macht (Hinz, 1982). Dazu wird vor die Messzelle ein Polarisator und dahinter ein zu diesem gekreuzter Analysator in den Strahlengang des Lasers gestellt. Wenn nun Resonanz zwischen einer Komponente eines aufgespaltenen Molekülübergangs und dem Laserstrahl vorliegt, findet eine Polarisationsdrehung des Laserlichts statt, die mit dem Analysator in eine Intensitätsänderung umgesetzt und vom Detektor nachgewiesen wird. Liegt keine Resonanz vor, so gelangt fast keine Laserintensität auf den Detektor. Die Drehung der Polarisationsebene in der Messzelle ist ein Maß für die Konzentration des Stickstoffmonoxids.

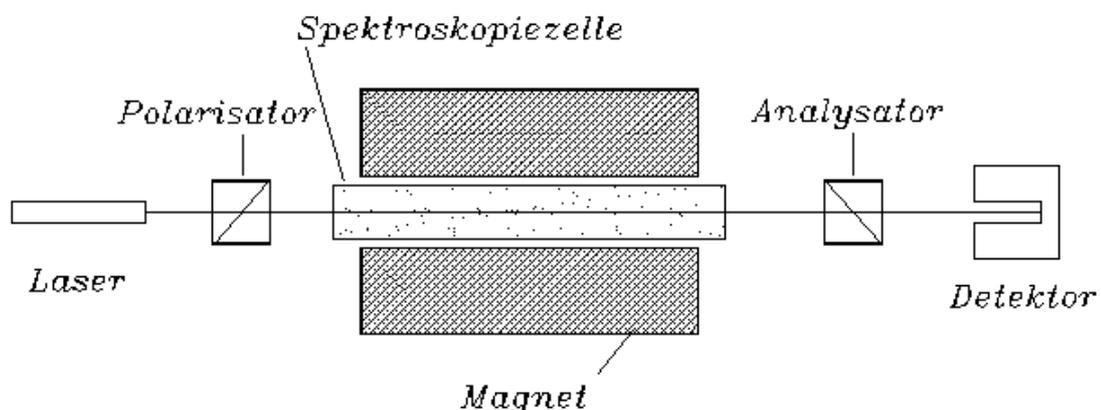
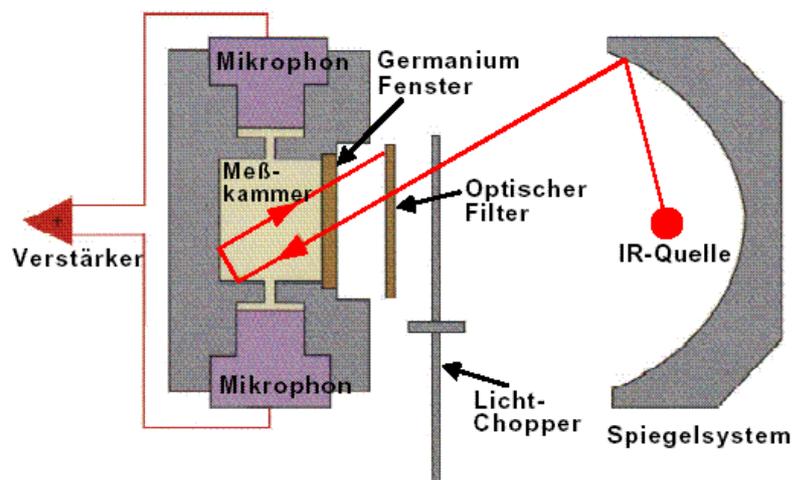


Abb. B.1 Schematischer Aufbau eines Faraday-LMR-Spektrometers

Die Nachweisgrenze des LMR-Verfahrens liegt bei ca. 1 nmol/mol NO (Menzel, 2000). Es bestehen keine oder nur geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen, da nur an einem Molekülübergang des Stickstoffmonoxids gemessen wird. Der Aufwand, mit dem das Gerät betrieben werden muss, ist jedoch sehr hoch: nicht nur der CO-Laser, sondern auch die zur Erzeugung des Magnetfelds eingebauten supraleitenden Magneten oder Kupfermagnetspulen müssen mit flüssigem Stickstoff oder Wasser gekühlt werden. Aus diesem Grund wird das Mess-System auch vorwiegend stationär eingesetzt.

- Nichtdispersive Infrarotspektroskopie

NO ist ein infrarotabsorbierender Stoff und kann aufgrund der Abschwächung einfallender Infrarotstrahlung (NDIR) selektiv gemessen werden. Das Verfahren beruht auf einer Vergleichsmessung der Absorption von Kontinuumstrahlung (abgegeben von einer Heizwendel), die an einem Strahlenteiler in einen Referenz- und einen Mess-Strahl zerlegt wird. Der Referenzstrahl durchläuft eine Küvette, die mit einem IR-inaktiven Gas gefüllt ist ( $N_2$ ). Seine Intensität wird dadurch nicht abgeschwächt. Der Mess-Strahl wird durch eine Küvette geleitet, die das zu untersuchende Probengas (NO) enthält. Je nach Konzentration des IR-aktiven Messgases wird die Intensität, dem Lambert-Beer'schen-Gesetz folgend, vermindert. Den Küvetten sind 2 pneumatische Strahlungsdetektoren nachgeschaltet, die eine definierte Konzentration des zu detektierenden Gases beinhalten. Die nach Durchlaufen der Küvetten verbleibende IR-Strahlung wird vom Gas in den Detektoren absorbiert, mit einer daraus resultierenden Erwärmung des Gases. Dabei tragen nur die für das Detektorgas charakteristischen Wellenlängen zur Erwärmung der nachzuweisenden gasförmigen Komponenten bei. Die Erwärmung verläuft proportional zur Strahlungsintensität. Befindet sich Stickstoffmonoxid in der Küvette, so wird das Licht bereits dort absorbiert. Damit fällt weniger Licht in den Detektor ein und die Erwärmung des Gases ist geringer. Durch die Intensitätsdifferenz der eintretenden Strahlung erwärmt sich das Gas unterschiedlich stark, so dass sich ein Druckgradient zwischen den Kammern ausbildet. Über einen Verbindungskanal, in dem sich ein Strömungssensor befindet, kommt es zum Druckausgleich zwischen den Detektorkammern. Die Geschwindigkeit der Ausgleichsströmung wird gemessen und in ein von der NO-Konzentration in der Küvette abhängiges Signal umgewandelt. Das im Detektor gemessene Signal ist proportional zur einfallenden Lichtintensität, d. h. proportional zur Transmission des Lichts durch die Küvette.



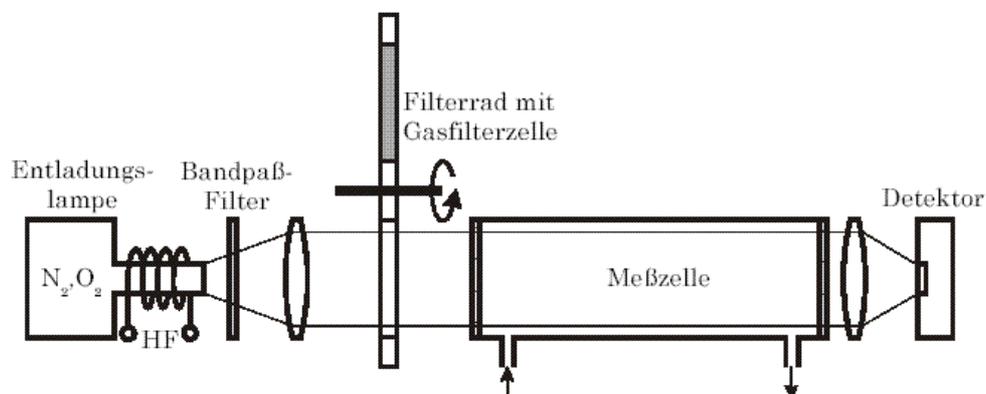
**Abb. B.2** Funktionsprinzip eines photoakustischen NDIR-Detektors (aus Uwira, 1999)

Neben dieser sogenannten Transmissions-Spektroskopie gibt es auch die Möglichkeit, die Absorption von IR-Strahlung bei Molekülen über die Photoakustische Spektroskopie (PAS) zu bestimmen (Clever, 2001) (Abbildung B.2). Diese weist sich durch eine höhere Genauigkeit bei der Messung kleiner Konzentrationen aus. Nach der Absorption von IR-Strahlung befinden sich Moleküle in angeregten Schwingungszuständen. Durch Stöße mit anderen Molekülen kommt es zur Energieabgabe der angeregten Moleküle und damit zu einer Temperatur- und Druckerhöhung in einem abgeschlossenen System. Um die Druckänderungen messen zu können, wird das eingestrahelte Licht mit einer konstanten Frequenz „gehoppert“. Entsprechend der Chopperfrequenz befinden sich die Moleküle dann in einem angeregten oder nicht-angeregten Zustand. Dies führt zu Druckfluktuationen, die mit einem Mikrophon gemessen werden können. Das Mikrophon liefert ein zeitlich periodisches Signal, dessen Amplitude proportional zur Intensität der absorbierten Strahlung ist, die für kleine Konzentrationen proportional zur Konzentration ist.

Mit dem NDIR-Spektrometer lassen sich Nachweisgrenzen von etwa 1.500 nmol/mol erzielen (ABB, 2000). Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen treten auf, wenn sich deren Absorptionsbanden mit denen des NO überlappen, was vor allem für Wasserdampf zutrifft. Der Vorteil des NDIR-Spektrometers liegt in seinem kompakten Aufbau.

- Resonanzphotometrie

Der Nachweis des NO mit einem Resonanzphotometer erfolgt durch die Absorption des elektronischen  $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei der Wellenlänge 226 nm, also im ultravioletten Spektralbereich, wo Stickstoffmonoxid etwa 50 mal stärker absorbiert als im Infraroten. Analog zur NDIR-Spektrometrie handelt es sich auch bei der Resonanzphotometrie um ein nichtdispersives Messverfahren. Die Selektivität wird hier jedoch durch eine entsprechende Lichtquelle erreicht. Als Lichtquelle dient eine elektrodenlose Entladungslampe (EDL). Die EDL besteht aus einem mit Stickstoff und Sauerstoff unter geringem Druck gefüllten Quarzglaszylinder, um den eine Hochfrequenzspule gewickelt ist und die die Gasentladung im Zylinder aufrecht erhält. In der Gasentladung entsteht elektronisch angeregtes  $\text{NO}^*$ , das unter Lichtemission wieder in den Grundzustand übergeht; dabei wird Licht des  $\gamma(0,0)$ -Übergangs emittiert. Die Intensität der Strahlung wird mit einer Photodiode oder einem Photomultiplier bestimmt. Das Emissionsspektrum der EDL entspricht dem Absorptionsspektrum des NO in der Messzelle, es findet also Resonanzabsorption statt. Da neben der  $\gamma(0,0)$ -Bande des NO noch eine Reihe anderer Banden von der Lampe emittiert werden, sind zusätzliche Filter zur Eliminierung der Interferenzen notwendig.



**Abb. B.3** Schematischer Aufbau eines Resonanzabsorptions-Photometers (aus Laschinski, 2002)

Die Nachweisgrenzen eines Resonanzabsorptionsphotometers liegen bei ca. 250 nmol/mol für NO (ABB, 2000). Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen treten kaum auf, da von der Lichtquelle kein breitbandiges Spektrum emittiert wird. Überlappungen von Absorptionsspektren, wie sie im infraroten Wellenlängenbereich auftreten, sind im UV-Bereich nicht zu erwarten.

## Anhang C: Kalibrierung

Bei den in SIOUX eingebauten Komponenten sind nicht alle gerätespezifischen Größen bekannt, daher müssen die einzelnen Messgrößen mit zertifizierten Standards verglichen werden. Zu diesem Zweck werden regelmäßig im Labor, aber auch vor und nach jedem Flug Kalibrierungen durchgeführt. Dies erfolgt durch definierte Zugabe des interessierenden Spurengases (im Fall von SIOUX Stickstoffmonoxid) verdünnt mit einem Trägergas (in der Regel synthetische Luft). Nachfolgend werden die Prozesse zur Herstellung der Gase und Gasgemische beschrieben.

### C.1 Herstellung von Reinquft

Bei der Verdünnung von Kalibriergas sowie zur Überprüfung des Nullpunkts im Chemilumineszenzdetektor wird eine sehr reine Druckluft, die vor allem von Stickstoffverbindungen frei ist, benötigt. Synthetische Luft in Druckgasflaschen erfüllt diese Voraussetzungen nur teilweise. Als Alternative bietet sich daher die direkte Reinigung von Labor- bzw. Umgebungsluft an. Dazu stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung:

- Leitet man die Luft durch ein Filtersystem aus Purafil (Mischung aus Kaliumpermanganat und Aluminiumoxid), Aktivkohle (Korngröße 2.5 mm) und einem Partikelfilter (Glasfaserfilter, Porenweite 0.1  $\mu\text{m}$ ), lässt sich auf diese Weise der Gehalt an Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid auf weniger als 90 und 120 pmol/mol reduzieren. Für die Kalibrierung von  $\text{NO}_y$ -Messgeräten liegen diese Werte allerdings immer noch zu hoch.
- Mit Hilfe eines Reinquftgenerators (engl. Pure Air Generator (PAG)) erreicht man die Herstellung einer sauberen und trockenen Null-Luft, die bei konstantem Druck und in genügender Menge zur Verfügung steht. Über einen Kompressor wird Umgebungsluft angesaugt und in mehreren Stufen gereinigt (Abbildung C.1). Die Gastrocknung erfolgt mittels Peltierkühler. Ein bei 350°C betriebener Katalysator baut einen Großteil der Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Kohlenmonoxid ab. Er besteht aus einem porösen Keramikkörper mit großer Oberfläche, der mit Platin, Palladium und Rhodium versehen ist. Der Katalysator bewirkt eine thermische Anregung der Moleküle, so dass die Bindungen der Atome nahezu aufbrechen. Aufgrund der fast gelösten Bindungen ist es dann für die einzelnen Atome möglich, sich zu vereinigen und andere Moleküle zu bilden. Ein Ozongenerator hilft weitere Stickoxide mit Hilfe des durch eine UV-Lampe erzeugten Ozons zu oxidieren. Am Ende des Reinigungsprozesses steht ein Aktivkohlefilter, der Schadstoffkomponenten wie  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  aus der Luft entfernt. Der Aktivkohle wird noch ein Ozonvernichter vorgeschaltet, da sich sonst über die Reaktion von Ozon mit Aktivkohle erneut Kohlenmonoxid bildet. Durch die Säuberung der Luft reduziert sich der in ihr enthaltene Schadstoffanteil von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  und Ozon auf unter 10 pmol/mol, der CO und HC Anteil auf unter 3 nmol/mol. Der Feuchtegehalt der Luft entspricht einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Taupunkt von  $-15^\circ\text{C}$ .

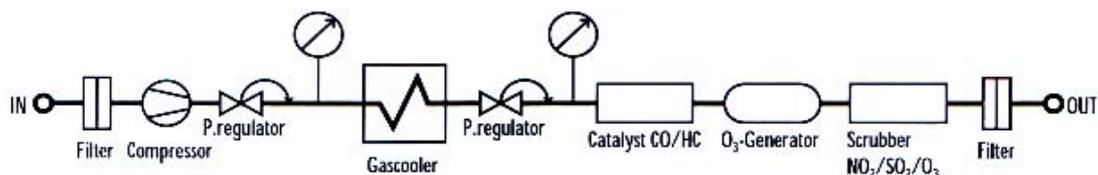


Abb. C.1 Flussdiagramm zur Reinigung der Umgebungsluft im Reinquftgenerator

## C.2 Erzeugung von Gasgemischen mit Stickstoffmonoxid

Die präzise Analysetechnik von SIOUX erfordert Prüfgase mit extrem niedrigen Konzentrationen und hoher Stabilität. Bei der Beurteilung von Gemischen sind folgende Kriterien von besonderer Bedeutung:

- die Herstellungsgenauigkeit, die die maximale Abweichung zwischen der tatsächlichen und der geforderten Konzentration angibt,
- die Präzision, die die maximale Abweichung zwischen der auf dem Zertifikat angegebenen und der tatsächlichen Konzentration beschreibt und
- die Reinheit der Komponenten und des Grundgases

Die Prüfgase werden nach dem sogenannten dynamischen Mischverfahren hergestellt. Dabei wird das Grundgas und eine oder mehrere Beimengungen in stetigem Fluss dosiert und vermischt. Die Ausgabe erfolgt mit Angabe des Mischungsverhältnisses, der Unsicherheit und der Stabilität des Prüfgases. Bei dem für die Testflüge in Russland und späteren Labormessungen verwendeten Prüfgas handelt es sich um ein Gemisch aus Stickstoffmonoxid (2.5) in Stickstoff (5.0) mit folgender Zertifikation:

- NO-Mischungsverhältnis: 3  $\mu\text{mol/mol}$
- Unsicherheit:  $\pm 0.015 \mu\text{mol/mol}$
- Stabilität: 12 Monate

Die Erzeugung des für die Kalibrierung benötigten Gasgemisches mit Stickstoffmonoxid erfolgt über die dynamische Verdünnung des Prüfgases (NO in  $\text{N}_2$ ) mit dem Trägergas (synthetische Luft (engl. Zero Air ZA)). Ist die NO-Konzentration im Prüfgas bekannt, ergibt sich mit Hilfe der an den Massendurchflussreglern eingestellten Flüsse für NO und ZA das exakte Volumenmischungsverhältnis von NO im resultierenden Gasstrom:

$$M_{NO} = \frac{F_{NO}}{F_{NO} + F_{ZA}} \cdot M_{NO\_Flasche} \quad (\text{G.1})$$

- $M_{NO}$  – Volumenmischungsverhältnis von NO im Trägergas [ $\text{nmol/mol}$ ]  
 $F_{NO}$  – Volumenfluss des Prüfgases (NO in  $\text{N}_2$ ) [ $\text{ml/min}$ ]  
 $F_{ZA}$  – Volumenfluss des Trägergases (ZA) [ $\text{l/min}$ ]  
 $M_{NO\_Flasche}$  – Volumenmischungsverhältnis von NO im Prüfgas [ $\mu\text{mol/mol}$ ]

Die Verwendung von Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  aus Prüfgasflaschen zeigt sich aufgrund seiner Instabilität für die Kalibrierung als nicht geeignet. Nur in den seltensten Fällen stimmen die von den Lieferfirmen angegebenen Konzentrationen mit den zu einem späteren Zeitpunkt gemessenen überein. Zudem sind bei der Gasentnahme mit Edelstahl Druckminderern  $\text{NO}_2$ -Verluste beobachtet worden (Wendt, 1991). Ein weiteres Problem stellen die thermischen Massendurchflussregler dar, die zur Flussbestimmung stets einen geringen Teil des Gasstroms abzweigen und erhitzen. Dabei wird ein Teil des  $\text{NO}_2$  dann thermisch umgewandelt. Für die Erzeugung eines stabilen  $\text{NO}_2$ -Gasgemisches müssen also andere Verfahren, wie die Gasphasentitration, angewandt werden.

### C.3 Gasphasentitration

Mit der Gasphasentitration (GPT) können zuverlässig Prüfgase erzeugt werden, die in Prüfgasflaschen keine ausreichende Stabilität aufweisen (z. B.  $\text{NO}_2$ ). Bei der Herstellung von Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  mittels Gasphasentitration nutzt man die schnelle Reaktion von  $\text{NO}$  mit Ozon. Das Ozonprüfgas wird in einer internen Reaktionskammer mit dem externen Prüfgas  $\text{NO}$  gemischt. Dabei wird ein reproduzierbarer Anteil des externen Gases oxidiert ( $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ). Die Richtlinie VDI 2453 Blatt 2 beschreibt ausführlich die Kalibrierung automatischer Messgeräte unter Verwendung von GPT-Anlagen. Die Apparatur ist so aufgebaut, dass sämtliche Leitungen und Schläuche nur Materialien aus PFA (Perfluoralkoxy) und PTFE (Polytetrafluorethylen) enthalten. Die Verschraubungen sind aus PVDF (Polyvinylidenfluorid), das Mischvolumen aus Pyrex-Glas. Der Grund liegt in dem Verlust von Ozon und  $\text{NO}_2$  an Edelstahlleitungen durch chemische Absorption und andere Umwandlungsprozesse.

Der für die Ozonerzeugung eingebaute Generator besteht aus einem Leichtmetallblock, der eine elliptisch ausgebohrte inwandig polierte Kammer umschließt. In der einen Brennachse der Kammer befindet sich eine Hg-Niederdrucklampe, die bei einer konstanten Temperatur von  $63^\circ\text{C}$  betrieben wird, in der anderen ein mit synthetischer Luft durchströmtes Quarzrohr. Durch UV-Strahlung bei 254 nm entstehen Sauerstoffatome, die zu Ozon reagieren. Die Rückreaktion der Ozonmoleküle zu Sauerstoffatomen spielt nur bei hohen Ozonreaktionen eine Rolle. Die Einstellung der Ozonkonzentration erfolgt durch Änderung der UV-Intensität, die in Abhängigkeit vom Lampenstrom festgelegt wird.



*Abb. C.2 Null-Luft-Generator (unten) und Gasphasentitrationsanlage (oben)*

Da mit der GPT-Apparatur sehr niedrige  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen hergestellt werden sollen, ist neben dem Ozongehalt, das Mischungsverhältnis von Ozon mit  $\text{NO}$  entscheidend. Dies muss so gewählt werden, dass nicht das ganze  $\text{NO}$  mit Ozon umgesetzt wird, da sich bei Ozonüberschuss höher oxidierte Stickstoffverbindungen (z. B.  $\text{NO}_3$ ) bilden können. In der Praxis hat sich ein Mischungsverhältnis Ozon zu  $\text{NO}$  von 7:8 sehr gut bewährt. Als Mischvolumen für die beiden Gase dient eine Glaswendel mit einem Volumen von 80 ml. Die Größe der Wendel und der Volumenfluss der beiden Gase entscheiden über deren Aufenthaltszeit im Mischvolumen und damit über die Umsetzung des  $\text{NO}$  mit Ozon. Bei einem  $\text{NO}$ -Fluss von 15 ml/min und einem Ozon/Luft-Fluss von 10 ml/min beträgt die Aufenthaltszeit in der Wendel knapp über 3 min.

## **C.4 Reinigungsprozess des Goldrohrs**

Das Goldrohr im Konverter muss bei Verschmutzung gereinigt werden. Dazu wird es in ein mit destilliertem Wasser gefülltes und ggf. beheiztes Ultraschallbad gelegt und dort für etwa 15 - 30 Minuten belassen. Im Anschluss wird es mit dem Reinigungspulver Alconox und destilliertem Wasser gesäubert und mit reinem Stickstoff getrocknet.

Einen Reinigungseffekt erzielt man auch durch Ausheizen oder Spülen des Rohrs mit Ozon. Dies hat zudem den Vorteil, dass das Goldrohr nicht ausgebaut werden muss und bietet sich daher vor allem während einer Messkampagne an.

## Anhang D: Messgeräte auf der M55-Geophysica

Auf der Geophysica sind zahlreiche Messinstrumente integriert, die hier - gemäß ihrer Messaufgabe in Gruppen zusammengefasst - kurz vorgestellt werden.

- Messungen zur Stratosphärenchemie mit Fernerkundungstechnik

Die beiden Geräte MIPAS-STR (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding – STRatospheric Aircraft) und SAFIRE-A (Spectroscopy of the Atmospheric using Far-InfraRed Emission – Airborne) nutzen die Limb-Scan-Technik, bei der Vertikalprofile entlang der gesamten Flugstrecke gewonnen werden können (Piesch et al., 1996; Carli et al., 1999a,b). Durch spektroskopische Auflösung des Emissionslichtes der Atmosphäre können die Konzentrationen verschiedener Spurengase bestimmt werden, die durch diskrete Spektrallinien charakterisiert sind. Die Geräte arbeiten zwar in unterschiedlichen Infrarot-Frequenzbereichen, zeigen Moleküle jedoch Emissionslinien in den Spektren beider Instrumente, so können die Messergebnisse der Systeme verglichen werden.

GASCOD-A (Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences – Airborne) misst diffuse Sonnenstrahlung und nutzt das Absorptionsspektrum des Sonnenlichts zur Bestimmung der Spurengaskonzentrationen (Petricoli et al., 1999). Dabei werden zunächst die Säulenhöhen der Spurengase in Blickrichtung zur Sonne aufgenommen. Abhängig vom Sonnenstand liefern die Säulen dann die einzelnen Vertikalprofile.

- Messungen zur Stratosphärenchemie mit in-situ-Technik

Mehrere Geräte auf der Geophysica führen Wasserdampfmessungen in der Atmosphäre durch. ACH (Airborne Condensation Hygrometer) ist ein Frostpunkt-Hygrometer und funktioniert nur bei hohen (troposphärischen) Mischungsverhältnissen mit einer ausreichenden Genauigkeit. Sein Einsatz ist daher auf den Höhenbereich von 0 - 8 km beschränkt. FLASH (FLuorescent Aircraft Stratospheric Hygrometer) bestimmt mit einer Fluoreszenzmethode das H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis in der Gasphase oberhalb etwa 8 - 20 km Höhe (Yushkov, 1998). FISH (Fast In-Situ Hygrometer) misst den Gesamtwasser-gehalt der Atmosphäre (Wasserdampf + Wassertröpfchen + Eispartikel) mit der Lyman- $\alpha$ -Technik (Zöger et al., 1999).

ECOC (Elektro-Chemical Ozone Cell) und FOZAN (Fast OZone ANalyser) messen beide das Spurengas Ozon. ECOC nutzt wie kommerzielle Ozonsonden eine elektrochemische Zelle als Sensor (Kyrö et al., 2000). Seine Zeitauflösung liegt bei einigen Sekunden. FOZAN bestimmt das Ozon-Mischungsverhältnis jede Sekunde. FOZAN nutzt die chemilumineszente Reaktion des Ozons an der Oberfläche eines Farbstoffplättchens aus Rodamin B, Rodamin 6G und Kumarin 153 (Yushkov et al., 1999).

HAGAR (High Altitude Gaschromatograph for Atmospheric Research) ist ein Zweikanal-Gaschromatograph und misst N<sub>2</sub>O, CFC-12, CFC-11 und Halon-1211 alle 90s und Schwefelhexafluorid SF<sub>6</sub> alle 45 s.

Neu hinzugekommen sind die beiden Geräte SIOUX (StratospherIc Observation Unit for nitrogen oXides) und HALOX (HALogen OXide monitor). Ersteres misst wie in der Ar-

beit ausführlich beschrieben die reaktiven Stickstoffverbindungen NO und NO<sub>y</sub> mittels Chemilumineszenzverfahren. HALOX nutzt die CCRF-Technik (Chemical Conversion Resonance Fluorescence) zur Messung von Chlormonoxid (ClO) und Brommonoxid (BrO) (Brune et al., 1989a, 1989b).

- Fernerkundungs-Messinstrumente zur Microphysik

ABLE (AirBorne Lidar Experiment) ist ein Hochleistungslidar, das auf 2 Wellenlängen (532 nm und 355 nm) das Rückstreu- und Depolarisationsverhältnis der Atmosphäre bestimmt. Das Gerät kann sowohl ober- als auch unterhalb des Flugzeugs messen; nur der Spiegel im Bug der Geophysica muss dazu vor einem Flug entsprechend ausgerichtet werden. Die vertikale Reichweite beträgt bis zu 20 km bei einer Vertikalauflösung von etwa 100 m (Fiocco et al., 1999). MAL (Microjoule Airborne Lidar) ist in seiner Ausführung zweimal an Bord; ein Gerät blickt nach oben, das andere nach unten. Beide arbeiten bei einer Wellenlänge von 532 nm mit einer Reichweite von etwa 2 km (Matthey et al., 2000). SORAD (SOlar RADiation) besteht aus 2 Pyranometern (aufwärts und abwärts gerichtet) zur Messung kurzweiliger Sonnenstrahlung im Bereich 0.3 - 30 km.

- In-situ-Messinstrumente zur Microphysik

Das MAS (Multi-wavelength Aerosol Spectrometer) untersucht ebenso wie die Lidargeräte die optischen Eigenschaften (Rückstreuung und Depolarisation) der Atmosphäre in unmittelbarer Nähe des Flugzeugs bei verschiedenen Wellenlängen (Adriani et al., 1999). Weitere Aerosolgeräte auf der Geophysica sind das FSSP-300 (Forward Scattering Spectrometer Probe) und das Mini-COPAS (CONDensation PARTICle System). Ersteres misst die Größenverteilung von Teilchen im Bereich 0.1 - 10 µm (Baumgardner et al., 1992; Borrmann et al., 2000), das andere zählt Teilchen mit Radien größer 0.01 µm.

CVI steht für Counterflow Virtual Impactor und beschreibt ein Einlass-System (Noone et al., 1988). Mit Hilfe eines definierten Gegenstroms von Gas wird eine Barriere geschaffen, die nur von Teilchen mit einer bestimmten kinetischen Energie überwunden werden kann. Bei konstanter Fluggeschwindigkeit filtert die Barriere so Teilchen einer bestimmten Größe aus. Die gesammelten Partikel werden anschließend verdampft und analysiert. Ein Lyman- $\alpha$ -Hygrometer bestimmt den Wassergehalt der Teilchen (Noone et al., 1993), ein TDL (Tunalbe Diode Laser) über optische Absorption den Salpetersäureanteil (HNO<sub>3</sub>) im Aerosol. Teilchen, die nicht verdampfen, werden mit Hilfe eines zweiten COPAS-Geräts, das hinter dem CVI montiert ist, gemessen.

## Anhang E: UCSE-Datenübertragung

Die UCSE-Daten, also alle von der M55-Geophysica an SIOUX übermittelten Flugparameter, werden in 2 verschiedenen „Frames“ A und B überspielt. Die Übertragung für Frame A erfolgt mit 1 Hz und für Frame B mit 5 Hz.

	Übertragene Daten	Format / Einheit
Zeit (GMT)	9 ASCII-Zeichen	hh(.)mm(.).ss,xx
Geographische Breite	10 ASCII-Zeichen	N / S xx(°) yy,zzzz'
Geographische Länge	11 ASCII-Zeichen	W / O xxx(°) mm,yyyy'
Geschwindigkeit über Grund	5 ASCII-Zeichen	xxx,y (km/h)
Flugrichtung	3 ASCII-Zeichen	xxx(°)
Flughöhe aus GPS	16-bit-Datenwort	m

**Tab. E.1** Frame A des UCSE Datenstroms – Übertragung der Daten einmal pro Sekunde

	Übertragene Daten	Format / Einheit
Lufttemperatur	16-bit-Datenwort	°C
Statischer Luftdruck	16-bit-Datenwort	hPa
Flughöhe aus Luftdruck	16-bit-Datenwort	m
Driftwinkel	16-bit-Datenwort	°
Rollwinkel	16-bit-Datenwort	°
Flugrichtung	16-bit-Datenwort	°
Steigwinkel	16-bit-Datenwort	°
Absolute Windgeschwindigkeit	16-bit-Datenwort	m/s
Windrichtung	16-bit-Datenwort	°

**Tab. E.2** Frame B des UCSE Datenstroms – Übertragung der Daten fünfmal pro Sekunde

## Anhang F: Druckverlust in Rohrleitungen

Je nach Relativbewegung von Gasteilchen unterscheidet man zwischen laminaren und turbulenten Strömungen. Die Reynoldszahl  $Re$  ist das Kriterium der Strömungsform und eine dimensionslose Größe. Überschreitet sie einen kritischen Wert  $Re > Re_{krit}$ , so wird die Strömung turbulent. Die kritische Reynoldszahl hängt von der Geometrie der Strömung ab; in einer glatten Röhre liegt sie zwischen 1000 und 2500. Sie ist definiert durch die Gleichung:

$$Re = \frac{\rho \cdot \bar{w} \cdot D}{\eta} \quad (F.1)$$

- Re – Reynoldszahl
- $\rho$  – Dichte der Strömung [kg/m<sup>3</sup>]
- D – Durchmesser des Rohrs [m]
- $\bar{w}$  – mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
- $\eta$  – Dynamische Viskosität [Pa·s]

Eine laminare Strömung durch ein zylindrisches Rohr muss durch eine Druckdifferenz induziert werden, d. h. am einen Ende des Rohres herrsche der Druck  $p_1$ , am anderen der Druck  $p_2$ . Der Druck nimmt linear in Strömungsrichtung ab, da der infolge Reibung entstehende Druckabfall überwunden werden muss. Betrachtet man einen von der ausgebildeten Strömung um die Mittellinie des Rohrs herausgeschnittenen Hohlzylinder mit dem Radius  $r$  und der Länge  $l$ , so ist die an ihm wirkende Druckkraft im Gleichgewicht mit der dagegen wirkenden Reibungskraft. Durch Gleichsetzen der beiden Kräfte erhält man folgende, die Geschwindigkeitsverteilung beschreibende Differentialgleichung:

$$F_P = F_R$$

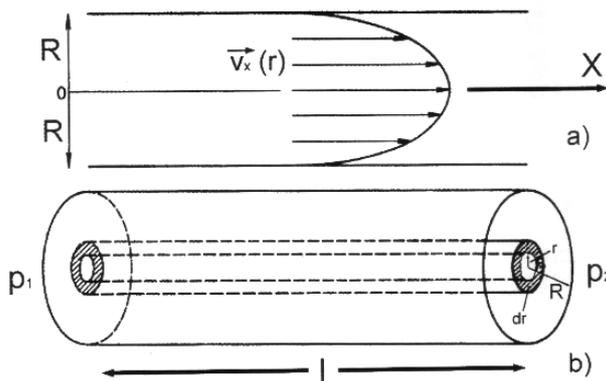
$$(p_1 - p_2) \cdot \pi \cdot r^2 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l \cdot \eta \cdot \frac{dw}{dr} \quad (F.2)$$

$$dw = \frac{(p_1 - p_2)}{2 \cdot \eta \cdot l} \cdot r \cdot dr \quad (F.3)$$

Mit der Forderung, dass an der Wand bei  $r = R^2$  die Geschwindigkeit  $w = 0$  sein soll, ergibt die Integration:

$$w(r) = \frac{(p_1 - p_2)}{4 \cdot \eta \cdot l} (R^2 - r^2) \quad (F.4)$$

- $w(r)$  – Geschwindigkeitsprofil [m/s]
- $r$  – Abstand von der Mittellinie [m]
- R – Radius des Rohrs [m]
- l – Länge des Rohrs [m]
- $\eta$  – Dynamische Viskosität [Pa·s]
- $(p_1 - p_2)$  – Druckabfall [Pa]

**Abb. F.1**

Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Rohrströmung (a); Darstellung eines Hohlzylinders der Dicke  $dr$  mit dem Innendurchmesser  $r$ , in dem alle Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v(r)$  entlang des Druckgefälles von  $p_1$  nach  $p_2$  strömen (b)

Das in Abbildung F.1 gezeigte parabolische Geschwindigkeitsprofil für eine laminare Rohrströmung.  $(p_1 - p_2)$  gibt den Druckabfall zwischen den beiden Enden des Rohrs an. Bei gegebener Geschwindigkeit ist er also proportional zur Länge des Rohrs. Betrachtet man die Geschwindigkeit  $w_0 = w(0)$  in der Mitte des Rohrs, so gilt folgende Beziehung zwischen Druckabfall und Strömungsgeschwindigkeit:

$$w(0) = \frac{(p_1 - p_2)}{4 \cdot \eta \cdot l} R^2 = w_{\max} \quad (\text{F.5})$$

Will man den Volumenstrom ermitteln, der pro Zeiteinheit durch das gesamte Rohr strömt, muss über alle Hohlzylinder integriert werden:

$$\frac{dV}{dt} = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot w(r) \cdot dr = \frac{\pi \cdot (p_1 - p_2) \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot l} = \dot{V} \quad (\text{F.6})$$

Gleichung (F.6) wird auch als Hagen-Poiseuillesche Gesetz bezeichnet. Der Volumenstrom ist also durch Erhöhen der Querschnittsfläche des Rohrs wesentlich einfacher zu steigern als durch Erhöhen des Drucks.

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{w}$  ist definiert durch:

$$\bar{w} = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\pi \cdot (p_1 - p_2) \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot l \cdot \pi \cdot R^2} = \frac{(p_1 - p_2) R^2}{8 \cdot \eta \cdot l} = \frac{1}{2} w_{\max} \quad (\text{F.7})$$

$$\bar{w} = \frac{(p_1 - p_2) \cdot D^2}{32 \cdot \eta \cdot l} \quad \text{mit } R = \frac{D}{2} \quad (\text{F.8})$$

Der Druckverlust bei laminarer Strömung ergibt sich damit zu:

$$(p_1 - p_2) = \frac{32 \cdot \bar{w} \cdot \eta \cdot l}{D^2} = \Delta p \quad (\text{F.9})$$

- $\bar{w}$  – Mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
- $D$  – Durchmesser des Rohrs [m]
- $l$  – Länge des Rohrs [m]
- $\eta$  – Dynamische Viskosität [Pa·s]
- $\Delta p$  – Druckabfall [Pa]

Die dynamische Viskosität ist eine Materialkonstante und stark von Temperatur und Druck abhängig. Die dynamische Viskosität von Luft in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  lässt sich nach der Gleichung von Roth et al. (1989) berechnen:

$$\eta(T) = 1.7188 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \left[ \left( \frac{T}{273.15 \text{K}} \right)^{1.5} \left( \frac{384.15 \text{K}}{T + 111 \text{K}} \right) \right] \quad (\text{F.10})$$

Die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Luft kann vernachlässigt werden.

Ebenso wie die dynamische Viskosität ist auch die Dichte von Gasen temperaturabhängig; diese Abhängigkeit verläuft jedoch nicht linear. Unter Standardbedingungen ist  $T_0 = 273.15 \text{K}$ ,  $p_0 = 1013 \text{hPa}$  und  $\rho_0 = 1.2928 \text{kg/m}^3$ . Verhalten sich die Gase ideal, so kann bei anderen Drücken  $p$  und Temperaturen  $T$  die Dichte  $\rho$  wie folgt berechnet werden:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (\text{F.11})$$

Bisher unberücksichtigt blieb auch die Kompressibilität des strömenden Mediums. Der daraus resultierende Fehler ist bei Flüssigkeiten aufgrund ihrer geringen Kompressibilität in der Regel vernachlässigbar, bei Gasen muss die durch die Druckminderung hervorgerufene Expansion jedoch in die Rechnung miteinbezogen werden. Wird das durchgeströmte Gasvolumen  $V_0$  bei  $p_0$  gemessen, muss  $V_0$  unter Anwendung des idealen Gasgesetzes in das tatsächlich beim Druck  $p$  durchgeströmte Volumen  $V$  umgerechnet werden:

$$V = \frac{p_0}{p} \cdot V_0 \quad (\text{F.12})$$

Anhand der aufgestellten Gleichungen, lässt sich der Druckabfall in Rohrleitungen für eine laminare Strömung berechnen.

## Anhang G: Auswertung der Mess-Signale

Die im Haupt- und Vorkammermodus registrierten Zählraten setzen sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen:

$$S_{HK} = E \cdot [NO] + Q \cdot [Int] + D_{HK}$$

$$S_{VK} = \alpha \cdot E \cdot [NO] + Q \cdot [Int] + D_{VK}$$

- $S_{HK}$  – Zählrate im Hauptkammermodus [1/s]
- $S_{VK}$  – Zählrate im Vorkammermodus [1/s]
- $E$  – Empfindlichkeit der Detektoren gegenüber NO [(1/s)/(nmol/mol)]
- $\alpha$  – NAN: relativer Anteil des nicht in der Vorkammer abreagierten NO
- [NO] – Volumenmischungsverhältnis von NO in der Probenluft [1/s]
- [Int] – Volumenmischungsverhältnis der Interferenzgase [1/s]
- $D_{HK}$  – Dunkelstromzählrate des Geräts im Hauptkammermodus [1/s]
- $D_{VK}$  – Dunkelstromzählrate des Geräts im Vorkammermodus [1/s]
- $Q$  – Empfindlichkeit der Detektoren gegenüber Interferenzgasen [(1/s)/(nmol/mol)]

Der Offset beschreibt die Differenz der Zählraten im Haupt- und Vorkammermodus bei Beaufschlagung mit NO-freier Luft. Auch wenn die Einzelbeiträge zeitlich variabel sind, so kann der Differenzbetrag, zumindest für die Dauer eines Fluges, als konstant angenommen werden.

$$Off = S_{HK} - S_{VK} = D_{HK} - D_{VK} \quad (\text{Beaufschlagung mit Null-Luft})$$

Die Dunkelstromzählraten können also allgemein durch einen Geräteuntergrund  $UG$  ausgedrückt werden, zu dem im Fall der Hauptkammermessung noch der Offset zu addieren ist:

$$D_{VK} = UG \quad \text{und} \quad S_{VK} = \alpha \cdot E \cdot [NO] + Q \cdot [Int] + UG$$

$$D_{HK} = UG + Off \quad \text{und} \quad S_{HK} = E \cdot [NO] + Q \cdot [Int] + UG + Off$$

Die unbekanntenen Variablen  $UG$  und  $Q \cdot [Int]$  lassen sich zu einem effektiven Untergrund  $UG_{eff}$  zusammenfassen:

$$S_{HK} = E \cdot [NO] + UG_{eff} + Off$$

$$S_{VK} = \alpha \cdot E \cdot [NO] + UG_{eff}$$

Damit lässt sich auch die Gleichung für eine effektive Hauptkammerzählrate aufstellen:

$$S_{HK\_eff} = S_{HK} - Off = E \cdot [NO] + UG_{eff}$$

$$\Rightarrow [NO] = \frac{S_{HK\_eff} - UG_{eff}}{E}$$

Eingesetzt in die Gleichung für  $S_{VK}$  :

$$S_{VK} = \alpha \cdot E \cdot \left[ \frac{S_{HK\_eff} - UG_{eff}}{E} \right] + UG_{eff} = \alpha \cdot S_{HK\_eff} + UG_{eff} \cdot (1 - \alpha)$$

Der effektive Untergrund berechnet sich somit aus:

$$UG_{eff} = \frac{S_{VK} - \alpha \cdot S_{HK\_eff}}{1 - \alpha}$$

Auf diese Weise lässt sich für einen kompletten Flug eine Untergrundkurve erstellen, mit deren Hilfe die eigentlichen NO-Volumenmischungsverhältnisse berechnet werden.

## Anhang H: Messunsicherheit

Die Vertrauenswürdigkeit eines Messverfahrens kann allgemein durch seine Messunsicherheit charakterisiert werden. Dabei unterscheidet man zwischen einem systematischen und einem zufälligen Anteil. Nachfolgend werden die Unsicherheiten der einzelnen Komponenten und ihre Beiträge an der Gesamtmessunsicherheit aufgeführt.

### H.1 Systematische Unsicherheit

- Empfindlichkeit

Die Unsicherheit der Empfindlichkeit bei normalen Betriebsbedingungen ergibt sich aus der Standardabweichung des aus einer Messreihe bestimmten und gemittelten Empfindlichkeitswerts. Diese Unsicherheit beinhaltet auch den statistischen Zählratenfehler der Photomultiplier. Dabei zeigen sich statistisch keine Unterschiede zwischen Kanal A und Kanal B.

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (l_i - \bar{l})^2} \approx \pm 2 - 4 \%$$

Liegen die Unsicherheiten im Bereich zwischen zwei Werten wird hier und bei allen folgenden Berechnungen jeweils der größte Wert als Maximalunsicherheit in die Gesamtmessunsicherheit eingehen.

Gesamtunsicherheit der Empfindlichkeit für beide Kanäle A und B unter Normalbedingungen:

$$\Delta E = \pm 4 \%$$

Bei der Messung der Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Vordruck zeigen sich deutlich größere Schwankungen der Empfindlichkeitswerte. Die Unsicherheit für diese Messungen wird daher gesondert angegeben. Je nach Vordruck ergeben sich für die beiden Kanäle unterschiedliche Fehler; eine systematische Fehlerzunahme mit Abnahme des Vordrucks ist allerdings nicht zu erkennen. Im Durchschnitt beträgt die Unsicherheit für die beiden Kanäle:

$$\sigma_A \approx 4 - 6 \% \quad \sigma_B \approx 3 - 7 \%$$

Gesamtunsicherheit der Empfindlichkeit für A und B bei abnehmendem Vordruck:

$$\begin{array}{ll} \text{Kanal A:} & \Delta E = \pm 6 \% \\ \text{Kanal B:} & \Delta E = \pm 7 \% \end{array}$$

- Massendurchflussregler

Zur Einstellung der Flüsse bei der Gasphasentitration werden 3 Massendurchflussregler in der Kalibrationseinheit betrieben. Die Genauigkeit der eingestellten Werte wird vom Hersteller bei polynomkalibrierten Massendurchflussreglern mit  $\pm 0.5\%$  vom eingestellten

Wert plus  $\pm 0.1\%$  vom Messbereichsendwert angegeben. Für die in der Kalibrationsanlage integrierten Massendurchflussregler bedeutet dies:

MFR für Null-Luft:	eingestellter Wert:	7 l/min
	Messbereichsendwert:	10 l/min
MFR für NO-Prüfgas:	eingestellter Wert:	max. 20 ml/min
	Messbereichsendwert:	20 ml/min
MFR für Ozon:	eingestellter Wert:	10 ml/min
	Messbereichsendwert:	50 ml/min

Unsicherheit MFR Null-Luft:	7 l/min $\pm$ 0.045 l/min	=	7 l/min $\pm$ 0.6 %
Unsicherheit MFR NO-Prüfgas:	20 ml/min $\pm$ 0.12 ml/min	=	20 ml/min $\pm$ 0.6 %
Unsicherheit MFR Ozon:	10 ml/min $\pm$ 0.1 ml/min	=	10 ml/min $\pm$ 1 %

Die Gesamtunsicherheit ergibt sich durch Addition der Einzelfehler für Null-Luft, Ozon und NO-Prüfgas und beträgt abgerundet:

$$\text{Gesamtunsicherheit MFR: } \Delta\text{MFR} = \pm 2 \%$$

- Prüfgas

Die Ausgabe von Prüfgasen erfolgt mit Angabe der Unsicherheit des Gasmischungsverhältnisses in der Flasche. Für das bei der Kalibrierung verwendete Gasgemisch beträgt der NO-Anteil in  $\text{N}_2$  3  $\mu\text{mol/mol}$  mit einer absoluten Messunsicherheit von  $\pm 0.015 \mu\text{mol/mol}$ . Damit ergibt sich ein Fehler von 0.5%. Die Prüfgase wurden erst für die Messkampagne in Russland angeliefert. Stabilitätsverluste können damit weitestgehend ausgeschlossen werden. Im Gesamtfehler werden sie mit 0.5% berücksichtigt:

$$\text{Gesamtunsicherheit Prüfgas: } \Delta\text{PG} = \pm 1 \%$$

- NAN

Der Anteil des nicht in der Vorkammer abreagierten NO (NAN) zeigt sich in Kanal A deutlich höher als in Kanal B. Es ist davon auszugehen, dass die Dimensionierung der Vorkammer sowie die Druck- und Flussverhältnisse in Kanal B besser aufeinander abgestimmt sind als in Kanal A. Der NAN-Beitrag des B-Kanals nimmt einen so niedrigen Wert an (im Durchschnitt weniger als 0.04%), dass sein Anteil bei der Fehlerrechnung komplett vernachlässigt werden kann. Der Betrag des NANs in Kanal A beträgt zwischen 2% und 6%. Die Unsicherheit ergibt sich aus der Standardabweichung der berechneten NAN-Werte vom NAN-Mittelwert jeder Messreihe:

$$\sigma_A \approx \pm 5 \% - 50 \%$$

Die Gesamtunsicherheit des nicht in den Vorkammern der beiden Kanäle abreagierten NO wird aus der relativen Unsicherheit von 50% vom höchsten berechneten NAN-Anteil von 6% bestimmt und beträgt damit maximal:

$$\text{Gesamtunsicherheit NAN: } \Delta\text{NAN} = \pm 3 \%$$

- Konversionseffizienz

Der Fehler der Konversionseffizienz ergibt sich aus der Unsicherheit der in ihre Berechnung eingehenden Zählraten; deren Fehler ist durch die Standardabweichung vom Mittelwert festgelegt. Die Summe der relativen Fehler der einzelnen Zählraten nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz liefert die Unsicherheit der Konversionseffizienz:

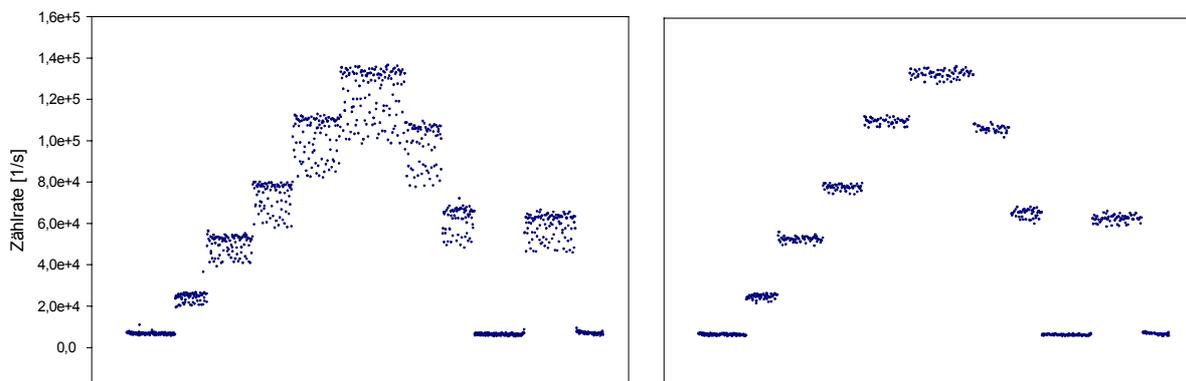
$$\Delta KE = 3 - 6 \%$$

$$\text{Gesamtunsicherheit Konversionseffizienz: } \Delta KE = \pm 6 \%$$

Dieser Wert bezeichnet die Unsicherheit der mittels Gasphasentitration bestimmten Konversionseffizienz von  $\text{NO}_2$ . Es wird vorausgesetzt, dass sich die Unsicherheit auch auf die Konversion anderer Stickstoffverbindungen, allen voran des  $\text{HNO}_3$ , übertragen lässt.

- Software

Aufgrund eines Softwarefehlers konnten nicht alle Werte der Hauptkammermessung in Kanal B für die Auswertung herangezogen werden. Extreme Datenausreißer (Abbildung H.1) zeigten sich bei jedem Hauptkammer-Messzyklus. Diese traten unabhängig davon auf, ob am Boden- oder während des Fluges gemessen wurde.



**Abb. H.1** Messung mit verschiedenen  $\text{NO}$ -Konzentrationen in der Hauptkammer des B-Kanals vor (links) und nach (rechts) Entfernen der Ausreißer in den Mess-Signalen

Um die fehlerhaften Mess-Signale aus den Datenreihen zu entfernen, wurde pro Hauptkammer-Messzyklus bei der Auswertung nur der höchste Messpunkt berücksichtigt. Labormessungen zeigen, dass bei bekannter Konzentration die Mess-Signale maximal um 1% pro Messzyklus vom Mittelwert abweichen. Betrachtet man die Datenreihen der Flugzeugmessungen, so zeigen sich pro Messzyklus Variationen von bis zu 3%. Die Unsicherheit, die dadurch entsteht, beträgt für den B-Kanal:

$$\Delta SW = 1 - 3 \%$$

$$\text{Gesamtunsicherheit Software: } \Delta SW = \pm 3 \%$$

Haben eine große Zahl an Komponenten Einfluss auf die systematische Unsicherheit, führt die lineare Addition der einzelnen Fehlerbeiträge zu einem maximalen Fehler, dessen Auftre-

ten höchst unwahrscheinlich ist. In diesem Fall ist es besser, das System mit der wahrscheinlichen Unsicherheit zu beschreiben. Dieser errechnet sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß:

$$\Delta SF = \sqrt{\sum (\Delta E)^2 + (\Delta MFR)^2 + (\Delta PG)^2 + (\Delta NAN)^2 + (\Delta KE)^2 + (\Delta SW)^2}$$

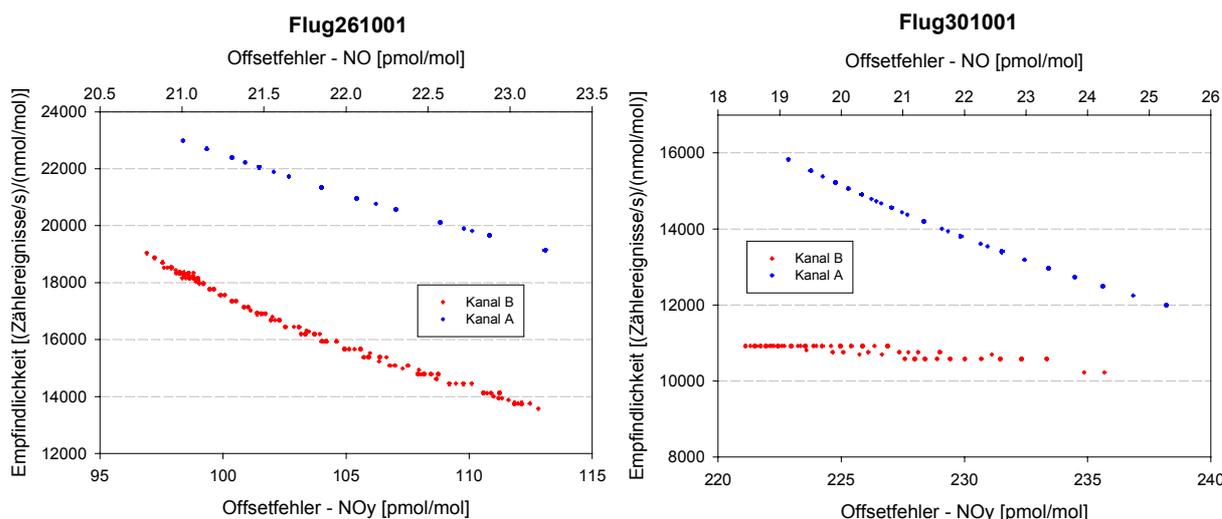
Die systematische Messunsicherheit für die Kanäle A und B ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned} \text{Kanal A:} \quad \Delta SF_A &= \pm 7 \% \\ \text{Kanal B:} \quad \Delta SF_B &= \pm 10 \% \end{aligned}$$

## H.2 Zufällige Unsicherheit

- Offset

Die Unsicherheit ergibt sich aus der mittleren Abweichung des am Anfang und am Ende einer Messreihe bestimmten Offsets. Während der Testflüge in Russland war es von der Zeit her jedoch nicht möglich, eine vollständige Kalibrierung vor und nach jedem Flug durchzuführen. Die Angabe des Offsetfehlers stützt sich daher auf die einen Tag nach dem letzten Flug gemachten Kalibrierungen am Boden. Die Fehler sind durch die in die Offset-Berechnung eingehenden Zählraten und deren Standardabweichungen festgelegt. Durch Addition bzw. Subtraktion des Fehlers vom Offset erhält man einen maximalen bzw. minimalen Wert für jeden Kanal am Anfang und am Ende einer Messreihe. Die Bildung des Mittelwerts liefert den in die weiteren Berechnungen eingehenden Offset-Wert plus Standardabweichung. Weiterhin zu berücksichtigen ist die in Kapitel 9.2 angesprochene Empfindlichkeitsabnahme in Höhen oberhalb von 16 km, da diese in die Berechnung des Offsetfehlers mit eingeht. Abbildung H.2 zeigt die Unsicherheit des Offsets in Abhängigkeit von der Empfindlichkeit für die beiden Kanäle A und B.



**Abb. H.2** Offsetfehler in Abhängigkeit von der Empfindlichkeit für die Flüge vom 26. Oktober 2001 (links) und 30. Oktober 2001 (rechts)

Der Fehler des B-Kanals variiert für den Flug vom 26. Oktober 2001 aufgrund der grösseren Vordruckschwankungen (42 - 15 hPa) stärker als in Kanal A (26 - 16 hPa). Je geringer der Vordruck um so geringer die Empfindlichkeit und damit um so größer der Offsetfehler. Für den Flug am 30. Oktober wurde der Vordruck in Kanal B auf nur 26 hPa geregelt, große Schwankungen blieben daher aus und die Empfindlichkeit damit relativ konstant.

Flug 26.10.2001:	Offsetfehlerbereich:	Kanal A:	21 - 23 pmol/mol
		Kanal B:	96 - 114 pmol/mol
Flug 30.10.2001:	Offsetfehlerbereich:	Kanal A:	19 - 25 pmol/mol
		Kanal B:	222 - 237 pmol/mol

Die zufällige Unsicherheit ändert sich mit der Konzentration. Tabelle H.1 zeigt die Unsicherheiten für verschiedene Konzentrationen gemessen bei den einzelnen Flügen.

	Flug 26.10.01	Flug 30.10.01
	NO – NO <sub>y</sub>	NO – NO <sub>y</sub>
50 pmol/mol	35 % – -- %	33 % – -- %
100 pmol/mol	21 % – -- %	20 % – -- %
500 pmol/mol	4 % – -- %	5 % – -- %
1000 pmol/mol	2 % – 9 %	-- % – -- %
5000 pmol/mol	-- % – 3 %	-- % – 4 %
8000 pmol/mol	-- % – 2 %	-- % – 3 %

**Tab. H.1** Zufällige Unsicherheit in Abhängigkeit von der während der Flüge gemessenen NO und NO<sub>y</sub>-Konzentration

Die totale Messunsicherheit setzt sich aus systematischer und zufälliger Unsicherheit zusammen. Zur Bestimmung werden beide Anteile aufsummiert:

$$GF = \pm(G_{\text{sys}} + G_Z)$$

- GF – Gesamtmessunsicherheit
- G<sub>sys</sub> – Systematische Unsicherheit ( $\Delta SF_A$  bzw.  $\Delta SF_B$ )
- G<sub>Z</sub> – Zufällige Unsicherheit

Für niedrige NO-Mischungsverhältnisse von 50 pmol/mol kann die Gesamtmessunsicherheit über 30% betragen, bei Mischungsverhältnissen von 500 pmol/mol etwa 5%. Die Gesamtmessunsicherheit des NO<sub>y</sub> beläuft sich im Durchschnitt auf 3% für Mischungsverhältnisse zwischen 5 und 8 nmol/mol.

## Anhang I: Messinstrumente auf ENVISAT

Die Messinstrumente auf dem Satelliten ENVISAT können in 4 Gruppen eingeteilt werden:

- Beobachtung der Atmosphäre

SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHar-tographY) ist ein abbildendes Spektrometer, das die Atmosphäre zwischen der Erdoberfläche und 90 Kilometern abtastet und neben Spurengasen auch Aerosole, Wolkenhöhen und -bedeckung erfassen kann. Durch die Messung von Absorptionslinien kann SCIAMACHY Typ und Konzentration der Gase mit hoher Genauigkeit bestimmen.

MIPAS-E (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding – ENVISAT) ist ein hochauflösendes Infrarotspektrometer, das unabhängig vom Tageslicht die gleichzeitige Messung von mehr als 20 Spurengasen in der mittleren Atmosphäre (zwischen 5 und 150 km Höhe) erlaubt.

GOMOS (Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars) ist ein Spektrometer und nutzt das Licht von über dem Horizont aufgehenden Sternen, um durch Analyse des Lichtspektrums nach dem Durchgang durch die Erdatmosphäre Aussagen über den Gehalt von Ozon und Wasserdampf treffen zu können. Die Messungen sind in Höhenschichten von 20 bis 200 km möglich.

- Beobachtung von Ozeanen, Küsten und Landmassen

AATSR (Advanced Along Track Scanning Radiometer) misst die Abstrahlung der Erde im sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich. Es tastet einen 500 km breiten Streifen senkrecht unter dem Satelliten mit einer geometrischen Auflösung von 1 km x 1 km ab. Die Oberflächentemperatur der Ozeane misst AATSR mit einer Genauigkeit von 0.3°C.

MERIS (Medium Resolution Imaging Spectrometer) misst die von der Erde reflektierte Sonnenstrahlung im Bereich der optischen und der angrenzenden infraroten Wellenlängen. Das Gerät benötigt für seine Messungen geeignetes Tageslicht und liefert eine räumliche Auflösung von bis zu 250 m x 250 m. Neben Wolkenverteilung und Wolkenhöhen, können Meeresverschmutzungen, Algentepiche, Eisberge, Schadstoffeinleitungen ins Meer, aber auch Schadenszustände der Vegetation an Land beobachtet werden.

- Radaraufnahmen der Erde (globale Beobachtung von Meeren und Landmassen)

ASAR (Advanced Synthetic Aperture Radar) ist ein hochauflösendes Radarinstrument, das sowohl für die globale Beobachtung von Meeren und Landmassen als auch für die detaillierte Erkundung einzelner Regionen eingesetzt werden kann, und zwar unabhängig von Tageslicht und Wetterverhältnissen. Je nach Betriebsart kann es bei relativ niedriger Auflösung einen 400 km breiten Korridor abtasten oder hochauflösende Bilder (30 m) innerhalb eines 100 km breiten Korridors anfertigen.

- Radar-Altimetrie (radargestützte Höhenmessung)

RA-2 (Radar Altimeter 2) vermisst die Oberflächen der Meere und der polaren Eisregionen. Es schickt Radarwellen zur Erde und misst die Zeit, die verstreicht, bis die von der Erde reflektierten Wellen den Satelliten wieder erreichen. Die extrem genaue Messung dieser Laufzeit sowie der Intensität und Form der reflektierten Radarsignale gibt Aufschluss über die Topographie der überflogenen Gebiete sowie über Wellenhöhen und Winde an der Meeresoberfläche.

MWR (MicroWave Radiometer) ermittelt den Wasserdampfgehalt der Atmosphäre. Die Daten sind erforderlich, um Korrekturwerte für die Auswertung der RA-2 Messwerte zu berechnen. Die Genauigkeit der Höhenbestimmung des RA-2 kann damit auf wenige Zentimeter genau verbessert werden.

LRR (Laser Retro Reflector) reflektiert Laserstrahlen, die vom Boden zum Satelliten gesendet werden. Durch die Messung der Laufzeit dieser Strahlen lässt sich die Bahn des Satelliten mit Zentimetergenauigkeit ermitteln.

DORIS (Doppler Orbitography and Radiopositioning Integrated by Satellite) dient ebenfalls der genauen Positionsbestimmung des Satelliten (auf ca. 5 cm). Dazu misst es den Dopplereffekt von Radiosignalen, die vom Boden zum Satelliten gesendet werden.

## Literaturverzeichnis

- ABB Automation Products, Frankfurt am Main, Advance Optima Datenblatt 10/24-1.10 DE, August 2000
- Adriani, A., Cairo, F., Viterbini, M., Mandolini, S., Puvirenti, L., Di Donfrancesco, G.: Multiwavelength aerosol scatterometer for airborne experiments to study the optical properties of stratospheric aerosol, *J. Atmos. & Ocean, Tech.*, Vol. 16, 1329-1336, 1999
- Anderson, L. C. and Fahey, D. W.: Studies with ClONO<sub>2</sub>: Thermal dissociation rate and catalytic conversion to NO using an NO/O<sub>3</sub> chemiluminescence detector, *JPC*, Vol. 94, 644-652, 1990
- Anderson, J. G., Toohey, D. W., Brune, W. H.: Free radicals within the Antarctic vortex: the role of CFCs in Antarctic ozone loss, *Science*, Vol. 251, 39-46, 1991
- Appenzeller, C. and Davies, H. C.: Structure of stratospheric intrusions into the troposphere, *Nature*, Vol. 358, 570-572, 1992
- Bakwin, P. S., Wofsy, S. C., Fan, S.-M., Fitzjarrald, D. R.: Measurements of NO<sub>x</sub> and NO<sub>y</sub> concentrations and fluxes over Arctic Tundra, *JGR*, Vol. 97, 16545-16557, 1992
- Baumgardner, D., Dye, J. E., Gandrud, B. W., Knollenberg, R. G.: Interpretation of measurements made by the forward scattering spectrometer probe (FSSP-300) during the airborne arctic stratospheric expedition, *J. Geophys. Res.*, Vol. 97, 8035-8046, 1992
- BMBF: 10 Jahre Deutsche Ozonforschung 1989-1999, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Verlag für Marketing und Kommunikation, 1999
- Bollinger, M. J., Sievers, R. E., Fahey, D. W., Fehsenfeld, F. C.: Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid and n-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalysed reduction with carbon monoxide, *AC*, Vol. 55, 1980-1986, 1983
- Borrmann, S., Luo, B., Mishchenko, M.: Application of the T-matrix method to the measurement of aspherical (ellipsoidal) particles, *J. Aerosol. Sci.*, 2000
- Bradshaw, J. D. and Davis, D. D.: Sequential two-photon-laser-induced fluorescence: a new method for detecting atmospheric trace levels of NO, *Opt. Lett.*, Vol. 7, 224-226, 1982
- Bradshaw, J. D., Rodgers, M. O., Sandholm, S. T., KeSheng, S., Davis, D. D.: A two-photon laser-induced fluorescence field instrument for ground-based and airborne measurements of atmospheric NO, *J. Geophys. Res.*, Vol. 90, 12861-12873, 1985
- Brasseur, G., DeRudder, A., Simon, P. C.: Implication for stratospheric composition of a reduced absorption cross section in the Herzberg continuum of molecular oxygen, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 10, 20, 1983
- Brasseur, G. and Solomon, S.: *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1986
- Brewer, A. W.: Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, Vol. 75, 351-363, 1949
- Browell, E. V., Butler, C. F., Ismail, S., Robinette, P. A., Carter, A. F., Higdon, N. S., Toon, O. B., Schoeberl, M. R., Tuck, A. F.: Airborne lidar observations in the wintertime Arctic stratosphere: polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 385-388, 1990

- Brune, W. H., Anderson, J. G., Chan, K. R.: In-situ observations of ClO in the Antarctic: ER-2 aircraft results from 54°S to 72°S latitude, *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, No. 16, 649-16, 663, 1989a
- Brune, W. H., Anderson, J. G., Chan, K. R.: In-situ observations of BrO over Antarctica: ER-2 aircraft results from 54°S to 72°S latitude, *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, No. 16, 639-16, 647, 1989b
- Brunner, J.: Messunsicherheiten der Stickoxid-, Ozon und PM<sub>10</sub>-Messungen, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Bericht Nr. 010405, 2001
- Carli, B., Ade, P., Carlotti, M., Cortesi, U., Gignoli, A., Hamilton, P., Lanfranchi, M., Lee, C., MacKenzie, R. und Phillips, A.: Minor constituent concentrations measured from a high altitude aircraft using high resolution far-infrared fourier transform spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, JOCH 1363, 1-21, 1999a
- Carli, B., Ade, P., Cortesi, U., Dickinson, P., Epifani, M., Gannaway, F. C., Gignoli, A., Keim, C., Lee, C., Leotin, J., Meny, C., Mencaraglia, F., Murray, A. G., Nolt, I. G. und Ridolfi, M.: SAFIRE-A: Spectroscopy of the atmosphere using far-infrared emission – airborne, *J. Atmos. & Ocean. Tech.*, Vol. 16, 1313-1328, 1999b
- Carshaw, K. S., Luo, B. P., Clegg, S., Peter, T., Brimblecombe, P., Crutzen, P.: Stratospheric aerosol growth and HNO<sub>3</sub> gas phase depletion from coupled HNO<sub>3</sub> and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 21, 2479-2482, 1994
- Clever, G.: Photoakustische Spektroskopie, Skript, Universität Heidelberg, 2001
- Coffey, M. T., Mankin, W. G., Cicerone, R. J.: Spectroscopic detection of stratospheric hydrogen cyanide, *Science*, Vo. 214, 333-335, 1981
- Crosley, D. R.: Issues in the measurement of reactive nitrogen compounds in the atmosphere, SRI, Menlo Park, California, 1993
- Crutzen, P. J. and Arnold, F.: Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime „ozone hole“, *Nature*, Vol. 324, 651-655, 1986
- Crutzen, P. J.: *Chemistry and Climate of the Atmosphere*, editiert von Singh, H. B., Van Nostrand, R., New York, 1995
- DeMore, W. B., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Kolb, C. E., Molina, M. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL Publications, 94-26, 1994
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Golden, D. M., Kolb, C. E., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Molina, M. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation number 12, JPL Publication, 97-4, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1997
- Deshler, T., Liley, G. B., Bodeker, G., Matthews, W. A., Hofmann, D. J.: Stratospheric aerosol following Pinatubo: Comparison of the north and south midlatitudes using in-situ measurements, *Adv. Space Res.*, Vol. 20, 2057-2061, 1997
- Drummond, J. W.: Atmospheric measurement of NO using a chemiluminescent detector, Dissertation, Dept. Phys. and Astron., Univ. Wyoming, 1977
- Drummond, J. W., Volz, A., Ehhalt, D. H.: An optimised chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *J. Atmos. Chem.*, Vol. 2, 287-306, 1985
- Ecophysics, *Technisches Handbuch SR-Geo*, 2000
- Endemann, M., Garé, P., Langen, J., Nett, H., Readings, C. J.: MIPAS - An ENVISAT instrument for atmospheric chemistry and climate research, *ESA Bulletin Number 101*, 2000
- ESA European Space Agency, *Earth Observation Quarterly No. 60*, October 1998
- Fabian, P.: *Atmosphäre und Umwelt*, 4. Auflage - Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1992
- Fahey, D. W., Eubank, C. S., Hübler, G., Fehsenfeld, F. C.: Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO<sub>y</sub> in the atmosphere, *JAC*, 435-468, 1985

- Fahey, D. W. et al.: In situ measurements constraining the role of sulphate aerosols in mid-latitude ozone depletion, *Nature*, Vol. 363, 509-514, 1993
- Fahey, D. W., Gao, R. S., Carslaw, K. S., Kettleborough, J., Popp, P. J., Northway, M. J., Holecek, J. C., Ciciora, S. C., McLaughlin, R. J., Thompson, T. L., Winkler, R. H., Baumgardner, D. G., Gandrud, B., Wennberg, P. O., Dhaniyala, S., Mckinney, K., Peter, T., Salawitch, R. J., Bui, T. P., Elkins, J. W., Webster, C. R., Atlas, E. L., Jost, H., Wilson, J. C., Herman, R. L., Kleinböhl, A., von König, M.: The detection of large HNO<sub>3</sub>-containing particles in the winter Arctic stratosphere, *Science*, Vol. 291, 1026-1031, 2001
- Fehsenfeld, F. C., Dickerson, R. R., Hubler, G., Luke, W. T., Nunnermacker, L. J., Williams, E. J., Roberts, J. M., Calvert, J. G., Curran, C. M., Delany, A. C., Eubank, C. S., Fahey, D. W., Fried, A., Gandrud, B. W., Langford, A. O., Murphy, P. C., Notron, R. B., Pickering, K. E., Ridley, B. A.: A ground-based intercomparison of NO, NO<sub>x</sub> and NO<sub>y</sub> measurement techniques, *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, 14710-14722, 1987
- Feigl, C. H.: Aufbau und Charakterisierung eines Mess-Systems für NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>y</sub>: Laboruntersuchungen und Einsatz in der unteren arktischen Stratosphäre, Dissertation, DLR, Forschungsbericht 98-21, 1998
- Fichert, F.: Umweltschutz im zivilen Luftverkehr - Ökonomische Analyse von Zielen und Instrumenten, Berlin: Duncker & Humblot, 1999
- Fischer, H. and Oelhaf, H.: Remote Sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb emission spectrometers, *Applied Optics*, Vol. 35, 2787-2796, 1996.
- Fiocco, G., Calisse, P. G., Cacciani, M., Casadio, S., Pace, G., Fua, D.: ABLE: Development of an airborne lidar, *J. Atmos. & Ocean. Tech.*, Vol. 16, 1337-1344, 1999
- Gao, R. S., Fahey, D. W., Salawitch, R. J., Lloyd, S. A., Anderson, D. E., DeMajistre, R., McElroy, C. T., Woodbridge, E. L., Wamsley, R. C., Donnelly, S. G., Del Negro, L. A., Proffitt, M. H., Stimpfle, R. M., Kohn, D. W., Kawa, S. R., Lait, L. R., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Keim, E. R., Dye, J. E., Wilson, J. C., Chan, K. R.: Partitioning of the reactive nitrogen reservoir in the lower stratosphere of the southern hemisphere: observations and modeling, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, 3935-3949, 1997
- Gysel, U.: Störsicherer Entwurf von elektronischen Geräten und Komponenten (EMV), ZHW, Hochfrequenztechnik, 2002
- Hamamatsu Photonics: Photomultiplier Tubes: Construction and operating characteristics, 2002
- Hanson, D. and Mauersberger, K.: Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 15, 855-858, 1988
- Haynes, P. H., Marks, C. J., McIntyre, M. E., Shepard, T. G., Shine, T. G.: On the „downward control“ of extratropical diabatic circulations and eddy-induced mean zonal forces; *J. Atmos. Sci.*, Vol. 48, 651-678, 1991
- Heland, J., Schlager, H., Schmitt, J., Volk, M., Ulanovsky, A.: First comparisons of reactive nitrogen measurements by ENVISAT-MIPAS and GEOPHYSICA in-situ instruments, EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France, 6-11 April 2003, *Geophysical Research Abstracts*, Volume 5, 2003a
- Heland, J., Schlager, H., Schiller, C., Sitnikov, N., Ulanovsky, A., Ravegnani, F., Volk, M., Werner, A., Petritoli, A., Kostadinov, I., Stroh, F., v. Hobe., M., Blom, C.: Validation of MIPAS on ENVISAT by in-situ instruments on the M55-Geophysica, Proc. ENVISAT Validation Workshop, ESRIN, Frascati, 9-13 December 2002, ESA Special Publication SP-531, 2003b
- Hinz, A., Pfeiffer, W., Bohle, W., Zeitz, D.: Mid-infrared laser magnetic resonance using the Faraday and Voigt effects for sensitive detection, *Mol. Phys.*, Vol. 45, 1139, 1982

- Hoell, J. M. et al.: An intercomparison of carbon monoxide, nitric oxide and hydroxyl measurement techniques: overview results, *J. Geophys. Res.*, Vol. 89, 11819-11825, 1984
- Hoell, J. M. et al.: An intercomparison of nitric oxide measurement techniques, *J. Geophys. Res.*, Vol. 90, 12843-12851, 1985
- Hoell, J. M., Gregory, G. L., McDougal, D. S., Torres, A. L., Davis, D. D., Bradshaw, J. D., Rodgers, M. O., Ridley, B. A., Carroll, M. A.: Airborne intercomparison of nitric oxide measurement techniques, *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, 1995-2008, 1987
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., Pfister, L.: Stratosphere-Troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, Vol. 33, 403-439, 1995
- Huntrieser, H., Feigl, C., Schlager, H., Schröder, F., Gerbig, C., van Velthoven, P., Flatøy, F., Théry, C., Petzold, A., Höller, H., Schumann, U.: Airborne measurements of NO<sub>x</sub>, tracer species and small particles during the european lightning nitrogen oxides experiment, *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, No. D11, ACH 5/1-24, 2002
- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC: Climate Change 2001, The Scientific Basis, p. 244, Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- Johnston, H. S., Gas phase reaction kinetics of neutral oxygen species, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U. S.)*, Vol. 20, 46, 1968
- Jucks, K. W., Johnson, K. V., Chance, K. V., Traub, W. A., Salawitch, R. J.: Nitric acid in the middle stratosphere as a function of altitude and aerosol loading, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, 26715-26723, 1999
- Junge, C., Chagnon, C., Manson, J.: Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, Vol. 18, 81-108, 1961
- Junge, C., Manson, J.: Stratospheric aerosol studies, *J. Geophys. Res.*, Vol. 66, 2163-2182, 1961
- Kawa, S. R. et al.: Interpretation of NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub> observations from AASE-II using a model of chemistry along the trajectories, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 20, 2507-2510, 1993
- Keim, E. R., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Woodbridge, E. L., Wamsley, R. C., Donnelly, S. G., Del Negro, L. A., Nevison, C. D., Solomon, S., Rosenlof, K. H., Scott, C. J., Ko, M. K. W., Weisenstein, D., Chan, K. R.: Measurements of the NO<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O correlation in the lower stratosphere: latitudinal and seasonal changes and model comparisons, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, D11, 13193-13212, 1997
- Kley, D. and McFarland, M.: Chemiluminescence detector for NO and NO<sub>2</sub>, *Atmos. Tech.*, Vol. 12, 62-69, 1980
- Kliner, D. A. V., Daube, B. C., Burley, J. D., Wofsy, S. C.: Laboratory investigation of the catalytic reduction technique for measurement of atmospheric NO<sub>y</sub>, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, 10759-10776, 1997
- Koch, M., Lou, X., Mürtz, P., Urban, W., Mörike, K.: Detection of small traces of <sup>15</sup>N<sub>2</sub> and <sup>14</sup>N<sub>2</sub> by Faraday LMR spectroscopy of the corresponding isotopomers of nitric oxide, *Applied Physics B* 64, 683, 1997
- Kondo, Y., Sugita, T., Salawitch, R. J., Koike, M., Amedieu, P. and Deshler, T.: The effect of Pinatubo aerosols on stratospheric NO, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, 1205-1213, 1997a
- Kondo, Y., Kawakami, S., Kioke, M., Fahey, D. W., Nakajima, H., Zhao, Y., Toriyama, N., Kanada, M., Sachse, G. W., Gregory, G. L.: Performance of an aircraft instrument for the measurement of NO<sub>y</sub>, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, D23, 28663-28671, 1997b
- Kondo, Y., Koike, M., Engel, A., Schmidt, U., Mueller, M., Sugita, T., Kanzawa, H., Nakazawa, T., Aoki, S., Irie, H., Toriyama, N., Suzuki, T., Sasano, Y.: NO<sub>y</sub> - N<sub>2</sub>O correlation observed inside the Arctic vortex in February 1997: Dynamical and chemical effects, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, No. D7, 8215-8224, 1999

- Kondo, Y., Sugita, T., Koike, M., Kawa, S. R., Danilin, M. Y., Rodriguez, J. M., Spreng, S., Golinger, K. und Arnold, F.: Partitioning of reactive nitrogen in the midlatitude lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, Vol. 105, 1417-1424, 2000
- Knudsen, B., v. d. Gathen, P., Braathen, G. O., Fabian, R., Jørgensen, T. S., Kyrö, E., Neuber, R., Rummikainen, M.: Temporal development of the correlation between ozone and potential vorticity in the Arctic in the winter of 1988/89, 1989/90 and 1990/91, *Proc. Quadr. Oz. Symp.* 1992, Charlottesville, 1992
- Labitzke, K.: Die Stratosphäre: Phänomene, Geschichte, Relevanz, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 1999
- Labitzke, K. and van Loon, H.: Klimatologie der mittleren Atmosphäre: Beobachtung bis 80 km Höhe, *Promet*, Vol. 2-4, 45-49, 1992
- Laschinski, G.: Nichtdispersive Resonanzabsorptionsphotometrie mit einer Langwegzelle zum Nachweis von NO-Konzentrationen im ppb-Bereich, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2002
- Lee, D. S., Köhler, I., Grobler, E., Rohrer, F., Sausen, R., Ballardo-Klenner, L., Olivier, J. G. J., Dentener, F. J., Bouwman, A. F.: Estimations of global NO<sub>x</sub> emissions and their uncertainties, *Atmos. Environ.*, Vol. 31, 1735-1749, 1997
- Leighton, P. A., *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York and London, 1961
- Lufthansa: Balance - Daten und Fakten, Ausgabe 2001/2002: Das wichtigste zu Umweltschutz und Nachhaltigkeit bei Lufthansa, 2002
- Manney, G. L., Michelsen, H. A., Santee, M. L., Gunson, M. R., Irion, F. W., Roche, A. E., Livesey, N. J.: Polar vortex dynamics during spring and fall diagnosed using trace gas observations from the atmospheric trace molecule spectroscopy instrument, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, 18841-18866, 1999
- Matthey, R., Mitev, V., Mileti, G., Makarov, V., Turin, A., Morandi, M., Santacesaria, V.: Miniature aerosol lidar for automated airborne application, *Proc. of SPIE, Laser Radar Technology and Applications V*, 4035, 2000, edited by Gary Kamerman
- McIntyre, M. E. and Palmer, T. N.: Breaking planetary waves in the stratosphere, *Nature*, Vol. 305, 593-600, 1983
- Menzel, L.: Infrarotspektroskopischer Nachweis von Stickstoffmonoxid aus biologischen Quellen, Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2000
- Molina, M. J. and Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature*, Vol. 249, 810-814, 1974
- Müller, M.: Polare Stratosphärenwolken und mesoskalige Dynamik am Polarwirbelrand, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2001
- Murphy, D. M. and Fahey, D. W.: Mathematical treatment of the wall loss of a trace species in denuder and catalytic converter tubes, *Anal. Chem.*, Vol. 59, 2753-2759, 1987
- Murphy, D. M., Fahey, D. W., Proffitt, M. H., Liu, S. C., Chan, K. R., Eubank, C. S., Kawa, S. R., Kelly, K. K.: Reactive nitrogen and its correlation with ozone in the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, Vol. 98, D5, 8751-8773, 1993
- NASA Reference Publication 1292, Vol. III: The atmospheric effects of stratospheric aircraft: report of the 1992 models and measurements workshop, 1993
- Naujokat, B.: Stratosphärenenerwärmung: Synoptik, *Promet*, Vol. 2-4, 81-89, 1992
- Newman, P. A., Lait, L. R., Schoeberl, M., Nash, E. R., Kelly, K., Fahey, D. W., Nagatani, R., Toohey, D., Avallone, L., Anderson, J.: Stratospheric meteorological conditions in the arctic polar vortex 1991 to 1992, *Science*, Vol. 261, 1143-1145, 1993
- Newman, P. A., Lait, L. R., Schoeberl, M. R., Seabloom, M., Coy, L., Rood, R., Swinbank, R., Proffitt, M., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Elkins, J. W., Webster, C. R., May, R. D., Fahey, D. W., Dutton, G. S., Chan, K. R.: Measurements of polar vortex air in the midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, 12879-12891, 1996

- Nielsen, T.: Observations of particulate organic nitrates and unidentified components of  $\text{NO}_y$ , *Atmos. Environ.*, Vol. 29, 1757-1769, 1995
- Noone, K. B., Noone, K. J., Heintzenberg, J., Ström, J., Ogren, J. A.: In-situ observations of cirrus cloud microphysical properties using the counterflow virtual impactor, *J. Atmos. & Ocean. Tech.*, Vol. 10, 294-303, 1993
- Noone, K. J., Ogren, J. A., Heintzenberg, J., Charlson, R. J., Covert, D. S.: Design and calibration of a counterflow virtual impactor for sampling of atmospheric fog and cloud droplets, *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 8, 235-244, 1988
- Northway, M. J., Popp, P. J., Gao, R. S., Fahey, D. W., Toon, G. C., Bui, T. P.: Relating inferred  $\text{HNO}_3$  flux values to the denitrification of the 1999-2000 Arctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 29 (16), 1816, 2002
- Parrish, D. D., Buhr, M. P., Trainer, M., Norton, R. B., Shimstock, J. P., Fehsenfeld, F. C., Anlauf, K. G., Bottenheim, J. W., Tang, Y. Z., Wiebe, H. A., Roberts, J. M., Tanner, R. L., Newman, L., Bowersox, V. C., Olszyna, K. J., Bailey, E. M., Rodgers, M. O., Wang, T., Berresheim, H., Roychowdhury, U. K., Demerjin, K. L.: The total reactive oxidized nitrogen levels and the partitioning between the individual species at six rural sites in Eastern North America, *J. Geophys. Res.*, Vol. 98, 2927-2939, 1993
- Pawson, S. and Naujokat, B.: The cold winters of the middle 1990s in the northern lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, 14209-14222, 1999
- Peter, T.: The stratospheric ozone layer – an overview, *Environ. Pollut.*, Vol. 83, 69-79, 1993
- Petrinoli, A., Giovanelli, G., Bonafe, U., Bortoli, D., Kostadinov, I. und Ravegnani, F.: An airborne UV and visible spectrometer for DOAS and radiometric measurements, *Proc. SPIE, Optical Spectroscopic Techniques and Instrumentation for Atmospheric and Space Research III*, 3756, 544-554, 1999
- Piesch, C., Gulde, T., Sartorius, C., Friedel-Vallon, F., Seefeldner, M., Wölfel, M., Blom, C. E. und Fischer, H.: Design of MIPAS instrument for high-altitude aircraft, *Proceedings of the Second International Airborne Remote Sensing Conference and Exhibition II*, San Francisco, 199-208, 1996
- Popp, P. J., Northway, M. J., Holecek, J. C., Gao, R. S., Fahey, D. W., Elkins, J. W., Hurst, D. F., Romashkin, P. A., Toon, G. C., Sen, B., Schaffler, S. M., Salawitch, R. J., Webster, C. R., Herman, R. L., Jost, H., Bui, T. P., Newman, P. A., Lait, L. R.: Severe and extensive denitrification in the 1999-2000 Arctic Winter Stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 28, No. 15, 2875-2878, 2001
- Poulida, O., Civerolo, K. L., Dickerson, R. R.: Observations and tropospheric photochemistry in central North Carolina, *JGR*, Vol. 99, 10553-10563, 1994
- Ridley, B. A. and Howlett, L. C.: An instrument for NO measurements in the stratosphere, *Rev. Sci. Instr.*, Vol. 45, 742, 1974
- Riediger, O., Volk, C. M., Strunk, M., Schmidt, U.: HAGAR - a new in-situ tracer instrument for stratospheric balloons and high-altitude aircraft, *proceedings of the 5th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, St. Jean de Luz, France, 1999
- Roth, C., Berlauer, U., Heyder, J.: Particle size analysis of log-normally distributed ultrafine particles using a differential mobility analyser, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 20, No. 5, 547-556, 1989
- Ruggaber, A., Dlugi, R., Nakajima, T.: Modelling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere, *J. Atmos. Chem.*, Vol. 18, 171-210, 1994.
- Russell, P. B., Livingston, M. J., Pueschel, R. F., Pollack, J. B., Brooks, S., Hamill, P., Hughes, J., Thomason, L., Stowe, L., Deshler, T., Dutton, E.: Global to microscale evolution of the Pinatubo volcanic aerosol, derived from diverse measurements and analyses, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, 18745-18763, 1996

- Sandholm, S., Bradshaw, J. D., Dorris, K. S., Rodgers, M. O., Davis, D. D.: An airborne-compatible photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence instrument for measuring background tropospheric NO, NO<sub>x</sub> and NO<sub>2</sub> J. Geophys. Res., Vol. 95, 10155-10161, 1990
- Sandholm, S., Smyth, S., Bai, R., Bradshaw, J. D.: Recent and future improvements in two-photon laser-induced fluorescence NO measurement capabilities, J. Geophys. Res., Vol. 102, 28651-28661, 1997
- Scherhag, R., Die explosionsartige Stratosphärenenerwärmung des Spätwinters 1951/52, Berichte des Deutschen Wetterdienstes in der US-Zone, Vol. 38, 51-63, 1952
- Schoeberl, M. R., Lait, L. R., Newman, P. A., Rosenfield, J. E.: The structure of the polar vortex, J. Geophys. Res., Vol. 97, 7859-7882, 1992
- Sokolov, L. und Lepouchov, B.: Protocol of interaction between unit for connection with scientific equipment (UCSE) and on-board scientific equipment of Geophysica aircraft (second wording), Myasishchev Design Bureau (MDB), 1998
- Solomon, S.: Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, Nature, Vol. 347, 347-354, 1990
- Solomon, S., Garcia, R. R., Ravishankara, A. R.: On the role of iodine in ozone depletion, J. Geophys. Res., Vol. 99, D 10, 20491-20499, 1994
- Solomon, S.: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, Rev. Geophys., Vol. 37, No. 3, 275-316, 1999
- Steffenson, D. M. and Stedman, D. H.: Optimization of the operating parameters of chemiluminescent nitric oxide detectors, Anal. Chem., Vol. 46, No. 12, October 1974
- Stolarski, R. and Wesoky, H.: The atmospheric effects of stratospheric aircraft: a third program report, NASA Reference Publication 1313, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC, 422 pp, November 1993
- Strahan, S. E.: Climatologies of lower stratospheric NO<sub>y</sub> and O<sub>3</sub> and correlations with N<sub>2</sub>O based on in-situ observations, J. Geophys. Res., Vol. 104, D23, 30463-30480, 1999
- Tabazadeh, A., Turco, R. P., Drdla, K., Jacobson, M. Z., Toon, O. B.: A study of type I polar stratospheric cloud formation, Geophys. Res. Lett., Vol. 21, 1619-1622, 1994
- Toon, O. B., Browell, E. V., Kinne, S., Jordan, J.: An analysis of lidar observations of polar stratospheric clouds, Geophys. Res. Lett., Vol. 17, 393-396, 1990
- Trepte, C. R., Veiga, R. E., McCormick, M. P.: The pole ward dispersal of Mount Pinatubo volcanic aerosol, J. Geophys. Res., Vol. 98, 18563-18573, 1993
- Turco, R. P., Toon, O. B., Hamill, P.: Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole, J. Geophys. Res., Vol. 94, 16493-16510, 1989
- Turco, R. P., Hamill, P.: Supercooled sulfuric acid droplets: Perturbed stratospheric chemistry in early winter, Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem., Vol. 96, 323-334, 1992
- Uwira, V.: Entwicklung eines Mess-Systems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1999
- Volz, A. und Drummond, J. W.: Messungen von Stickoxiden im ppt-Bereich durch Chemilumineszenz mit O<sub>3</sub><sup>\*</sup>, Anal. Chem., Vol. 56, 355-358, 1984
- Weisenstein, D. K., Ko, M. K. W., Dyominov, I. G., Pitari, G., Ricciardulli, L., Visconti, G., Bekki, S.: The effects of sulfur emissions from HSCT aircraft: a 2-D model intercomparison, J. Geophys. Res., Vol. 103, 1527-1547, 1998
- Wendt, J.: Simultane Messung von NO, NO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> unter simulierten stratosphärischen Bedingungen, Dissertation, Max-Planck-Institut für Aeronomie, Universität Göttingen, 1991
- Williams, E. J., Roberts, J. M., Bauman, K., Bertman, S. B., Buhr, S., Norton, R. B., Fehsenfeld, F. C.: Variations in NO<sub>y</sub> composition at Idaho Hill, Colorado, J. Geophys. Res., Vol. 102, 6297-6314, 1997

- Williams, E. J., Bauman, K., Roberts, J. M., Bertman, S. B., Norton, R. B., Fehsenfeld, F. C., Springston, S. R., Nunnermacker, L. J., Newman, L., Olszyna, K., Meagher, J., Hartsell, B., Edgerton, E., Pearson, J. R., Rodgers, M. O.: Intercomparison of ground-based NO<sub>y</sub> measurement techniques, *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, 22261-22280, 1998
- WMO World Meteorological Organisation, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994; Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 37, Geneva, Switzerland, 1995
- WMO World Meteorological Organisation, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998; Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 44, Geneva, Switzerland, Executive Summary March 1999
- WMO World Meteorological Organisation Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002; Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 47, Geneva, Switzerland, Executive Summary March 2003
- Yushkov, V.: Optical balloon hygrometer for upper troposphere and stratosphere water vapour measurements, *Proc. of SPIE*, 3501, 439-445, 1998
- Yushkov, V., Oulanovsky, A., Lechenuk, N., Roudakov, I., Arshinov, K., Tikhonov, F., Stefanutti, L., Ravegnani, F., Bonafé, U., Georgiadis, T.: A chemiluminescent analyser for stratospheric measurements for the ozone concentration (FOZAN), *J. Atmos. & Ocean. Tech.*, Vol. 16, 1345-1350, 1999
- Zöger, M., Afchine, A., Eicke, N., Gerhards, M. T., Klein, E., McKenna, D. S., Mörschel, U., Schmidt, U., Tan, V., Tuitjer, F., Woyke, T., Schiller, C.: Fast in-situ stratospheric hygrometers: a new family of balloon-borne and airborne Lyman- $\alpha$  photofragment fluorescence hygrometers, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, 1807-1816, 1999

## Schlusswort

Bei allen, die mir durch ihr Interesse, ihre Tipps und konkrete Hilfe bei der Durchführung und Erstellung dieser Arbeit geholfen haben, bedanke ich mich ganz herzlich:

- Herrn Prof. Dr. Ulrich Schumann für die Möglichkeit, die Dissertation beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt am Institut für Physik der Atmosphäre anzufertigen sowie für die Begutachtung dieser Arbeit
- Herrn Prof. Dr. Heinrich Quenzel für die Übernahme des Korreferats
- Herrn Dr. Hans Schlager für die Bereitstellung des interessanten Themas, den großen Freiraum bei dessen Bearbeitung und die Unterstützung bei der Anfertigung der Dissertation
- Herrn Hans Rüba, der Teile der Elektronik des Mess-Systems SIOUX konzipierte und fertigte und meine Arbeit durch kompetente Ratschläge, kritische Bemerkungen und willkommene Hilfestellungen so freundlich unterstützte
- der Werkstatt des Instituts, die unzählige Komponenten für SIOUX baute und ohne deren gute Kooperation bei der Planung und in den hektischen Phasen vor den Kampagnen die Arbeit nicht zu schaffen gewesen wäre - vielen Dank an Georg Krafczyk und Alfons Mutzl
- Herrn Dr. Andreas Dörnbrack für die Trajektorienrechnungen
- bei allen übrigen Kolleginnen und Kollegen, die für aufkommende Probleme geduldig und unermüdlich als Ansprechpartner zur Verfügung standen und bei anstehenden Fragen stets ihre Bereitschaft zur Klärung der Dinge aufbrachten
- und ganz besonders Herrn Johann Sedlmeir, der mir in allen Phasen des Geräteaufbaus mit viel Energie und Einsatz stets zur Seite stand.

# Lebenslauf

Name: Jenca Mira Sita Schmitt  
 Geburtsdatum: 23. September 1971  
 Geburtsort: Karlsruhe  
 Familienstand: ledig  
 Nationalität: deutsch

1977 - 1981 Grundschulen in Karlsruhe, Heilbronn und Saarbrücken  
 1981 - 1990 Gymnasien in Saarbrücken und Merzig/Saar  
 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife  
 1990 - 1993 Ludwig-Maximilians-Universität, München  
 Studium der Physik  
 1993 Vordiplom Physik  
 1993 - 1995 Ludwig-Maximilians-Universität, München  
 Studium der Geophysik  
 1995 Geophysik GGD, Leipzig  
 Ingenieurwissenschaftliches Industriepraktikum: Erstellung eines nah-seismischen Profils  
 1995 - 1996 Max-Planck-Institut für extraterrestrische Physik, Garching  
 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema:  
 Struktur und Entwicklung des zentralen Sternhaufens der Milchstraße  
 Abschluss: Diplom-Geophysikerin  
 1997 - 1998 Auslandsaufenthalt: Australien und Neuseeland  
 Beschäftigung im Bereich Kundenakquisition der Telefongesellschaften:  
 AAPT, One.tel und Austcomm  
 1999 Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen  
 Wissenschaftliches Praktikum: Kalibrierung photoelektrischer Detektoren für ultraviolette Strahlung  
 1999 - 2003 Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen  
 Doktorandin am Institut für Physik der Atmosphäre  
 Anfertigung der Dissertation mit dem Thema: Aufbau und Erprobung eines in-situ NO/NO<sub>y</sub>-Mess-Systems am Höhenforschungsflugzeug M55-Geophysica