

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 experiment was conducted in the week of the 8th 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	3
1.4. Kurzband Komponenten	4
1.4.1. Fraunhofer Referenzspektrum	4
1.4.2. Spurengas Absorption	4
1.5. Modifiziertes Lambert-Beer Gesetz	4
2. Versuchsdurchführung	4
2.1. Software kennenlernen	4
2.2. Charakterisierung der Messinstrumente	5
2.2.1. Offset und Dunkelstrom	5
2.2.2. Instrumenten- und totales Rauschen	5
2.2.3. Kalibrierung des Spektrometers	6
2.3. Labormessungen	6
2.3.1. Anpassung von Referenzspektren	6
2.3.2. NO ₂ Spektrum von einer gefüllten Gaszelle	7
2.4. Atmosphärische Messungen	8
2.5. Multi Axis DOAS	8
A. Tabellen	9

1. Introduction

1.1. Zusammensetzung der Atmosphäre

Die Atmosphäre der Erde besteht aus einer Mischung verschiedener Gase. Tabelle 1 zeigt eine Liste der Hauptkomponenten.

Gas	Symbol	Rel. Anteil
Stickstoff	N ₂	78.084%
Sauerstoff	O ₂	20.942%
Argon	Ar	0.934 %
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	358 ppmv

Tabelle 1: Gase in der Atmosphäre

1.2. Messgrößen

Die Konzentration eines Spurengases ist die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit. Eine andere wichtige Größe ist das Mischverhältnis. Sie gibt den relativen Anteil eines Spurengases im Vergleich zur Luftmenge an und wird mit [ppm] oder [ppt] angegeben.

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.

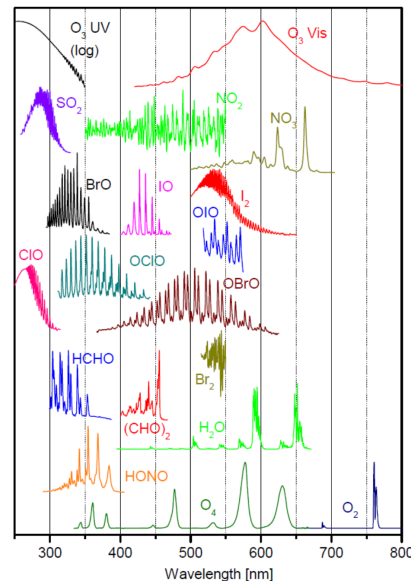


Abbildung 1: Charakteristische Linien verschiedener Gase

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 daraus, dass 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 2).

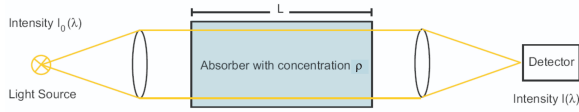


Abbildung 2: Darstellung des Lambert-Beer Gesetzes

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

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp(-\rho L \sigma(\lambda)), \quad (1)$$

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

1.4. Kurzband Komponenten

1.4.1. Fraunhofer Referenzspektrum

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

$$SCD = S_i(\lambda) = \int_0^{L(\lambda)} \rho_i(s) ds, \quad (2)$$

1.5. Modifiziertes Lambert-Beer Gesetz

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

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

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 :

$$\tau = \log \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

$$= -R(\lambda) - \sum_i \sigma_i(\lambda) S_i(\lambda) - \sum_k b_k \lambda^k, \quad (4)$$

wobei das Polynom $\sum b_k \lambda^k$ für die Breitband Effekte zuständig ist.

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.

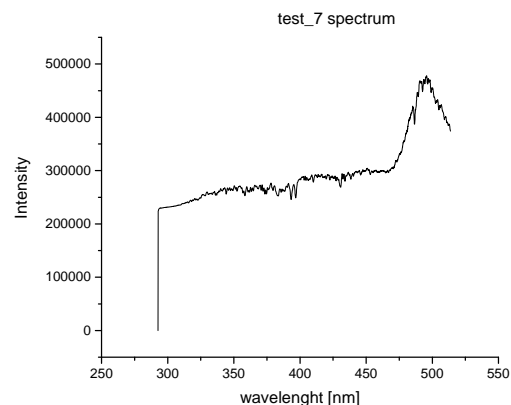


Abbildung 3: Test Spektrum

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 Dunkelstrom nennt. 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 4).

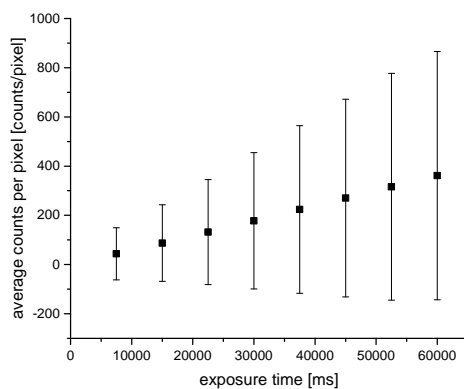


Abbildung 4: Abhängigkeit des Dunkelstromes von der Messzeit

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

$$\sigma_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_D. \quad (5)$$

Ein Auftragen des Rauschens gegen die Anzahl der Scans liefert einen linearen Zusammenhang (siehe Diagramm 5)

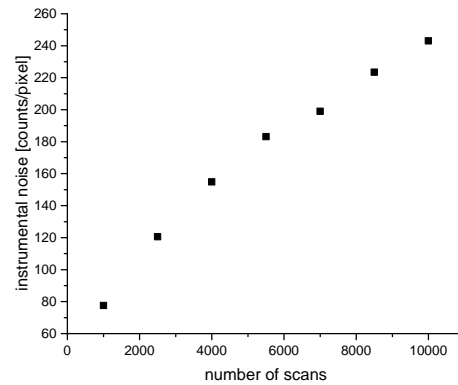


Abbildung 5: Abhängigkeit des Instrumentenrauschens von der Anzahl der Scans

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.

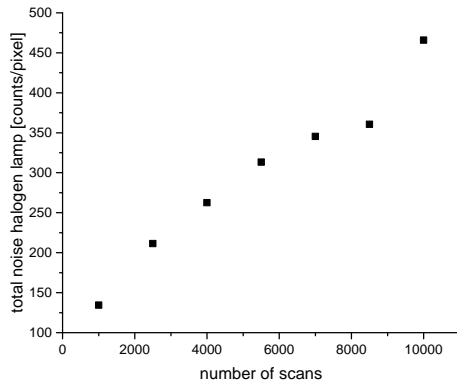


Abbildung 6: Abhängigkeit des totalen Rauschens von der Anzahl der Scans

Es zeigt sich in Abbildung 6 die gleiche Charakteristik wie in Abbildung 5. Lediglich die Stärke des Rauschens 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.

Hier brauchen wir eines der Bilder `log_number.sp2`

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 Be-

deutung.

2.2.3. Kalibrierung des Spektrometers

Zur Kalibrierung des Spektrometers wird eine Quecksilberdampf Lampe 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.

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

$$coeff_0 = 292.61 \pm 0.043611 \quad (6)$$

$$coeff_1 = 0.12726 \pm 0.00016266 \quad (7)$$

$$coeff_2 = 9.3859 \cdot 10^{-6} \pm 1.193 \cdot 10^{-7} \quad (8)$$

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: 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

$$(f * g)(x) := \int f(y)g(x - y)dy. \quad (9)$$

Die Faltung sorgt zusätzlich dafür, dass das Spektrum geglättet wird. Wellenlänge die außerhalb des Bereiches der Messgeräte liegt werden durch die Faltung abgeschnitten.

Es wurden Spektren von CO_2 , H_2O , O_3 und O_4 angepasst. Bei dem Referenzspektrum von H_2O wurde, im Gegensatz zu den anderen Spektren, das Spektrum erweitert. Dafür wurden um die Struktur Nullwerte eingefügt.

Klingt blöd

2.3.2. NO_2 Spektrum von einer gefüllten Gaszelle

Um die in den vorigen Abschnitten durchgeführten Vorbereitungen zu testen wird das Spektrum der Halogenlampe untersucht, wenn eine Glasküvette mit NO_2 gefüllt in den Lichtweg gestellt wird. **Vielleicht hier Bild oder Sketch vom Versuchsaufbau**

Mithilfe des Lambert-Beer Gesetzes lässt sich nun über die optische Dichte innerhalb der Gasküvette die Konzentration bestimmen (vgl. Gleichung (1) und (4))

$$\tau = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot \rho_{\text{NO}_2} \cdot L. \quad (10)$$

Bei der Aufnahme der Spektren ist drauf zu achten, 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 nur als eine Konstante be-

merkbar, die im **ergänzen warum Änderungen nichts ausmachen**

Über einen *least-square-fit* wird nun die SCD so variiert, sodass das χ^2 minimiert wird. In 8 wurden die Fitparameter bei verschiedenen Fitbereichen betrachtet. Dabei wurde immer ein Polynom 5. Grades ohne Offset gefittet. Den optimalen Fitbereich lässt sich über ein Überlagerung (siehe Abbildung 7) des aufgenommenen Spektrums mit dem NO_2 Referenzspektrum finden.

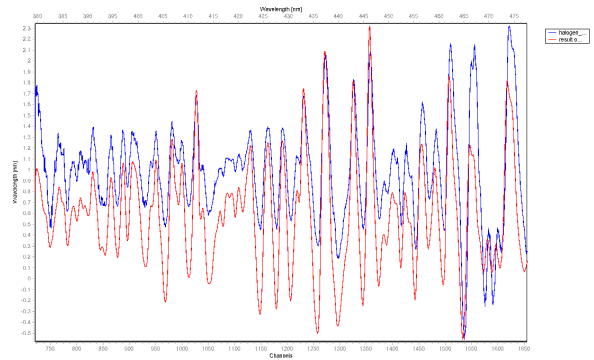


Abbildung 7: Überlagerung des aufgenommenen und des Referenz-Spektrums

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

$$\chi^2 = 4.367 \cdot 10^{-3}, \quad (11)$$

$$\text{fitcoef} = -4.96 \cdot 10^{17} \pm 1.95 \cdot 10^{15}, \quad (12)$$

$$\text{shift} = 0.0955 \pm 0.00538, \quad (13)$$

$$\text{squeeze} = 0.993 \pm 0.000159, \quad (14)$$

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

$$R = (9.22 \pm 0.45) * 10^{-3} \quad (16)$$

$$\rho_{\text{NO}_2} = (2.48 \pm 0.12) \cdot 10^{20} \left[\frac{\text{molecules}}{\text{liter}} \right] \quad (15)$$

bezeichnen.

ergibt. Ebenfalls lässt sich nun das Mischverhältnis auf

2.4. Atmosphärische Messungen

2.5. Multi Axis DOAS

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 3: 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 4: 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 5: 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 6: 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 7: 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 8: 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 9: 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 10: Fitergebnisse verschiedener Winkel