

FP18 Atmospheric Trace Gases

Aaron Mielke & Thomas Ackermann

Abstract

This experiment was conducted in the scope of the advanced lab course in physics at the Heidelberg University.

The main goal was to find the Concentration of NO_2 and O_3 in the atmosphere by using the DOAS method. Measurements were taken in the week of the 29th april, 2019.

Inhaltsverzeichnis

1. Introduction	3
1.1. Zusammensetzung der Atmosphäre	3
1.2. Messgrößen	3
1.3. DOAS	3
1.3.1. Lambert-Beer Law	4
1.4. Kurzband Komponenten	4
1.4.1. Fraunhofer Referenzspektrum	4
1.4.2. Spurengas Absorption	4
1.4.3. Ring-Effekt	4
1.5. Breitband Komponenten	4
1.6. Modifiziertes Lambert-Beer Gesetz	5
2. Versuchsdurchführung	5
2.1. Software kennenlernen	5
2.2. Charakterisierung der Messinstrumente	5
2.2.1. Offset und Dunkelstrom	5
2.2.2. Instrumenten- und totales Rauschen	6
2.2.3. Kalibrierung des Spektrometers	7
2.3. Labormessungen	8
2.3.1. Anpassung von Referenzspektren	8
2.3.2. NO_2 Spektrum von einer gefüllten Gaszelle	8
2.4. Atmosphärische Messungen	9
2.4.1. Optimierung des Fitalgorithmus	9
2.4.2. Untersuchung der Tagesmessung	10
2.5. Multi Axis DOAS	12
3. Diskussion	13
A. Tabellen	14
Literatur	17

1. Introduction

1.1. Zusammensetzung der Atmosphäre

Die Atmosphäre der Erde besteht aus einer Mischung verschiedener Gase. Tabelle 1.1 zeigt eine Liste der Hauptkomponenten.

Gas	Symbol	Rel. Anteil
Stickstoff	N ₂	78.084%
Sauerstoff	O ₂	20.942%
Argon	Ar	0.934 %
Wasserdampf	H ₂ O	ca. 1 %
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	358 ppmv
Neon	Ne	18.2 ppmv
Methan	CH ₄	1.75 ppmv
Wasserstoff	H ₂	0.55 ppmv
Kohlenmonoxid	CO	0.11 ppmv
Ozon	O ₃	0.04 ppmv

Tabelle 1.1: Gase in der Atmosphäre [1]

Ozon ist ein sehr effizienter Absorber von UV Strahlung und bietet daher einen Schutz vor schädlicher Strahlung für den Menschen.

1.2. Messgrößen

Die Konzentration eines Spurengases ist die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit und hat daher die Dimension [Moleküle/cm³].

Eine andere wichtige Größe ist das Mischverhältnis. Sie der relative Anteil eines Spurengases im Vergleich zur Luftmenge und wird mit [ppm] oder [ppt] angegeben. Bei diesem Versuch ist ebenfalls die *column density*

$$CD = \int \rho(s) ds, \quad (1)$$

welche die Einheit [Moleküle/cm²] hat.

1.3. DOAS

Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) wird verwendet um die Konzentration eines bestimmten Spurengases in der Atmosphäre zu bestimmen - was das Ziel dieses Experimentes ist. Das Hauptprinzip ist das Folgende: Man nimmt zwei Spektren auf, eines welches auf der Erde aufgenommen wurde (also mit Absorption des Sonnenlichtes durch die Atmosphäre) und eines bei dem die Atmosphäre nicht präsent ist (Von Satellit aus aufgenommen.) Jedes Gas absorbiert bestimmte Wellenlängen des Sonnenlichts.

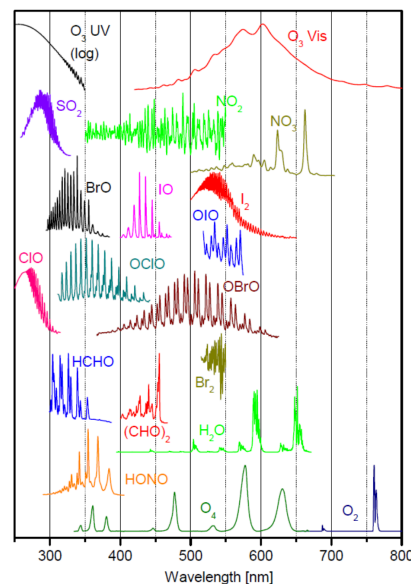


Abbildung 1.1: Charakteristische Linien verschiedener Gase [1]

Wenn nun zwei Spektren, wie beschrieben, aufgenommen werden können das charakteristische Verhalten der Gase daran erkannt werden dass die Intensitäten an manchen Stellen kleiner sind.

Wenn man nun weiß welche Charakteristika zu welchen Gasen gehören kann die Dichte des Gases in der Atmosphäre bestimmt werden. In diesem Versuchsaufbau steht allerdings kein Satellit zur Verfügung so dass sich

die Frage stellt, wie man an ein Sonnenspektrum ohne Atmosphäre kommt. Die Lösung hier besteht darin, dass das Spektrum mit verschiedenen Winkeln aufgenommen wird und dann verglichen wird. Die mittlere Weglänge, die das Licht zurücklegt, ist viel kürzer, wenn genau im Zenit gemessen wird, als bei anderen Winkeln. Daher ist hier die Absorption durch Spurengase viel geringer, sodass man einen ähnlichen Unterschied wie bei einem Satelliten erhält.

1.3.1. Lambert-Beer Law

Die Intensität eines Lichtstrahls (einer elektromagnetischen Welle) nimmt durch Streuung und Absorption ab, wenn es durch Materie propagiert (siehe Abbildung 1.2).

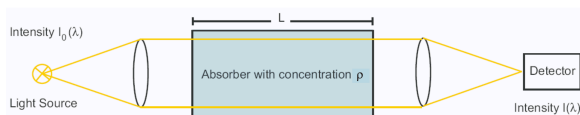


Abbildung 1.2: Darstellung des Lambert-Beer Gesetzes [1]

Die Größe des Verlustes kann mithilfe des Lambert-Beer Gesetzes bestimmt werden. Sei $I_0(\lambda)$ die Startintensität des Lichtstrahls, dann ist die Intensität $I(\lambda, L)$ nachdem der Lichtstrahl eine Länge L der Mediums überwunden hat

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp(-\rho L \sigma(\lambda)), \quad (2)$$

wobei $\sigma(\lambda)$ der Absorptionswirkungsquerschnitt und ρ die Konzentration des Spurengases ist.

1.4. Kurzband Komponenten

1.4.1. Fraunhofer Referenzspektrum

Um die Strukturen der Sonne bei DOAS zu berücksichtigen, wird ein Fraunhofer Referenzspektrum verwendet, welches ein Spektrum

der Atmosphäre ist, bei dem Spurengase die untersucht werden sollen, nur sehr wenig Absorption zeigen.

1.4.2. Spurengas Absorption

Die Hauptmessgröße des DOAS ist die *slant column density* (SCD oder S), welche als die integrierte Dichte eines Spurengases i entlang eines Lichtpfades der Länge L definiert ist.

$$SCD = S_i(\lambda) = \int_0^{L(\lambda)} \rho_i(s) ds, \quad (3)$$

1.4.3. Ring-Effekt

Man kann beobachten, dass die Tiefe der Fraunhofer Linien kleiner ist, wenn man gestreutes Sonnenlicht mit direktem Sonnenlicht vergleicht. Der Grund dafür ist inelastische Raman-Streuung, welche dazu führt, dass die Wellenlängen der Photonen während der Streuung verändert werden. Daraus folgt, dass Absorptionslinien aufgefüllt werden, da sich die Wellenlängen zu diesen Linien verschieben. Dies bezeichnet man als *Ring-Effekt*.

[Abschnitt gefällt mir noch nicht](#)

1.5. Breitband Komponenten

Das Sonnenlicht wird von Aerosolen und Wassertröpfchen in den Wolken gestreut und absorbiert (*Mie Streuung*) und von Luftmolekülen gestreut (*Rayleigh Streuung*). Die Summe aus Streuungs- und Absorptionseffekten wird als Extinktion (ϵ_M und ϵ_R in diesem Fall) bezeichnet. Beide Prozesse sind elastisch, was bedeutet, dass sich die Wellenlängen nicht verändern. Die Wahrscheinlichkeit für Rayleigh Streuung skaliert mit λ^{-4} und ist somit besonders bei kurzen Wellenlängen

vorhanden. Die Streuung hängt im Gegensatz dazu nicht so stark von der Wellenlänge ab.

1.6. Modifiziertes Lambert-Beer Gesetz

Wenn man nun diese Effekte mit einbezieht, so kann man ein neues modifiziertes Lambert-Beer Gesetz aufstellen.

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left(-R - \sum_i \sigma_i S_i \right) \times \exp \left[-L (\sigma_{i0} \rho_o + \varepsilon_R + \varepsilon_M) \right],$$

Die erste Exponentialfunktion beinhaltet alle Kurzband Effekte und die zweite alle Breitband Effekte. Wenn man das modifizierte Lambert-Beer Gesetz nun nach $\log \frac{I}{I_0}$ umformt erhält man die optische Dichte τ

$$\begin{aligned} \tau &= \log \frac{I}{I_0} \\ &= -R(\lambda) - \sum_i \sigma_i(\lambda) S_i(\lambda) - \sum_k b_k \lambda^k. \end{aligned} \quad (4)$$

Hierbei berücksichtigt das Polynom $\sum b_k \lambda^k$ Breitband Effekte und $R(\lambda)$ ist das Ring-Spektrum.

Bei DOAS werden nun alle besprochenen Effekte miteinbezogen und ein Modell für die Optische Dichte erstellt. Das Modell wird dann mit der gemessenen Optischen Dichte verglichen und ein Fit erzeugt, welcher entsteht indem die Parameter so variiert werden, dass

$$\chi^2 = \left(\log \frac{I_0 + I_{\text{ofs}}}{I} - R - \sum_i \sigma_i S_i - \sum_k b_k \lambda^k \right)^2,$$

minimiert wird.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Software kennenlernen

Während des Versuches wurde das Programm DOASIS verwendet um die Spektren aufzunehmen und später die Fits durchzuführen.

Zu Beginn wurde durch variieren der Messzeit (*exposure time*) und der Anzahl der Scans (*exposures*) ein erster Überblick über das Programm DOASIS verschafft.

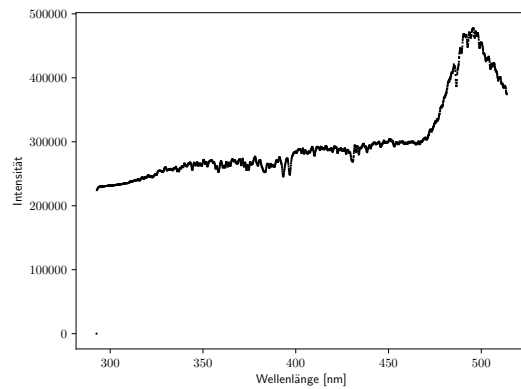


Abbildung 2.1: Test Spektrum

2.2. Charakterisierung der Messinstrumente

2.2.1. Offset und Dunkelstrom

Es gibt zwei Haupteffekte die Ungenauigkeiten bei der Messung verursachen können. Durch Brownsche Bewegung in den Kabeln wird ein kleiner elektrischer Strom erzeugt, den man auch als Dunkelstrom bezeichnet. Um die Größenordnung des Dunkelstromes einzuschätzen werden einminütige Messungen durchgeführt, bei denen die Kamera abgedeckt ist.

Die CCD-Kameras haben außerdem ein Offset, welches durch viele kurze Messungen bestimmt werden kann.

Dunkelstrom und Offset müssen bei jedem folgenden Spektrum abgezogen werden. Die Messung des Offsets wurde als erstes durchgeführt. Hierbei wurden 20000 Messungen mit jeweils 3 ms Messzeit durchgeführt. Anschließend wurde der Dunkelstrom bei verschiedenen Messzeiten gemessen (siehe Abbildung 2.2).

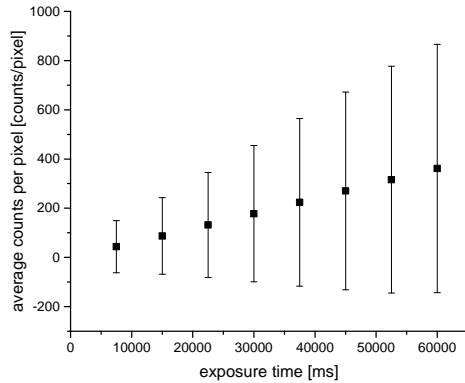


Abbildung 2.2: Abhängigkeit des Dunkelstromes von der Messzeit

2.2.2. Instrumenten- und totales Rauschen

Wie im oberen Abschnitt 2.2.1 gesehen, entstehen Messfehler, die zeitlich nicht konstant sind. Zunächst widmet man sich dem instrumentenbedingten Rauschen. Dazu werden zwei Offsets mit identischen Einstellungen kurz hintereinander aufgenommen, über die entstandene Differenz (σ_D) lässt sich dann das Instrumentenrauschen bestimmen

$$\sigma_I = \frac{\sigma_D}{\sqrt{2}}. \quad (6)$$

Ein Auftragen des Rauschens gegen die Anzahl der Scans liefert einen linearen Zusammenhang (siehe Diagramm 2.3)

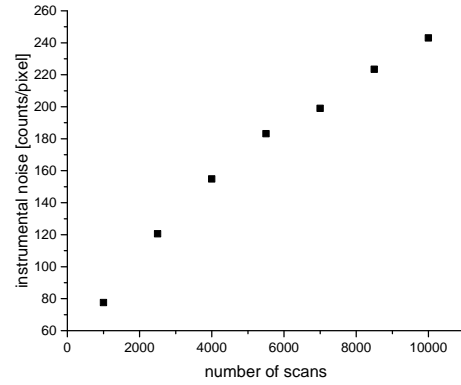


Abbildung 2.3: Abhängigkeit des Instrumentenrauschens von der Anzahl der Scans

Zur Bestimmung des totalen Rauschens wurde nun das Spektrum einer Halogenlampe aufgenommen. Es wurden ebenfalls wieder jeweils zwei Spektren bei identischen Einstellungen kurz hintereinander aufgenommen. Um systematische Strukturen, wie das Schwanken der Lampenintensität zwischen den beiden Messungen, zu berücksichtigen wurde ein Hochpassfilter an die Daten angelegt.

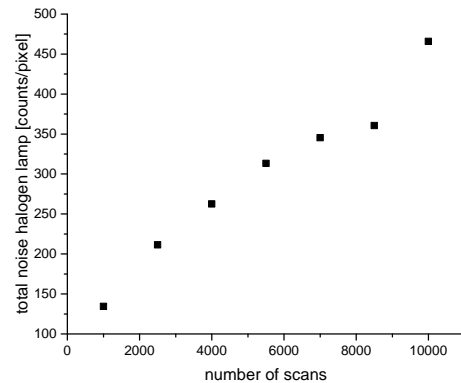


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des totalen Rauschens von der Anzahl der Scans

Es zeigt sich in Abbildung 2.4 die gleiche Charakteristik wie in Abbildung 2.3. Lediglich

die Stärke des Rauschen unterscheidet sich, was aber zu erwarten war, da im totalen Rauschen auch das Instrumentenrauschen integriert ist.

Eine weitere Untersuchung der Halogenlampenspektren ermöglicht einen Einblick in die optische Dichte des relativen totalen Rauschens. Dazu wurden die zuvor aufgenommenen Spektren durcheinander geteilt und anschließend der Logarithmus des Ergebnisses betrachtet.

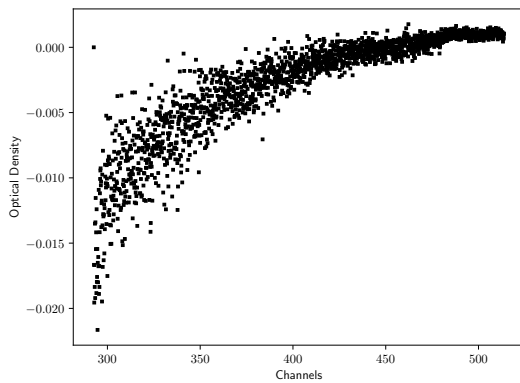


Abbildung 2.5: Optische Dichte der Halogenlampe

Man erwartet, dass der Mittelwert bei Null liegt, da zwischen der Aufnahme der Spektren so wenig wie möglich Zeit vergangen ist. Allerdings kann bei kleinerer Channelzahl höhere Schwankungen ausgemacht werden und insgesamt ist ein kurven artiger Verlauf zu erkennen. Das größere Schwanken lässt sich darauf zurückführen, dass bei kleiner Channelzahl die *Counts* geringer ausfallen als bei höherer Channelzahl. Durch Schwankungen der Halogenlampenintensität entsteht in den Daten die beobachtete Krümmung, welche bei höherer Scanzahl größer wird. Die Schwankungen verlieren bei höheren *Counts* an Bedeutung.

2.2.3. Kalibrierung des Spektrometers

Zur Kalibrierung des Spektrometers wird eine Quecksilberdampfampe verwendet, da diese gut zu identifizierende Spektrallinien aufweist. Das aufgenommene Spektrum wurde nach bekannten Spektrallinien untersucht und anhand von vier Maxima (entsprechend den Channelnummern: 335, 595, 946, 1239) das Spektrometer kalibriert. Es wäre ebenfalls eine Spektrallinie bei ca. 313 nm gegeben. Diese wurde allerdings nicht zur Kalibrierung verwendet, da man aus der Literatur herauslesen kann, dass an dieser Stelle in Wirklichkeit vier verschiedene Linien zu finden sind [2].

Für die Kalibrierung wird ein Polynom zweiter Ordnung genutzt mit folgenden Parameter:

$$\text{coeff}_0 = 292.61 \pm 0.043611, \quad (7)$$

$$\text{coeff}_1 = 0.12726 \pm 0.00016266, \quad (8)$$

$$\text{coeff}_2 = 9.3859 \cdot 10^{-6} \pm 1.193 \cdot 10^{-7}. \quad (9)$$

Über die *full width at half max* (FWHM) lässt sich nun die optische Auflösung des Spektrometers bestimmen.

Maximum	Channel	FWHM [nm]
1	~ 160	1.2 ± 0.1
2	~ 594	0.8 ± 0.1
3	~ 945	0.6 ± 0.1
4	~ 1240	0.7 ± 0.1

Tabelle 2.1: Optische Auflösung der verschiedenen Maxima

Bei der Analyse der FWHM stellt sich heraus, dass die optische Auflösung des Spektrometers bei höherer Channelzahl besser wird, deshalb wird versucht in den folgenden Messungen die Analyse, wenn möglich, im hohen Channelbereich durchzuführen.

2.3. Labormessungen

2.3.1. Anpassung von Referenzspektren

Mithilfe eines Literaturspektrums kann ein Vergleichsspektrum generiert werden. Die verwendeten Literaturspektren haben allerdings unterschiedliche Auflösungen und daher muss man diese entsprechend skalieren. Dies kann mithilfe einer Faltung erledigt werden. Die Faltung einer Funktion f mit einer Funktion g ist definiert als

$$(f * g)(x) := \int f(y)g(x - y)dy. \quad (10)$$

Wellenlängen die außerhalb des Bereiches der Messgeräte liegen werden durch die Faltung abgeschnitten.

Es wurden Spektren von CO_2 , H_2O , O_3 und O_4 angepasst. Das Referenzspektrum von H_2O wurde, im Gegensatz zu den anderen Spektren, vergrößert. Hierfür wurden Nullwerte an den Rändern eingefügt.

Die Faltung hat zusätzlich noch den Effekt, die Spektren zu glätten.

Klingt blöd

Klingt es so besser?

2.3.2. NO_2 Spektrum von einer gefüllten Gaszelle

Um die in den vorigen Abschnitten durchgeführten Vorbereitungen zu testen wird das Spektrum einer Halogenlampe untersucht, bei der eine Glasküvette, mit NO_2 gefüllt, in den Lichtweg gestellt wird. Die Glas küvette hatte eine Länge von ungefähr 2cm. Es wurden folgende Abstände eingestellt:

	Abstand [cm]
Kamera - Linse	6.7
Linse - Küvette	4.3
Linse - Halogen	12.6

Tabelle 2.2: Eingestellte Abstände bei Messung mit Halogenlampe

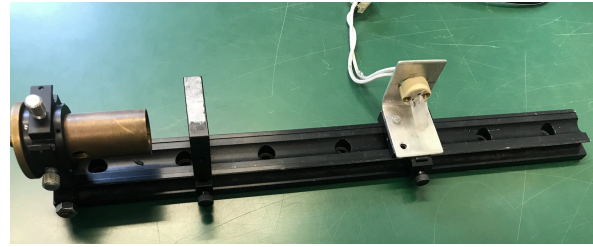


Abbildung 2.6: Versuchsaufbau

Mithilfe des Lambert-Beer Gesetzes lässt sich nun über die optische Dichte innerhalb der Gasküvette die Konzentration bestimmen (vgl. Gleichung (2) und (5))

$$\tau = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot \rho_{\text{NO}_2} \cdot L. \quad (11)$$

Bei der Aufnahme der Spektren ist beachten, dass kein Teilbereich in Sättigung ist. Ein mögliches Anpassen der Einstellungen der Messungen ist ohne weiteres möglich. Eine Änderung der Anzahl der Scans oder der Sättigung macht sich nicht bemerkbar. Dies liegt daran, dass Änderung der Parameter sich auf die Intensitäten als Faktor niederschlägt. Aus dem Lambert-Beer Gesetz folgt

$$\log\left(\frac{m}{n} \frac{I_F I_{0,i}}{I_i I_{0,F}}\right) = \log\left(\frac{m}{n} e^{(\sigma \rho \Delta L)}\right), \quad (12)$$

wobei m und n hier für die verschiedenen Scananzahlen und Sättigungen stehen. I_F bezeichnet das Fraunhoferspektrum und I_i ein beliebiges. $I_{0,F}$ und $I_{0,i}$ sind gleich.

Über einen *least-square-fit* wird nun die SCD so variiert, dass das χ^2 minimiert wird. In A.6 wurden die Fitparameter bei verschiedenen Fitbereichen betrachtet. Dabei wurde immer ein Polynom 5. Grades ohne Offset gefittet. Den optimalen Fitbereich lässt sich über eine Überlagerung (siehe Abbildung 2.7) des aufgenommenen Spektrums mit dem NO_2 Referenzspektrum finden.

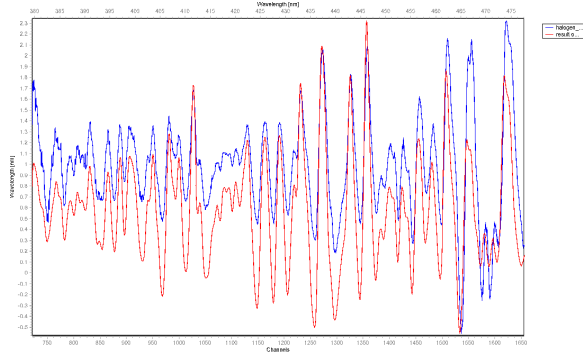


Abbildung 2.7: Überlagerung des aufgenommenen und des Referenz-Spektrums

Die Überlagerung zeigt im Channelbereich 1000 – 1700 die gleichen Strukturen. Der Fit wird in diesem Bereich durchgeführt. Für die genau Bestimmung der NO_2 Konzentration wurde ein Channelbereich von 1206 – 1663 ausgewählt, dabei wurde darauf geachtet, dass die Intensität bei einer Wellenlänge von 470nm ca. 80% betrug. Damit konnten beim Fit die Parameter

$$\chi^2 = 4.367 \cdot 10^{-3}, \quad (13)$$

$$\text{fit coeff} = -4.96 \cdot 10^{17} \pm 1.95 \cdot 10^{15}, \quad (14)$$

$$\text{shift} = 0.0955 \pm 0.00538, \quad (15)$$

$$\text{squeeze} = 0.993 \pm 0.000159, \quad (16)$$

erreicht werden. Mit der nun bestimmten *slant column density* kann nun die NO_2 Konzentration in der Küvette berechnet werden. Die Länge wurde von Hand auf $2.0 \pm 0.1\text{cm}$ bestimmt, sodass sich mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung eine Konzentration von

$$\rho_{\text{NO}_2} = (2.48 \pm 0.12) \cdot 10^{20} \left[\frac{\text{Moleküle}}{\ell} \right] \quad (17)$$

ergibt. Ebenfalls lässt sich nun das Mischverhältnis auf

$$R = \frac{\rho_{\text{NO}_2}}{\rho_{\text{std}}} = (9.22 \pm 0.45) \cdot 10^{-3}, \quad (18)$$

bezeichnen. Dazu wurde für die ρ_{std} aus den Normalbedingungen gewonnen.

$$\rho_{\text{std}} = \frac{N_A}{V_M}. \quad (19)$$

Mit $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ und $V_M = 22.4 \frac{\ell}{\text{mol}}$.

2.4. Atmosphärische Messungen

Nachdem man sich nun mit dem Messverfahren und der Analyse der Daten vertraut gemacht hat, werden nun atmosphärische Spurengase untersucht. In diesem Praktikumsversuch beschränkt man sich auf O_3 und NO_2 . Für die Analyse wurde ein Tag ausgesucht, bei dem gutes Wetter herrschte, so dass Wolken nicht die Messung beeinträchtigen können, über einen langen Zeitraum aufgenommen wurde, sowie nicht zu weit in der Vergangenheit lag, da man einer möglichen Abweichung von Dunkelstrom und Offset minimieren wollte. Die Wahl fiel auf den 23.04.2019, wo über einen Zeitraum von 9 : 13 – 23 : 56 UTC aufgenommen wurde.

2.4.1. Optimierung des Fitalgorithmus

Die für die DOASIS nötige Referenzmessung, die Fraunhoferreferenz, wurde die Tagesmessung mit dem niedrigsten *solar zenith angle* (SZA) ausgewählt. Da der statistische Lichtweg hier am kürzesten ist und somit am wenigsten von möglichen Spurengasen absorbiert wurde. Um nun die Parameter des Fits optimal anpassen zu können, wird ein Spektrum bei 80 SZA ausgewählt um die größtmögliche Differenz zwischen den beiden Spektren zu erzeugen. Dies gewährleistet, dass die zu untersuchenden Strukturen

am prägnantesten hervortreten.

Aufgrund der inelastischen *Raman-Streuung* kommt es zu leichten Wellenlängenverschiebungen, dies sorgt für eine Art *Auffüllung* der starken Absorptionslinien. Um dies Vorzubeugen wird ein *Ringspektrum* $R(\lambda)$ aus dem Fraunhoferspektrum berechnet. Aus einer Berechnung der optischen Dichte und dem Vergleich mit den Referenzen der Spurengase (vgl. Abschnitt 2.3.2) werden die jeweiligen Fitbereiche ermittelt. Die Fitbereiche sind in Tabelle A.7 aufgelistet.

Der Fitalgorithmus greift nun auf das Fraunhoferreferenzspektrum als erste Fit Referenz, dem Ringspektrum und den Referenzwirkungsquerschnitten der Spurengase zurück. Der Referenzwirkungsquerschnitt von H_2O kann bei O_3 .. nicht verwendet werden, da es in diesen Bereichen Singularitäten aufweist.

2.4.2. Untersuchung der Tagesmessung

Nachdem die Fitbereiche optimiert wurden, werden die Daten des ganzen Tages untersucht. Hierbei standen 436 Aufnahmen zur Verfügung.

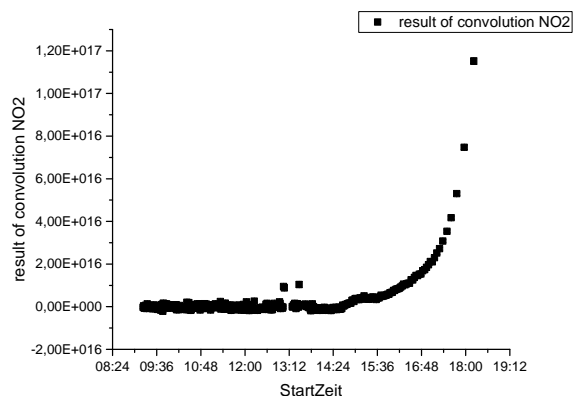


Abbildung 2.8: ΔSCD von NO_2 über den Tag des 24.04.2019

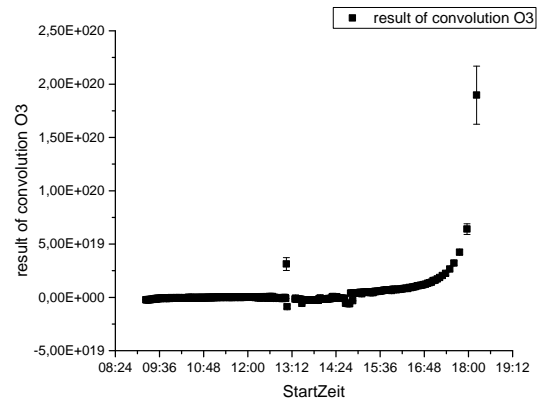
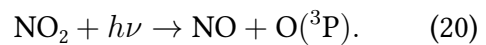


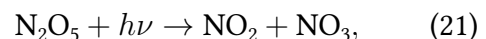
Abbildung 2.9: ΔSCD von O_3 über den Tag des 24.04.2019

In Abbildung 2.8 ist zu erkennen, dass ΔSCD von NO_2 zunächst niedrig ist, zum Abend hin jedoch stark zunimmt.

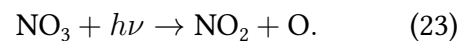
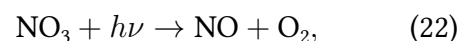
Grund dafür sind chemische Prozesse die Unterschiedlich stark bei verschiedener Sonneneinstrahlungen stattfinden. Am Morgen (was hier nicht abgebildet ist) nimmt die Sonneneinstrahlung zu wodurch die Reaktion



vermehrt stattfindet. Dadurch sinkt die Mischrate von NO_2 zunächst. Gleichzeitig kommt es zur Dissoziation

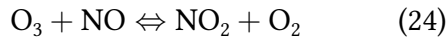


wobei NO_3 wieder weiter reagieren kann



Diese Reaktionen treten vermehrt über den Tag auf, wodurch ΔSCD wieder steigt. Bei den Messungen hier wurde erst am Vormittag begonnen, weswegen man nicht sehen kann, dass ΔSCD morgens ebenfalls sehr hoch ist. Ab 16:00 Uhr kann man einen starken Anstieg feststellen, welcher auf den Feierabend zurückzuführen ist.

Bei Δ SCD von O_3 in Abbildung 2.9 ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. In der Atmosphäre findet folgende Gleichgewichtsreaktion statt:



Aus der Reaktion 20 geht hervor, dass sich über den Tag die O_3 Konzentration verringert, da mehr NO entsteht. Der Grund hierfür ist, dass die Reaktion 20 über den Tag verstärkt vorkommt. Es ist kein Einfluss durch den Feierabendverkehr wie in Abbildung 2.8 zu erkennen, da O_3 viel stärker in der Stratosphäre als in der Troposphäre vorkommt, sodass kleine O_3 Änderungen nur im Fehlerbereich liegen.

Eine Untersuchung der SCD gegen den *Air Mass Factor*(AMF), lässt Rückschlüsse über eine Konzentrationsänderung über den Tag zu.

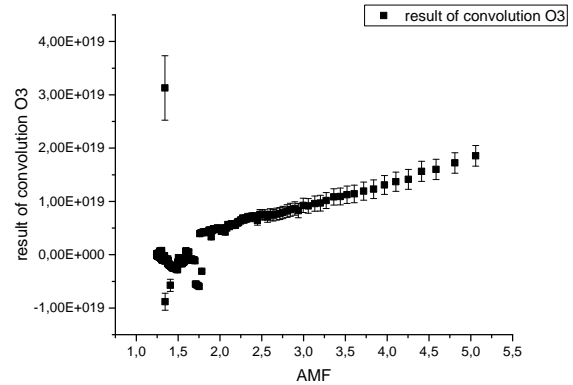


Abbildung 2.11: Langley-Plot von O_3

Ein linearer Zusammenhang entspricht einer konstanten Konzentration über den Tag. Es scheint als würde sowohl bei O_3 als auch bei NO_2 eine konstante Konzentration über den Tag vorliegt. Allerdings muss beachtet werden, dass Messungen vom Morgen nicht vorhanden sind. Die Konzentration von NO_2 ist, wie in Abschnitt 2.4.2 besprochen, am Morgen geringer als am Abend. Wenn nun die Messungen vom Morgen im Langley-Plot dabei wären, würde man keine Gerade mehr erkennen.

Erklärung usw., außerdem Fit für SCD_{ref} von O_3

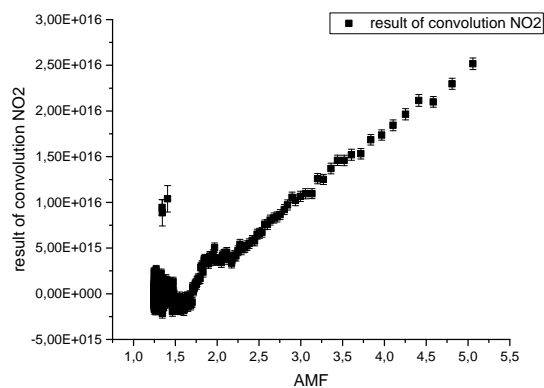


Abbildung 2.10: Langley-Plot von NO_2

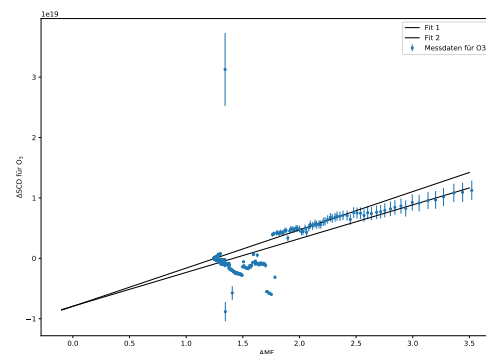


Abbildung 2.12: Δ SCD von O_3 mit Fits.

Eine Veranschaulichung der Konstanz von O_3 lässt sich über die *vertical column density* (VCD) aufzeigen.

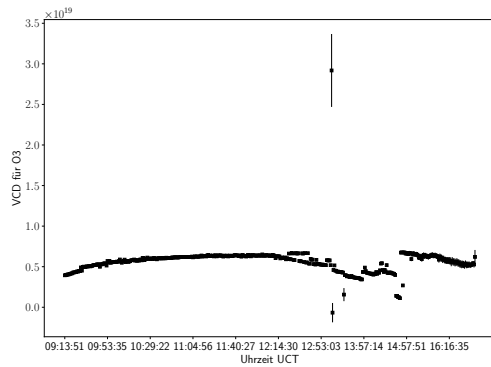


Abbildung 2.13: VCD von O₃ über einen Tag lang gemessen

Die VCD berechnet sich dabei leicht über geometrische Zusammenhänge:

$$\text{VCD} = \text{SCD} \cdot \cos(\theta) \quad (25)$$

Vergleich mit Daten von Satellitenmessungen

2.5. Multi Axis DOAS

Einen Einblick in die vertikale Verteilung der Spurengase liefert die Multi Axis DOAS Methode. Es wurden vier Messreihen aufgenommen, die jeweils Messungen bei 7°, 12° und 90° beinhalten. Dabei wurde immer beim kleinsten Winkel angefangen. Die Messung wurde bei starker Bewölkung von 14:41 bis 15:01 MEZ durchgeführt (siehe Abbildung 2.14).



Abbildung 2.14: Wetterverhältnisse am Tag der Messung (02.05.2019)

Der Fit von O₄ wurde im Channelbereich von 1500 – 1800 durchgeführt, wobei dieser Bereich bei einigen Messungen angepasst werden musste. Dies war wie folgt der Fall 1.Messung : 1550 – 1750, 2.Messung : 1550 – 1720, 4.Messung : 1550 – 1750, 5.Messung : 1550 – 1750. Die Fitergebnisse sind in Tabelle A.8 aufgetragen. Eine ΔSCD Analyse der Daten erlaubt uns nun die oben erwähnte vertikale Verteilung der Gase zu untersuchen.

Welche Gase in Troposphäre, Wolken?, usw.

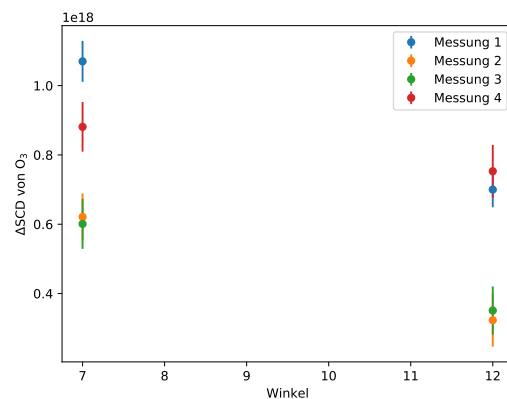


Abbildung 2.15: MAX-DOAS von O₃

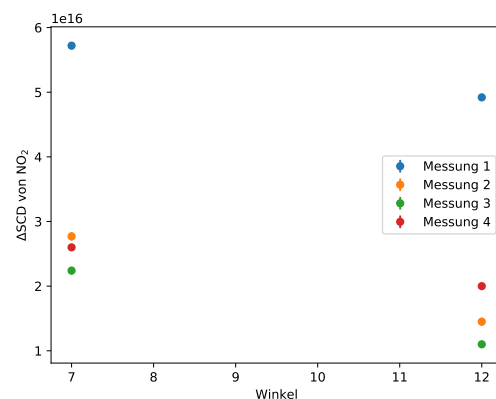
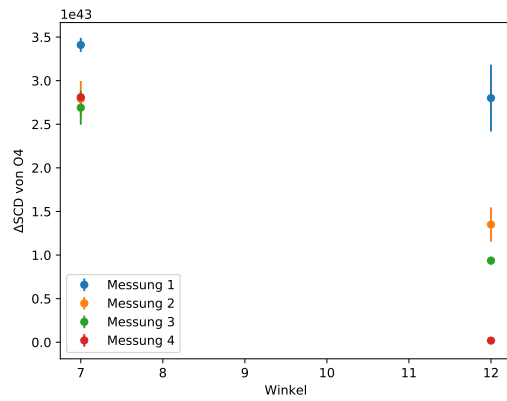


Abbildung 2.16: MAX-DOAS von NO₂

Abbildung 2.17: MAX-DOAS von O_4



3. Diskussion

A. Tabellen

Belichtungszeit [ms]	Mittelwert [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}}$]	Standardabweichung [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}}$]
52500	316.0	460.9
45000	270.2	401.9
37500	223.9	340.7
30000	177.8	277.0
22500	132.1	213.4
15000	87.2	155.6
7500	43.3	105.9

Tabelle A.1: Dunkelstrom bei unterschiedlichen Belichtungszeiten

Anzahl der Scans	Mittelwert [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}}$]	Standardabweichung [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}}$]
10000	−1112.8	343.6
8500	−1107.8	315.9
7000	−444.5	281.4
5500	109.1	258.9
4000	−147.9	219.1
2500	−188.7	170.5
1000	−8.7	109.6

Tabelle A.2: Differenz Offset bei unterschiedlicher Scanzahl

Anzahl der Scans	Mittelwert [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}} \cdot 10^{-15}$]	Standardabweichung [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}}$]
10000	47	658.8
8500	170	538.3
7000	29	488.3
5500	94	443.0
4000	−49	371.2
2500	−9.5	299.0
1000	3.3	190.1

Tabelle A.3: Differenz Offset bei unterschiedlicher Scanzahl (Halogen)

Maximum	Channel	Maximum [$\frac{\text{counts}}{\text{pixel}}$]	FWHM [nm]
1	~ 160	635.8	1.2 ± 0.1
2	~ 594	920.0	0.8 ± 0.1
3	~ 945	1150.5	0.7 ± 0.1
4	~ 1240	3612.3	0.7 ± 0.1

Tabelle A.4: Maxima des Quecksilberdampfspektrums (unkalibriert)

Maximum	Channel	FWHM [nm]
1	~ 160	1.2 ± 0.1
2	~ 594	0.8 ± 0.1
3	~ 945	0.6 ± 0.1
4	~ 1240	0.7 ± 0.1

Tabelle A.5: Optische Auflösung der verschiedenen Maxima

Bereich	$\chi^2 \cdot 10^{-4}$	Fit coeff. $\cdot 10^{15}$	shift	squeeze
1150 – 1379	8.67	-484 ± 1.97	-0.00497 ± 0.00495	0.994 ± 0.000333
1026 – 1377	19.2	-472 ± 2.08	0.0533 ± 0.00682	0.955 ± 0.000261
1026 – 1496	33.2	-475 ± 2.23	0.052 ± 0.00682	0.995 ± 0.000246
1026 – 1663	43.7	-488 ± 1.95	0.091 ± 0.00546	0.993 ± 0.000162

Tabelle A.6: Fit bei verschiedenen Fitbereichen

Molekül	Wellenlänge [nm]	Fit coeff.	shift	squeeze
O ₃	311.07 – 339.71	$3.36 \cdot 10^{19} \pm 7.71 \cdot 10^{17}$	0.0135 ± 0.00985	0.992 ± 0.00119
NO ₂	413.40 – 467.43	$3.08 \cdot 10^{16} \pm 6.35 \cdot 10^{14}$	0.114 ± 0.026	0.99 ± 0.000799
H ₂ O	439.3 – 451.06	$7.68 \cdot 10^{21} \pm 1.19 \cdot 10^{22}$	0.0538 ± 0.0264	0.972 ± 0.00372
O ₄	440.13 – 451.57	$4.01 \cdot 10^{43} \pm 2.17 \cdot 10^{43}$	0.0439 ± 0.0285	0.972 ± 0.00427

Tabelle A.7: Fit mit Atmosphärendaten

Nummer	Winkel	Molekül	Fit coeff.	shift	squeeze
1	7	O ₃	$1.09 \cdot 10^{18} \pm 5.9 \cdot 10^{16}$	0.15 ± 0.0227	0.99 ± 0.00244
		NO ₂	$5.72 \cdot 10^{16} \pm 5.523 \cdot 10^{14}$	0.0716 ± 0.0119	0.993 ± 0.000383
		O ₄	$3.41 \cdot 10^{43} \pm 8.08 \cdot 10^{41}$	0.308 ± 0.0284	0.988 ± 0.00178
	12	O ₃	$7.50 \cdot 10^{17} \pm 5.12 \cdot 10^{16}$	0.0213 ± 0.0294	1 ± 0.00329
		NO ₂	$4.92 \cdot 10^{16} \pm 5.39 \cdot 10^{14}$	0.0782 ± 0.0144	0.993 ± 0.000463
		O ₄	$2.80 \cdot 10^{43} \pm 3.83 \cdot 10^{42}$	-0.699 ± 0.0927	1.02 ± 0.00838
2	7	O ₃	$6.21 \cdot 10^{17} \pm 6.78 \cdot 10^{16}$	0.028 ± 0.0472	1.01 ± 0.00554
		NO ₂	$2.77 \cdot 10^{16} \pm 6.31 \cdot 10^{14}$	0.0455 ± 0.0296	0.992 ± 0.000949
		O ₄	$2.79 \cdot 10^{43} \pm 2.07 \cdot 10^{42}$	-0.331 ± 0.0791	1 ± 0.00758
	12	O ₃	$3.23 \cdot 10^{17} \pm 7.61 \cdot 10^{16}$	-0.489 ± 0.0549	1.05 ± 0.00844
		NO ₂	$1.45 \cdot 10^{16} \pm 6.10 \cdot 10^{14}$	0.0375 ± 0.0549	0.991 ± 0.00176
		O ₄	$1.35 \cdot 10^{43} \pm 1.97 \cdot 10^{42}$	-0.314 ± 0.151	1.01 ± 0.0149
3	7	O ₃	$6.01 \cdot 10^{17} \pm 7.20 \cdot 10^{16}$	-0.0773 ± 0.0515	1.01 ± 0.00596
		NO ₂	$2.24 \cdot 10^{16} \pm 5.85 \cdot 10^{14}$	0.0582 ± 0.034	0.993 ± 0.00109
		O ₄	$2.69 \cdot 10^{43} \pm 1.95 \cdot 10^{42}$	-0.32 ± 0.0884	0.998 ± 0.00815
	12	O ₃	$3.51 \cdot 10^{17} \pm 6.94 \cdot 10^{16}$	-0.106 ± 0.0847	1 ± 0.00946
		NO ₂	$1.10 \cdot 10^{16} \pm 5.37 \cdot 10^{14}$	-0.00289 ± 0.0639	0.994 ± 0.00205
		O ₄	$9.36 \cdot 10^{42} \pm 4.43 \cdot 10^{41}$	-0.388 ± 0.125	1.01 ± 0.00768
4	7	O ₃	$8.81 \cdot 10^{17} \pm 7.16 \cdot 10^{16}$	0.361 ± 0.0339	0.977 ± 0.00858
		NO ₂	$2.6 \cdot 10^{16} \pm 5.13 \cdot 10^{14}$	0.0915 ± 0.0268	0.991 ± 0.000906
		O ₄	$2.81 \cdot 10^{43} \pm 3.52 \cdot 10^{41}$	-0.31 ± 0.0256	0.989 ± 0.00159
	12	O ₃	$7.53 \cdot 10^{17} \pm 7.60 \cdot 10^{16}$	0.179 ± 0.0425	0.992 ± 0.00463
		NO ₂	$2.00 \cdot 10^{16} \pm 4.75 \cdot 10^{14}$	0.0706 ± 0.0325	0.992 ± 0.0011
		O ₄	$1.9 \cdot 10^{43} \pm 3.361 \cdot 10^{41}$	-0.209 ± 0.0285	0.981 ± 0.00182

Tabelle A.8: Fitergebnisse verschiedener Winkel

Literatur

- [1] Christoph Kern. „FP Skript: Atmospheric Trace Gases“. In: (Dez. 2018). URL: [https :
//www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/FP/anleitungen/F18.pdf](https://www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/FP/anleitungen/F18.pdf).
- [2] Jochen Stutz Ulrich Platt. „Differential Optical Absorption Spectroscopy“. In: (2008).