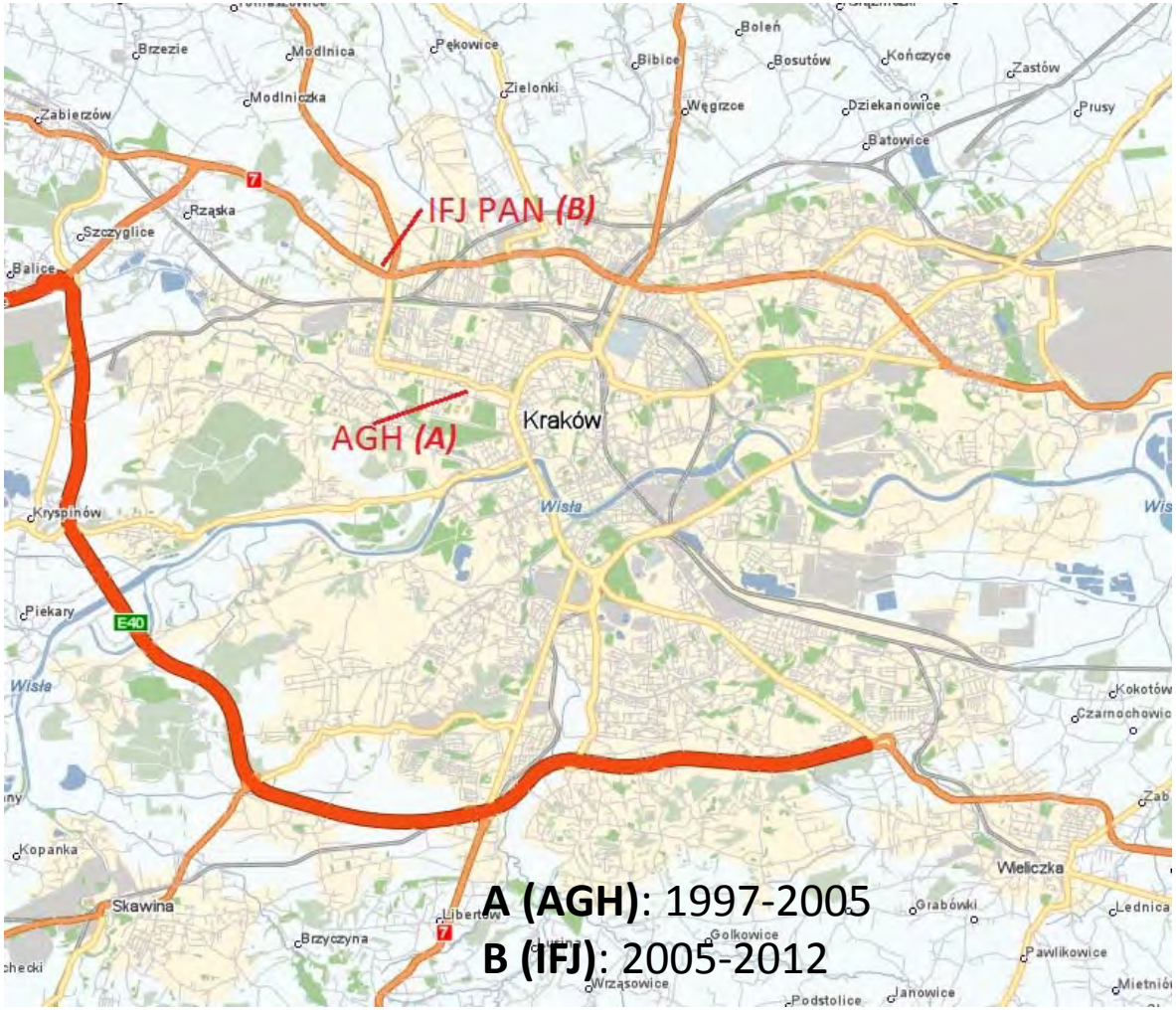
Institute of Nuclear Physics PAN

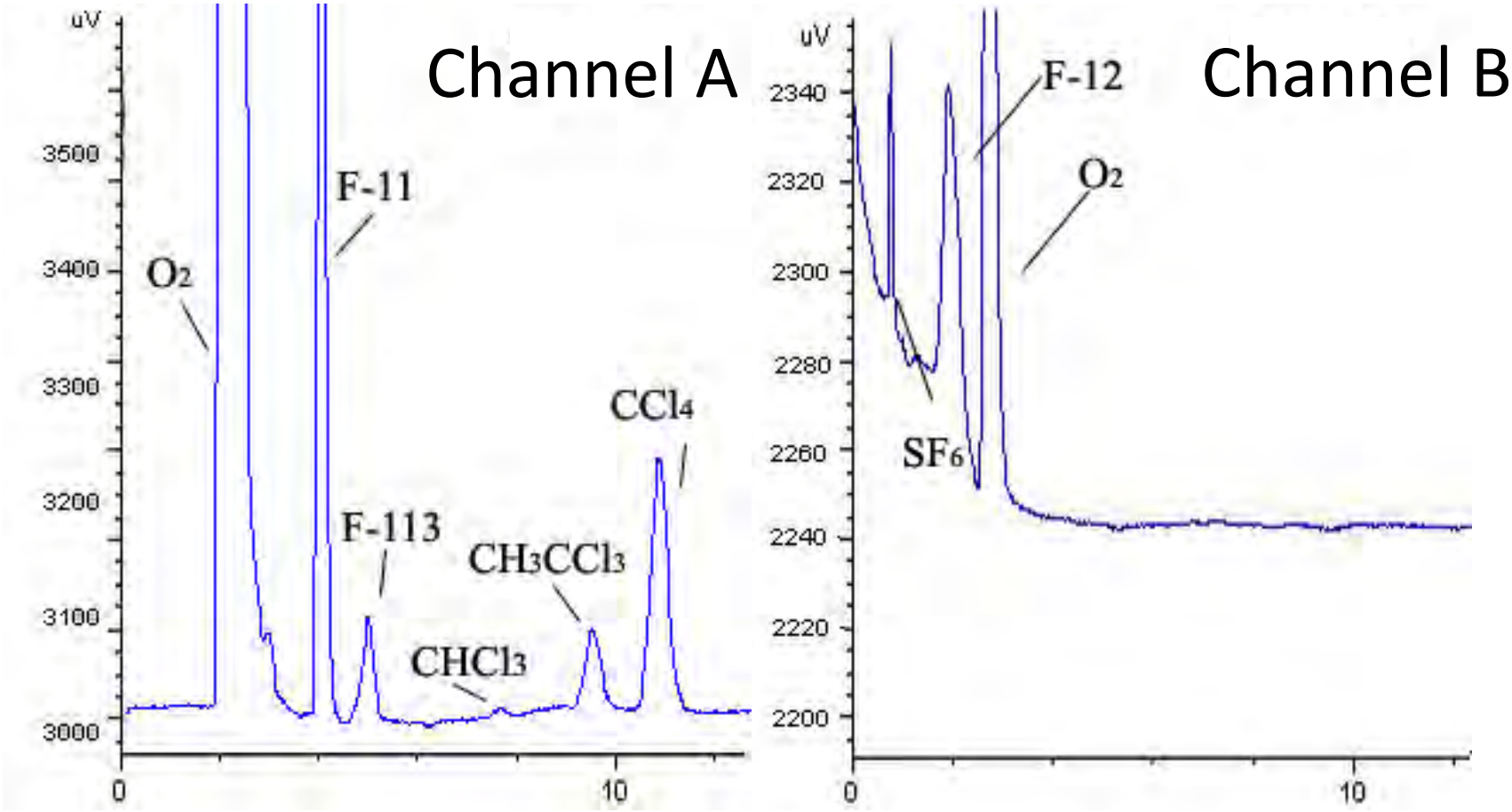
Changes in CFCs and SF_6 concentration in air of southern Poland

Jarosław Bielewski

Measurement in Krakow



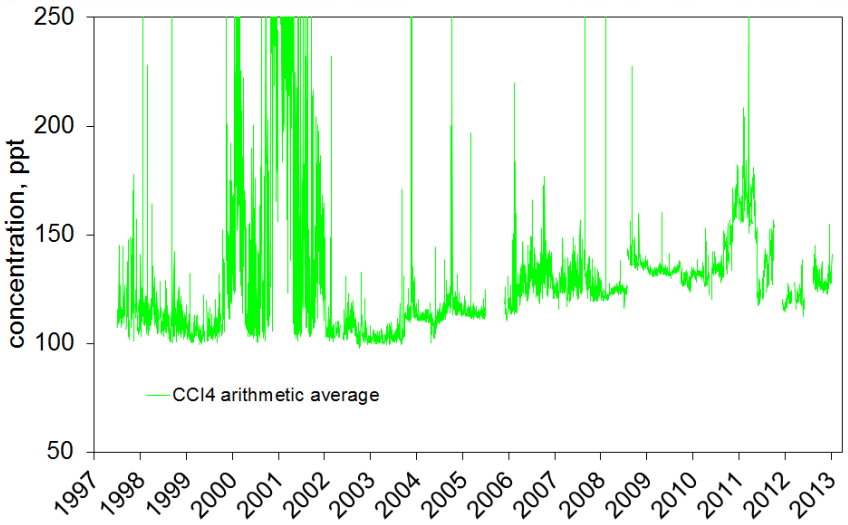
Chromatographic analysis

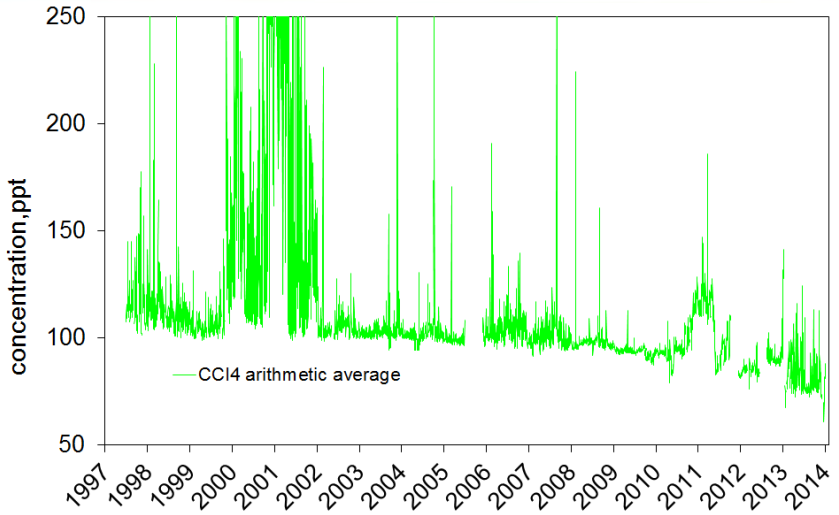


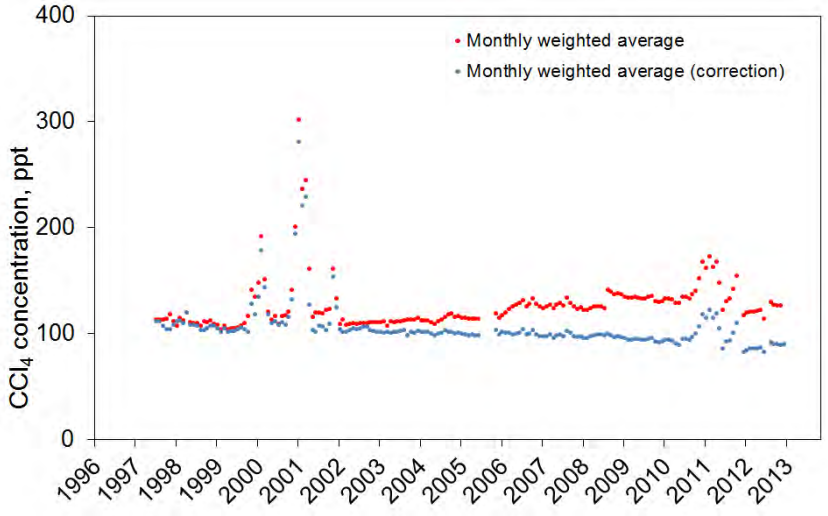
Calibration of the main standard

Compound	January 1996 r., SIO2005		January 2013 r., SIO2005		Change ppt	Change ppt/year
	Concentration [ppt]	Precision [ppt]	Concentration [ppt]	Precision [ppt]		
CFC11	265,6	0,1	307,1	1,1	41,5	+2,4
CFC113	84,1	0,2	74,9	2,0	-9,2	-0,5
$CHCl_3$	17,3	0,4	12,0	3,0	-5,3	-0,3
CH_3CCl_3	98,8	0,2	69,0	2,1	-29,8	-1,8
CCl_4	98,7	0,2	42,5	0,3	-56,2	-5,7
CFC12	536,3	0,3	537,2	1,5	0,9	0,1
SF_6	3,94	0,02	4,11	0,16	0,17	0,01

Data correction (CCl_4)







Dynamics of changes over time

$$\frac{\Delta c_{N-1}}{\Delta t} = \frac{c_N - c_{N-1}}{\Delta t}$$

N – calendar year, eg. 2012,
C_N – annual average for calendar year,
Δt – time shift, 1 year.

Dynamics of changes over time

Name	Karkow [ppt/year]		
	1997	2005	2012
CFC-11	-2,4	-3,1	-3,8
CFC-113	2,2	-1,0	-3,9
$CHCl_3$	-2,9	-1,5	-0,2
CH_3CCl_3	-16,7	-2,7	-0,6
CCl_4	-1,1	-1,8	-2,4
CFC-12	-0,4*	-1,9	-3,6
SF_6	+0,28*	+0,36	+0,24

* Value calculated in 1999 r.

Comparison - IFJ vs MHD

Comparison - IFJ vs MHD

$$\Delta c_{mh} = c_{IFJ} - c_{MHD}$$

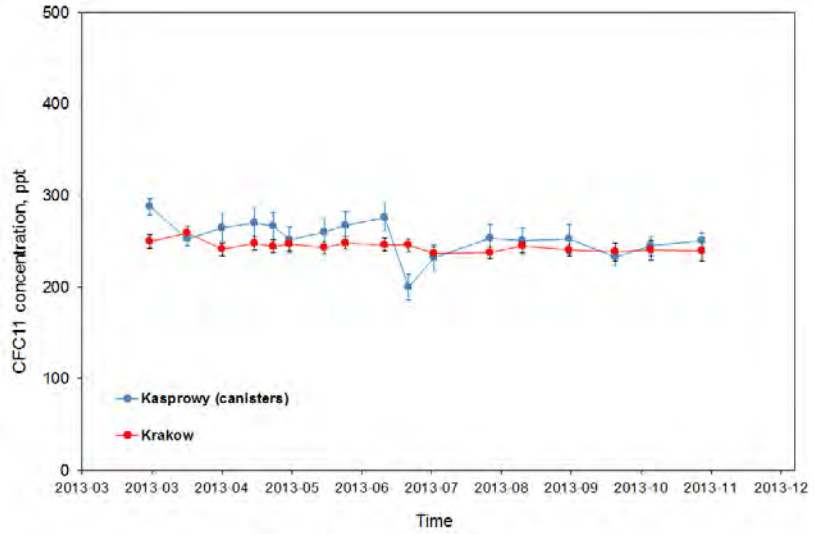
c_{IFJ} – annual average , IFJ PAN,
c_{MHD}– annual everage, Mace Head.

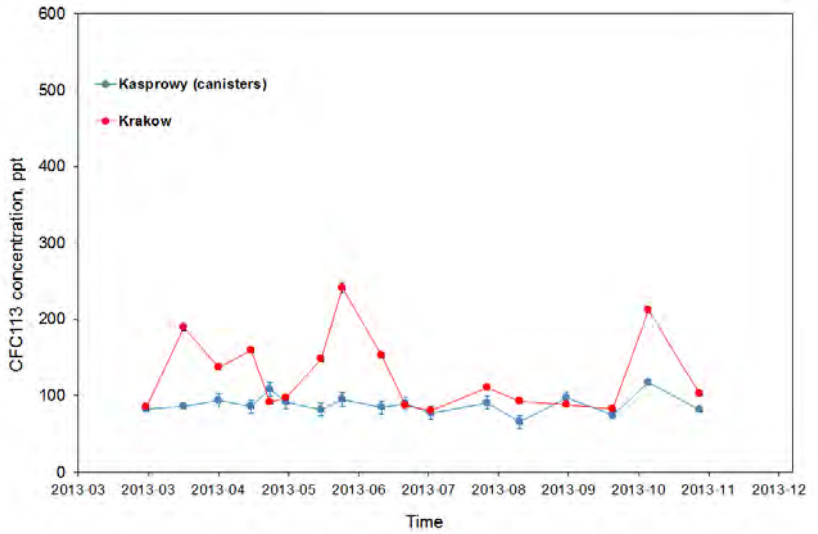
Comparison - IFJ vs MHD

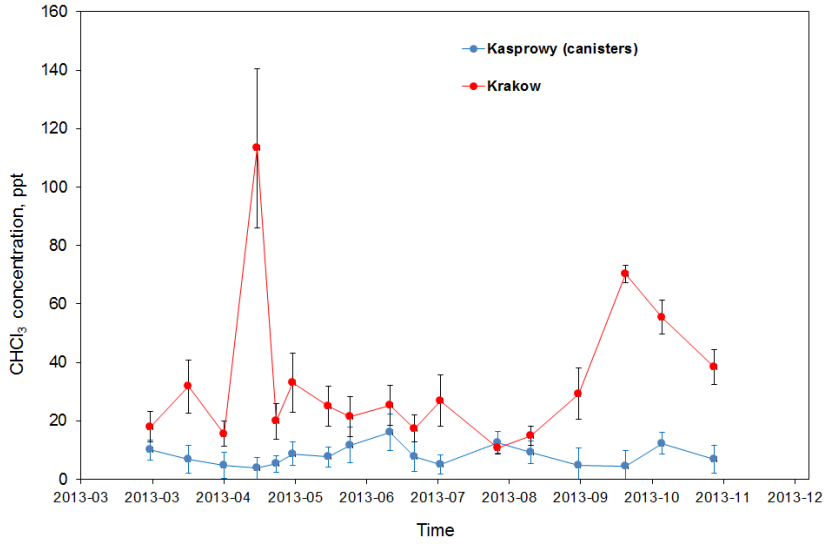
	CFC-11	CFC-113	$CHCl_3$	CH_3CCl_3	CCl_4	SF_6	CFC-12
1997	10,3 ± 0,5	0,8 ± 0,5	42,2 ± 1,9	8,0 ± 0,6	12,6 ± 0,7		
1998	9,8 ± 0,3	0,7 ± 0,3	51,6 ± 1,3	8,4 ± 0,6	12,4 ± 0,5		
1999	8,6 ± 0,3	2,1 ± 0,3	39,6 ± 1,2	7,9 ± 0,5	9,3 ± 0,5		10,2 ± 1,1
2000	7,4 ± 0,4	7,6 ± 0,5	48,4 ± 1,8	1,1 ± 0,5	17,5 ± 0,6		0,3 ± 0,8
2001	5,9 ± 0,5	5,0 ± 0,7	47,9 ± 2,3	0,4 ± 0,5	15,9 ± 0,9		7,1 ± 0,9
2002	5,5 ± 0,3	5,1 ± 0,4	22,9 ± 0,9	-0,7 ± 0,5	10,5 ± 0,4		4,5 ± 0,6
2003	6,4 ± 0,3	9,1 ± 0,3	27,6 ± 1,0	-2,1 ± 0,4	8,4 ± 0,3	0,2 ± 0,18	4,9 ± 0,5
2004	4,4 ± 0,3	11,0 ± 0,3	25,5 ± 0,9	-1,9 ± 0,4	8,1 ± 0,3	0,3 ± 0,07	2,4 ± 0,6
2005	1,6 ± 0,3	17,8 ± 0,4	24,9 ± 1,0	-0,7 ± 0,4	6,8 ± 0,3	0,5 ± 0,06	3,0 ± 0,5
2006	6,2 ± 0,3	14,3 ± 0,5	25,7 ± 0,8	-1,4 ± 0,3	10,6 ± 0,3	0,8 ± 0,06	6,5 ± 0,5
2007	12,2 ± 0,5	7,4 ± 0,7	21,6 ± 0,8	-1,0 ± 0,3	9,5 ± 0,3	0,8 ± 0,06	5,0 ± 0,5
2008	27,5 ± 0,3	5,6 ± 0,5	11,2 ± 0,8	-0,5 ± 0,4	8,4 ± 0,3	0,9 ± 0,05	-0,6 ± 0,6
2009	26,9 ± 0,2	10,9 ± 0,6	6,8 ± 0,6	-0,9 ± 0,2	5,7 ± 0,2	0,9 ± 0,04	-6,8 ± 0,5
2010	26,3 ± 0,3	19,5 ± 0,7	14,4 ± 0,7	-0,3 ± 0,2	6,5 ± 0,3	0,7 ± 0,07	-10,3 ± 0,5
2011	25,9 ± 0,6	8,9 ± 1,4	14,2 ± 0,6	0,6 ± 0,2	3,8 ± 0,5	0,8 ± 0,05	-7,2 ± 0,8
2012	21,5 ± 0,6	0,7 ± 0,8	18,8 ± 1,1	-0,4 ± 0,4	2,4 ± 0,4	1,0 ± 0,08	-6,9 ± 0,9

Air sampling on Kasprowy

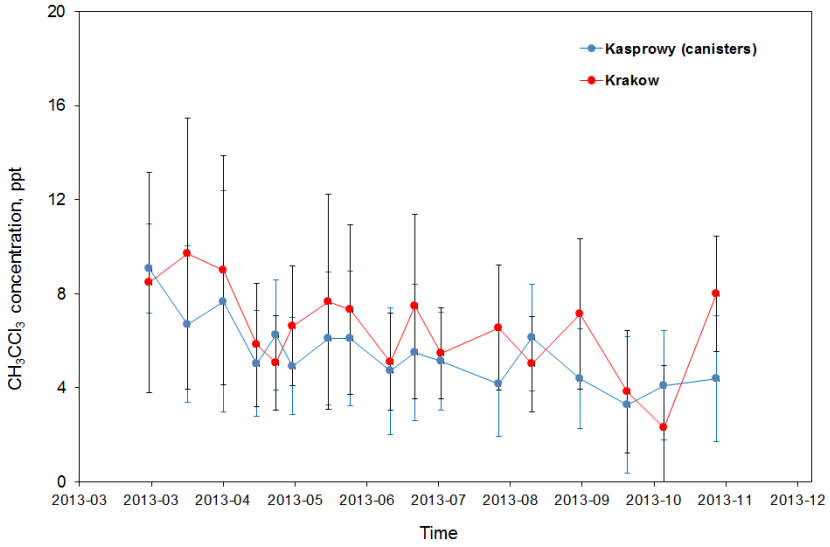
Air sampling on Kasprowy - results

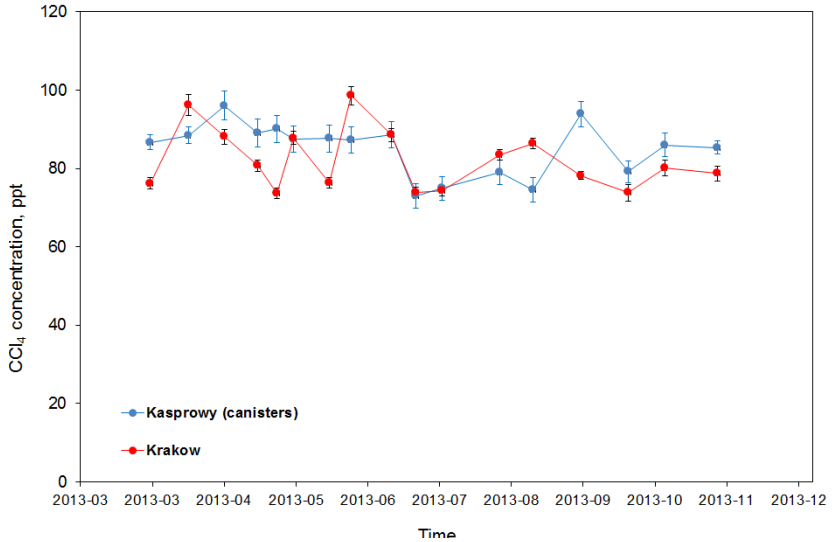


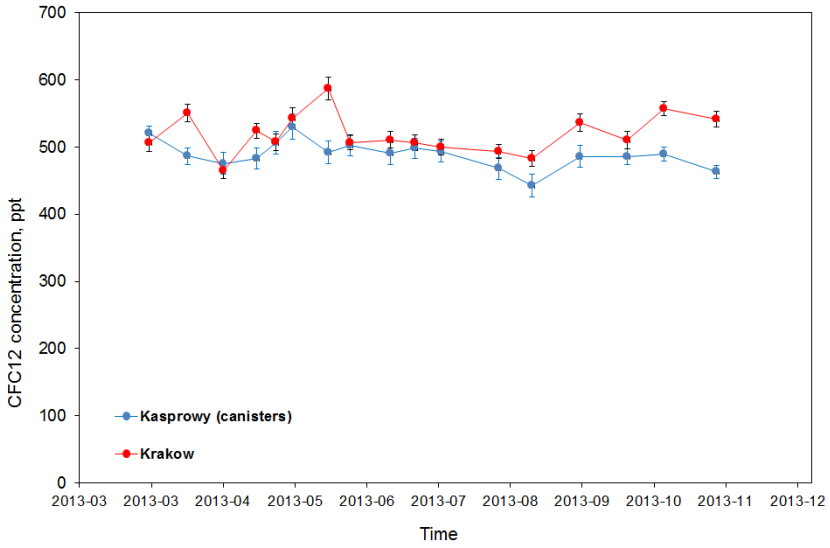


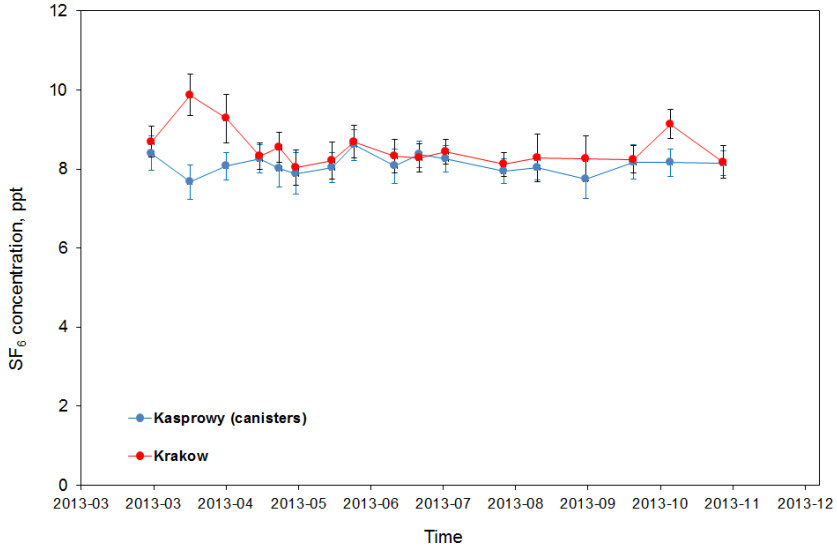


Air sampling on Kasprowy - results









Summary

- Dynamics of changes over time indicates, that concentrations of CFCs have tendency to decrease (as was expected)
- On the other hand, concentration of SF_6 is still increasing and there is no indication that this has changed
- The main standard of laboratory require recalibration
- Extensive database of CFCs and SF_6 from IFJ should be verified one more time
- Concentrations of most CFCs and SF_6 at Kasprowy are lower than in Krakow region (as expected), but measurements are only available by sampling into canisters

Thank you for attention