

# ICOS-D

## Nationale Umsetzung des Integrierten Kohlenstoff- Beobachtungssystems

### Pilot- und Demonstrationsphase

Verbund-Schlussbericht Teil II:

Zentrale Analytische Labore

I. Levin, S. Hammer, B. Kromer, J. Lux und S. Lanz (Koordination und Zentrales  
Radiokohlenstofflabor, CRL), Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Heidelberg

A. Jordan, D. Reszante, M. Eritt und R. Hengst (Zentrales Flask- und Kalibrierlabor, FCL)  
Max-Planck-Institut für Biogeochemie (MPI-BGC), Jena

Berichtsdatum: 13. Juli 2014



Inhalt	Seite
Zusammenfassung	4
1. Aufgabenstellung	4
2 Erzielte Ergebnisse, nach Arbeitspaketen gegliedert	5
2.1 Zentrales Flask- und Kalibrier-Labor, FCL (s. Schlussbericht MPI-BGC)	5
2.1.1 Allgemeiner Ablauf	5
2.1.2 Arbeitspaket FCL-1: Stabile Isotope Labor	5
2.1.3 Arbeitspaket FCL-2: Spurengas Labor	6
2.1.3.1 Analysensystem für Flask-Proben	6
2.1.3.2 Referenzgas-Kalibrierung und Außenluftanalyse	7
2.1.4 Arbeitspaket FCL-3: Standardgas-Produktion	7
2.1.5 Arbeitspaket FCL-4: Datenbank für Datenmanagement und Flask-Logistik	8
2.1.5.1 Datenbank	8
2.1.5.2 Flask-Konditionierung	9
2.1.5.3 Prototyp für den Flask-Probennehmer im ICOS-Messnetz	9
2.2 Zentrales Radiokohlenstoff-Labor, CRL (s. Schlussbericht IUP)	9
2.2.1 Arbeitspaket CRL-1:	9
2.2.1.1 Know-how Transfer und Modernisierung der vorhandenen Zählanlagen	9
2.2.1.2 Planung und Design der zukünftigen Geräteausstattung, Qualitätsmanagement	10
2.2.2 Arbeitspaket CRL-2: Datenbank für Datenmanagement und Probennahme-Logistik	12
2.2.3 Arbeitspaket CRL-3:	12
2.2.3.1 Entwicklung und Tests der integralen $^{14}\text{CO}_2$ -Probennahme	12
2.2.3.2 Planung der $^{14}\text{C}$ -Probennahmestrategie für Deutschland und Europa	13
2.2.3.3 Test des CRL Demonstrationslabors	13
3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	15
4. Literaturangaben	15

## Zusammenfassung

Im Rahmen von ICOS RI sollen atmosphärische Messungen von Treibhausgasen wie Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) mit Hilfe inverser Modellierung genutzt werden, um die Quellen und Senken dieser Gase zu berechnen. Radiokohlenstoff-Messungen im atmosphärischen Kohlendioxid (<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>) erlauben darüber hinaus die Bestimmung des Anteils von fossilem Verbrennungs-CO<sub>2</sub> in der regionalen Atmosphäre. Um die für ICOS RI notwendige langfristige Qualität und Konsistenz dieser Datensätze sicherzustellen, sollen zwei Zentrale Analytische Labore, ein Flask- und Kalibrierlabor (FCL) sowie ein Radiokohlenstoff-Labor (CRL) aufgebaut und in den nächsten Jahrzehnten betrieben werden. Diese sollen alle Atmosphärenstationen des ICOS-Messnetzes mit Referenzgasen versorgen, zur Qualitätskontrolle der kontinuierlichen Messungen beitragen und zentral die zusätzlichen Isotopen- und Spezialkomponentenmessungen an im Netzwerk gesammelten Luftproben durchführen. Das ICOS-FCL wurde im Rahmen des Projektes in Jena eingerichtet, und mit der Entwicklung der analytischen Methoden wurde begonnen. Eine Anlage zur Befüllung von Druckgasflaschen mit Luft spezifizierter Zusammensetzung wurde aufgebaut, der Prototyp des ICOS-Luftprobennahmegeräts entwickelt, sowie Prüfaufbauten für Luftproben- und Standardgasbehälter entworfen. Für das ICOS-CRL wurden im bereits seit Jahrzehnten an der Universität Heidelberg etablierten <sup>14</sup>C-Datierungslabor die Low-Level-Zählanlagen (LLC) modernisiert und die notwendige Erweiterung der Analytik für die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) vorbereitet. Die vorhandene LLC-Messkapazität im Pilot-CRL wurde für die Analyse von atmosphärischen <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-Proben aus dem erweiterten ICOS-Demonstrations-Messnetz genutzt. Darüber hinaus haben wir ein gemeinsames Konzept für das Datenmanagement der beiden Zentralen Labore, FCL und CRL entwickelt und seine Umsetzung auf Basis einer Postgres-Datenbank begonnen. Alle Entwicklungen und Ergebnisse des abgeschlossenen Vorhabens fließen in das Nachfolgeprojekt ICOS-Deutschland Aufbauphase ein.

### 1. Aufgabenstellungen

Ziel des Vorhabens war die Planung, das Design und der Aufbau von ersten Komponenten der Zentralen Analytischen Labore (Central Analytical Laboratories: CALs) für die Europäische Forschungsinfrastruktur ICOS (Integrated Carbon Observation System). Am MPI für Biogeochemie in Jena soll das Flask and Calibration Laboratory (FCL) für Messungen von Treibhausgasgehalten und die Bestimmung der Signatur ihrer stabilen Isotope aufgebaut werden, während an der Universität Heidelberg ein Central Radiocarbon Laboratory (CRL) für die präzise Bestimmung des fossilen CO<sub>2</sub>-Anteils an den ICOS Class-1 Atmosphärenmessstationen über <sup>14</sup>C-Messungen aufgebaut werden soll. Die CALs sollen in Kooperation mit anderen ICOS-Einrichtungen langfristig konsistente Messreihen von Treibhausgasen in der Atmosphäre an allen europäischen ICOS-Beobachtungsstationen gewährleisten.

Im Rahmen des Pilotphasenprojekts musste dafür in Jena eine geeignete Laborfläche gefunden und ausgestattet, und an beiden Standorten mussten Kernmannschaften für die vorgesehenen Teilprojekte zusammengestellt werden. Die Aufgabenstellungen betrafen die Auswahl und Einführung neuer und bereits teilweise etablierter analytischer Techniken, die das Erreichen der für ICOS RI geforderten Präzisionsvorgaben ermöglichen, sowie das Erarbeiten von Laborabläufen. Zusätzlich war in Jena die Weiterentwicklung eines Probennahmegeräts für diskrete Luftproben ("Flask-Sampler") vorgesehen. Schwerpunkte der Pilotphase in Heidelberg waren die Planung, das Design und der Testbetrieb für das Radiokohlenstoff-Labor, welches auf das am Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Heidelberg betriebene konventionelle <sup>14</sup>C-Labor aufbauen konnte. Hier mussten die Low-Level-Zählanlagen modernisiert und an die Bedürfnisse von ICOS RI

angepasst werden. Darüber hinaus sollte eine neue integrale Probennahme-Methode für die  $^{14}\text{C}$ -AMS Analytik entwickelt werden

In enger Kooperation beider Schwester-Labore, Jena und Heidelberg, sowie mit dem Atmosphärischen Thematischen Zentrum (ATC in Gif-sur-Yvette, Frankreich) sollte ein Datenbank-System entworfen und entwickelt werden, das den schnellen und effektiven Datentransfer zwischen den beiden Laborteilen, anderen Zentralen Einrichtungen von ICOS RI sowie allen ICOS-Partnern ermöglicht.

## 2. Erzielte Ergebnisse nach Arbeitspaketen gegliedert

### 2.1 Zentrales Flask- und Kalibrierlabor FCL (s. Schlussbericht MPI-BGC)

#### 2.1.1 Allgemeiner Ablauf

Grundlegender erster Schritt vor Beginn der Umsetzung der einzelnen Arbeitspakete im FCL war der erfolgreiche Abschluss eines Mietvertrags für Laborflächen, die den technischen Anforderungen (ausreichende Medienversorgung, Klimatisierung, Abwesenheit externer elektromagnetischer Störfelder) sowie den Platzanforderungen für das geplante Flask- und Kalibrierlabor genügten. Ein solcher Mietvertrag wurde im März 2012 unterschrieben. Ein Bauingenieur-Büro wurde mit der Planung der Laborinstallationen (Klimatisierung, Be- und Entlüftung, Gasversorgungsanlage, Druckluftversorgung, Brandschutz, Laboreinrichtung) beauftragt, die im April-Mai 2012 durchgeführt wurde. Dabei ergaben sich mit dem Vermieter Differenzen im Verständnis der technischen Spezifikation des Gebäudes, die in der Baubeschreibung des Mietvertrags festgehalten waren. Dies erforderte eine weitere Klärung bezüglich der zur Verfügung stehenden Kälteleistung mit dem Vermieter. Nach Einigung in dieser Frage wurden die Labor-Einrichtungsarbeiten im Juni 2012 ausgeschrieben, im August 2012 beauftragt und im Januar 2013 abgeschlossen.

Die Eignung der Laborinstallationen für ein Präzisionslabor - Gewährleistung einer hohen Raum-Temperaturkonstanz von  $0.2^\circ\text{C}$ , flüssig Stickstoff-Versorgung, Labor-Gasleitungen - wurden im Verlauf der Pilotphase getestet und Anpassungsmaßnahmen an der Technik vorgenommen. Zur Minderung der Lärmbelästigung von Mitarbeitern und Nachbarn in anderen Etagen des Hauses durch Pumpen und den Kompressor mussten Lärmschutzmaßnahmen durchgeführt werden.

#### 2.1.2 Arbeitspaket FCL-1: Stabile Isotope Labor

Im Arbeitspaket FCL-1 des Projektes wurde die Messmethode zur Analyse der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissen von  $\text{CO}_2$  in Luft aufgebaut und weiterentwickelt. Diese Instrumentierung kann nur zum Teil kommerziell bezogen werden und wurde beziehungsweise auf die bereits im IsoLab-Labor am MPI-BGC gesammelten Erfahrungen (Werner & Brand, 2001; Werner et al., 2001) mit moderner Instrumentierung nachgebaut, automatisiert und verbessert. Dabei wurde das Gerätedesign für die Maßgaben der von uns beabsichtigten Hochpräzisionsmessungen optimiert. Mit der Auswahl des Finnigan MAT253 Massenspektrometers (Thermo Electron GmbH) und der BGC-Airtrap zur Probenanreicherung (MassTech Analysengeräte Technik GmbH) wurde auf Nachfolgegeräte der auch am MPI-BGC benutzten Instrumentenserie zurückgegriffen, das altbewährte Technik mit einer moderneren Steuersoftware verbindet. Die Schlüsselkomponente für die Messung der  $\text{CO}_2$ -Isotopie in Luftproben ist eine Kühlfalle, mit der das  $\text{CO}_2$  ausgefroren und von anderen Luftbestandteilen abgetrennt wird, wodurch eine  $\text{CO}_2$ -Detektion erst ermöglicht wird. Diese Komponente wurde, basierend auf der Entwicklung im MPI-BGC-IsoLab, bezüglich der Vollständigkeit der Extraktion sowie der Anzahl möglicher Messungen für eine Flüssig-Stickstoff-Füllung der Kühlfalle entscheidend weiterentwickelt. Eine weitere unentbehrliche Komponente für die Probenextraktion ist das Probenkarussell, mit dem von den einzelnen Messstationen gelieferte

Luftproben kontinuierlich und automatisiert dem Messinstrument zugeführt werden. Dieses wurde basierend auf den Erfahrungen am MPI-BGC neu entworfen und in der Werkstatt des MPI-BGC gefertigt.

Alle Komponenten werden computergesteuert und vollautomatisch in den Messzyklus und die Messsoftware eingebunden. Damit sind eine kontinuierliche Überwachung der Betriebsparameter und die automatische Protokollierung der Ergebnisse möglich. Das System wurde gründlich getestet und sein Verhalten unter verschiedenen Messvoraussetzungen und verschiedenen Probenverhältnissen untersucht.

Erste Pilot-Messungen von Luftproben in den Standard-Glasbehältern (Flasks), die für die Probennahme im ICOS Atmosphären-Messnetz vorgesehen sind, wurden erfolgreich durchgeführt. Die angestrebten 18 Messungen pro Tag werden derzeit mit einer Reproduzierbarkeit von  $\delta^{13}\text{C} \leq 0.013\text{‰}$ , und  $\delta^{18}\text{O} \leq 0.020\text{‰}$  durchgeführt. Damit wurde die am MPI-BGC langfristig erreichte und für das ICOS-Messnetz notwendige Genauigkeit erreicht.

### 2.1.3 Arbeitspaket FCL-2: Spurengas-Labor

Das Spurengas-Labor wurde wie geplant eingerichtet und in Betrieb genommen. Die aufgebauten Analysenmöglichkeiten von Spurengaskonzentrationen gliedern sich in zwei Teile, 1.) die Analyse kleinvolumiger Flasks (2 oder 3L), die von den Messstationen zur Bestimmung von vor Ort nicht analysierten Messgrößen sowie zur Qualitätskontrolle der dortigen in-situ-Messungen eingesandt werden und 2.) die Zertifizierung der Spurengasgehalte von selbst hergestellten Referenzgasen und die Analyse der Außenluft bei Befüllung von Druckgasflaschen zur Standardgasherstellung.

#### 2.1.3.1 Analysensystem für Flask-Proben

Das aufgebaute Messsystem besteht aus einem Gaschromatographen, der mit vier Detektoren ausgerüstet ist. Dieses System stellt eine Weiterentwicklung, basierend auf Erfahrungen und Techniken des GasLab am MPI-BGC dar (Jordan & Brand, 2003; Jordan & Steinberg, 2001). Es enthält für jede zu untersuchende Gasmolekül-Spezies spezifisch empfindliche Nachweistechiken: Flammen-Ionisations-, Elektroneneinfang-, HgO-Reduktions- und Helium-Ionisations-Pulsed-Discharge-Detektoren. Diese Komponenten wurden in einem parallel arbeitenden System, unter zentraler Steuerung durch den Gaschromatographen, vereint. Sie werden parallel betrieben, um mit einer einmaligen Probengasinjektion minimales Volumen zu konsumieren. Dies ist essenziell, da für weitere Messungen (z.B. die Quantifizierung der Verhältnisse stabiler Isotope) größere Probenmengen benötigt werden. Die Probenhalterung wurde so konzipiert, dass über Multipositionsventile bis zu 30 Flask-Proben in einem automatisierten Messzyklus analysiert werden können, zuzüglich "Target-Gase" zur Qualitätskontrolle. Die Koordination dieser Schaltvorgänge, die Probenidentifikation und die Auswertung der Detektorsignale werden dabei über die für das AGAGE-Beobachtungs-Messnetz programmierte Software "GCWerks" (GC Soft Inc.) ausgeführt. Durch die enge Zusammenarbeit mit deren Entwickler konnte ein leistungsfähiges System geschaffen werden, welches die Anforderung bezüglich genauer Signal-Auswertung voll erfüllt und viele Möglichkeiten eines effizienten Datenmanagements bietet. Teil des Testbetriebs des Systems war die Teilnahme an Vergleichsmessungen mit anderen Laboren (sogenannter "Sausage-Intercomparison"-Ringversuch). Die in drei solchen Vergleichen ermittelten Differenzen zu anderen Laboren zeigen, dass die Genauigkeit der Analysen mit den WMO-Vorgaben zur Vergleichbarkeit von Klimagas-Messergebnissen konform und mit führenden internationalen Laboren vergleichbar ist.

### 2.1.3.2 Referenzgas-Kalibrierung und Außenluftanalyse

Für die Entwicklung von Kalibrierverfahren der für die ICOS Messnetze herzustellenden Referenzgase wurden bisher zwei Geräte angeschafft und in Betrieb genommen. Für die Bestimmung der CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Mischungsverhältnisse in Luft wird ein laserspektroskopisch funktionierendes Cavity-Ring-Down-Spectrometer (CRDS) (Picarro G2301) betrieben. Dieses kann über ein verzweigtes Zuleitungssystem und Verteilventil bis zu 16 Druckgasflaschen in einer automatisiert ablaufenden Sequenz vermessen. Dazu wurde eine für dieses Gerät entwickelte Variante der GCWerks-Software adaptiert. Für die von dieser Software ausgegebenen Rohdaten wurde ein Parsing-Modul der Datenbank-Applikation entwickelt, das die Daten in die Datenbank einliest. Die benötigte Messdauer, bei geforderter Genauigkeit, wurde optimiert und aussagekräftige Target-Messungen zur Qualitätssicherung durchgeführt. Für die Untersuchung der N<sub>2</sub>O- und CO-Mischungsverhältnisse in Luft, wurde ein "Spectronus FTIR Trace Gas Analyzer" (Ecotech Pty Ltd.), basierend auf der Fouriertransformierten-Infrarot-Absorptionsspektroskopie (FTIR), angeschafft und in Betrieb genommen. Diese Geräte sind noch nicht lange kommerziell für den Einsatz von genauen Kalibriermessungen verfügbar. Aus diesem Grund und wegen des größeren Probenkonsums gibt es einen erhöhten Entwicklungs- bzw. Testbedarf, der wegen des verzögerten Kaufs noch nicht abgeschlossen werden konnte. Das Gerät kann derzeit vier verschiedene Druckgasflaschen vollautomatisch vermessen. Die zweite Ausbaustufe, eine Erweiterung auf 16 Probenquellen, ist Teil des ICOS-Hauptphasen Projekts.

Für die Kalibrierung der Standardmischungen auf den international anerkannten WMO Kalibrierskalen wurde am MPI-BGC ein Satz von neun Referenzgasen hergestellt und von NOAA-ESRL als WMO-CCL kalibriert. Diese ergeben für alle relevanten Gasspezies Konzentrationsreihen, die die an ICOS-Stationen erwarteten Konzentrationen in den kommenden Jahren umfassen.

### 2.1.4 Arbeitspaket FCL-3: Standardgas-Produktion

Eine Hauptaufgabe des FCL besteht in der Bereitstellung von Referenzgasen für die ICOS-Messstationen und Einrichtungen. Zur Herstellung solcher Standardgase wurde eine Abfüllanlage mit einem Öl freien Kompressor (SA-6E(5L), Rix Industries) aufgebaut, mit der vom Gebäudedach angesaugte Außenluft getrocknet, optional durch mit unterschiedlichen Adsorbentien und Katalysatoren gefüllte Kartuschen geleitet und in Druckgasflaschen gefüllt werden kann. Die Zusammensetzung der Luft bei der Befüllung kann mit den vorhandenen Analysatoren kontrolliert werden. Damit ist durch selektives Abreichern einzelner Gasspezies die Herstellung von Referenzgasen auch dann möglich, wenn die Konzentration dieser Komponenten in der Außenluft höher liegt, als sie für das entsprechende Referenzgas gewünscht ist. Die Qualität der Trocknung wird mit einem angeschafften Schwingkristall-Taupunktmessgerät (3050OLV, Ametek Inc.) überwacht. Abschließend kann die Zusammensetzung des Gases noch durch Dotierung mit Vormischungen einzelner Spurengase angepasst werden. Dazu wurde ein Mischsystem realisiert, mit dem die angestrebten Konzentrationen zielgenau erzeugt werden können. Um den Aufwand bei der Herstellung dieser Gasmischungen zu minimieren, sollen mit Hilfe der installierten Überwachung von meteorologischen Kenngrößen vornehmlich Befüllzeiten bei geeigneten Wetterbedingungen ausgewählt werden (Anströmen gering belasteter Luftmassen).

Zur Absicherung der Langzeitstabilität der Referenzgasmischung sind die Eigenschaften der Druckgasflaschen entscheidend. Wesentlich ist, dass diese vor der Befüllung sehr gut getrocknet sind, wozu ein Vakuumpumpstand aufgebaut sowie eine Heizmanschette angeschafft wurde, um die Druckbehälter bei einem Hochvakuum bis zu 10e-7 mbar bei mindestens 70°C zu evakuieren. Dabei können organische Rückstände von Vorbehandlungen der Druckgasflaschen mit einem Restgasanalysator (Gapas10 RGA, Vacom GmbH) erkannt und weitere Spülschritte für den Tank



gegebenenfalls unternommen werden. Anschließend erfolgt eine Befüllung und anschließende Lagerung mit trockener Luft.

## 2.1.5 Arbeitspaket FCL-4: Datenbank für Datenmanagement und Flask-Logistik

### 2.1.5.1 Datenbank

In gemeinsamen CAL-ATC Datenbank Workshops, welche in Heidelberg und Jena stattfanden, wurden die Architektur des CAL-Datenbanksystems und dessen Schnittstellen wie folgt festgelegt: Die Ergebnisse der Zentralen Analytischen Labore werden in einem zentralen CAL-Datenbanksystem, bestehend aus einer Datenbank und der Applikationssoftware, verwaltet. Dieses Datenbanksystem wird alle nötigen Schnittstellen zu den zentralen Einrichtungen von ICOS RI (z.B. ATC, Carbon Portal) und zu den ICOS-Stationen unterhalten. Das Datenbanksystem selbst besteht aus zwei Modulen, dem Daten- und dem Logistikmodul. Das Logistikmodul wird in Jena aufgebaut. Es verwaltet die gesamte Probenlogistik zwischen den Zentralen Analytischen Laboren und den ICOS-Stationen. Das Datenmodul besteht aus zwei Teilen, welche in den jeweiligen Zentralen Analytischen Laboren entwickelt und betreut werden. Durch diese Konstruktion verbinden sich die Synergieeffekte eines zentralen Datenbanksystems mit den Vorteilen und der Flexibilität einer lokalen Datenverarbeitung. Die Konstruktion eines verteilten CAL-Datenbanksystems wird technisch durch die Nutzung des gleichen Datenbankmanagementsystems in den jeweiligen Zentralen Analytischen Laboren deutlich vereinfacht. Das CAL-Datenbanksystem stützt sich dabei auf die Technologie des Datenbankmanagementsystems PostgreSQL, welches speziell den Aspekt von verteilten Datenbanken und deren Datenaustausch unterstützt.

Aufgrund der komplexen Anforderungen hinsichtlich der Datenverarbeitung am FCL wurde zunächst eine Bedarfsanalyse erstellt, welche u.a. das Spektrum an erforderlichen Funktionalitäten eines zentralen Datenbanksystems spezifiziert. Auf Basis dieser Bedarfsanalyse wurde ein Konzept für die Dateninfrastruktur des FCL entwickelt. Die Dateninfrastruktur basiert dabei auf einer relationalen Datenbank (PostgreSQL) und einem Langzeitdateiarchiv, auf dessen Inhalte der Nutzer mit Hilfe einer dynamischen Web-Applikation Zugriff erhält. Die Struktur der Datenbank wurde dabei mit einer hohen Detailbreite angelegt, um einerseits alle Funktionen umsetzen und andererseits alle Primärdaten (Messdaten) mit den entsprechenden Metadaten verknüpfen zu können. Des Weiteren wurde die Datenbank für die Anforderungen der Flask-Logistik entsprechend erweitert, so dass sowohl die Primär- und Metadaten der Analysen als auch die Informationen der Flask-Logistik in einer gemeinsamen Datenbank vorgehalten werden. Die initiale Web-Applikation wurde in der Programmiersprache Perl auf der Basis des Frameworks Catalyst aufgebaut, welches als bewährte Implementierung der Model-View-Controller (MVC) Architektur in einer Vielzahl an Web-Applikationen Anwendung findet. Somit basiert die Dateninfrastruktur des FCL ausschliesslich auf quelloffener (open source) Software.

Perspektivisch werden die Primärdaten des Prozessierungslevels L0 automatisiert in die Datenbank eingepflegt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausgabeformate der am FCL betriebenen Instrumentarien (CRDS-Spektrometer, GC, Massenspektrometer, FTIR) ist es erforderlich für jedes Instrument separate Softwaremodule zum Einlesen der Daten zu entwickeln. Der aktuelle Stand der Applikation ermöglicht es die Primärdaten des Picarro einzulesen und das Datenbankkonzept mit diesen Pilotmessungen entsprechend zu testen.

Der Datenaustausch mit den unterschiedlichen ICOS-Partnern wird aufgrund der Unterschiede hinsichtlich technischer und dateninfrastruktureller Restriktionen bei den jeweiligen Partnern auf unterschiedlichen Wegen stattfinden. Die Schnittstelle zum automatisierten Datenaustausch zwischen den beiden Zentralen Analytischen Laboren (FCL und CRL) wurde hinsichtlich technischer



Parameter definiert, der Informationsaustausch zwischen den Stationen und den Laboren wird via Web-Applikation erfolgen.

Bezüglich der internen Flask-Logistik wurde die Datenbank sowie die Web-Applikation mit den entsprechenden Funktionalitäten ausgestattet, um Flasks innerhalb der einzelnen FCL-Arbeitsstationen (Instrumente, Konditionierung, Warenein-/ausgang) logistisch verwalten und nachverfolgen zu können. Dabei können die Flasks einem Analyse- und Logistikprofil zugeordnet werden, welches eine Abarbeitungsreihenfolge von definierten Analyseroutinen vorgibt. Darüber hinaus wurde ein Softwaremodul für die externe Logistik von Druckgasflaschen, Flasks und Natrium-Laugebehälter ( $^{14}\text{C}$ -Proben, s. Arbeitspaket CRL-3) entwickelt, das Versand und Empfang dieser Container zwischen den beiden zentralen Laboren in Heidelberg und Jena einerseits und zwischen den ICOS-Stationen und den Laboren andererseits dokumentieren soll. Dazu wurde zwischen den Laboren eine Namenskonvention bezüglich der Bezeichnung der Container definiert. Mittels Barcode-Labeling der Container sollen die logistischen Abläufe in den entsprechenden Web-Logistik-Formularen beim Einsatz von entsprechenden Scannern deutlich optimiert werden.

#### 2.1.5.2 Flask-Konditionierung

In ähnlicher Weise wie bei Druckgasflaschen müssen auch Glasflasks für die Probennahme von diskreten Luftproben an den ICOS-Stationen vorbehandelt werden. Das Flask-Konditioniersystem besteht aus einem Ofen mit einer Flaskhalterung für 24 Flasks, die an ein weiteres Vakuumsystem angeschlossen ist. Auch hier können zunächst mögliche Rückstände, die in den Behältern von der Herstellung verblieben sind, mit dem Restgasanalysator untersucht werden. Die Flasks können einzeln einem Lecktest unterzogen, und abschließend mit einem Konditioniergas (trockener, natürlicher Luft) befüllt werden.

#### 2.1.5.3 Prototyp für den Flask-Probennehmer im ICOS-Messnetz

Der Prototyp für einen 12- und einen 24-Flask-Probennehmer wurde entwickelt und das mechanische Design wurde hinsichtlich Gewicht und Materialeinsatz für die Produktion optimiert. Gegen Ende des Projektes zeigte sich, dass aufgrund falscher Herstellerspezifikationen bei der Hardware zur Signalverarbeitung (Platinen zur Datenerfassung) das vorgesehene Signalverarbeitungskonzept nicht erfolgreich war. Eine Überarbeitung der elektronischen Komponenten und die Programmierung der Steuerungssoftware konnte im Projekt nicht mehr abgeschlossen werden; sie wird derzeit im Rahmen des ICOS-Inwire-Projekts (WP 2) der Europäischen Kommission durchgeführt.

### 2.2 Zentrales Radiokohlenstoff-Labor CRL (s. Schlussbericht des IUP)

#### 2.2.1 Arbeitspaket CRL-1:

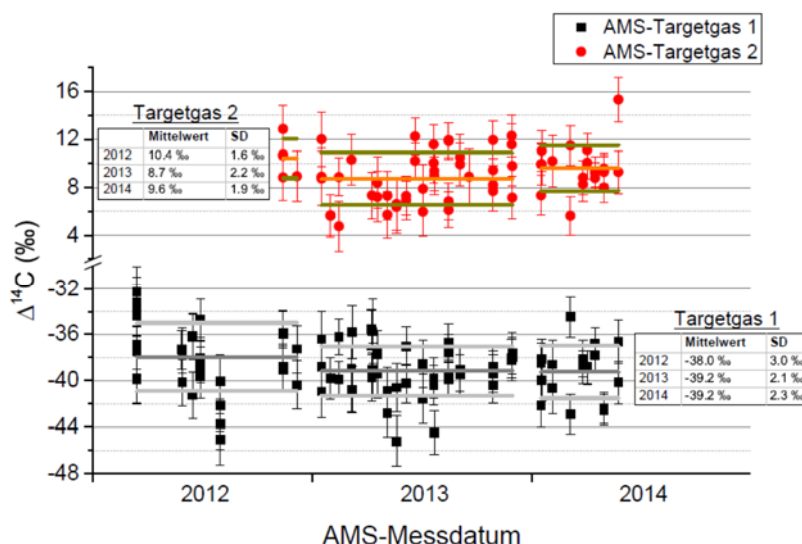
##### 2.2.1.1 Know-how Transfer und Modernisierung der vorhandenen Zählanlagen

Im ersten Jahr des Vorhabens wurde der Hauptprojektbearbeiter, Dr. Samuel Hammer, vom derzeitigen Leiter des Labors am IUP, Dr. Bernd Kromer, in die konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Messtechnik eingewiesen. Dies umfasste die Aufbereitung der großvolumigen  $\text{CO}_2$ -Proben für die konventionelle Zählrohrmessung (Verbrennung von Standardmaterial (Oxalsäure), Austreiben von Luftproben aus Natronlauge, sowie Reinigung und Abmessung). Der weitaus umfassendere Teil betraf dann die Messung der Proben und die Datenverarbeitung der Signale der Zählanlagen. Da diese Anlagen vor mehr als 15 Jahren gebaut wurden, war die Elektronik sämtlicher Zählrohre inklusive Vorverstärkern, CPUs und Hochspannungsversorgungen zu erneuern. Dies erfolgte z.T. auch mit Unterstützung der Firma Hoffmann Messtechnik, die die komplette Elektronik auf den neuesten

Stand der Technik gebracht hat. Beim Test der ersten Anlagen stellte sich heraus, dass an einem erheblichen Teil der Zählrohre die Zähldrähte erneuert werden mussten, was in unserer Feinmechanik-Werkstatt durchgeführt werden konnte (hier wurden die Zählrohre ursprünglich entwickelt und gebaut). Dies erforderte einen deutlichen Mehraufwand an Arbeitskraft als ursprünglich veranschlagt. Wir haben uns trotzdem entschieden, den Austausch der Zähldrähte während der Aufbauphase bei Bedarf an allen Zählrohren (insgesamt 19) vorzunehmen, um langfristig vergleichbar gute Ergebnisse mit allen Einheiten zu erzielen. Die Erneuerung der Zähldrähte führt zu einer räumlich homogenen elektrischen Feldverteilung und damit zu längeren, ausgeprägten Plateaus in der Zählraten/Hochspannungs-Relation. Diese Plateaus definieren die Arbeitspunkte, in denen ein Proportionalzählrohr betrieben werden kann. Zusätzlich konnte die benötigte Hochspannung um ca. 5% reduziert werden. In Kombination mit den stabileren Hochspannungsversorgungen konnte für die betroffenen Zählrohre eine verbesserte Langzeitstabilität der Messungen erzielt werden.

### 2.2.1.2 Planung und Design der zukünftigen Geräteausstattung, Qualitätsmanagement

Ziel der Pilot- und Demophase war es auch, die Planung für den Aufbau des ICOS CRL durchzuführen. Dies betrifft zum einen eine komplette Erneuerung der Aufbereitungsanlagen für die großvolumigen LLC-Proben, zum anderen muss die CO<sub>2</sub>-Extraktion aus Luftproben mit anschließender integrierter <sup>13</sup>C-Messung für die Korrektur evtl. Fraktionierungen und Graphit-Target-Herstellung für die AMS-Analyse komplett neu konzipiert werden. Die Einzelkomponenten für die Aufbereitung von CO<sub>2</sub> aus kleinvolumigen Luftproben (z. B. Glas-Flasks, s. 2.1.5.2) waren in den IUP-Labors bereits vorhanden. Es wurden daher an diesen Anlagen umfangreiche Tests zur Optimierung und für die zukünftige Teilautomatisierung durchgeführt. Im Zuge dieser Tests wurden neue Luft-Standards hergestellt und Aliquots davon regelmäßig aufbereitet (s. auch Bachelorarbeiten Heiko Kromer, 2012; Manuel Roos, 2013). Diese Standards sollen in Zukunft zur internen Qualitätskontrolle der kompletten Aufbereitung incl. AMS Analyse als sog. „Targets“ verwendet werden.

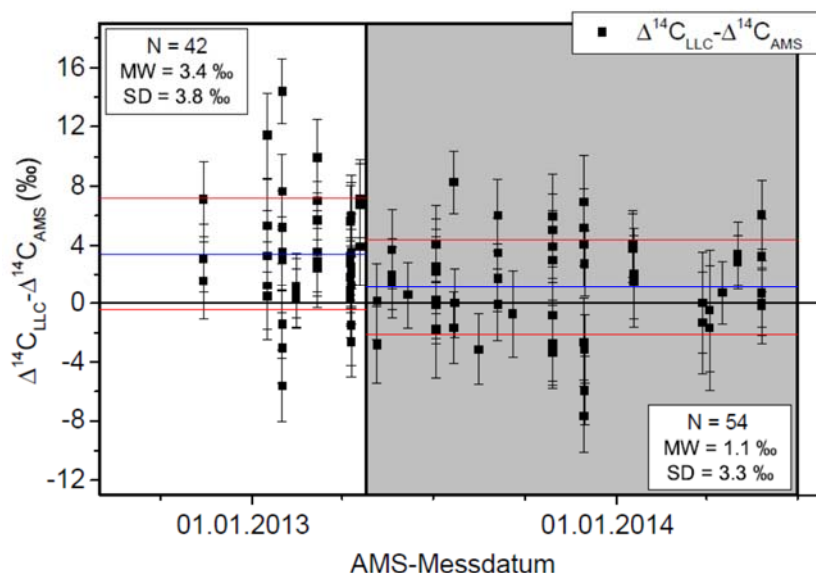


Figur 1: Δ<sup>14</sup>C-Analysen der neuen Targetgase für die laufende Qualitätskontrolle der AMS-Messungen im CRL.

Die Ergebnisse der Messungen in 2012 und 2013 sind in Figur 1 dargestellt. Die Standardabweichung der Einzelmessungen können zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der einzelnen Luft-<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-

Analysen verwendet werden und umfassen sämtliche Aufbereitungsschritte, von der Extraktion über die Targetherstellung bis zur letztendlichen  $^{14}\text{C}$ -Analyse. Die für ICOS angestrebte und notwendige Reproduzierbarkeit der  $^{14}\text{C}$ -Messung zeitlich hoch aufgelöster Proben (z.B. Tagesgänge) beträgt  $<3\text{‰}$ ; diese Reproduzierbarkeit konnte im Laufe des Jahres 2013 mit den Prototypen bereits erreicht werden. Es besteht daher die begründete Hoffnung, mit der geplanten integrierten, teilweise automatisierten und daher voraussichtlich noch reproduzierbarer arbeitenden Probenaufbereitung eine noch bessere Messgenauigkeit zu erreichen.

Die verschiedenen Probenotypen (grossvolumige LLC-Proben und kleinvolumige AMS-Proben) werden zwar zunächst zur Beantwortung grundsätzlich verschiedener Fragestellungen im ICOS Atmosphäre Messnetz verwendet (s.u., Arbeitspaket CRL-3), dennoch müssen beide Analysemethoden innerhalb von Bruchteilen von Promille ( $\text{‰}$ ) miteinander kompatibel sein (das WMO Inter-Laboratory Compatibility Target für  $^{14}\text{CO}_2$  liegt bei  $0.5\text{‰}$ ). Wir haben daher seit Beginn des vorliegenden Pilotprojektes regelmässig Proben an beiden Analysesystemen, LLC und AMS, gemessen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs, auf der Basis von Luftproben aus Heidelberg, sind in Figur 2 dargestellt. Die mittlere Differenz zwischen den beiden Analysemethoden beträgt seit Frühsommer 2013, wo bei den LLC-Anlagen ein neuer Arbeitsstandard verwendet wird,  $1.1\text{‰}$  mit einer Standardabweichung der Einzeldifferenzen von  $3.3\text{‰}$ . Bei einer Messgenauigkeit der LLC-Methode von ca.  $2\text{‰}$  und von der AMS-Messung von ca.  $2.5\text{‰}$  ist diese Streuung der Differenzen in etwa zu erwarten. Ungeklärt ist allerdings die signifikante mittlere Differenz von  $1.1\text{‰}$ , die auf einen systematischen Fehler eines der beiden (oder beider) Messmethoden hinweist. Die Ursache für die Diskrepanz ist noch nicht klar, aber die Kompatibilität beider grundsätzlich verschiedenen Messsysteme ist bereits vergleichsweise gut. Kürzlich verglichen Miller et al. (2013) die Übereinstimmung von acht AMS Laboratorien für atmosphärische  $^{14}\text{C}$  Analysen. Lediglich drei dieser Labore erreichen eine Übereinstimmung von  $1\text{‰}$ , bei vier Laboren war die Übereinstimmung im  $2\text{‰}$  Bereich. Diese Studie vergleicht jedoch lediglich AMS Messungen, und damit die gleiche Messtechnik, miteinander. Die Übereinstimmung zwischen zwei komplett unabhängigen Messtechniken ist prinzipiell schwieriger zu erreichen.



Figur 2: Differenzen der  $^{14}\text{C}$ -Analysen von Aliquots der Heidelberger Luftproben zwischen Low-Level Counting (LLC) und Beschleunigermassenspektrometrie (AMS).

### 2.2.2 Arbeitspaket CRL-2: Datenbank für Datenmanagement und Probennahme-Logistik

Die existierende Datenbank des konventionellen Radiokohlenstofflabors umfasst unterschiedliche Probenaufbereitungsschritte für konventionelle Proben, sowie die Datenaufnahme und -verarbeitung der Proportional-Zählrohre. Die hierfür eingesetzten Technologien sind Microsoft Access und Delphi. Diese existierende Datenbank wurde mit zusätzlichen Funktionalitäten zur Qualitätskontrolle ausgestattet. Eine neue graphische Benutzeroberfläche erlaubt eine umfassende sowie selektive Aufbereitung der Analyse- und/oder Metadaten, womit die Qualitätskontrolle deutlich vereinfacht und beschleunigt wird. Im Zuge des Testbetriebs des CRL wird diese Datenbank weiterhin genutzt. Ein zusätzliches Programm erlaubt den periodischen Transfer der konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Messungen in das neu entwickelte CRL-Datenbankmodul, welches Teil des CAL Datenbanksystems ist (s.o. FCL-4, 2.1.5.1).

Die Struktur des CRL-Datenbank Moduls wurde im Laufe dieses Projektes entworfen und mittels eines Entity-Relationship-Modells ausgearbeitet. Für die Probenklasse der AMS-Proben, für welche bislang keine Datenbank vorhanden war, wurde die CRL-Datenbank in diesem Projekt schon vollständig realisiert. Jeder Schritt, von der Probensammlung über die Probenaufbereitungen bis zur finalen Probenmessung, ist in der Datenbank abgebildet. Bei der Umsetzung der CRL-Datenbank wurde großer Wert auf die Modularität und Erweiterbarkeit gelegt. Dies ermöglicht einfache Anpassungen der Datenbank an potentielle Veränderungen im Laborablauf. Für jeden Schritt, den die Proben durchlaufen, wurden web-basierte, grafische Benutzeroberflächen geschaffen, welche es den TechnikerInnen erleichtert, die nötigen Informationen aus der Datenbank abzurufen, beziehungsweise neue Informationen in der Datenbank zu hinterlegen. Eineindeutige Probenamen und Barcodes helfen Verwechslungen auszuschliessen und tragen somit zur Integrität der Datenbank bei.

Eine Besonderheit des CRL-Datenbankmoduls ist, dass die finale  $^{14}\text{C}$ -Analyse für die AMS-Proben an einem externen Beschleuniger-Massenspektrometer durchgeführt wird. Hierfür müssen mit der externen Datenbank des Beschleuniger-Massenspektrometers sowohl Meta- als auch Analysedaten ausgetauscht werden. Mit der externen Datenbank des Mannheimer Beschleunigers wurde ein vollautomatischer Datenabgleich via Webservices etabliert. Dabei werden die benötigten Metadaten der zu messenden Proben zur Beschleunigerdatenbank übertragen und im Gegenzug die Ergebnisse sowie wichtige Analysemetadaten in die CRL-Datenbank übernommen. Die derzeitige Realisierung der externen Datenbank-Kommunikation berücksichtigt die spezifischen Bedürfnisse des Mannheimer Beschleunigers, ließe sich jedoch für potentielle andere Beschleuniger einfach erweitern.

### 2.2.3 Arbeitspaket CRL-3:

#### 2.2.3.1 Entwicklung und Test der integralen $^{14}\text{C}$ -Probennahme

Neben der über lange Jahre weltweit verwendeten Heidelberger Methode zur großvolumigen integrierten Sammlung von  $\text{CO}_2$ -Proben für die konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Analyse durch chemische Absorption des  $\text{CO}_2$  in Natronlauge, wurde am IUP ein zweites System entwickelt, welches Proben über z.B. eine Woche integriert kontinuierlich in 300 Liter Aluminiumbeutel sammelt (Vogel et al., 2009). Es war geplant, dieses Verfahren für die integrale Probennahme im ICOS-Messnetz zu optimieren. Im Laufe des Projektes hat sich jedoch herausgestellt, dass die Aluminiumbeutel zwar für die Sammlung von  $^{14}\text{CO}_2$ -Proben geeignet, aber mechanisch zu wenig robust sind. Darüber hinaus mussten wir feststellen, dass einige Spurengase, die wir an diesen Luftproben neben  $^{14}\text{CO}_2$  analysieren wollen, z.B. Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), in den Beuteln nicht ausreichend stabil sind, um sie für die Interpretation der  $^{14}\text{CO}_2$ -Ergebnisse mit zu verwenden. Deshalb wurde auch eine integrale Probennahme in 27 Liter Aluminiumtanks (Luxfer TC-3ALM139 cylinder, Salford,

UK) sowie in kleinere Aluminiumbehälter (ALUmini LPG cylinder, EKOPOOL, Celje, Slowenii) getestet. Beide Probennahme Verfahren sind noch nicht ganz zufriedenstellend, wobei die routinemäßige Sammlung in große Aluminiumtanks zwar sehr gute Ergebnisse liefert (Door, 2014), aber aus logistischen Gründen nicht praktikabel ist. Zurzeit testen wir die integrale Sammlung in 3-Liter Glas-Flasks, welche routinemäßig auch für die Entnahme von kurzzeitigen Luftproben mit dem am MPI-BGC entwickelten automatischen Flask-Sammler (s.o. FCL-4, 2.1.5.3.) verwendet werden (z.B. für Tagesgang oder windrichtungsabhängige Sammlung).

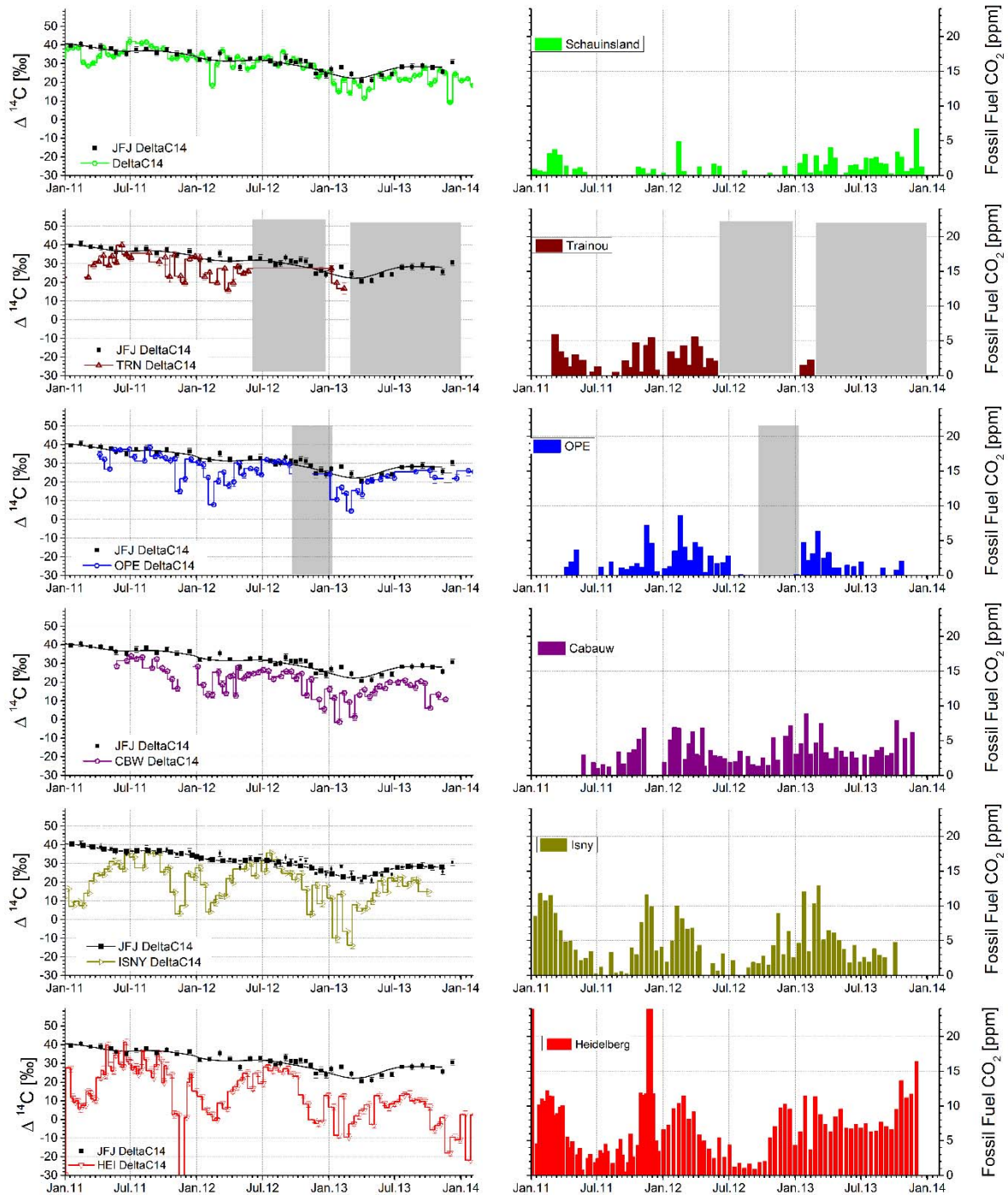
#### 2.2.3.2 Planung der $^{14}\text{C}$ -Probennahmestrategie für Deutschland und Europa

Das ICOS Atmosphäre Stationsmessnetz ist darauf ausgerichtet, an hohen Türmen möglichst großräumig repräsentative Luftmassen zu beproben, d.h. in „sicherer“ Entfernung zu starken fossilen Quellen (wie z.B. großen Industrie- und Ballungsräumen, Kraftwerken, etc.). Auf der anderen Seite emittieren aber gerade diese Ballungsräume und Quellen einen wichtigen Teil der Europäischen Treibhausgase, sie sollen daher durch das Beobachtungsmessnetz und insbesondere durch  $^{14}\text{CO}_2$ -Messungen ebenfalls gut abgedeckt werden. Um beide Aufgaben zu erfüllen müsste es daher im Prinzip zwei verschiedene Messnetze, eines für  $^{14}\text{CO}_2$  und eines für die atmosphären-gestützte Beobachtung der Ökosysteme geben. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Tatsache, dass die integral gesammelten  $^{14}\text{CO}_2$ -Proben zwar den mittleren Anteil (über z.B. zwei Wochen) des fossilen  $\text{CO}_2$  messen, in dieser Form aber nicht durch Modelle „invertiert“ und für die Berechnung der Flüsse verwendet werden können. Im Rahmen des vorliegenden Pilotprojektes hatten wir zwar angestrebt, eine optimierte Probennahme Strategie für ICOS zu entwickeln; dies gestaltete sich aber wesentlich schwieriger als ursprünglich angenommen. Darüber hinaus konnten seitens der Modelliergruppen, auch wegen der fehlenden Finanzierung eines Kompetenzzentrums für ICOS Deutschland, keine Unterstützungen angeboten werden, wodurch wir beim Network Design leider keine durchschlagenden Fortschritte erzielen konnten. Ein kürzlich durchgeführter Workshop des ICOS RI Carbon Portal zum Network Design für ICOS Atmosphäre unter entscheidender Mitwirkung des Zuwendungsempfängers (Erstellung eines Fragenkatalogs an die Modellierer in ICOS RI, s. <http://icos-nl.wikidot.com/cp-networkdesign>) wird hier hoffentlich zur Problemlösung beitragen. Gleichzeitig führen wir momentan im Rahmen der Dissertation von Johannes Lux Analysen regionaler Modellsimulationen für Heidelberg und die zukünftige Messstation Gartow im Einflussbereich von Berlin durch, um zumindest für ausgewählte Standorte eine Strategie zur Luftprobenahme für die Validierung wichtiger Quellkategorien im Einzugsgebiet zu entwickeln.

#### 2.2.3.3 Test des CRL Demonstrationslabors

Trotz bislang nicht geklärter  $^{14}\text{CO}_2$ -Probennahmestrategie wurden im Rahmen der verlängerten ICOS Pilot- und Demophase die integralen Probennahmen und  $^{14}\text{C}$ -Analysen an den Stationen Mace Head, Cabauw, Trainou, OPE, Heidelberg, Isny, Schauinsland und Jungfrauoch weitergeführt, wobei die Messungen am Jungfrauoch und in Mace Head als Reinluft-Referenz für die Bestimmung des regionalen fossilen  $\text{CO}_2$  an den anderen Stationen dienen. Figur 3 (linke Seite) zeigt den Verlauf der 2-Wochen-Mittelwerte von  $^{14}\text{CO}_2$  an allen Europäischen Stationen, während in Figur 3 (rechte Seite) die aus den Differenzen zum Reinluft- $^{14}\text{CO}_2$  berechneten regionalen fossilen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen dargestellt sind. Es ist deutlich erkennbar, dass die drei Stationen Cabauw (Niederlande), Isny (Allgäu) und Heidelberg (Oberrheingraben) deutlich durch die regionalen fossilen Quellen im jeweiligen Einzugsgebiet geprägt sind.





Figur 3, linke Spalte:  $\Delta^{14}\text{CO}_2$ -Messungen an zwei-Wochen-Integralproben der Stationen Schauinsland (Schwarzwald), Trainou (Frankreich), OPE (Frankreich), Cabauw (Niederlande), Isny (Allgäu) und Heidelberg (Oberrheingraben). Rechte Spalte: Vorläufige Berechnung des regionalen fossilen  $\text{CO}_2$  aus den  $\Delta^{14}\text{C}$ -Erniedrigungen an den Stationen gegenüber den kontinentalen Reinluftmessungen am Jungfraujoch (schwarze Symbole und durchgezogenen Linien in den Bildern der linken Spalte). In den grau unterlegten Zeiträumen bei den französischen Stationen Trainou und OPE wurden keine Luftproben genommen.

### 3 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus dem vorliegenden Vorhaben fließen zu 100% in die seit April 2013 (IUP: CRL) bzw. Februar 2014 (MPI-BGC: FCL) laufenden Folgevorhaben ein und sind Grundlage für einen erfolgreichen Aufbau der ICOS CALs. Alle Funktionen der beiden Labore werden künftig von den ICOS-Messstationen genutzt werden und sind essentiell für atmosphärische Messungen im Rahmen von ICOS RI. Ohne das FCL als zentrale Einrichtung zur Versorgung mit Referenzgasen und Qualitätssicherung, kann die angestrebte Vergleichbarkeit der Messdaten verschiedener Stationen, und damit das Ziel des ICOS Atmosphärenmessnetzes nicht erreicht werden.

Der im Pilotphasenprojekt entwickelte automatische Probennehmer für Flask-Proben soll als Standard-Gerät für diese Aufgabe an allen atmosphärischen sogenannten "Class 1"-Stationen für die regelmäßige Luftprobenahme und insbesondere auch für die konditionelle Probennahme zur Radiokohlenstoff-Analyse eingesetzt werden. Hierfür ist eine Erfindungsmeldung bei Max-Planck-Innovation eingereicht worden. Das Sammelgerät soll von einer zu gründenden Firma für die ICOS-Messstationen gefertigt und verkauft werden.

Die im Pilotprojekt eingeführten analytischen Techniken sind die Voraussetzung dafür, dass das FCL nach Abschluss des Labor-Aufbaus und Dokumentation seiner Befähigung in der Lage ist, die bislang von den Laboren des MPI-BGC wahrgenommene Funktion als zentrales Kalibrierlabor der WMO (Central Calibration Laboratory) für stabile Isotope von CO<sub>2</sub> in Luft sowie für molekularen Wasserstoff zu übernehmen.

Die Ergebnisse der <sup>14</sup>C-Analysen an den ausgewählten ICOS-Stationen wurden der User-Community zur Verfügung gestellt (z.B. fließen die Messergebnisse von Cabauw derzeit in erste Modellrechnungen zum fossilen CO<sub>2</sub> ein). Die <sup>14</sup>C-Messungen an den Background-Stationen werden aber auch von vielen anderen Forschergruppen als Eingangsdaten z.B. für die Modellierung von Kohlenstoff-Umsatzraten in Böden oder auch für die Datierung junger Proben (z.B. in der Forensik) verwendet.

### 4 Literaturangaben

Door, M., 2014. Niederdruckbehältertests für ICOS Integrale <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-Probennahmen. *Projektpraktikumsarbeit*, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Jordan, A. and W. A. Brand, 2003. Technical Report: MPI-BGC, Germany. In: Toru, S. (ed.) *Proceedings of the 11th IAEA/WMO meeting of CO<sub>2</sub> experts, Tokyo, Sept. 2001*. Geneva: World Meteorological Organization, p. 149-153.

Jordan, A. and B. Steinberg, 2011. Calibration of atmospheric hydrogen measurements. *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 509-521, 2011, doi:10.5194/amt-4-509-2011.

Kromer, H. 2012. Untersuchung der Präzision und Reproduzierbarkeit von <sup>14</sup>C-Messungen mit dem AMS-Beschleuniger MICADAS. *Bachelorarbeit*, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Levin, I., B. Kromer, M. Schmidt and H. Sartorius, 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil fuels CO<sub>2</sub> over Europe by <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> observations. *Geophys. Res. Lett.* 30(23), 2194, doi. 10.1029/2003GL018477.

Levin, I. and U. Karstens, 2007. Inferring high-resolution fossil fuel CO<sub>2</sub> records at continental sites from combined <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> and CO observations. *Tellus* 59B(2), 245-250.



- Levin, I., and C. Rödenbeck, 2008. Can the envisaged reductions of fossil fuel CO<sub>2</sub> emissions be detected by atmospheric observations? *Naturwissenschaften* 95(3),203-208, DOI. 10.1007/s00114-007-0313-4.
- Levin, I., B. Kromer, and S. Hammer, 2013. Atmospheric  $\Delta^{14}\text{CO}_2$  trend in Western European background air from 2000 to 2012. *Tellus B*, 65, 20092, <http://dx.doi.org/10.3404/tellusb.v65i0.20092>.
- Miller, J. et al., 2013. Initial results of an intercomparison of AMS-based atmospheric <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> measurements. *Radiocarbon*, 55, mar. 2013 doi:10.2458/azu\_js\_rc.55.16382.
- Roos, M., 2013. Optimierung des Graphitisierungsprozesses zur Probenvorbereitung von <sup>14</sup>C-Messungen mittels AMS. *Bachelorarbeit*, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Vogel, F.R. J. Jeschka, B. Kromer, A. Steinhof, S. Hammer and I. Levin, 2009. A robust setup for long-term monitoring of fossil fuel CO<sub>2</sub> and other trace gases, and its test against established conventional monitoring in Heidelberg. In: Brand, W.A. (ed.) *15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques*, Jena, Germany, 7-10 September 2009. Geneva: World Meteorological Organization, p. 253-257.
- Werner, R. A. and W. A. Brand, 2001. Referencing Strategies and Techniques in Stable Isotope Ratio Analysis. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 15, 501-519.
- Werner, R. A., M. Rothe and Willi A. Brand, 2001. Extraction of CO<sub>2</sub> from air samples for isotopic analysis and limits to ultra high precision  $\delta^{18}\text{O}$  determination in CO<sub>2</sub> gas. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 15, 2152-2167.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundvorhaben ICOS-D, Pilot- und Demonstrationsphase, Teilvorhaben II: Zentrale Analytische Labore, Radiokohlenstoff-Labor	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Levin, Ingeborg Hammer, Samuel Kromer, Bernd Lux, Johannes Lanz, Stefan	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2013
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Abschlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Umweltphysik (IUP) Universität Heidelberg Im Neuenheimer Feld 229 69120 Heidelberg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 01LK1102A
	11. Seitenzahl 15
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 10
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 3
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Radiokohlenstoff-Messungen im atmosphärischen Kohlendioxid ( $^{14}\text{CO}_2$ ) erlauben die Bestimmung des Anteils von fossilem Verbrennungs- $\text{CO}_2$ in der regionalen Atmosphäre. Um diese Messungen in hoher Qualität und Vergleichbarkeit an allen Atmosphärenstationen des Europäischen ICOS-Messnetzes machen zu können, soll ein Zentrales Radiokohlenstoff-Labor (ICOS-CRL) im IUP an der Universität Heidelberg aufgebaut und langfristig betrieben werden. Hierzu wurden die Low-Level-Zählanlagen (LLC) in unserem etablierten $^{14}\text{C}$ -Datierungslabor modernisiert und die für das ICOS-CRL notwendige Erweiterung der Analytik für die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) vorbereitet. Erste Vergleichsmessungen beider Analysemethoden (LLC und AMS) mit vorhandenen Anlagen liefern gute Ergebnisse, die bereits nahezu an die für das ICOS-Messnetz notwendige Qualität heranreichen. In Zusammenarbeit mit dem Verbundpartner MPI für Biogeochemie, Jena, der den Flask-Analyse- und Kalibrierteil der Zentralen Analytischen Labore für die Forschungsinfrastruktur ICOS aufbaut, wurde ein gemeinsames Datenbanksystem entworfen und in Heidelberg für den CRL-Teil entwickelt. Die vorhandene LLC-Messkapazität im Pilot-CRL wurde für die Analyse von atmosphärischen $^{14}\text{CO}_2$ -Proben aus dem erweiterten ICOS-Demonstration Messnetz genutzt. Alle Entwicklungen und Ergebnisse des abgeschlossenen Vorhabens fließen in das Nachfolgeprojekt ICOS-Deutschland Aufbauphase ein.	
19. Schlagwörter ICOS Zentrales Radiokohlenstoff-Labor, AMS- $^{14}\text{C}$ -Messung, LLC- $^{14}\text{C}$ -Messung, atmosphärische $^{14}\text{CO}_2$ -Messungen, fossiles Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )	
20. Verlag	21. Preis

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundvorhaben ICOS-CAL, Demonstrations- und Pilotphase Zentrale Analytische Labore, Teilvorhaben 2: Aufbau des Zentralen Flask und Kalibrier-Labors	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Jordan, Armin Eritt, Markus Hengst, Rico Rzesanke, Daniel	5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2014
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Max-Planck-Institut für Biogeochemie (MPI-BGC) Hans-Knöll-Str. 10 07745 Jena	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 01LK1102B
	11. Seitenzahl
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Im Rahmen von ICOS sollen atmosphärische Messdaten mit Hilfe inverser Modellierung genutzt werden, um Quellen und Senken von Treibhausgasen zu berechnen. Um die dazu notwendige langfristige Konsistenz der Datensätze sicherzustellen, wird ein zentrales Flask und Kalibrierlabor (FCL) benötigt. Dieses wird alle Atmosphärenstationen des ICOS-Messnetzes mit Referenzgasen versorgen, zur Qualitätskontrolle der kontinuierlichen Messungen beitragen und zentral zusätzliche Messungen an Luftproben, wie die von Konzentrationen anderer Spezies oder der CO <sub>2</sub> Isotopensignatur, durchführen. Ein solches Labor wurde in Jena eingerichtet, und die Entwicklung der analytischen Methoden begonnen. Ein gaschromatographisches System für die Spurengaskonzentrationsmessungen und ein Massenspektrometer für die Messung von Isotopenverhältnissen an Flask-Proben wurden aufgebaut, zwei optische Analysatoren für die Kalibrierung von Referenzgasen angeschafft und getestet. Ein Konzept für das Datenmanagement wurde entwickelt und seine Umsetzung auf Basis einer Postgres-Datenbank begonnen. Eine Anlage zur Befüllung von Druckgasflaschen mit Luft spezifizierter Zusammensetzung wurde aufgebaut, der Prototyp des ICOS Luftprobennahmegeräts entwickelt, sowie Prüf-Aufbauten für Luftproben- und Standardgasbehälter entworfen. Alle Entwicklungen und Ergebnisse des abgeschlossenen Vorhabens fließen in das Nachfolgeprojekt ICOS-Deutschland Hauptphase ein.	
19. Schlagwörter ICOS, Flask- und Kalibrier-Labor, Präzisionsanalytik, Treibhausgasmessungen, CO <sub>2</sub> stabile Isotope, Kalibrierung, Referenzgas-Produktion	
20. Verlag	21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title Joint project ICOS-D, Pilot- and Demonstration-Phase, subproject II: Central Analytical Laboratories, Radiocarbon Laboratory	
4. author(s) (family name, first name(s)) Levin, Ingeborg Hammer, Samuel Kromer, Bernd Lux, Johannes Lanz, Stefan	5. end of project 31.12.2013
	6. publication date
	7. form of publication Final report
8. performing organization(s) (name, address) Institut für Umweltphysik (IUP) Universität Heidelberg Im Neuenheimer Feld 229 69120 Heidelberg	9. originator's report no.
	10. reference no. 01LK1102A
	11. no. of pages 15
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 10
	14. no. of tables 0
	15. no. of figures 3
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Radiocarbon measurements in atmospheric carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ) can be used for estimating the fossil fuel CO <sub>2</sub> contribution in the regional atmosphere. In order to apply these measurements in high quality and compatibility at all atmospheric stations of the European ICOS network, a Central Radiocarbon Laboratory (ICOS-CRL) will be set up and operated at IUP of Heidelberg University. Here existing Low-Level-Counters (LLC) of the established Radiocarbon Laboratory have been modernised, and new instrumental laboratory equipment for also analysing small air samples by Accelerator Mass Spectrometry (AMS) was designed. First comparison measurements between both analysis systems (LLC and AMS) were made with existing instrumentation, which yielded already good results, almost reaching the quality level required for the ICOS atmosphere network. In collaboration with the MPI for Biogeochemistry in Jena, which is responsible for setting up the Flask and Calibration Laboratory (FCL) part of the ICOS Central Laboratories, a joint database system has been designed. The Heidelberg CRL part of this database system was developed. Moreover, the existing LLC <sup>14</sup> C measurement capacity was used in the frame of this project to analyse atmospheric <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> samples from the extended ICOS Demonstration Experiment station network. All results from the project will be made use of in the follow-up project ICOS-Deutschland Set-up Phase.	
19. keywords ICOS Central Radiocarbon Laboratory, AMS <sup>14</sup> C analysis, LLC <sup>14</sup> C analysis, atmospheric <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> measurements, fossil fuel carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	
20. publisher	21. price

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title Joint project ICOS-CAL, Central Analytical Laboratories, Demonstration- and Pilot Phase, subproject 2: Construction of the central Flask and Calibration Laboratory	
4. author(s) (family name, first name(s)) Jordan, Armin Eritt, Markus Hengst, Rico Rzesanke, Daniel	5. end of project 02.2014
	6. publication date 08.2014
	7. form of publication Final report
8. performing organization(s) (name, address) Max-Planck-Institute for Biogeochemistry (MPI-BGC) Hans-Knöll-Str. 10 07745 Jena	9. originator's report no.
	10. reference no. 01LK1102B
	11. no. of pages 13
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 4
	14. no. of tables 0
	15. no. of figures 0
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) A Central Facility for Greenhouse Gas Analyses within the ICOS Network (Integrated Carbon Observation System) Berlin, Frühjahrstagung Deutsche Physikalische Gesellschaft, 17.-21.03.2014	
18. abstract Within the ICOS research infrastructure atmospheric measurement data shall be used with inverse modelling techniques to calculate sources and sinks of greenhouse gases. To assure the long-term consistency of these datasets a central flask and calibration laboratory is needed. This will provide all atmospheric observatories of the ICOS monitoring network with reference gases, contribute to the quality control of the continuous measurements and centrally perform analysis of additional parameters as concentrations of other tracer species or stable isotopes of CO <sub>2</sub> . Such a laboratory has been established in Jena and the development of analytical techniques has been started. A gas chromatographic system for the trace gas concentration measurements and a mass spectrometer for isotope ratio analysis of flask air samples have been set up and two optical analyzers for the calibration of reference gases have been purchased and tested. The concept for data management has been developed and its implementation based on a Postgres-database has been started. A facility to prepare high pressure air standards with specified composition has been constructed, the prototype of the automated ICOS flask air sampler developed and testing devices for sample containers (flasks) and high pressure cylinders designed. All developments and results of the terminated project will be used in the follow-up project ICOS-CAL main phase.	
19. keywords ICOS, Flask- and Calibration Laboratory, high precision analysis, greenhouse gas measurements, CO <sub>2</sub> stable isotopes, calibration, reference gas production	
20. publisher	21. price