

Auswerteprotokoll des Versuches

Spurenstoffe in der Atmosphäre

Markus Engelhardt

2005-06-15

Versuchstag: 2005-06-01

Versuchszeit: 14:30 bis 17:00 Uhr

Betreuer: Rayk Rinke

Die Durchführung des Versuches erfolgte gemeinsam mit *Katrin Zink*

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einführung	3
2	Fragen	3
2.1	3
2.2	4
2.3	4
2.4	5
3	Aufgaben	5
3.1	5
3.2	5
3.3	6
3.4	6
4	Durchführung des Versuches	8
4.1	8
4.2	10

1 Allgemeine Einführung

siehe Beschreibung zum Versuch!

2 Fragen

2.1

- a) *Spurenstoffe* (Spurengase und Aerosole) sind in der Atmosphäre enthaltenen Gase, die jedoch in nur geringer oder sehr geringer Konzentration vorkommen und die zudem noch zeitlich und räumlich sehr variabel sein können.
- b) *Schadstoffe* sind Spurenstoffe, die den Menschen oder der Umwelt Schaden zufügen können.
- c) Unter dem Begriff *Immission* versteht man die Einwirkung von emittierten Stoffen auf lebende Organismen.
- d) Die *Emission* bezeichnet hingegen die Freisetzung von Spurenstoffen in die Atmosphäre.
- e) *Transmission* beschreibt alle Vorgänge, die zwischen der Emission und der Immission liegen. Diese umfassen sowohl den Transport, als auch chemische Prozessen, denen die Spurenstoffe unterliegen.
- f) Die *Massenkonzentration* ρ^* ist das Verhältnis der Masse m eines Gases bezogen auf ein Volumen V ($\rho^* = \frac{m}{V}$).
- g) Die *Volumenkonzentration* ist das Verhältnis vom Partialvolumen des betrachteten Gases in einem bestimmten Volumen zu diesem Gesamtvolumen.
- h) Der *Emissionsmassenstrom* ist das Produkt aus Volumenstrom und Emissionskonzentration. Er beschreibt die Masse an Schadstoffen die in einer bestimmten Zeiteinheit emittiert wird.
Er hat somit die Dimension Masse pro Zeit (z.B. $\frac{g}{h}$).

2.2

Folgende Tabelle zeigt die Schwankungsbereiche der Immissionskonzentrationen von Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Ozon (O_3) in der bodennahen Atmosphäre für drei Messstationen (in ppb = parts per billion):

	Schwarzwald	Karlsruhe	Eggenstein
CO	keine Angabe	900 - 2200	250 - 850
NO	0 - 1	10 - 160	5 - 125
NO_2	1 - 2	26 - 51	13 - 36
O_3	55 - 77	2 - 50	4 - 76

Umgerechnet in Massenkonzentration (für 20°C) ergibt sich (in $\frac{\mu g}{m^3}$):

	Schwarzwald	Karlsruhe	Eggenstein
CO	keine Angabe	460 - 2550	0,30 - 1,0
NO	0 - 1	15 - 200	6 - 155
NO_2	2 - 4	50 - 97	25 - 45
O_3	110 - 154	4 - 100	8 - 152

2.3

Die herrschende Konzentration ergibt sich bei der Benutzung einer Drägerhandbalgpumpe zu:

$$hK = \frac{Sk}{AH} \cdot aK \cdot F \quad \text{wobei} \quad F = \frac{p_0}{p}$$

Hierbei bedeutet:

- hK: herrschende Konzentration
- Sk: Skalenwert
- AH: Anzahl der Pumphybe
- aK: abgelesene konzentration
- F: Faktor zur Druckkorrektur
- p_0 : Normaldruck ($p_0 = 1013 \text{ hPa}$)
- p: herrschender Luftdruck

2.4

Die Anzahl der Pumpenhübe, die mit einem Dräger-Handbalgpumpe notwendig ist, um bestimmte Konzentrationen in Abhängigkeit der abgelesenen Werte feststellen zu können, zeigt folgende Tabelle:

Messgröße	hK	abgelesener Wert	Skalenwert	Anzahl der Hübe
CO	1 ppm	1 ppm	10	10
NO ₂	0,05 ppm	0,05 ppm	5	5
O ₃	10 ppb	100 ppb	10	100

Die Skala für Kohlenmonoxid (CO) und für Stickstoffdioxid (NO₂) können ohne Weiteres benutzt werden, die Skala für Ozon (O₃) muss erst noch mit dem Faktor $\frac{1}{10}$ multipliziert werden.

3 Aufgaben

3.1

Das Massenmischungsverhältnis μ_i ist definiert als das Verhältnis der Dichte des betrachteten Gases ρ_i zur Dichte der übrigen Anteile der Luft ρ_L (vgl. Kraus „Die Atmosphäre der Erde“, S.75):

$$\mu_i = \frac{\rho_i}{\rho_L} = \frac{m_i \cdot V_i}{m_L \cdot V_L} \approx \frac{m_i \cdot V_i}{m_L \cdot V}$$

In der angegebenen Formel wird anstelle der Differenz V_L aus dem Gesamtvolumen V und dem Partialvolumen V_i das Gesamtvolumen eingesetzt. Dies ist für die Spurengase eine Näherung, aber nicht exakt.

3.2

Eine Konzentration von 0,1 ppt (= *parts per trillion*) entspricht einem Molekül pro $\frac{1}{0,1 \cdot 10^{-12}} = 10^{13}$ Moleküle Luft.

3.3

Das Lambert-Beer-Gesetz:

Die differenzielle Änderung dI der Lichtintensität in Abhängigkeit von der differentiellen Änderung dc der Konzentration ist:

$$\frac{dI}{dc} = -\alpha \cdot I \cdot l$$

Hierbei ist α der Extinktionskoeffizient und l die Weglänge, die das Licht in dem absorbierenden Medium zurückgelegt hat.

Mit Hilfe mathematischer Umformungen ergibt sich hieraus das Lambert-Beer-Gesetz:

$$\begin{aligned}\frac{dI}{I} &= -\alpha \cdot l \, dc \\ \int_0^I \frac{dI}{I} &= -\int_0^c \alpha \cdot l \, dc \\ \ln I - \ln I_0 &= -\alpha \cdot l \cdot c \\ \frac{I}{I_0} &= e^{-\alpha \cdot c \cdot l} \\ I &= \underline{I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot l}}\end{aligned}$$

Bei der Integration wird $I(0) = I_0$ und $c(0) = 0$ gesetzt.

3.4

a) Die Zustandsgleichung idealer Gase lautet:

$$p \cdot V_i = N \cdot k_B \cdot T$$

Hierbei ist p der Luftdruck, V_i das Partialvolumen, N die Teilchenzahl, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Bezogen auf das Gesamtvolumen V ergibt sich hieraus:

$$p \cdot \frac{V_i}{V} = p \cdot C_v = \frac{N}{V} \cdot k_B \cdot T$$

Hierbei ist C_v die Volumenkonzentration.

Nach Auflösen nach dem Verhältnis der Teilchenzahl zum Gesamtvolumen ergibt sich:

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B \cdot T} \cdot C_v$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte für den Druck ($p = 1013 \text{ hPa}$), die Temperatur ($\vartheta = 25^\circ\text{C}$) und die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$) resultiert folgendes Ergebnis:

$$\frac{N}{V} = \frac{1013 \text{ hPa}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot C_v = 2,46 \cdot 10^{19} \cdot C_v$$

- b) Für die Umrechnung von Volumen- in Massenkonzentrationen benötigt man noch zusätzlich die Gleichung

$$N = N_A \cdot \frac{m}{M}$$

Hierbei ist N_A die Avogadro-Konstante, m die Masse des betrachteten Stoffes und M seine molare Masse.

Nun lässt sich die Massenkonzentration C_m bestimmen:

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{\frac{N \cdot M}{N_A}}{\frac{N \cdot k_B \cdot T}{p \cdot C_v}} = \frac{1}{N_A \cdot k_B} \cdot \frac{M \cdot p}{T} \cdot C_v = \frac{1}{R} \cdot \frac{M \cdot p}{T} \cdot C_v$$

Hierbei wird benutzt, dass das Produkt aus der Boltzmann-Konstante und der Avogadro-Konstante die universelle Gaskonstante ergibt.

Durch Einsetzen des Zahlenwertes für die universelle Gaskonstante ($R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$) kann dieses Ergebnis auch in Form einer Zahlenwertgleichung dargestellt werden:

$$C_m = 0,012 \cdot \frac{M \cdot p}{T} \cdot C_v$$

Hierbei muss die molare Masse in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, der Luftdruck in hPa und die Temperatur in K eingesetzt werden.

4 Durchführung des Versuches

4.1

Umgebungsbedingungen während der Versuchszeit:

im Schlosspark:

Lufttemperatur: $22,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Feucht-Temperatur: $13,8^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Luftdruck: $1009,5 \text{ hPa} \pm 0,5 \text{ hPa}$

Wolkenbedeckungsgrad: $\frac{3}{8}$

Windstärke: 3 (schwach)

in der Tiefgarage unter dem Schlossplatz:

Lufttemperatur: $21,8^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Feucht-Temperatur: $14,6^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Luftdruck: $1010,0 \text{ hPa} \pm 0,5 \text{ hPa}$

am Berliner Platz:

Lufttemperatur: $22,4^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Feucht-Temperatur: $13,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Luftdruck: $1009,0 \text{ hPa} \pm 0,5 \text{ hPa}$

Verkehrsdichte: 10 Autos und 2 Straßenbahnen pro Minute

verwendete Geräte:

Die Luft- und Feuchttemperaturmessung erfolgt mit einem Schleuderpsychrometer (Gerätenummer: MIK B693), die Luftdruckmessung erfolgt mit einem Barometer (Gerätenummer: B585). Für die Messung der Spurenstoffkonzentration wird eine Dräger-Handbalgpumpe verwendet (Institutsnummer: 113, Inventarnummer: 84037).

Mit der Dräger-Handbalgpumpe wird an den drei genannten Messorten (a) Schlosspark, b) Tiefgarage und c) Berliner Platz) in etwa einem Meter über Grund jeweils eine Immissionskonzentrationsmessung von Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Ozon (O_3) gemessen. Bei jedem Hub mit der Pumpe wird Luft durch ein eingesetztes Röhrchen gesogen. Dabei verfärbt sich die chemische Substanz in dem Röhrchen. Für jedes Spurengas wird eine spezielle Substanz verwendet. Anhand der Verfärbung lässt sich die Volumenkonzentration ablesen. Durch einen Zählmechanismus werden die Hübe gezählt, deren Anzahl den Messbereich festlegen.

Bei der Kohlenmonoxidmessung und der Ozonmessung in der Tiefgarage werden nur 10 Hübe mit der Pumpe, ansonsten immer 20 Hübe verwendet.

Es ergibt sich folgendes Ergebnis für die abgelesenen Konzentrationen:

	Schlosspark	Tiefgarage	Berliner Platz
CO (<i>in ppm</i>)	*	7	*
NO ₂ (<i>in ppm</i>)	0,6	0,2	0,4
O ₃ (<i>in ppm</i>)	0,12	*	0,12

Die mit * gekennzeichneten Felder weisen auf einen Wert hin, der unterhalb der Nachweisgrenze liegt, und der deshalb nicht bestimmt werden kann.

Für die Umrechnung der abgelesenen Konzentration in die herrschende Konzentration wird die in Punkt 2.3 angegebene Formel verwendet.

Für die Angabe in $\frac{\mu g}{m^3}$ wird die in Punkt 3.4 b hergeleitete Formel benutzt. Dabei werden für die Molmassen folgende Werte eingesetzt:

$$M(CO) = 28 \frac{g}{mol}, M(NO_2) = 46 \frac{g}{mol} \text{ und } M(O_3) = 48 \frac{g}{mol}$$

Somit ergibt sich:

	Schlosspark	Tiefgarage	Berliner Platz
CO (<i>in $\frac{\mu g}{m^3}$</i>)	*	8033	*
NO ₂ (<i>in $\frac{\mu g}{m^3}$</i>)	282	94	188
O ₃ (<i>in $\frac{\mu g}{m^3}$</i>)	118	*	118

Die sehr hohe Kohlenmonoxidkonzentration in der Tiefgarage erklärt sich aus den vielen laufenden Motoren der dort ein- und ausparkenden Kraftfahrzeugen. Zudem besitzt Kohlenmonoxid eine höhere Molmasse als Stickstoff ($M(N_2) = 28 \frac{g}{mol}$) und Sauerstoff ($M(O_2) = 32 \frac{g}{mol}$) und sammelt sich deshalb in Senken wie hier in einer Tiefgarage. Die Belüftung der Tiefgarage ist offensichtlich nicht ausreichend.

Die geringen, unter der Nachweisgrenze liegenden, Konzentrationen von Kohlenmonoxid im Schlosspark und am Berliner Platz erklären sich aus dem leichten Wind und der sich damit gut durchmischten Luft.

Überraschender sind hingegen die Konzentrationen für Stickstoffdioxid. Hier finden sich in der Tiefgarage der geringste und im Schlosspark der höchste Wert. Erklären lässt sich dieses Phänomen dadurch, dass an den Plätzen höheren Verkehrsaufkommens, und somit vor allem in der Tiefgarage, neben den gemessenen Spurengasen auch Kohlenwasserstoffverbindungen emittiert werden. Diese Verbindungen reagieren mit Stickstoffdioxid und verringern dadurch dessen Konzentration.

Die Werte für die Ozonkonzentration sind im Schlosspark und am Berliner Platz praktisch identisch. In der Tiefgarage hingegen kann kein Ozon nachgewiesen werden. Dies liegt daran, dass zur Bildung von Ozon kurzwelliges Sonnenlicht erforderlich ist, welches in der Tiefgarage natürlich völlig fehlt.

4.2

Neben den gemessenen Daten werden nun auch die an diesem Tag von verschiedenen Messstationen aufgenommenen Werte dargestellt:

Auf dem Dach des Physikhochhauses werden folgende Werte notiert:

Trockentemperatur:	19,5°C
Feuchttemperatur:	11,6°C
Luftdruck:	1002,2 hPa
Windgeschwindigkeit:	2,8 $\frac{m}{s}$
Windrichtung:	342° (NNW)
Ozonkonzentration:	65 ppb
Stickstoffdioxidkonzentration:	5,8 ppb

Für die Ozon- bzw. Stickstoffdioxidkonzentration ergeben sich mit Hilfe der in Punkt 3.2 b hergeleiteten Formel folgende Werte für die Massenkonzentration:

Ozonkonzentration:	128 $\frac{\mu g}{m^3}$
Stickstoffdioxidkonzentration:	11 $\frac{\mu g}{m^3}$

An den offiziellen Messstationen in Eggenstein, Karlsruhe-Nordwest und Karlsruhe-Mitte werden ebenfalls die Massenkonzentrationen für Ozon, Stickstoffdioxid und Kohlenmonoxid aufgenommen.

Folgende Tabelle stellt alle aufgenommenen und abgelesenen Daten zusammen:

Die mit * gekennzeichneten Felder bedeuten wiederum, dass die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Das Zeichen — bedeutet, dass das betreffende Spurengas an dieser Messstation nicht gemessen wird.

	CO (in $\frac{\mu g}{m^3}$)	NO_2 (in $\frac{\mu g}{m^3}$)	O_3 (in $\frac{\mu g}{m^3}$)
Schlosspark	*	282	118
Tiefgarage	8033	94	*
Berliner Platz	*	188	118
Physikhochhaus	—	11	129
Eggenstein	0,2	8	115
Karlsruhe-Nordwest	0,2	6	115
Karlsruhe-Mitte	0,3	25	104

Im Vergleich zu den bisherigen Daten bringen die neuen Ergebnisse weitere Erkenntnisse.

Die Kohlenmonoxidkonzentration ist an allen drei Stationen sehr gering, aber weitgehend einheitlich. Eine derart geringe Konzentration kann mit der Dräger-Handbalgpumpe nicht nachgewiesen werden.

Die Stickstoffdioxidkonzentration variiert sehr stark, da diese von den Standortumgebungen wie Straßenverkehr am Stärksten abhängig ist.

Die Ozonkonzentration hingegen ist an allen Stationen recht einheitlich bei etwa $120 \frac{\mu g}{m^3}$. Sie stellt somit die zuverlässigste Messung dar.

Die über dem Durchschnitt von ca. $50 \frac{\mu g}{m^3}$ liegenden Ozonwerte resultieren aus der an diesem Tag hohen Sonneneinstrahlung. Nach einem fast wolkenlosem Vormittag ist auch der Nachmittag heiter (Bewölkungsgrad: $\frac{3}{8}$). Strahlungstage mit ihrer hohen Einstahlung von UV-Licht tragen wesentlich zur Ozonbildung bei.