

Atmosphärenphysik Luftqualität die Messung von Spurengasen

Aus der Reihe *FIDS!* - Forschung in die Schule! Fakultät für Physik der LMU München



Materialien

Wissenschaftliche Hintergründe

Aktivitäten und Aufgaben

Anwendungen in der aktuellen Forschung

Florian Linder Autor

Dr. Cecilia Scorza Koordinatorin

Inhalt

1 Messmethoden der Atmosphärenphysik	3
2 Anwendungsbereiche von differentieller optischer Absorptionsspektr (DOAS)	oskopie 4
2.1 Satellitengestützte DOAS	4
2.2 Bodennahe DOAS	4
2.3 Messung von Stickstoffdioxid (NO ₂)	5
3 Prinzip von DOAS	5
4 Funktionsweise von DOAS	7
4.1 Lambert-Beersches Gesetz	7
4.2 Erweiterung des Lambert-Beerschen Gesetzes	9
4.3 Ermittlung der Konzentrationen <i>ci</i> der Spurengase	10
4.4 DOAS Fit Algorithmus	10
5 DOAS Geometrien	13
6 Aktuelle Forschung an der LMU	14
Literaturverzeichnis	15

Das Programm "Forschung in die Schule" (FIDS!)

Mit unserem Programm "Forschung in die Schule!" (FIDS!) haben wir uns an der Fakultät für Physik der LMU als Ziel gesetzt, einen anschaulichen und schulgerechten Einblick in die aktuelle Forschung an der LMU-Physik zu ermöglichen, und dadurch die Neugier und den Forschungsdrang unter Schülerinnen und Schülern, sowie ihr Interesse für die Physik zu wecken. Darüber hinaus möchten wir vermitteln, wie verlässliche Erkenntnisse mittels nachprüfbarer Experimente, kritischen Hinterfragens und rationalen Denkens gewonnen werden. Wir laden Lehrkräfte ganz herzlich ein, unsere Materialien im Rahmen von W-Seminaren und Projekttagen umzusetzen!

Autor Florian Linder (Montessorischule Biberkor)

Koordinatorin Dr. Cecilia Scorza (LMU München)

Layout und Cover Christoph Hohmann (LMU München)

Herausgeber & Kontakt

ViSdP: Dr. Cecilia Scorza Tel: 089 / 2180 - 6147 E-Mail: c.scorza@lmu.de

LMU München Fakultät für Physik Schellingstraße 4 80799 München



Atmosphärenphysik

Einleitung

Die Atmosphärenphysik ist das Teilgebiet in der Physik, das sich mit physikalischen Prozessen in unserer Atmosphäre beschäftigt. Grob gesprochen gehört hier alles dazu, was mit Wetter- und Klimavorhersagen zusammenhängt: die Dynamik der Luftbewegung, der Strahlungstransport, die Wolkenphysik oder die Auswirkung von Spurengasen in der Atmosphäre (und vieles mehr).

In der Atmosphäre sind all diese Disziplinen eng miteinander verzahnt. Sie beeinflussen sich gegenseitig so stark, dass sie zum Verständnis größerer Zusammenhänge immer gemeinsam betrachtet werden müssen: Das Wetter, das Klima oder der Treibhauseffekt sind nur zu begreifen, wenn man all die verschiedenen Facetten der Atmosphäre mit berücksich-

tigt. Umso wichtiger ist das Erforschen der einzelnen "kleinen" Teilgebiete, damit der "große" Zusammenhang genauer verstanden werden kann.¹

Ein großes Feld der Atmosphärenphysik ist die Modellierung von Wetter und Klima. Hier werden möglichst detaillierte Modelle der Atmosphäre entwickelt und auf Computern simuliert. Beim Simulieren der Atmosphäre spielen all diese verschiedenen Teilgebiete der Atmosphärenphysik eine Rolle und müssen mitberücksichtigt werden. Heutzutage sind die besten Klima- und Wettersimulationen deswegen so komplex, dass sie nur in den größten und schnellsten Rechenzentren durchgeführt werden können.



Abb. 1: Beim Treibhauseffekt, der für die Erderwärmung und den Klimawandel verantwortlich ist, spielen viele Teilgebiete der Atmosphärenphysik eine Rolle: z.B. Luftbewegung, Strahlung, Wolken sowie der Einfluss von Treibhausgasen auf die Dynamik. (Credits: Wikipedia: Strahlungshaushalt der Erde)

¹Für einen aktuellen und für Lehrer und Schüler ansprechenden Einblick in die vielseitigen Phänomene des Klimawandels empfehlen wir das Klimawandel-Handbuch der Fakultät für Physik der LMU (Scorza et al. 2019).

1 Messmethoden der Atmosphärenphysik

Für die Atmosphärenphysik sind, wie bei allen Naturwissenschaften, gute Messungen sehr wichtig: Sowohl für die Erforschung der Grundlagegen als auch für Wetter- und Klimasimulationen werden genaue und aktuelle Daten benötigt. Hierfür sind Messstationen über die ganze Welt verteilt und es werden von Flugzeugen oder Satelliten Messungen durchgeführt, um Informationen über unsere Atmosphäre zu erhalten.

Heutzutage sind optische Messmethoden, wie z.B. LIDAR (light detection and ranging) oder DOAS (differentielle optische Absorptionsspektroskopie) von großer Bedeutung. Sie ermöglichen es, aus der Ferne – z.B. vom Flugzeug oder Satelliten aus – die Zusammensetzung der Atmosphäre zu untersuchen. Sie können aber auch vom Boden aus verwendet werden. In diesem Kapitel möchten wir die Messmethode der DOAS genauer verstehen.

2 Anwendungsbereiche von differentieller optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS)

2.1 Satellitengestützte DOAS

Die DOAS Technik wird für moderne Satellitenmessungen verwendet: Der Erdbeobachtungssatellit "Aura" der NASA, der seit dem 15. Juli 2004 um die Erde kreist, ist einer der wichtigsten Beobachter der Ozonschicht. Mit dem OMI (Ozone Monitoring Instrument) (Levelt et al. 2006) vermisst er aber nicht nur das Ozonloch, sondern auch andere Spurengase und Aerosole in der Atmosphäre. Diese Daten sind wichtig für die Beobachtung der Veränderung des globalen Klimas.



Abb. 2: Der Aura-Satellit der NASA vermisst die Atmosphäre mit DOAS (Quelle: Wikipedia, NASA)

2.2 Bodennahe DOAS

Die DOAS Technik wird aber auch auf dem Boden eingesetzt, um die Luftqualität zu ermitteln. Auf dem Dach des Meteorologischen Instituts der LMU München sind verschiedene Messinstrumente angebracht, die mit verschiedenen DOAS Techniken Messungen der Luft um und über der Messstation durchführen. Das Augenmerk der Messungen liegt hier auf Stickstoffdioxid (*NO*₂), es werden aber auch Konzentrationen anderer Spurengase gemessen.



Abb. 3: DOAS Messstation auf dem Dach des Meteorologischen Instituts der LMU München (Credits: M. Wenig)

2.3 Messung von Stickstoffdioxid (NO₂)

Die menschengemachte Luftverschmutzung ist seit etwa 100 Jahren ein großes Umweltproblem. Sie zeigt sich durch die Klimaerwärmung durch den Treibhauseffekt, im Waldsterben durch sauren Regen, bei dem Ozonloch oder bei Smog in Großstädten. Eine erhöhte Luftverschmutzung hat aber auch direkte gesundheitliche Konsequenzen für den Menschen.

Es ist sehr interessant, die Konzentrationen des Spurengases *NO*² zu bestimmen: Es ist neben Feinstaub der wichtigste Indikator für die Luftqualität, es ist gesundheitsschädlich für den Menschen und kann beispielsweise zu chronischen Lungenkrankheiten führen. Erhöhte *NO*² Konzentrationen haben aber auch noch weitere Folgen für die Umwelt wie die Entstehung von saurem Regen, die Verstärkung des Treibhauseffekts, und die Beeinflussung der natürlichen Ozonchemie in der Stratosphäre.

Der Mensch verursacht – hauptsächlich durch die Verbrennung von fossilen Treibstoffen – etwa fünf Mal so viel Stickoxid, wie durch natürliche Prozesse auf der Erde entstehen. Hierdurch bringt er viele natürliche Prozesse aus dem Gleichgewicht und er verursacht, vor allem in urbanen Zentren, eine hohe gesundheitsschädliche Luftverschmutzung.

3 Prinzip von DOAS

DOAS ist eine spektroskopische Technik, bei der molekulare Spurengase in der Atmosphäre nachgewiesen und präzise vermessen werden können. Mit Absorptionsspektroskopie wird ermittelt, wie stark das entsprechende Spurengas Licht absorbiert. Aus der Stärke der Absorption wird schließlich auf die Konzentration des entsprechenden Spurengases geschlossen.

Molekulare Spurengase, wie z.B. Kohlendioxid (CO_2), Stickstoffdioxid (NO_2), Ozon (O_3) oder Schwefeldioxid (SO_2) weisen im Gegensatz zu atomaren Gasen kein einfaches Linienspektrum auf. Diese molekularen Gase haben deutlich kompliziertere spektrale "Fingerabdrücke". In Abb. 4 und Abb. 5 ist ein atomares Linienspektrum einem molekularen kontinuierlichen Spektrum gegenübergestellt.



Abb. 4: Linienspektrum von Quecksilber. Hier ist das Emissionsspektrum einer Quecksilberdampflampe dargestellt. Es sind scharfe Linien bei einzelnen Wellenlängen zu erkennen. (Quelle: Wikipedia, Herbert Weidner)



Abb. 5: Kontinuierliches Spektrum von Stickstoffdioxid. Hier ist der Wirkungsquerschnitt σ von NO2 zwischen 385nm und 465nm dargestellt. σ gibt an, wie stark das Gas Licht einer Wellenlänge absorbiert (s. Lambert-Beersches Gesetz). Anstatt einfacher einzelner Linien ist eine komplexe Struktur im Spektrum zu erkennen. (Credits: F. Linder und M. Wenig) Absorbiert ein atomares Gas, das ein klares Linienspektrum aufweist, Licht von einer kontinuierlichen Lichtquelle, sind deutliche schwarze Linien im Absorptionsspektrum zu erkennen. Ein Beispiel hierfür sind die Fraunhofer Linien im Spektrum der Sonne. Aus der Ausprägung dieser Linien kann direkt auf die durchschnittliche Konzentration des Gases entlang des Lichtwegs geschlossen werden.

Die Absorption molekularer Gase im Absorptiosspektrum ist deutlich schwieriger zu erkennen als bei atomaren Gasen. Hierbei wird das Licht nicht nur bei einzelnen Wellenlängen, sondern über eine ganze spektrale Bandbreite mit unterschiedlich großer Intensität abgeschwächt. Folglich sind keine deutlichen Linien im Absorptionsspektrum zu erkennen, dem Licht fehlt in diesem Fall an bestimmten Stellen mal mehr – dort wo das Absorptionsspektrum hohe Werte aufweist – und mal weniger Intensität– dort wo das Absorptionsspektrum niedrige Werte zeigt.

Die Luft enthält aber viele verschiedene Spurengase, die jeweils über eine bestimmte spektrale Bandbreite ein charakteristisches Absorptionsspektrum aufweisen. In Abb. 6 sind die Absorptionsspektren verschiedener Gase qualitativ dargestellt. Wenn nun beispielsweise der Aura-Satellit Ozon-Messungen durchführt oder wenn auf dem Boden Stickstoffdioxid gemessen wird, absorbieren auch andere Spurengase in den gleichen Wellenlängenbereichen.

In der Atmosphäre finden neben der Absorption molekularer Spurengase aber noch weitere Effekte statt: die elastische Streuung an Luftmolekülen (Raman-Streuung) und die Streuung und Absorption an Aerosolteilchen (Mie-Streuung).

Nun überlagern sich die verschiedenen Absorptions- und Streueffekte mit unterschiedlichen Intensitäten – abhängig von der jeweiligen Konzentration des Stoffes in der Luft. Das Ergebnis ist ein kompliziertes Spektrum, in dem auf den ersten Blick weder Art noch Konzentration der vorhandenen Spurengase zu erkennen sind.

Mit der DOAS wurde eine Technik entwickelt, die aus diesen äußerst komplexen Absorptionsspektren die Konzentration der in der Luft enthaltenen Spurengase ermittelt werden kann. Wie dies genau funktioniert, ist in den nächsten Abschnitten erklärt.



Abb. 6: Verschiedene für DOAS relevante Molekülspektren. Die Spektren sind unterschiedlich skaliert, damit sie besser verglichen werden können. (Credits: U. Platt)

4 Funktionsweise von DOAS

Um die Funktionsweise der DOAS-Technik zu verstehen, muss man sich zuerst mit der Absorption von Strahlung entlang eines Weges beschäftigen. In Abb. 7 ist dies schematisch dargestellt. Die Lichtquelle emittiert Strahlung mit der Intensität $I_o(\lambda)$ und am Detektor wird die Strahlung mit der Intensität $I(\lambda)$ gemessen. Zwischen Lichtquelle und Detektor wird das Licht entlang der Strecke mit der Länge I von einem Gas der Konzentration c absorbiert.



Abb. 7: Schematischer Aufbau einer Langpfad DOAS (LP DOAS) Messanordnung (Credits: F. Linder)

Die Intensitäten *I* und *I*₀ sind eine Funktion, die von der Wellenlänge λ abhängt und beschreiben jeweils einen spektralen Verlauf. In Abb. 8 ist das Lampenspektrum (a) und das detektierte Spektrum (b) einer DOAS Messung dargestellt, (c) stellt die relative Veränderung des Spektrums durch Absorption und Streuung dar.



Abb. 8: Vergleich des Lampenspektrums I₀ (λ) mit einem gemessenen Spektrum I(λ)einer LP-DOAS Messung. Das Licht der Lampe (a) wird entlang des Weges durch Absorption und Streuung abgeschwächt und dann im Detektor gemessen (b). Betrachtet man die relative Veränderung des Spektrums $\frac{(\lambda)}{L(\lambda)}$, ist eine hochfrequente Struktur zu erkennen, die durch Absorption von Spurengasen entsteht (c). (Credits: F. Linder, M. Wenig)

4.1 Lambert-Beersches Gesetz

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt, wie sich die Intensität des Lichts durch die Absorption auf dem Weg abschwächt. Für den einfachen Fall, dass das Licht zwischen Lichtquelle und Detektor nur ein Gas der gleichen Konzentration *c* entlang einer Strecke der Länge *I* durchquert (s. Abb. 7), ist die gemessene Intensität am Detektor:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot e^{-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot l}$$

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ gibt an, wie stark das entsprechende Gas bei der Wellenlänge λ Licht absorbiert. In Abb. 5 und Abb. 6 sind die Wirkungsquerschnitte für verschiedene Gase dargestellt. Der Wirkungsquerschnitt ist so etwas wie der spektrale "Fingerabdruck", den ein Gas im Absorptionsspektrum hinterlässt.

Mit den folgenden beiden Aufgaben möchten wir das exponentielle Verhalten des Lambert-Beerschen Gesetzes nachvollziehen.

Aufgabe 1

An dieser Stelle gehen wir davon aus, dass wir das Lambert-Beersche Gesetz noch nicht kennen und nehmen an, dass die Intensitätsabnahmen mit der Strecke l durch die Funktion f(l) beschrieben wird:

$$I(l) = I_o \cdot f(l)$$

Nun überlegen wir uns, wie groß die Intensität sein muss, wenn das Licht die doppelte Strecke, also 2*l*, durchläuft: Nachdem das Licht die Strecke *l* durchlafen hat, hat es die Intensität *l(l)*. Durchläuft nun das Licht mit der Intensität *l(l)* nochmal die Strecke *l*, so hat es also die Intensität:

$$I(2l) = I(l) \cdot f(l)$$

a) Zeigen Sie, dass sich aus den beiden Gleichungen folgende Gleichung ergibt:

$$I(2l) = I_o \cdot f(l)^2$$

und dass die Funktion f folgende Bedingung erfüllen muss:

$$f(2l) = f(l)^2$$

b) Zeigen Sie, dass die letzte Gleichung von einer Exponentialfunktion erfüllt wird. Setzen Sie dazu eine allgemeine Exponentialfunktion: $f(l) = e^{a \cdot l}$ in die letzte Gleichung ein und überprüfen Sie, ob die Gleichung erfüllt ist. Probieren Sie das Gleiche mit einer Potenz-funktion, z.B. $f(l) = l^a$, aus und prüfen Sie, ob eine Potenzfunktion die Bedingung erfüllen kann. Probieren Sie auch weitere Funktionen aus!

c) Begründen Sie physikalisch, dass der Parameter *a* von $f(l) = e^{a \cdot l}$ kleiner 0 sein muss.

Aufgabe 2

Begründen Sie, dass sich die Intensität *I* am Detektor durch das Verdoppeln der Konzentration *c* genauso verhält, als ob die Strecke *l* verdoppelt werden würde. Erklären Sie hierdurch, dass die Intensität ebenfalls exponentiell mit der Konzentration *c* abnehmen muss.

²Die Wellenlängenabhängigkeit der Intensitäten *I* und *I*_o sowie der Funktion *f* wird hier zur Vereinfachung weggelassen.

4.2 Erweiterung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Bei einer Messung in der Atmosphäre durchläuft das Licht aber nicht nur eine "Gassorte", sondern es befinden sich verschiedene Spurengase mit unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten und Konzentrationen in der Luft. Den Wirkungsquerschnitt des Gases mit Namen *i* bezeichnen wir mit σ_i und die Konzentration mit c_i . Wendet man das Lambert-Beersche Gesetz für jede Gassorte (*i* = 1,2,...) an, ergibt sich für das detektierte Spektrum:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot e^{-\sum_i \sigma_i(\lambda) c_i I}$$

Das Zeichen Σ_i steht für die Summe über die verschiedenen Gase (*i* = 1,2,...), also:

$$\Sigma_i \sigma_i(\lambda) c_i l = \sigma_1(\lambda) c_1 l + \sigma_2(\lambda) c_2 l + \dots$$

Aufgabe 3

Leiten Sie die Intensität des detektierten Spektrums bei mehreren Spurengasen $I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot e^{-\Sigma_i \sigma_i(\lambda) c_i I}$ aus der mehrfachen Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes und den Gesetzen der Exponentialfunktion her.

Nun finden neben der Absorption von molekularen Gasen ebenfalls elastische Streuung an Luftmolekülen (Raman-Streuung) und die Streuung und Absorption an Aerosolteilchen (Mie-Streuung) statt, die das Licht zusätzlich abschwächen. Diese Phänomene haben die Eigenschaft, dass sie "breitbandig" sind. Das bedeutet, dass diese Effekte nur gering von der Wellenlänge abhängen. Der Wirkungsquerschnitt solcher Effekte zeigt wenig Struktur und sieht wie eine glatte, sich wenig verändernde Kurve aus. Beschreibt man all diese Effekte mit der Funktion $g(\lambda)$,³ so ergibt sich für die gemessene Intensität:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot e^{-g(\lambda) - \sum_i \sigma_i(\lambda) c_i I}$$

Das Produkt aus Konzentration und Weglänge wird als "schräge Säulendichte" (slant column density) bezeichnet und mit $SCD_i = c_i \cdot l$ abgekürzt.⁴ Hiermit ergibt sich für die Intensität:

 $I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot e^{-g(\lambda) - \sum_i \sigma_i(\lambda) SCD_i}$

³ Neben Mie- und Raman-Streuung sind in den Messdaten noch weitere breitbandige Effekte, wie die Reflexion am Boden oder an anderen Objekten, spezielle Eigenschaften der Messgeräte etc. im gemessenen Spektrum $I(\lambda)$ zu finden. Diese Phänomene können ebenfalls durch die Funktion $g(\lambda)$ beschrieben werden.

Es ist auch üblich, die Wirkungsquerschnitte in einen breitbandigen und einen hochfrequenten Anteil zu zerlegen, und den breitbandigen Anteil ebenfalls mit der Funktion $g(\lambda)$ zu beschreiben.

Für das Prinzip der DOAS Methode ist dies aber nicht relevant. Deswegen werden diese Details hier zur Vereinfachung weggelassen.

⁴ Verändert sich die Konzentration entlang des Weges, wird das Produkt aus Konzentration und Weg zum Integral der Konzentration entlang des Weges. Somit ist im allgemeinen Fall, bei einer sich ändernden Konzentration, die schräge Säulendichte definiert als: $SCD_i = \int c_i (l) dl$. Unter Verwendung einer durchschnittlichen Konzentration $\overline{c}_i = \frac{\int c_i (l) dl}{r_i}$, kann in diesem Fall aber auch die schräge Säulendichte als Produkt betrachtet werden: $SCD_i = \overline{c}_i \cdot l$.

4.3 Ermittlung der Konzentrationen c_i der Spurengase

Im detektierten Spektrum einer DOAS-Messung sind neben breitbandigen Effekten wie Mieund Raman-Streuung auch alle "Fingerabdrücke" der Spurengase enthalten, die das Licht auf seinem Weg passiert hat. Die DOAS Technik entschlüsselt das detektierte Spektrum und findet die Konzentration der einzelnen Spurengase heraus (Platt & Stutz 2008).

Als erstes löst man die Gleichung aus dem letzten Abschnitt nach dem relativen Spektrum $\frac{I(\lambda)}{I_{a}(\lambda)}$ auf:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-g(\lambda) - \sum_i \sigma_i(\lambda) SCD}$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung steht die Messgröße, also das detektierte relative Spektrum (vgl. Abb. 8 c), auf der rechten Seite sind die zu bestimmenden schrägen Säulendichten (*SCD_i*) und die breitbandige Funktion $g(\lambda)$. Durch Bilden des Logarithmus auf beiden Seiten schält man die unbekannten Größen aus der Exponentialfunktion heraus und erhält:

$$\ln \frac{l(\lambda)}{l_o(\lambda)} = -g(\lambda) - \Sigma_i \sigma_i(\lambda) SCD_i$$

Nun wird der Term auf der rechten Seite, $\ln \frac{l(\lambda)}{l_d(\lambda)}$,⁵ der die spektralen Messdaten enthält, durch die Funktion $g(\lambda)$ und eine einfach gewichtete Summe der Wirkungsquerschnitte beschrieben. Zur Lösung dieser Gleichung müssen die breitbandige Funktion $g(\lambda)$ und die Gewichte der Wirkungsquerschnitte, die SCD_i , gefunden werden. Aus den SCD_i kann schließlich über die Weglänge die Konzentration c_i der Gase ermittelt werden:

$$c_i = \frac{SCD_i}{l}$$

4.4 DOAS Fit Algorithmus

ie Bestimmung der *SCD_i* und der Funktion $g(\lambda)$ ist nur näherungsweise lösbar und kann vom Computer durchgeführt werden. Für die breitbandige Funktion $g(\lambda)$ wird ein Polynom⁶ angenommen:

$$g(\lambda) = p_0 + p_1 \cdot \lambda + p_2 \cdot \lambda^2 + \dots + p_n \cdot \lambda^n$$

Ein Optimierungsalgorithmus sucht die bestmöglichen Parameter p_0 bis p_n sowie die verschiedenen *SCD_i*, sodass die vom Computer ermittelte rechte Seite der Gleichung $-g(\lambda) - \Sigma_i \sigma_i(\lambda) SCD_i$ (Computer-Fit) möglichst genau die Messdaten auf der linken Seite der Gleichung $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ (Messung) beschreibt.

Messung Computer-Fit

$$\ln \frac{l(\lambda)}{l_o(\lambda)} = -g(\lambda) - \sum_i \sigma_i(\lambda) SCD_i$$

⁶ Normalerweise wird hier ein Polynom dritten bis sechsten Grades verwendet.

⁵ Der negative Logarithmus, $-\ln \frac{l(\lambda)}{l_0(\lambda)}$, wird von Fachleuten als optische Dichte bezeichnet. Die optische Dichte beschreibt die Stärke der Absorption. Wir betrachten hier den positiven Logarithmus $\ln \frac{l(\lambda)}{l_0(\lambda)}$. Negative Werte von $\ln \frac{l(\lambda)}{l_0(\lambda)}$ entsprechen einer Absorption, positive Werte würden eine Zunahme der Intensität bedeuten.

4.4.1 Methode der kleinsten Quadrate

Für die Optimierung verwendet man beispielsweise die Methode der kleinsten Quadrate. Man berechnet dabei für jede Wellenlänge das Quadrat der Differenz zwischen der Fit-Kurve und der Messkurve, also:

$$\left(\frac{\left(\ln \frac{l(\lambda)}{l_0(\lambda)}\right) - \left(-g(\lambda) - \Sigma_i \sigma_i(\lambda) SCD_i\right)}{\left(-g(\lambda) - \Sigma_i \sigma_i(\lambda) SCD_i\right)}\right)^2$$

Das Quadrat wird hier gebildet, um Abweichungen nach oben und nach unten genauso zu gewichten. Diese Werte werden für alle gemessenen Wellenlängen berechnet und aufsummiert: λ^2

$$R = \sum_{\lambda} \left(\ln \frac{l(\lambda)}{l_o(\lambda)} + g(\lambda) + \Sigma_i \sigma_i(\lambda) SCD_i \right)^2$$

Das Ergebnis ist eine Zahl *R*, durch die die Qualität des Fits beschrieben wird. Je kleiner *R*, desto besser stimmt die gefittete Kurve mit der gemessenen Kurve überein.

Beim DOAS Verfahren sucht nun ein Computeralgorithmus die Parameter p_0 bis p_n sowie die verschiedenen *SCD_i*, bei denen die Zahl *R* minimal wird.

4.4.2 Auswahl der Lichtquelle und des Spektralbereichs für DOAS

Jedes Spurengas hat in bestimmten Spektralbereichen seine Hauptcharakteristika (s. Abb. 6). Möchte man ein bestimmtes Spurengas messen, so muss einerseits eine Lichtquelle verwendet werden, die in diesem Spektralbereich ihr Maximum hat. Andererseits sollte der zu messende und der mit DOAS zu untersuchende Spektralbereich passend sowohl zum Spektrum dieses Gases als auch zum Spektrum der Lichtquelle sein.

In Abb. 8 a) ist das Lampenspektrum einer blauen LED zu sehen, das für die Messung von NO_2 verwendet wird. Das Maximum liegt im Bereich von 430 nm bis 460 nm. Auf etwa diesen Bereich wird die spektrale Analyse mit dem DOAS begrenzt – auch wenn das charakteristische Spektrum von NO_2 einen größeren spektralen Bereich abdecken würde. Für einen DOAS Fit werden hier neben NO_2 noch die Spektren von $(CHO)_2$, H_2O und O_4 verwendet.

Simulation

Diese Simulation veranschaulicht die DOAS Fit-Methode an Messdaten des Meteorologischen Instituts der LMU München.

Starten Sie die Simulation: https://www.geogebra.org/m/qwnpxjef

In der linken Abb. ist das detektierte relative Spektrum $\frac{l(\lambda)}{l_0(\lambda)}$ (rot) und ein vom Computer optimiertes Polynom $g(\lambda)$ (schwarz) dargestellt.

Die rechte Abb. ist logarithmisch skaliert. Hier beschreibt die rote Kurve (Messung) die Summe von $\ln \frac{l(\lambda)}{l_0(\lambda)}$ und dem vom Computer angepassten Polynom $g(\lambda)$. Die blaue Kurve (Fit) stellt die gewichtete Summe der Wirkungsquerschnitte dar: $-\Sigma_i \sigma_i(\lambda) SCD_i$. Durch Verändern der Schieberegler können die SCD_i angepasst und so die blaue Kurve (Fit) verändert werden, bis sie möglichst gut mit der roten Kurve (Messung) übereinstimmt.

Die Zahl *R* gibt die Qualität des entsprechenden Fits an. Je kleiner diese Zahl ist, desto besser entspricht die gefittete Kurve (blau) der Messkurve (rot).

Aufgabe 4

Bestimmung der NO₂ Konzentration

Die der *Simulation* verwendeten Wirkungsquerschnitte wurden aus technischen Gründen normiert.⁷ Aufgrund dessen müssen die vom Computer bestimmten schrägen Säulendichten *SCD_i* nach der Berechnung korrigiert werden, indem man sie durch den Korrekturfaktor *a_i* teilt:

$$SCD_i^{korr} = \frac{SCD_i}{a_i}$$

Die in der Simulation verwendeten Korrekturfaktoren für NO₂ und (CHO)₂ sind:

$$a_{(CHO)} = 5,17 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$
 und $a_{NO} = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$

Wir beschränken uns hier auf die Analyse von NO, und (CHO), da nur diese beiden Gase im Spektralbereich von 425 nm bis 460 nm ihre charakteristischen Absorptionsspektren aufweisen.

- 1) Bestimmen Sie die korrigierten schrägen Säulendichten für NO₂ und (CHO)₂.
- 2) Bestimmen Sie die Konzentration in Teilchen pro Kubikmeter ($\frac{1}{m^3}$) aus den korrigierten schrägen Säulendichten *SCD*_i^{korr}, wenn der Lichtweg dieser Messung *l=3,80 km* war.

Gewöhnlicherweise werden Konzentrationen nicht in Teilchen pro Volumen (z.B. $\frac{1}{m^3}$) sondern als Masse pro Volumen (z.B. $\frac{\mu g}{m^3}$) angegeben.

3) Bestimmen Sie die Konzentrationen in $\frac{\mu g}{cm^3}$. Die Masse eines Gasteilchens ist jeweils:

 $m_{(CHO)_2} = 9,64 \cdot 10^{-26} kg$ und $m_{NO_2} = 7,64 \cdot 10^{-26} kg$

 Interpretieren Sie die Ergebnisse. Recherchieren Sie dazu im Internet zu empfohlenen Grenzwerten f
ür NO₂.

Lösung:

1)
$$SCD_{(CHO)_{1}}^{korr} = -1,97 \cdot 10^{15} \frac{1}{cm^{2}}$$
, $SCD_{NO_{2}}^{korr} = 6,38 \cdot 10^{16} \frac{1}{cm^{2}}$

2)
$$c_{(CHO)_2} = -5,18 \cdot 10^{15} \frac{1}{m^3}$$
, $c_{NO_2} = 1,68 \cdot 10^{17} \frac{1}{m^3}$

3)
$$c_{(CHO)_2} = -0.50 \frac{\mu g}{m^3}$$
, $c_{NO_2} = 12.8 \frac{\mu g}{m^3}$

⁷ Typische Wirkungsquerschnitte verlaufen in Größenordnungen zwischen $10^{-26}cm^2$ und $10^{-19}cm^2$. Damit der Computer beim Optimieren mit einfachen Zahlen arbeiten kann, wird der Wirkungsquerschnitt durch den Korrekturfaktor a_i geteilt, sodass der Wirkungsquerschnitt Werte zwischen 0 und 1 hat. Die schrägen Säulendichten (*SCD_i*), die durch den Computer berechnet werden, müssen nach der Berechnung wieder durch diesen Korrekturfaktor geteilt werden, um die "echten" schrägen Säulendichten *SCD_i*^{korr} zu erhalten.

5 DOAS Geometrien



Abb. 9: Die wichtigsten Messgeometrien von DOAS. Bei aktiven Geometrien wird eine künstliche Lichtquelle verwendet (a und b), bei passiven Geometrien wird die Sonne als Lichtquelle verwendet (c und d). (Credits: U.Platt)

Die DOAS Technik kann in unterschiedlichen geometrischen Anordnungen durchgeführt werden. In Abb. 9 sind die wichtigsten Messgeometrien dargestellt.

Langpfad DOAS (LP-DOAS)

Bisher haben wir die Langpfad-DOAS Geometrie betrachtet. Mit dieser Geometrie kann die mittlere Konzentration entlang eines Lichtwegs ermittelt werden. Oft wird hier ein Reflektor (Katzenauge) verwendet, sodass Lichtquelle und Detektor sich auf einer Seite befinden und das Licht den doppelten Weg zurücklegt.

Resonanzverstärkte DOAS (CE-DOAS)

Bei dieser DOAS Geometrie können lokale Konzentrationen von Spurengasen bestimmt werden. Der Trick hierbei ist, dass das Licht, indem es sehr oft hin und her reflektiert wird, eine mehrere hundert Meter lange Strecke innerhalb eines "Resonators" zurücklegt. Durch diese Methode wird der Lichtweg in der kleinen Kammer, in der sich das Gasgemisch befindet, so verlängert, dass eine Absorption der Spurengase sichtbar wird und die DOAS Methode angewandt werden kann.

Multi-Axis-DOAS (MAX-DOAS)

Hier wird die Sonne als Lichtquelle verwendet. Blickt man in verschiedene Richtungen in den Himmel, so legt das gestreute Licht im Mittel unterschiedliche Entfernungen in unterschiedlichen Lichtschichten zurück (s. Lichtwege in Abb. 9 c). Bei annähernd horizontaler Blickrichtung können niedrige Luftschichten untersucht werden, bei steilerer Betrachtung höhere Luftschichten. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wird die DOAS Methode von Erdbeobachtungssatelliten verwendet, um die Konzentrationen von Spurengasen in der Atmosphäre zu bestimmen. Hierbei wird das von der Erde zurückreflektierte Sonnenlicht untersucht. Der Lichtweg läuft, wie in Abb. 9 d zu sehen ist, zwei Mal durch die Atmosphäre, von der Sonne zur Erdoberfläche und dann von der Erdoberfläche zum Satelliten.

6 Aktuelle Forschung an der LMU

Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wenig, LMU München, beobachtet mit unterschiedlichen DOAS Messgeräten atmosphärische Schadstoffe, insbesondere das Spurengas NO_2 . Ziel ist es, den Einfluss des Menschen auf die Umwelt und deren Auswirkung auf das Klima zu untersuchen und besser zu verstehen.

Einerseits betreibt die Arbeitsgruppe eine Messstation mit verschiedenen DOAS Messgeräten (LP-DOAS, MAX-DOAS und CE-DOAS) auf dem Dach des meteorologischen Instituts der LMU München, um die zeitliche Veränderung von Luftschadstoffen zu vermessen. Andererseits werden neben diesen fest installierten DOAS Messgeräten auch mobile Messstationen (CE-DOAS und MAX-DOAS) betrieben, mit denen Messungen im Münchner Straßenverkehr durchgeführt werden. Mit diesen mobilen Messungen ist es möglich, ein detailliertes Bild über die räumliche Verteilung von Luftschadstoffen innerhalb von München zu erhalten. Hiermit kann genauer untersucht werden, welchen Schadstoffkonzentrationen die Menschen im Alltag des Münchner Stadtlebens wirklich ausgesetzt sind. Auch möchte man mit den mobilen Messungen untersuchen, wie repräsentativ die Daten von festen Messstationen für ihre Umgebung sind, damit die Daten dieser festen Messstationen bestmöglich in Modellsimulationen integriert werden können. (Zhu et al. 2020)

Ein weiteres interessantes Projekt der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wenig ist die Entwicklung von kleinen sensorbasierten Luftqualitäts-Messboxen, die die Größe einer Handtasche haben. Diese Messboxen sind leichte, tragbare Messgeräte, mit denen die tatsächliche Schadstoffbelastung der Atemluft von Personen gemessen werden kann. Wird die Box im Alltag mitgeführt, vermisst sie direkt die Schadstoffbelastung der Luft, die von dem "Träger" eingeatmet wird. Die Messgenauigkeit der in den Messboxen verwendeten elektrochemischen Sensoren kann dabei durch einen Trick deutlich erhöht werden: Hierzu werden in regelmäßigen Abständen Vergleichsmessungen mit sehr genauen CE-DOAS Messgeräten durchgeführt, um die Sensoren der Messboxen zu kalibrieren.

Literaturverzeichnis

(Levelt et al. 2006)	Levelt, P., Van den Oord, G. H. J., Dobber, M., Malkki, A., Visser, H., de Vries, J., Stammes, P., Lundell, J., and Saari, H. (2006): The ozone monitoring instrument. In: Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, Vol. 44, No. 5, p. 1093-1101.
(Platt 2010)	U. Platt (2010): Multitalent für Spurengase. In: Physik Journal August/September 2010, S. 47
(Scorza et al. 2019)	Scorza C., Lesch H.,Strähle M., Boneberg D., Danin D. (2019): Der Klimawandel: Verstehen und Handeln - Ein MINT Projekt für die Schulen, Fakultät für Physik der LMU München.
(Zuh et al. 2018)	Y. Zhu, K. Chan, Y. Lam, M. Horbanski, D. Pöhler, J. Boll, I. Lipkowitsch, S. Ye und M. Wenig (2018): Analysis of spatial and temporal patterns of on-road NO2 concentrations in Hong Kong. In: Atmos. Meas. Tech., 11, S. 6719
(Zhu et al. 2020)	Y. Zhu, J. Chen, X. Bi, G. Kuhlmann, K. Chan, F. Dietrich, D Brun- ner, S. Ye und M. Wenig (2020): Spatial and temporal represen- tativeness of point measurements for nitrogen dioxide pollution levels in cities. In: Atmos. Chem. Phys. Discuss. (in review)

LINU HAXIMILIANS UNIVERSITÄT MÜNCHEN