

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

MATHEMATISCH–NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



PRAKTIKUM B

07. Mai 2024

B1.1

Infrarotabsorption in CO₂

CATHERINE TRAN
CARLO KLEEFISCH
OLIVER FILLA

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Treibhauseffekt	5
2.2	Spektroskopie	6
2.2.1	Licht	6
2.3	elektromagnetisches Spektrum	7
2.3.1	Übergänge	7
2.3.2	Auswahlregeln	8
2.4	Planck–Strahlung	8
2.4.1	Strahlungsdichte	9
2.4.2	Wien’sches Verschiebungsgesetz	9
2.5	elektrisches Dipolmoment	10
2.5.1	Dipolübergang	10
2.5.2	Übergangsdipolmoment	10
2.6	Freiheitsgrade	10
2.6.1	Normalschwingungen	11
2.6.2	Rotations- und Vibrationsniveaus	11
2.6.3	Infrarotaktivität	12
2.6.4	Rotationsbande	12
2.6.5	Das Lambert–Beer’sche Gesetz	14
2.7	pyroelektrischer Sensor	15
2.8	Mathematische Grundlagen	16
2.8.1	Gaußverteilung	16
2.8.2	Treppenfunktion	16
2.8.3	numerische Integration	17
2.8.4	gewichteter Mittelwert	17
2.8.5	Mittlere Quadratsumme der Residuen	18
3	Durchführung	19
3.1	Versuchsaufbau	19
3.2	Durchführung	19
3.2.1	IR–Transmission	20
3.2.2	Konzentrationskalibrierung	20
3.2.3	Spektrometrische Konzentrationsbestimmung	20
3.2.4	Optische Emission	21
4	Auswertung	22
4.1	IR–Transmission	22
4.2	Konzentrationskalibrierung	23
4.2.1	minimale Konzentration	26
4.3	Spektrometrische Konzentrationsbestimmung	28

4.4	Drifteffekte	30
4.5	Zeitkonstante	32
4.6	Optische Emission	33
5	Fazit	35
6	Literatur	36

1 Einleitung

Mithilfe von Spektroskopie ist es möglich, Absorptions- und Emissionsspektren von elektromagnetischen Wellen an einer Probe zu beobachten. Hierzu misst man spezifische Größen in Abhängigkeit von der Frequenz. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die mikroskopischen Eigenschaften der Probe zu treffen.

Alternativ zur Frequenz werden auch äquivalente Größen wie der Wellenlänge oder Energie verwendet, um Größen wie die Intensität, die Strahlungsleistung und die Zählrate der Strahlung zu messen.

Dieser Versuch dient als Einführung in die Infrarotspektroskopie. Mithilfe eines niedrig auflösenden Absorptionsspektrometers wird die Infrarot-Absorption von Kohlenstoffdioxid (CO_2) untersucht. Dieses Gas gehört zu den sogenannten “Treibhausgasen”.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Treibhauseffekt

Die Temperatur auf der Photosphäre der Sonne beträgt ca. 6000 K [2]. Von der Erde aus lässt sich diese Größe ungefähr über das Stefan–Boltzmann–Strahlungsgesetz (2.1) berechnen, wozu die Stefan-Boltzmann Konstante σ und die Oberfläche A der Sonne benötigt werden. [5]

$$P = \sigma \cdot A \cdot T_{\text{eff}}^4 \quad (2.1)$$

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (2.2)$$

Eine andere Möglichkeit der Temperaturbestimmung nutzt das Wien’sche Verschiebungsgesetz (2.3). Das Emissionsspektrum der Sonne hat ein Maximum bei $\hat{\nu} = 3.4 \cdot 10^{14}$ Hz, woraus sich die Temperatur T ermitteln lässt. [5]

$$\hat{\nu} = 5.88 \cdot 10^{10} \cdot T \quad (2.3)$$

Das solare Maximum des Spektrums liegt bei einer Wellenlänge von $0.6 \mu\text{m}$ und ist in Abbildung 1 oben dargestellt. Das Sonnenlicht wird von Stoffen in der Atmosphäre und Erdoberfläche stark absorbiert. Bei irdischen Temperaturen emittieren unserer Erdboden und Atmosphäre wieder Strahlungen im Infrarotbereich ab, dadurch wird die Erde aufgewärmt und das Leben ermöglicht. [2]

Die Erdatmosphäre besteht aus 78.1 % Stickstoff N_2 , 20.9 % Sauerstoff O_2 , 0.93 % Argon Ar , 1.45 % Wasserdampf H_2O und 1 % aus sogenannten Treibhausgasen. Zu den Treibhausgasen zählen Kohlenstoffdioxid CO_2 , Methan CH_4 , Distickstoffmonoxid N_2O und Ozon O_3 .

Dabei tragen Wasserdampf und die Treibhausgase am meisten zu dem atmosphärischen Treibhauseffekt bei. Ohne sie wäre unsere Erdoberfläche im Durchschnitt um 33°C kälter. [2]

Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf prägen das Absorptionsspektrum stark, was in Abbildung 1 ebenfalls dargestellt ist. Was absorbiert wurde, wird nach dem Kirchhoff’schen Strahlungsgesetz auch wieder emittiert.

Bei einer Wellenlänge unter $0.5 \mu\text{m}$ erfolgt die Energieabsorption durch atomare Übergänge, liegen die Wellenlänge allerdings höher dann passiert es durch Übergänge zwischen Rotations- und Schwingungszuständen. Dies ist auch der Grund, warum Stoffe wie Sauerstoff und Stickstoff im Infrarotbereich nicht absorbieren, sie besitzen kein Dipolmoment und können auch keines durch Rotation oder Schwingungen bekommen. [2]

Neben dem natürlichen Treibhauseffekt gibt es noch einen anthropogenen Treibhauseffekt, der sich negativ auf das Klimasystem auswirkt. In den letzten 150 Jahren hat sich der Anteil der Treibhausgase durch wirtschaftliche, landschaftliche und soziale Entwicklungen erheblich erhöht, sodass mehr Sonnenstrahlungen absorbiert und somit auch

mehr Wärmestrahlungen abgegeben werden. In Erdbodennähe steigt die Temperatur, während in der Strato- und Mesosphäre eine Abkühlung stattfindet. Dies führt schließlich zu einer Destabilisierung der gesamten Atmosphäre. [2]

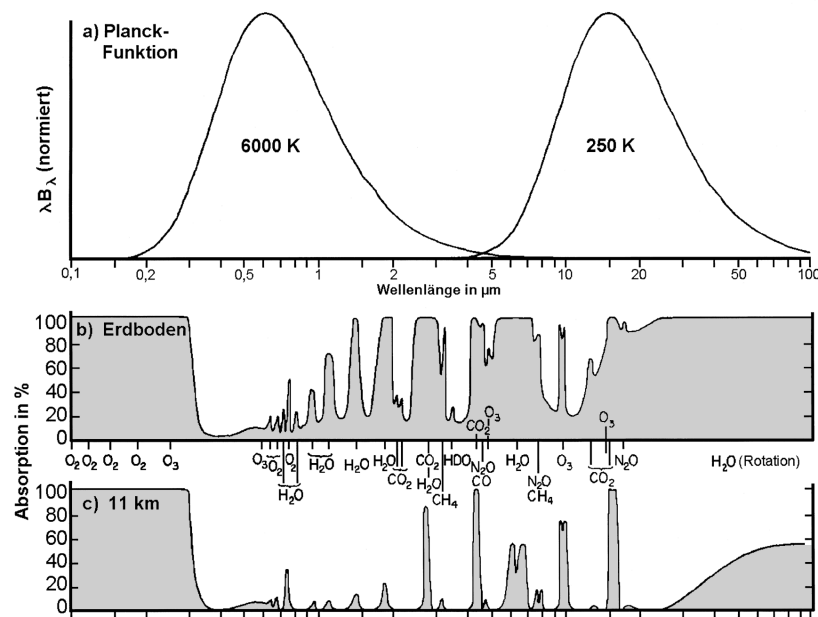


Abbildung 1: Spektrum der als Schwarzkörper idealisierten Sonne sowie der Erde mit logarithmischer Wellenlängenskala a), und das Absorptionsvermögen auf der Erdoberfläche b) sowie 11 km oberhalb der Erdoberfläche c) [14]

2.2 Spektroskopie

Spektroskopie beschreibt die Wechselwirkung von Stoffen mit elektromagnetischen Wellen. Misst man solche Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bzw. Frequenz ν , so erhält man ein Spektrum, was zu der Namensgebung Spektroskopie führt.

Isaac Newton entdeckte bereits im 17. Jahrhundert die Spektralfarben des Lichtes mithilfe eines Prismas. Etwa 200 Jahre später entdeckte Joseph von Fraunhofer die Absorptionslinie im Sonnenspektrum und erkannte damit, dass Stoffe in der Atmosphäre Teile des Spektrums "schlucken". Diese und viele weitere Experimente führten zu einem weiten Verständnis von diesem Bereich der Atomphysik.

2.2.1 Licht

Ein wichtiges Konzept der Spektroskopie ist das Licht. Es kann auf zwei Arten beschrieben werden, als Welle mit einer Wellenlänge λ bzw. Frequenz ν und als Teilchen. Dieses Lichtteilchen nennt man Photonen. Aufgrund dessen werden beide Betrachtungsweisen

gemeinsam als “Welle–Teilchen–Dualismus” bezeichnet. Die Energie E einer elektromagnetischen Welle kann durch die Frequenz ν und das Planck’sche Wirkungsquantum h beschrieben werden, das Verhältnis zwischen Frequenz und Wellenlänge durch die Lichtgeschwindigkeit c

$$E = h \cdot \nu \quad (2.4)$$

$$c = \nu \lambda \quad (2.5)$$

$$h \approx 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.6)$$

2.3 elektromagnetisches Spektrum

Das elektromagnetische Spektrum umfasst alle elektromagnetischen Wellen, die aus zueinander senkrecht stehenden elektrischen und magnetischen Wellen bestehen. Jede Wellenart besitzt eine charakteristische Wellenlänge und Frequenz bzw. Energie.

Zu dem Spektrum gehören unter anderem Radiowellen, Infrarotstrahlung, sichtbares Licht, UV–Strahlung und Gamma–Strahlung. Abbildung 2 zeigt das gesamte elektromagnetische Spektrum und die dazugehörige Wellenlängen und Frequenzen.

Dieser Versuch beschäftigt sich mit der Infrarot– bzw. Wärmestrahlung. Ihr Bereich umfasst die Wellenlängen von 780 nm bis 1 nm.

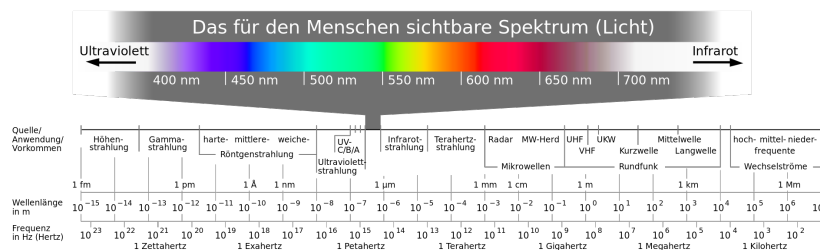


Abbildung 2: Elektromagnetisches Spektrum [18]

2.3.1 Übergänge

Es gibt zwei Prozesse der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. Bei der *Absorption* wird Energie aufgenommen, bei der *Emission* wird sie abgegeben. Hierbei treten Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen auf. Energiedifferenzen zwischen diesen Energieniveaus variieren. Nur wenn die Energie des Photon exakt der Energiedifferenz entspricht, kann ein Übergang stattfinden.

In der Atomschale hat man unter anderem Elektronenzustände, Schwingungszustände und Rotationszustände mit $\Delta E_e > \Delta E_s > \Delta E_r$ [19]. Die Schwingungs– und Rotationsenergien liegen im Bereich der Infrarotstrahlung, daher sind sie für diesen Versuch relevant. Abbildung 3 zeigt die verschiedene Energiezustände sowie Elektronenübergänge, die mittels UV–Strahlungs–Absorption stattfinden.

Wie ein System aus Atomen das Licht absorbiert, hängt von quantenmechanischen Eigenschaften ab, die von sogenannten *Auswahlregeln* beschrieben. Daraus kann man dann Rückschlüsse über das System ziehen.

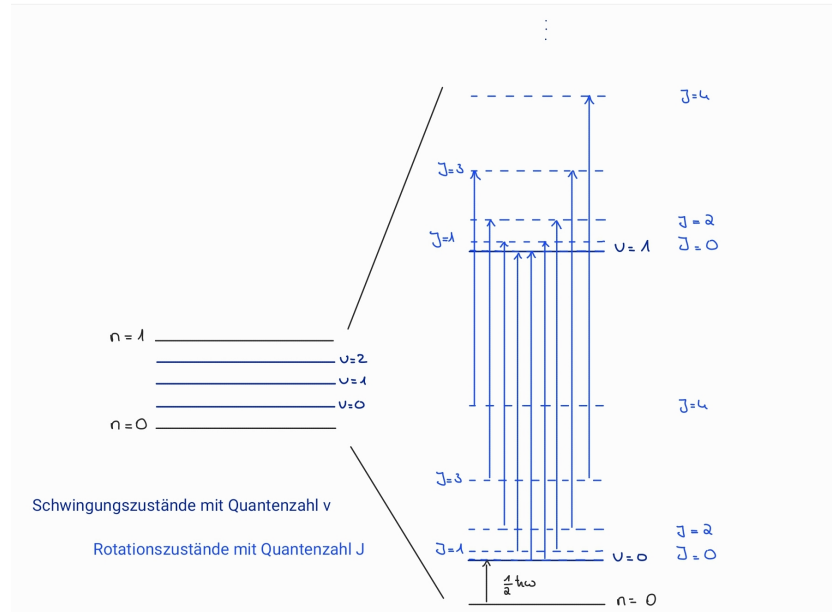


Abbildung 3: Energiezustände und Elektronenübergang [19]

2.3.2 Auswahlregeln

Die Auswahlregeln beschreiben, welche Übergänge erlaubt oder verboten sind. Sie basieren auf den Erhaltungssätzen und quantenmechanischen Eigenschaften.

Beispielsweise besitzen Elektronen einen Spin von $\pm \frac{1}{2}$ und Photonen einen Spin von 1. Daher kann ein Elektron nur dann zwischen zwei Energieniveaus wechseln, wenn sein Spin um 1 verändert wird. Da das Photon beim Übergang entweder erzeugt oder vernichtet wird, ist der Gesamtspin auf diese Weise erhalten.

2.4 Planck–Strahlung

Das Planck'sche Strahlungsgesetz beschreibt die Energiedichte ω_P , die ein schwarzer Körper mit einer Frequenz ν bei einer Temperatur T als Wärmestrahlung aussendet. Dabei finden das Planck'sche Wirkungsquantum h , die Lichtgeschwindigkeit c und die Boltzmann–Konstante k_B Verwendung. [3]

$$\omega_P(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right] - 1} d\nu \quad (2.7)$$

Der Faktor $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ ist dabei die Dichte der Schwingungsmoden in einem Frequenzintervall, also die Anzahl erlaubter Schwingungszustände. Der Faktor $h\nu \cdot \exp[\dots]^{-1}$ beschreibt die mittlere kinetische Energie dieser Zustände. Dies ist in Abbildung 4 dargestellt.

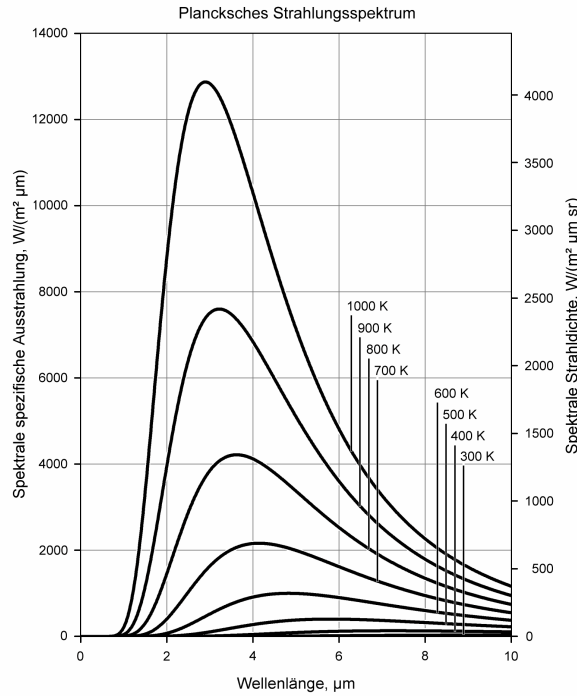


Abbildung 4: Schwarzkörperstrahlung für verschiedene Temperaturen [8]

2.4.1 Strahlungsdichte

Die Strahldichte oder Strahlungsdichte S beschreibt die Strahlung, die ein Flächenelement dA eines Strahlers in einen Raumwinkel $d\Omega$ abstrahlt. Sie ist allgemein das Differential der Strahlungsleistung Φ . [3, 7]

$$S = \frac{d^2\Phi}{dA \cdot d\Omega} \quad (2.8)$$

2.4.2 Wien'sches Verschiebungsgesetz

Das Wien'sche Verschiebungsgesetz beschreibt abhängig von der Temperatur T , bei welcher Wellenlänge $\hat{\lambda}$ bzw. Frequenz $\hat{\nu}$ die größte Wärmeleistung abgestrahlt wird. Dadurch beschreibt es die Temperaturabhängigkeit des Maximums des Planck'schen Strahlungsgesetzes (2.7).

$$\hat{\lambda} \cdot T = 2.898 \cdot \text{mm} \cdot \text{K} \quad (2.9)$$

$$\hat{\nu} \cdot T = 5.879 \cdot 10^{10} \text{ m} \cdot \text{Hz} \quad (2.10)$$

2.5 elektrisches Dipolmoment

Das elektrische Dipolmoment $\vec{\mu}$ ist das erste Moment aus der Multipolentwicklung einer Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$. [9] Es ist parallel zum elektrischen Feld \vec{E} und beschreibt die Ungleichverteilung von Ladungen.

$$\vec{\mu} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.11)$$

Atome im Grundzustand haben kein permanentes Dipolmoment, Moleküle können dagegen ein permanentes Dipolmoment haben. Ein Beispiel dafür ist Wasser (H_2O).

2.5.1 Dipolübergang

Um ein Molekül durch die Absorption eines Photons anzuregen, muss ein Dipolübergang stattfinden. Dabei wird der quantenmechanische Zustand des Moleküls gestört, was durch zeitabhängige Störungstheorie beschrieben wird. [10]

Dipolübergänge sind *erlaubte Übergänge*. Im Unterschied dazu gibt es auch *verbotene Übergänge*. Diese sind Multipolübergänge höherer Ordnung und treten daher sehr viel weniger wahrscheinlich auf.

2.5.2 Übergangsdipolmoment

Die Störung wird als Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{01}$ bezeichnet. Es wird durch den Operator des Dipolmoments $\hat{\mu}_e$ sowie den Anfangszustand $|\Psi_0\rangle$ und den Endzustand $|\Psi_1\rangle$ berechnet. So lange das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{01} \neq 0$ nicht verschwindet, ist der Übergang erlaubt.

$$\vec{\mu}_{01} = \langle \Psi_0 | \hat{\mu}_e | \Psi_1 \rangle \quad (2.12)$$

Je größer das Übergangsdipolmoment ist, desto größer ist auch das Absorptionsvermögen.

Die erlaubten Rotationsübergänge eines zweiatomigen Moleküls folgen der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$, die Vibrationsübergänge der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$.

Übergänge mit $\Delta v = -1$ sind unter Infrarotstrahlung bei Normaltemperatur vernachlässigbar. Das liegt daran, dass die angeregten Vibrationsniveaus bei Zimmertemperatur nur gering besetzt sind. Die Intensitäten der Übergänge mit $\Delta v = -1$ sind demnach deutlich schwächer als die des Grundzustands.

2.6 Freiheitsgrade

Freiheitsgrade beschreiben in der Mechanik die unabhängigen, verallgemeinerten Koordinaten eines Systems, beispielsweise eines einzelnen Atoms oder eines Moleküls.

Ein freies einatomiges Molekül besitzt drei Translationsfreiheitsgrade f_{trans} , denn es kann sich frei in drei Raumrichtungen bewegen. [5]

Ein mehratomiges Molekül hat zusätzlich noch drei weitere Rotationsfreiheitsgrade f_{rot} , denn es gibt zwei Rotationsachsen senkrecht zu Bindungsrichtung und einen um die Bindungsachse. Die Bewegung um die Bindungsachse ist bei linearen Molekülen jedoch stark eingeschränkt, dieser Freiheitsgrad ist somit verschwindend gering. [12] Ein gewinkeltes Molekül wie das Wassermolekül besitzt dagegen alle drei Rotationsfreiheitsgrade. [5]

Ist ein Molekül schwingungsfähig, so muss man zudem noch Vibrationsfreiheitsgrade f_{vib} berücksichtigen. Besonders wenn sich das Molekül in einer Gitterstruktur befindet, kann es nicht wirklich rotieren, aber trotzdem in drei Raumrichtungen schwingen. Dadurch hat es sechs Freiheitsgrade, jeweils drei aus der kinetischen und der potentiellen Energie.

Ein System aus N ungekoppelten Massenpunkten hat allgemein $3N$ Freiheitsgrade, wobei f_{vib} folgendermaßen bestimmt wird. [5]

$$f_{\text{vib}} = 3N - (f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}}) \quad (2.13)$$

2.6.1 Normalschwingungen

Normalschwingungen sind Schwingungen, bei denen das Molekül sich mit konstanter Frequenz aus einer Ruhelage bewegt, wobei Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls erhalten bleiben.

Da es immer eine longitudinale und zwei transversale Schwingungsrichtungen gibt, ist die Anzahl der Normalschwingungen immer ein Vielfaches von 3. [5]

Beispielsweise hat Kohlenstoffdioxid CO_2 drei Normalschwingungen, die in Abbildung 5 dargestellt sind. Die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung unterscheiden sich qualitativ. Die Biegeschwingungen dagegen sind entartet und bilden daher denselben Vibrationsfreiheitsgrad.

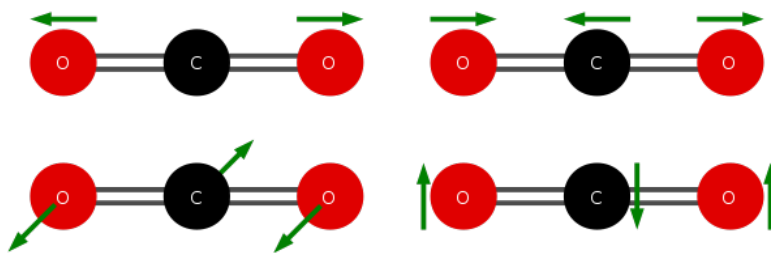


Abbildung 5: Normalschwingungen von CO_2 [16]
oben: Streckschwingungen, (links symmetrisch, rechts antisymmetrisch)
unten: Biegeschwingungen in zwei Entartungen

2.6.2 Rotations- und Vibrationsniveaus

Ein rotierendes zweiatomiges Molekül lässt sich als linearer starrer Rotor betrachten.

Seine quantenmechanischen Energieniveaus $E_{J,\text{rot}}$ sind durch den Eigenwert des Drehimpulsoperators \hat{J} und die Rotationskonstante \tilde{B} bestimmt. \tilde{B} wiederum wird durch das Trägheitsmoment I und das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum \hbar dargestellt.

$$E_{J,\text{rot}} = \tilde{B}J(J+1) \quad (2.14)$$

$$\tilde{B} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.15)$$

Die Energieniveaus der Vibration eines zweiatomigen Moleküls folgen aus der Betrachtung des Harmonischen Oszillators mit der Frequenz des Grundzustandes der Vibration ν_0 und der Vibrationsquantenzahl v .

$$E_{J,\text{vib}} = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.16)$$

Der Vibrationsgrundzustand hat im Gegensatz zum Rotationsgrundzustand eine von null verschiedene Energie.

Die Energieniveaus des Gesamtzustandes ergeben sich dementsprechend aus der Summe von Rotations- und Vibrationszuständen.

$$E_{\text{rot,vib}}(J, v) = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B}J(J+1) \quad (2.17)$$

Typische Frequenzen für die Rotationsanregung bei Molekülen befinden sich im submillimeter-Bereich, wodurch sie sich für die Vibrationsanregung durch Infrarotanregung eignen.

2.6.3 Infrarotaktivität

Wird das elektrische Dipolmoment eines Moleküls bei einer Schwingung periodisch verändert, so wird von einer infrarot-aktiven (IR-aktiven) Schwingung gesprochen.

Das CO₂-Molekül besitzt zwei IR-aktive Normalschwingungen, die Biegeschwingung und die asymmetrische Streckschwingung.¹ Bei beiden Schwingungen wird die Symmetrie gebrochen und es ergibt sich ein periodisch veränderndes Dipolmoment.

Durch diese Schwingungen ist es möglich, CO₂-Dipolübergänge im Infrarotbereich anzuregen, obwohl das CO₂-Molekül in Ruhe kein elektrisches Dipolmoment besitzt. [6]

2.6.4 Rotationsbande

In Abbildung 6 ist das Rotationsspektrum von CO₂ dargestellt, das bei einem Proben- druck von einigen μbar aufgenommen wurde. Ein solches Spektrum wird auch *Rotationsbande* genannt.

¹Vergleiche Abschnitt 2.6.1

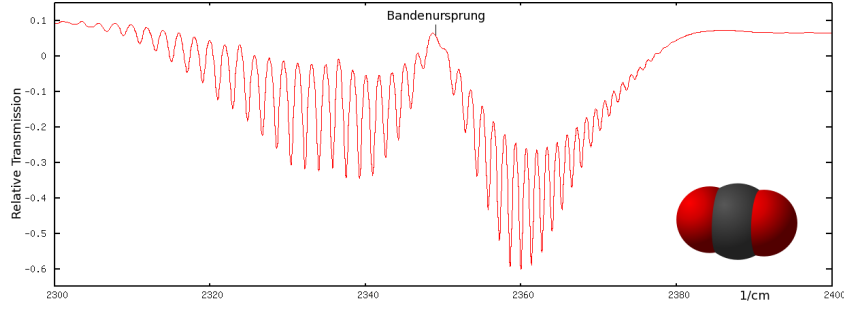


Abbildung 6: Rotationsspektrum von CO₂ bei einem Probendruck von einigen μbar , gemessen mit einem FTIR-Spektrometer [1]

Dieses lässt sich in einen P-Zweig (links) und in einen R-Zweig (rechts) aufteilen. Der P-Zweig beschreibt dabei die Auswahlregel $\Delta J = -1$ und der R-Zweig $\Delta J = +1$. Jede einzelne Linie im Spektrum stellt dann die Werte für J dar, angefangen bei 0 vom Bandenursprung nach außen hin zunehmend. Die Auswahlregel für v ist dabei für beide Zweige $\Delta v = +1$, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben wurde. Der Bandenursprung beschreibt dabei den Grundzustand mit Grundzustandsfrequenz ν_0 .

Die Übergangsfrequenzen $\nu_{J,J+1}$ und $\nu_{J,J-1}$ und die Richtung des R- bzw. P-Zweigs lassen sich der Gesamtenergie $E_{\text{rot,vib}}$ (2.17) herleiten, der die Energie des Photons E_J (2.4) dieser entsprechen muss.

$$E_J = E_{\text{rot,vib}} \quad (2.18)$$

$$h\nu_j = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B}J(J+1) \quad (2.19)$$

Die Übergangsfrequenzen ergeben sich dann aus der Differenz der Frequenz ν_J und ν_{J+1} bzw. ν_{J-1} .

$$\nu_{J,J\pm 1} = \nu_{J\pm 1} - \nu_J \quad (2.20)$$

$$\nu_{J,J+1} = \nu_0 + 2\frac{\tilde{B}}{h}(J+1) \quad (2.21)$$

$$\nu_{J,J-1} = \nu_0 - 2\frac{\tilde{B}}{h}J \quad (2.22)$$

Für den R-Zweig entspricht die Abweichung $\Delta J = +1$ von der Grundzustandsfrequenz der reinen Vibration mit ν_0 , was den Bandenursprung beschreibt. Für den P-Zweig ist die Abweichung mit $\Delta J = -1$. Weiterhin ersichtlich ist die Äquidistanz aller Linien.

Die Intensität jeder Linie hängt stark von J ab und folgt der Boltzmann-Statistik. Das erklärt die unterschiedlichen Höhen der einzelnen Linien.

Wird der Probendruck erhöht, erfolgt zudem eine starke Linienverbreiterung. Die einzelnen Linien folgen dann der Gestalt einer Lorentz-Kurve, die in Abbildung 7 links

dargestellt ist. Bei Zimmertemperatur beträgt der Druckverbreiterungskoeffizient ca. $0.3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ [1].

Außerdem erfolgt eine Sättigungsverbreiterung bei höheren Konzentrationen von CO_2 . So erscheinen die Linien bei hohen Konzentrationen in Form einer Gauß-Glocke, wie es in Abbildung 7 rechts zu sehen ist. Dieses Verhalten entsteht durch den Einfluss des im Folgenden besprochenen Lambert–Beer’schen Gesetzes für zunehmende Konzentration.

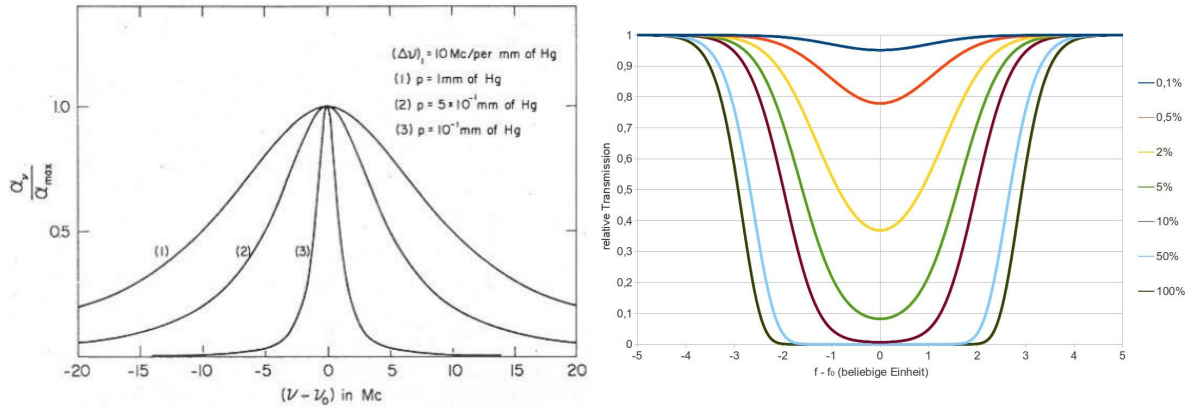


Abbildung 7: Druckverbreiterung (links) und Sättigungsverbreiterung (rechts) [1]

2.6.5 Das Lambert–Beer’sche Gesetz

Das Lambert–Beer’sche Gesetz beschreibt die transmittierte Intensität I in Abhängigkeit der eintreffenden Intensität I_0 . [6]

$$I = I_0 e^{-\alpha C x} \quad (2.23)$$

Dabei sind der charakteristische Absorptionskoeffizient α , die Konzentration C der absorbierenden Moleküle in einer homogenen Probe und die Dicke x dieser Probe relevant.

Mithilfe dieses Gesetzes lässt sich die Lambert–Beer–Gauß–Formel (2.25) herleiten. Diese Formel beschreibt die gesamte transmittierte Intensität $I(C)$ von elektromagnetischen Wellen aller Frequenzen im Intervall $[\nu_1, \nu_2]$.

Sie bildet das Integral des Lambert–Beer’schen Gesetzes. Dabei wird die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ als gaußverteilt angenommen.

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu} \right)^2 \right] \quad (2.24)$$

$$I(C) = I_0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \exp \left[- \alpha_0 \exp \left[- \left(\frac{\nu' - \nu_0}{\Delta \nu} \right)^2 \right] C x \right] d\nu' \quad (2.25)$$

In der Auswertung dieses Versuches werden in Abschnitt 4.2 gemessene Transmissionswerte T verschiedener CO_2 -Konzentrationen C an diese Formel gefittet, wozu sie vereinfacht werden kann.

Dazu werden eine Gaußverteilung der Breite $\Delta\nu = 1$ THz angenommen. Der Grundabsorptionskoeffizient α_0 mal die Dicke der Probe x wird als dimensionsloser Fitparameter px dargestellt, weiterhin wird der Bandenursprung auf die Frequenz $\nu_0 = 0$ THz gesetzt.

$$T(C) = \frac{I(C)}{I_0} \quad (2.26)$$

$$= \int_{\nu_1}^{\nu_2} \exp \left[-px \cdot C \cdot \exp \left(- \left(\frac{\nu'}{\Delta\nu} \right)^2 \right) \right] d\nu' \quad (2.27)$$

Daraufhin wird das Integral durch eine Summe angenähert. Dazu wird eine konstante Schrittweite s_ν genutzt, die vor die Summe gezogen wird.

$$T(C) \approx s_\nu \sum_{\nu=\nu_1}^{\nu_2} \exp \left[-px \cdot C \cdot \exp \left(- \left(\frac{\nu}{\Delta\nu} \right)^2 \right) \right] \quad (2.28)$$

Durch die Wahl des Bandenursprungs $\nu_0 = 0$ THz ist das zu betrachtende Intervall beliebig, so lange es symmetrisch um 0 THz liegt und fast die ganze Fläche der in der Summe auftauchenden Exponentialfunktion betrachtet. Um die Näherung zu rechtfertigen, muss die Schrittweite s_ν klein sein.

2.7 pyroelektrischer Sensor

Ein pyroelektrischer Sensor wandelt Temperaturunterschiede durch den *pyroelektrischen Effekt*² in Spannungen um.

Ein solcher Sensor besteht aus zwei Elektroden und einer Schicht aus pyroelektrischem Material. Das Kristallgitter eines pyroelektrischen Materials besitzt zwei Arten von Gitterschichten, jeweils eine ist mit positiven und eine mit negativen Ionen besetzt. [17]

Wenn Infrarotstrahlung absorbiert wird, führt dies zu einer lokalen Verformung des Gitters, wodurch sich die Abstände zwischen positiven und negativen Ionen verändern. Dann fällt eine messbare Spannung über die Elektroden ab.

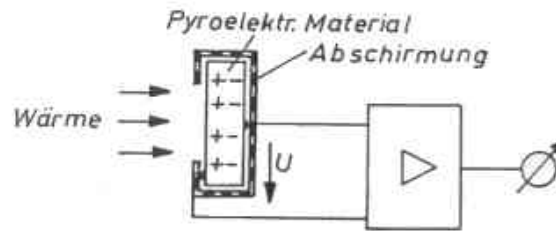


Abbildung 8: Schematisches Prinzip eines IR-Detektors [17]

²verwandt mit dem piezoelektrischen Effekt

2.8 Mathematische Grundlagen

2.8.1 Gaußverteilung

Die Gaußverteilung entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\phi_{\mu,\sigma^2}(\chi)$ mit dem Erwartungswert μ und der Standardabweichung σ . Manchmal wird die Gaußverteilung auch als Normalverteilung bezeichnet, manchmal bezeichnet die Normalverteilung dagegen einen Spezialfall mit $\mu = \sigma = 1$. In Abbildung 9 sind verschiedene Gaußverteilungen dargestellt.

$$\phi_{\mu,\sigma^2}(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(\chi - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.29)$$

Werden Zufallsvariablen gemessen, so haben sie immer eine gewisse Streuung. Nach dem Grenzwertsatz ist diese Streuung gaußverteilt. Bei genügend Messungen kann man annehmen, dass 68.3% der Zufallsvariablen im Intervall $\mu \pm \sigma$ liegen.

Im 2σ -Intervall werden 95.4% der Zufallsvariablen erwartet, im 3σ -Intervall sogar 99.7%.

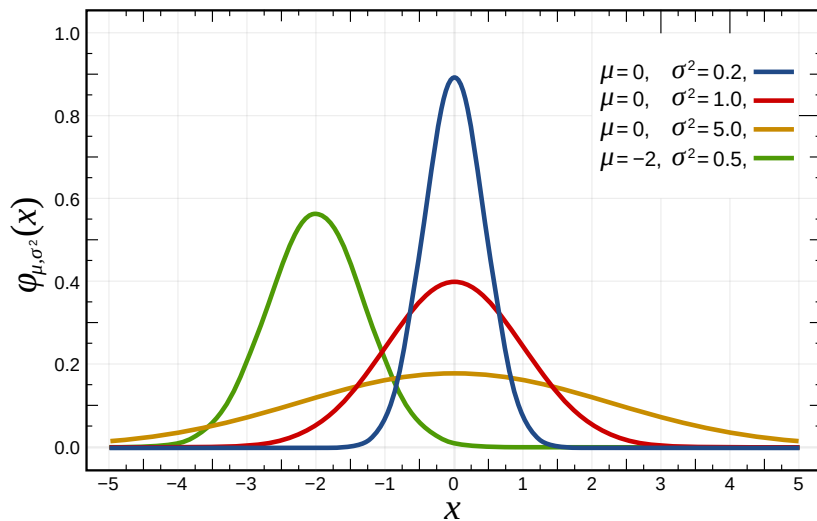


Abbildung 9: Gaußverteilungen mit verschiedenen Parametern [13]

2.8.2 Treppenfunktion

Eine Treppenfunktion ist eine Funktion, die abschnittsweise aus konstanten Funktionen zusammengesetzt ist.

Sei $\tau : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ eine Treppenfunktion, dann gibt es N Intervalle (x_i, x_{i+1}) und Konstanten c_i , sodass folgende Bedingungen erfüllt sind. [15]

$$x_0 = a \quad (2.30)$$

$$x_n = b \quad (2.31)$$

$$\forall i : x_i < x_{i+1} \quad (2.32)$$

$$\forall x \in [x_i, x_{i+1}] : \tau(x) = c_i \quad (2.33)$$

Das Integral über eine Treppenfunktion wird als Summe über die Zerlegung $\{x_i\}$ gebildet.

$$\int_a^b \tau(x) dx = \sum_{i=0}^N c_i \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (2.34)$$

2.8.3 numerische Integration

Ein Integral $\int_a^b f$ kann numerisch angenähert werden, indem die Funktion f durch eine Treppenfunktion dargestellt wird. Diese Methode addiert rechteckige Flächenelemente, es gibt auch ähnliche Methoden mit beispielsweise trapezförmigen Flächenelementen.

Der Integrationsbereich $[a, b]$ wird in N gleich große Intervalle zerlegt. Dadurch kann die Schrittweite Δx definiert werden. Die Stufenfunktion wird so gewählt, dass die Funktion f in jedem Teilintervall (x_i, x_{i+1}) angenähert wird. Damit kann das Integral ermittelt werden.

$$\Delta x = \frac{b - a}{N} \quad (2.35)$$

$$\forall i : f(x) \approx f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.36)$$

$$\int_a^b f(x) dx \approx \Delta x \cdot \sum_{i=1}^N f(x + i \cdot \Delta x) \quad (2.37)$$

Dies ist nur eine Annäherung eines echten Integrals, die kein exaktes Ergebnis liefert. Wenn Δx beliebig klein werden könnte, so nähert man sich einem Riemann-Integral an.

2.8.4 gewichteter Mittelwert

Ein Mittelwert von n Werten x_i kann beliebig mit Gewichten w_i manipuliert werden.

Sind die Gewichte w_i nicht normiert, d.h. $\sum_{i=1}^n w_i \neq 1$, so muss die gewichtete Summe durch die Summe der Gewichte geteilt werden, um den gewichteten Mittelwert zu erhalten.

Haben die Einzelwerte x_i eigene Ungenauigkeiten Δx_i , wie beispielsweise Messungenauigkeiten, kann man den inversen Fehler als Gewicht verwenden. Der so gewichtete Mittelwert hat dem normalen Mittelwert gegenüber den Vorteil, dass die Werte mit einem größeren Fehler weniger stark einfließen als die mit geringerem Fehler. Die Ungenauigkeit des Mittelwertes $\Delta \bar{x}$ wird durch die Mittlere Quadratsumme der Residuen bestimmt.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.38)$$

$$w_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \quad (2.39)$$

2.8.5 Mittlere Quadratsumme der Residuen

Die Mittlere Quadratsumme der Residuen (MQR) ähnelt der Standardabweichung. Diese ist für Messergebnisse, deren Mittelwert ermittelt wird, allerdings verzerrt, da ein statistischer Freiheitsgrad f_S durch die Bildung des Mittelwertes verloren geht. Bei der linearen Regression gehen sogar zwei Freiheitsgrade verloren.

Deswegen wird bei der MQR nicht durch die Stichprobenmenge n geteilt, sondern durch die Zahl der Freiheitsgrade. Seien y Freiheitsgrade gebunden gilt folgendes. Für den Mittelwert gilt beispielsweise $y = 1$.

$$\Delta x = \pm \sqrt{\frac{1}{n(n-y)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.40)$$

3 Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus einer Infrarot-Quelle, einer Absorptionszelle mit Thermometer und einem Infrarot-Detektor. Dies ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

Die Infrarot-Quelle ist eine metallische Drahtwendel, die näherungsweise als Schwarzer Körper angenommen werden kann. Sie ist umgeben von einem Reflektor, sodass das Licht gebündelt in die Apparatur geleitet wird.

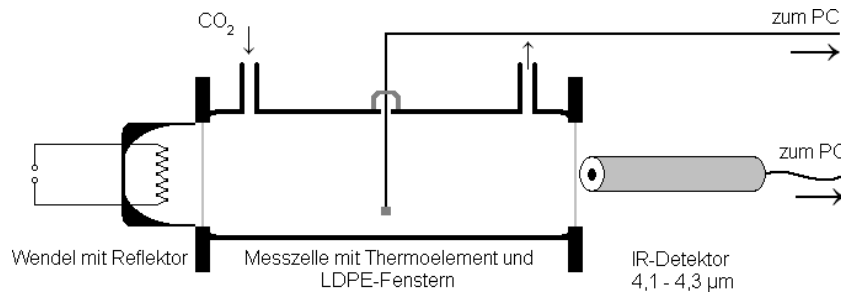


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Aufbaus [1]

Bei der Absorptionszelle handelt es sich um ein verspiegeltes Glasrohr mit zwei infrarotdurchlässigen Fenstern an jedem Ende und zwei kleinen Öffnungen für die Gaszufuhr und Entlüftung. Ein Thermometer ist mit dem Computer verbunden, um das Phänomen des Treibhauseffekts zu messen. Als Infrarot-Detektor wird ein pyroelektrischer Sensor verwendet. Die beiden Fenster bestehen aus PE-Folie.

Alle Bauteile können auf einer optischen Bank gegeneinander verschoben werden. Das Besondere an diesem Versuchsaufbau ist, dass sowohl IR-Quelle als auch IR-Detektor breitbandig sind und man spricht von Integral-Absorptionsspektrometer.

3.2 Durchführung

Bei dem gesamten Versuch werden die Beleuchtungsstärke und die Temperatur digital gemessen. Diese Werte werden mit dem Computer aufgezeichnet und in Echtzeit als Graph dargestellt.

Zunächst schaltet man den Strom der IR-Quelle auf die maximale Stromstärke $I_{\max} \approx 8.3 \text{ A}$. Dann wird die Beleuchtungsstärke so lange gemessen, bis ein nahezu konstanter, aber verrauschter Wert gemessen wird. Dies dauert in etwa 8 – 10 min. Zu diesem Zeitpunkt ist ein thermisches Gleichgewicht in der Messzelle entstanden, sodass die weiteren Messungen durchgeführt werden können.

Dies entspricht dem Vorgehen im restlichen Versuch. Zunächst wird gemessen, dass ein Gleichgewichtszustand vorherrscht; daraufhin wird etwas verändert und wiederum gemessen, bis die Messwerte bis auf Rauschen konstant sind.

Daraufhin wird die IR-Transmission von verschiedenen Stoffen untersucht. Danach wird der Einfluss der Konzentration von CO₂ in N₂ auf den Temperaturverlauf gemessen.

3.2.1 IR–Transmission

Zur Untersuchung der IR–Transmission werden verschiedene Materialien direkt vor dem IR–Detektor platziert. Die Proben sind eine PE–Folie, je eine orangene und eine violette Hochtemperatur–Filterfolie, eine Schicht eines Papiertaschentuchs und ein Stück Schreibpapier.

Dazu wird der Abstand zwischen Quelle und Detektor so eingestellt, dass die Beleuchtungsstärke ungefähr $0.9 - 1.0 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ beträgt.

Als Erstes wird immer die Beleuchtungsstärke ohne Probe gemessen, bis diese für ca. 30 s bis auf Rauschen konstant bleibt. Daraufhin wird das Material in möglichst steilem Anstellwinkel an den Detektor gelehnt. Danach wird so lange gemessen, bis die Beleuchtungsstärke wieder bis auf Rauschen konstant ist.

3.2.2 Konzentrationskalibrierung

Nun wird der Abstand zwischen IR–Quelle und Absorptionszelle auf 1 cm eingestellt. Dann wird die Zelle gespült, indem sie für ca. eine halbe Minute mit Stickstoff N_2 geflutet wird. Auf diese Weise wird zu Beginn jeder Messung der selbe Ausgangszustand hergestellt.

Die jeweiligen Messungen werden gestartet, während die Messzelle mit N_2 geflutet ist. Es wird wieder auf einen Gleichgewichtszustand gewartet. Dann entnimmt man vorsichtig eine genaue Menge CO_2 mit einer Spritze aus einer Gasflasche. Dieses Gas wird sofort in die Messzelle eingefüllt. Wenn die Messwerte wieder für 30 s näherungsweise konstant bleiben, wird die Messung gestoppt.

Mit dem Messprogramm werden die Mittelwerte der konstanten Beleuchtungsstärke jeweils vor und nach dem Befüllen mit CO_2 bestimmt. Dann wird die Spritze abgenommen, die Zelle wird wieder mit Stickstoff gespült.

Dieses Vorgehen wird mit in 1 ml–Schritten mit CO_2 –Mengen von 1 ml bis 5 ml durchgeführt, ebenso mit 10 ml, 15 ml, 20 ml, 30 ml, 45 ml und 60 ml CO_2 . Bis zu einem Volumen von 10 ml kann eine feinere Spritze verwendet werden als für die restlichen Messungen.

Zuletzt wird eine weitere Messung von Beleuchtungsstärke und Temperatur durchgeführt, bei der die CO_2 –Konzentration 100% beträgt. Dazu wird die Gasflasche direkt an die Zelle angeschlossen und die Zelle langsam bis zur Sättigung mit CO_2 befüllt. Danach wird die Flasche entfernt und die Zelle so lange gespült, bis die vorherige Beleuchtungsstärke wiederhergestellt ist.

3.2.3 Spektrometrische Konzentrationsbestimmung

Der Raum wird etwa 1 min lang gelüftet. Danach werden die Fenster geschlossen und eine neue Messung wird gestartet, bis die Messwerte nahezu konstant sind. Dann wird der Auslassschlauch aus der Blubberflasche genommen und die Zelle wird durch einen Gummibalg mit Luft gefüllt, bis sich die Beleuchtungsstärke nicht mehr ändert. Die Mittelwerte für vor und nach dem Befüllen werden bestimmt. Abschließend wird die Zelle wieder gründlich mit Stickstoff geflutet.

3.2.4 Optische Emission

Zuletzt wird die optische Emission der IR-Quelle ermittelt. Hierfür wird der Raum komplett abgedunkelt und alle Geräte bis auf die IR-Quelle werden ausgeschaltet. Nun wird der Heizstrom langsam aufgedreht bis das Leuchten der Wendel gerade sichtbar wird. Diese Stromstärke wird für jeden Gruppenteilnehmer individuell bestimmt. Zusätzlich wird die maximale Stromstärke der Wendel festgehalten.

4 Auswertung

4.1 IR–Transmission

Zunächst werden die IR–Absorption und –Emission verschiedener Proben anhand ihrer Beleuchtungsstärke–Kurven untersucht. Dafür werden diese zunächst gegeneinander aufgetragen, siehe Abbildung 11.

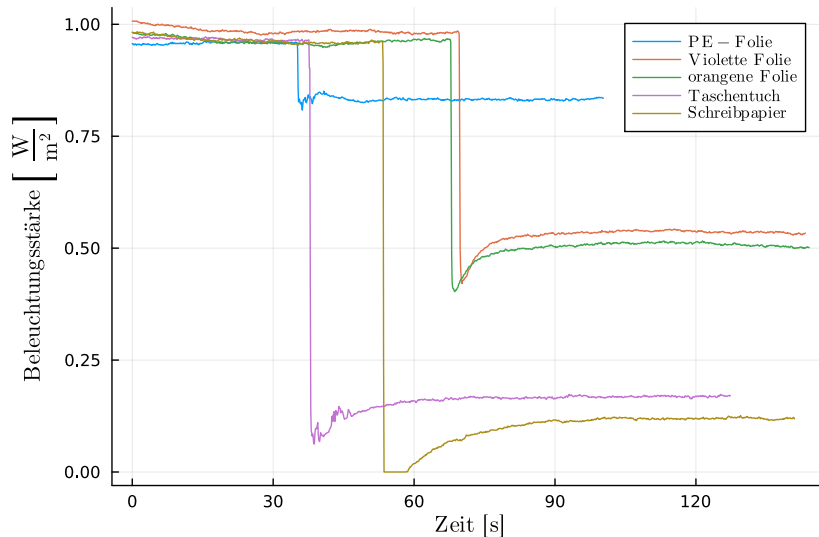


Abbildung 11: Beleuchtungsstärke-Kurven verschiedener Proben

Der Kurvenverlauf ist allgemein für alle Proben sehr ähnlich. Solange keine Probe vor den Detektor gebracht wurde, ist die Kurve konstant. Sie fällt abrupt auf einen Minimalwert ab, wenn eine Folie vor den Detektor gestellt wird, und steigt dann langsam auf einen stationären Wert an.

Durch das Anbringen der verschiedenen Materialien zu unterschiedlichen Zeitpunkten kommt es zu einer Verschiebung der Messkurven in x -Richtung.

Die nicht klar definierten Minima bei der PE-Folie und dem Taschentuch lassen sich durch die Schwierigkeit beim Anbringen dieser vor dem Detektor erklären. Bei diesen dünnen Proben dauerte die Anbringung und Positionierung länger, weswegen die Messwerte schwanken. Beim Schreibpapier war kein Minimum zu sehen, da die IR-Strahlung vollkommen von diesem absorbiert wurde, dennoch ist die Form der Kurve ähnlich zu den anderen.

Der gravierendste Unterschied zwischen den jeweiligen Messkurven sind die Höhenunterschiede zu einander. Hieraus sind klare Unterschiede im Transmissionsgrad der verschiedenen Proben zu sehen. Die PE-Folie beispielsweise lässt deutlich mehr IR-Strahlung durch als das Schreibpapier.

Diese Beobachtung soll nun quantitativ untersucht werden. Dazu werden die minimalen Beleuchtungsstärken I_{\min} sowie die durchschnittlichen Beleuchtungsstärken I_{stat} im stationären Bereich aus den Kurven bestimmt und jeweils die Transmissionswerte T des

Materials mittels der durchschnittlichen Beleuchtungsstärke ohne Material I_0 berechnet.

Dazu wird der Mittelwert m gebildet. Der Fehler Δm wird durch die mittlere Quadratsumme der Residuen (MQR) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.1)$$

$$m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.2)$$

$$\Delta m = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - m)^2} \quad (4.3)$$

Probe	I_{\min} [10^{-2} W/m ²]	I_{stat} [10^{-2} W/m ²]	I_0 [10^{-2} W/m ²]	T_{\min} [%]	T_{stat} [%]
PE-Folie	80.8350 ± 0.0005	83.213 ± 0.009	95.797 ± 0.014	84.382 ± 0.012	86.864 ± 0.015
Violette Folie	42.0750 ± 0.0005	53.625 ± 0.012	98.338 ± 0.014	42.786 ± 0.006	54.532 ± 0.014
Orangene Folie	40.2900 ± 0.0005	50.839 ± 0.017	95.819 ± 0.023	42.048 ± 0.010	53.058 ± 0.022
Taschentuch	6.2220 ± 0.0005	16.771 ± 0.009	96.734 ± 0.013	6.432 ± 0.001	17.337 ± 0.010
Schreibpapier	0	11.864 ± 0.012	96.027 ± 0.020	0	12.355 ± 0.013

Tabelle 1: Minimale Beleuchtungsstärken (I_{\min}), durchschnittliche Beleuchtungsstärken im stationären Bereich I_{stat} und dazugehörige relative Transmissionswerte T

4.2 Konzentrationskalibrierung

In diesem Abschnitt wird die relative Transmission von CO₂ bestimmt. Dazu werden zunächst die unterschiedlichen CO₂-Volumina V_{CO_2} in der Messzelle in Konzentrationen K_{CO_2} umgerechnet. Dazu muss das wird das Gesamtvolumen der Zelle V_{Zelle} aus den Abmessungen der Zelle bestimmt werden. Den Fehler erhält man aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung.

$$h_{\text{Zelle}} = (15.0 \pm 0.5) \text{ cm} \quad (4.4)$$

$$d_{\text{Zelle}} = (3.930 \pm 0.005) \text{ cm} \quad (4.5)$$

$$V_{\text{Zelle}} = \frac{\pi}{4} \cdot h_{\text{Zelle}} \cdot d_{\text{Zelle}}^2 \quad (4.6)$$

$$\Delta V_{\text{Zelle}} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{4} \cdot \Delta h_{\text{Zelle}} \cdot d_{\text{Zelle}}^2\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2} \cdot h_{\text{Zelle}} \cdot d_{\text{Zelle}} \cdot \Delta d_{\text{Zelle}}\right)^2} \quad (4.7)$$

$$V_{\text{Zelle}} = (181.96 \pm 6.08) \text{ ml} \quad (4.8)$$

Daraus ergeben sich die Konzentrationen K_{CO_2} sowie ihre Fehler aus Gauß'scher Fehlerfortpflanzung. Hierbei wird der Fehler des eingefüllten CO_2 -Volumens ΔV_{CO_2} aufgrund der gegebenen Genauigkeit der Einfüllspritze auf 0.1 ml geschätzt.

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{Zelle}}} \quad (4.9)$$

$$\Delta K_{\text{CO}_2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{Zelle}}}\right)^2 + \left(\frac{V_{\text{CO}_2} \cdot \Delta V_{\text{Zelle}}}{V_{\text{Zelle}}^2}\right)^2} \quad (4.10)$$

Die Transmissionswerte T_{mess} für die jeweiligen Konzentrationen ergeben sich dann aus den gemessenen Beleuchtungsstärken I_{CO_2} und der Beleuchtungsstärke ohne CO_2 I_0 unmittelbar vor der jeweiligen Messung. Auch hier folgt der Fehler wieder aus Gauß'scher Fehlerfortpflanzung.

$$T_{\text{mess}} = \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_0} \quad (4.11)$$

$$\Delta T_{\text{mess}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_{\text{CO}_2}}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{I_{\text{CO}_2} \cdot \Delta I_0}{I_0^2}\right)^2} \quad (4.12)$$

Die zu den Konzentrationen passenden Transmissionswerte sind inklusive eines Fits in Abbildung 13 dargestellt. Der Fit für diese Transmissionswerte $T_{\text{fit}}(C)$ ergibt sich aus der vereinfachten Lambert-Beer-Gauß-Funktion (2.28). Dafür wurden Werte von $\nu_1 = -10 \text{ THz}$ und $\nu_2 = 10 \text{ THz}$ sowie eine Schrittweite $s_\nu = 0.01$ verwendet. Die relativen Transmissionen $T_{\text{rel}}(C)$ lassen sich dann direkt aus der Fitfunktion bestimmen.

$$T_{\text{rel}}(C) = \frac{T_{\text{fit}}(C) - T_{\text{fit}}(100\%)}{T_{\text{fit}}(0\%) - T_{\text{fit}}(100\%)} \quad (4.13)$$

Für einen passenden Fit müssen die $T_{\text{rel}}(C)$ um einen Faktor F gestaucht und um einen Offset O verschoben werden. Der Offset O entspricht dem gemessenen Transmissionswert bei 100% CO_2 , der Faktor F entspricht dem Absorptionswert im selben Zustand.

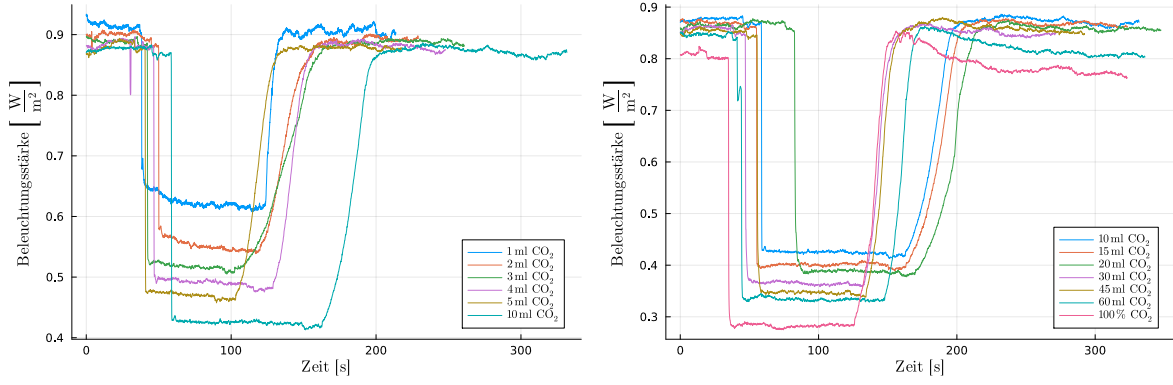


Abbildung 12: Messwerte der Konzentrationskalibrierung

V [ml]	K [%]	I_{CO_2} [10^{-2} W/m^2]	I_0 [10^{-2} W/m^2]	T_{mess} [%]
0	0	91.470 ± 0.011	91.470 ± 0.011	1
1	0.55 ± 0.06	61.891 ± 0.009	91.470 ± 0.011	67.663 ± 0.013
2	1.10 ± 0.07	54.653 ± 0.012	90.009 ± 0.019	60.719 ± 0.018
3	1.65 ± 0.08	51.851 ± 0.016	88.955 ± 0.013	58.289 ± 0.020
4	2.20 ± 0.09	49.127 ± 0.011	88.510 ± 0.030	55.504 ± 0.023
5	2.75 ± 0.11	47.169 ± 0.013	88.250 ± 0.040	53.449 ± 0.029
10	5.50 ± 0.19	42.554 ± 0.007	87.689 ± 0.012	48.528 ± 0.010
15	8.24 ± 0.28	40.244 ± 0.012	86.985 ± 0.013	46.265 ± 0.015
20	10.99 ± 0.37	38.815 ± 0.008	86.675 ± 0.017	44.782 ± 0.013
30	16.49 ± 0.55	36.510 ± 0.011	86.045 ± 0.012	42.431 ± 0.014
45	24.73 ± 0.83	34.723 ± 0.010	85.468 ± 0.016	40.627 ± 0.014
60	32.98 ± 1.10	33.312 ± 0.008	84.604 ± 0.014	39.374 ± 0.011
Sättigung	100	28.149 ± 0.014	80.104 ± 0.012	35.141 ± 0.018

Tabelle 2: CO_2 -Volumen V mit $\Delta V = 0.1 \text{ ml}$ mit relativen Konzentrationen K Beleuchtungsstärken I sowie Transmissionswerten T

$$\tilde{T}_{\text{rel}}(C) = F \cdot T_{\text{rel}}(C) + O \quad (4.14)$$

$$O = T_{\text{mess}}(100\%) \quad (4.15)$$

$$F = 1 - O \quad (4.16)$$

Zuletzt wurde der Fit-Parameter px auf die Messwerte angepasst, was zu $px = 10^3$ führt.

Aufgrund der Form der Fit-Kurve ist die Empfindlichkeit des Spektrometers für kleine Konzentrationen größer, da dort bereits minimale Konzentrationsänderungen zu sichtbaren Änderungen des Transmissionswertes führen.

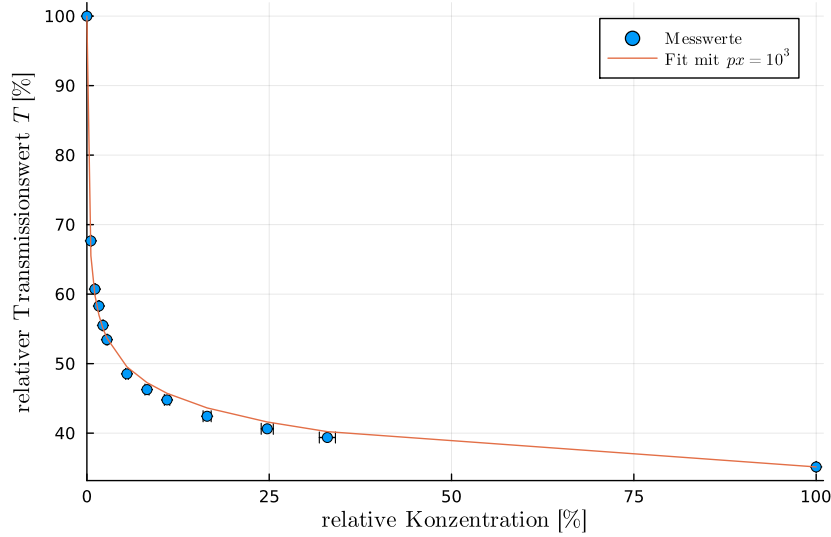


Abbildung 13: Gemessene Transmissionswerte verschiedener CO₂-Konzentrationen (blau) und zugehöriger Fit (orange)

4.2.1 minimale Konzentration

Nun soll die minimale Konzentration K_{\min} ermittelt werden, die sich mit einer Unsicherheit von maximal 10 % bestimmen lässt. Dazu wird zunächst die Genauigkeit ΔI_{therm} abgeschätzt, mit der ein Mittelwert von I_0 nach einer typischen Messung trotz thermischen Rauschens noch ermittelbar ist.

Dazu wird die Ungenauigkeit für jede einzelne Messung aller CO₂-Konzentrationen $\Delta I_{\text{therm},i}$ abgeschätzt und anschließend gemittelt. Die Ungenauigkeit jeder einzelnen Messung ist durch den Fehler der Mittelwerte von I_0 darstellbar, der vor und nach jeder Messung bestimmt wird. Alle Fehler werden gemittelt um die Ungenauigkeit ΔI_{therm} zu erhalten.

$$\Delta I_{\text{therm},i} = \frac{I_{0,i,\text{vorher}} - I_{0,i,\text{nachher}}}{2} \quad (4.17)$$

$$\Delta I_{\text{therm}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta I_{\text{therm},i} \quad (4.18)$$

Damit die minimale Transmission T_{\min} erreicht ist, muss die Unsicherheit einer Transmissionsmessung genau 10 % betragen. Dazu muss die Differenz des Mittelwerts der Messwerte ohne CO₂ \bar{I}_0 und des minimalen Messwerts mit CO₂ I_{\min} kleiner als das zehnfache der oben abgeschätzten Genauigkeit betragen.

$$\bar{I}_0 = \sum_{i=1}^n I_{0,i} \quad (4.19)$$

$$\bar{I}_0 - I_{\min} = 10 \cdot \Delta I_{\text{therm}} \quad (4.20)$$

$$\Leftrightarrow I_{\min} = \bar{I}_0 - 10 \cdot \Delta I_{\text{therm}} \quad (4.21)$$

Der minimale Transmissionswert T_{\min} , der einer Ungenauigkeit von 10 % genügt, ergibt sich also folgendermaßen.

$$T_{\min} = \frac{I_{\min}}{\bar{I}_0} \quad (4.22)$$

$$T_{\min} \approx 0.94 \quad (4.23)$$

Die minimale Konzentration K_{\min} wird anschließend mittels der Fit-Geraden $\tilde{T}_{\text{rel}}(C)$ aus dem minimalen Transmissionswert ermittelt. Hierfür wird der obere Bereich des Fits vergrößert in Abbildung 14 dargestellt. Es wird deutlich, dass die minimale Konzentration K_{\min} zwischen 300 ppm und 400 ppm liegen muss. Dementsprechend wird der Mittelwert inklusive der Fehler gebildet.

$$K_{\min} = \frac{300 \text{ ppm} + 400 \text{ ppm}}{2} \quad (4.24)$$

$$\Delta K_{\min} = \left| \frac{300 \text{ ppm} - 400 \text{ ppm}}{2} \right| \quad (4.25)$$

$$K_{\min} = (350 \pm 50) \text{ ppm} \quad (4.26)$$

Der CO_2 -Gehalt in Luft beträgt ca. 419 ppm [21]. Dies ist im Rahmen des Fehlers über dem Bereich der minimalen Konzentration K_{\min} . Daraus lässt sich folgern, dass der CO_2 -Gehalt der Luft mit diesem Spektrometer gut bestimmbar ist.

Das für diesen Versuchsteil verwendete Modell weist einige Annahmen auf, die vom realen Versuchsaufbau nicht bereitgestellt werden können. So wird beispielsweise die Glühwendel näherungsweise als schwarzer Körper betrachtet, was streng genommen nicht der Fall ist. Zudem sind beide zellabdeckenden Fenster nicht vollständig durchlässig für Infrarotstrahlung. Zuletzt befindet sich der Detektor außerhalb der Zelle, was zu einer zusätzlichen Abschwächung der Infrarotstrahlung durch Raumluft führt.

All diese Abweichungen führen dazu, dass das Lambert-Beer-Gesetz, aus dem sich die Lambert-Beer-Gauß-Funktion, und damit dieses Modell, ergibt, keine perfekte Beschreibung der Realität ermöglicht. Dennoch ist die Modellkurve sehr nah an den Messwerten. Dies zeigt, dass diese Abweichungen zwar einen bemerkbaren, aber keinen großen Einfluss auf das Ergebnis dieses Versuchsteils haben.

Der Temperaturabfall innerhalb der Zelle nach vollständigem Befüllen mit CO_2 ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit einer geringeren Temperatur innerhalb der Gasflasche als der des Stickstoffs zu erklären.

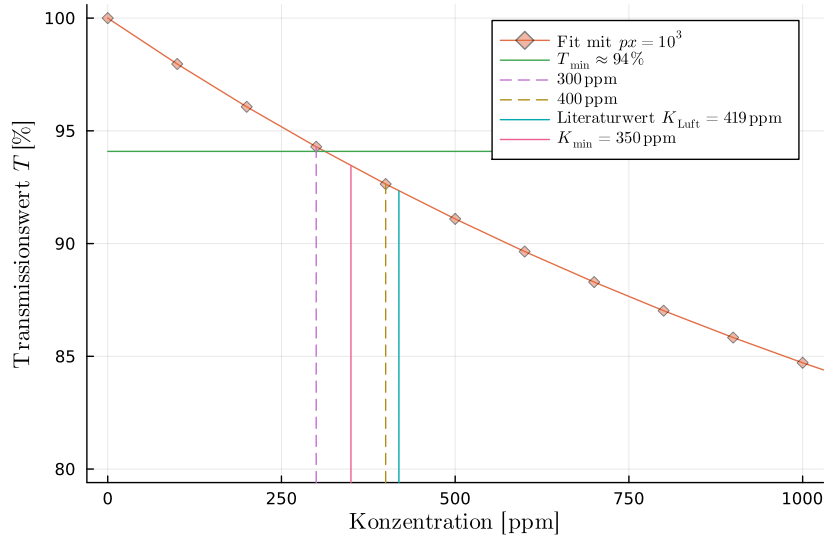


Abbildung 14: Darstellung der minimalen Konzentration K_{\min} , die noch mit einer Unsicherheit von 10 % bestimmt werden kann

Nach vollständiger Befüllung der Zelle mit CO_2 steigt die Temperatur in der Zelle langsam an und nähert sich dann einem konstanten Wert oberhalb der Starttemperatur. Bei erneuter Spülung mit Stickstoff nach der Messung sinkt die Temperatur zunächst wieder und steigt dann langsam auf den Wert vor der Messung.

Die erhöhte Temperatur während der Befüllung mit CO_2 geht auf die infrarotaktiven Schwingungen der Gasmoleküle zurück, die eine Erhöhung der Temperatur hervorrufen.

4.3 Spektrometrische Konzentrationsbestimmung

Um die CO_2 -Konzentration der Raumluft zu bestimmen, wird zunächst die relative Transmission $T_{\text{rel,Luft}}$ derselben berechnet.

Dazu wird der Mittelwert der Beleuchtungsstärke vor und nach dem Befüllen mit Luft $\bar{I}_{0,\text{Luft}}$ inklusive des jeweiligen Fehlers ermittelt. Die gemessene Beleuchtungsstärke der mit Raumluft gesättigten Zelle sowie die für die jeweiligen Mittelwerte ausgesuchten Bereiche sind in Abbildung 15 dargestellt.

Die relative Transmission der Luft $T_{\text{rel,Luft}}$ berechnet sich aus dem Quotient beider Mittelwerte, der Fehler $\Delta T_{\text{rel,Luft}}$ nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung.

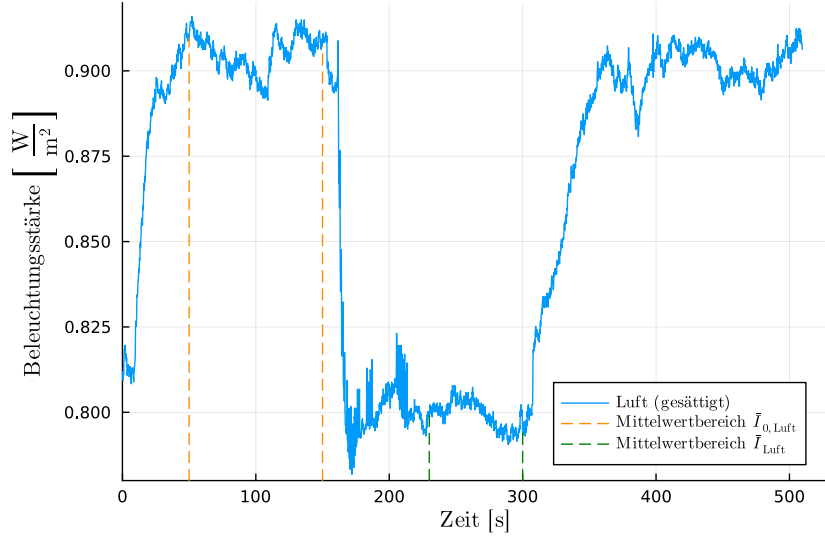


Abbildung 15: Gemessene Beleuchtungsstärke der Zelle gesättigt mit Raumluft (blau) und Bereiche für die Mittelwerte der Beleuchtungsstärken vor und nach einfüllen der Raumluft (gestrichelt)

$$\bar{I}_{0,\text{Luft}} = (90.522 \pm 0.017) \cdot 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (4.27)$$

$$\bar{I}_{\text{Luft}} = (79.949 \pm 0.015) \cdot 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (4.28)$$

$$T_{\text{rel,Luft}} = \frac{\bar{I}_{\text{Luft}}}{\bar{I}_{0,\text{Luft}}} \quad (4.29)$$

$$\approx 88.320 \% \quad (4.30)$$

$$\Delta T_{\text{rel,Luft}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \bar{I}_{\text{Luft}}}{\bar{I}_{0,\text{Luft}}}\right)^2 + \left(\frac{\bar{I}_{\text{Luft}} \cdot \Delta \bar{I}_{0,\text{Luft}}}{\bar{I}_{0,\text{Luft}}^2}\right)^2} \quad (4.31)$$

$$\approx 0.023 \% \quad (4.32)$$

Um nun die CO_2 -Konzentration der Raumluft zu bestimmen, wird erneut eine Fit-Gerade $\tilde{T}_{\text{rel}}(C)$ verwendet. Hierfür wird wieder der obere Bereich vergrößert, was in Abbildung 16 zu sehen ist.

Es zeigt sich, dass die zur oben bestimmten relativen Transmission gehörige CO_2 -Konzentration der Raumluft zwischen 600 ppm und 700 ppm liegen muss. Es wird also der Mittelwert inklusive Fehler gebildet und so die gemessene CO_2 -Konzentration der Raumluft K_{Luft} ermittelt.

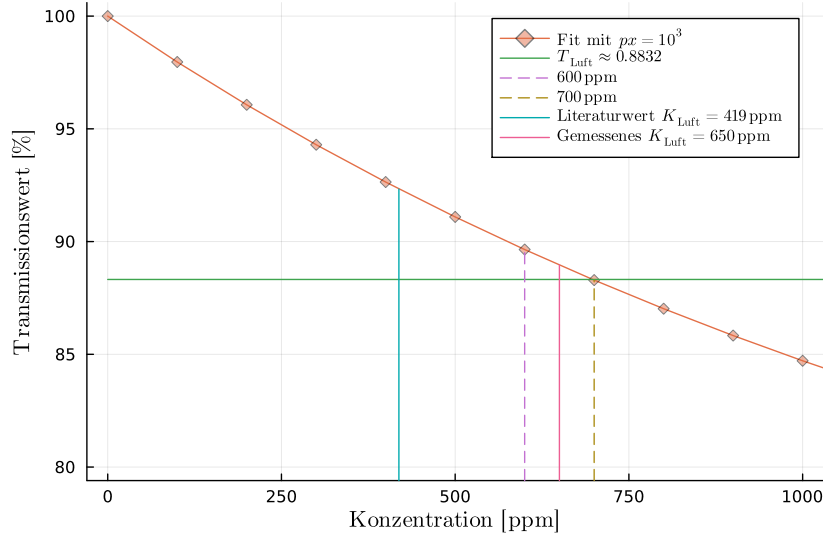


Abbildung 16: Darstellung der gemessenen CO_2 -Konzentration der Raumluft K_{Luft} anhand des oberen Endes des Fits der gemessenen Transmissionswerte verschiedener CO_2 -Konzentrationen

$$K_{\text{Luft}} = \frac{700 \text{ ppm} + 600 \text{ ppm}}{2} \quad (4.33)$$

$$\Delta K_{\text{Luft}} = \left| \frac{700 \text{ ppm} - 600 \text{ ppm}}{2} \right| \quad (4.34)$$

$$K_{\text{Luft}} = (650 \pm 50) \text{ ppm} \quad (4.35)$$

Dieser Wert entspricht auch innerhalb der Fehler nicht dem Literaturwert von 419 ppm [21]. Dennoch ist er zumindest größenordnungsmäßig nah dran.

Die Abweichung lässt sich unter anderem damit erklären, dass sich während des gesamten Versuches mehrere Leute im Raum aufgehalten haben, was die CO_2 -Konzentration trotz des kontinuierlichen Lüftens erhöht haben dürfte. Dies unterstützt eine Messreihe des Einflusses menschlicher Atmung auf die CO_2 -Konzentration in Innenräumen. [22] Dort wurden beispielsweise in natürlich belüfteten Büroräumen CO_2 -Konzentrationen zwischen 465 ppm und 700 ppm gemessen. Der Messraum lässt sich gut mit einem Büroraum vergleichen und der Messwert stimmt mit diesem Vergleichswert innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die bestimmte CO_2 -Konzentration in der Raumluft entspricht mit Berücksichtigung der Atmung also doch dem erwarteten Wert.

4.4 Drifteffekte

Die Messkurve zeigt zu Beginn einen exponentiell abklingenden Anstieg, danach steigt die Kurve abschnittsweise linear an. Hierfür sind die Drifteffekte verantwortlich, die eliminiert werden müssen. Das Rauschen, besonders der Peak am Anfang, entsteht wahrscheinlich durch einen Luftzug und durch Bewegungen im Raum.

Die Ursache für den Drift sind thermische Instabilitäten. Die IR-Quelle braucht eine gewisse Zeit, um ins Gleichgewicht zu kommen, in der Zwischenzeit können verschiedene Temperatureffekte auftreten. Zum einen erwärmt sich nicht nur die Glühwendel, sondern auch die umgebenden Materialien, sodass die Temperatur leicht ansteigt. Wenn die Temperatur der IR-Quelle sich ändert, gibt der IR-Detektor veränderte Signale aus. Temperaturempfindliche Bauteile wie z.B. der Verstärker oder elektrische Widerstände können ebenfalls einen Teil zum Intensitätsdrift beitragen.

Um die Driftanteile zu eliminieren, wird der Zeitpunkt $t_0 \approx 310\text{ s}$ benötigt, ab dem die Kurve konstant bleibt. Im Zeitintervall $[95\text{ s}, 310\text{ s}]$ kann man drei lineare Anstiege erkennen. Daher wird dieses Intervall in drei Teilintervalle I_i aufgeteilt.

$$\begin{aligned} I_3 &= [96, 110] \\ I_2 &= [110, 200] \\ I_1 &= [200, 310] \end{aligned} \tag{4.36}$$

Für jedes der Teilintervalle I_i wird eine Geradengleichung $g_i(t)$ bestimmt.

$$g_1(t) = \begin{cases} 1.179 \cdot 10^{-4} \frac{\text{W}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \cdot t & : 0\text{ s} \leq t \leq 310\text{ s} \\ 0.0365 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} & : t > 310 \end{cases} \tag{4.37}$$

$$g_2(t) = \begin{cases} 1.883 \cdot 10^{-4} \frac{\text{W}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \cdot t & : 0\text{ s} \leq t \leq 200\text{ s} \\ 0.0377 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} & : t > 200 \end{cases} \tag{4.38}$$

$$g_3(t) = \begin{cases} 7.058 \cdot 10^{-4} \frac{\text{W}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \cdot t & : 0\text{ s} \leq t \leq 110\text{ s} \\ 0.0776 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} & : t > 110 \end{cases} \tag{4.39}$$

Zunächst wird die Gerade g_1 von der ursprünglichen Messkurve abgezogen. Dann wird die Steigung dieses Zwischenergebnisses ermittelt, woraufhin die Gerade g_2 bestimmt wird. Damit wird der Prozess wiederholt, ebenso für das letzte Intervall.

Zusätzlich wird von jedem Wert der dritten Kurve der Ordinatenwert $b = -0.014875224 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ subtrahiert, damit der Anstieg der Kurve bei $0 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ beginnt. Damit erhält man eine Messkurve ohne Driftanteile, die in Abbildung 17 dargestellt ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Man sieht quantitativ, wie die ursprüngliche Kurve mit steigender Zeit immer mehr von der korrigierten Kurve abweicht.

Zeit [s]	$I_D [\frac{\text{W}}{\text{m}^2}]$	$I_{oD} [\frac{\text{W}}{\text{m}^2}]$	Abweichung $[\frac{\text{W}}{\text{m}^2}]$	relative Abweichung [%]
100	0.9696	0.8838	0.0858	9.7%
200	1.0039	0.8801	0.1201	13.6%
300	1.0125	0.8768	0.1287	14.7%

Tabelle 3: Zunahme der relativen Abweichung zwischen der Beleuchtungsstärke ohne Drift I_{oD} und der mit Drift I_D

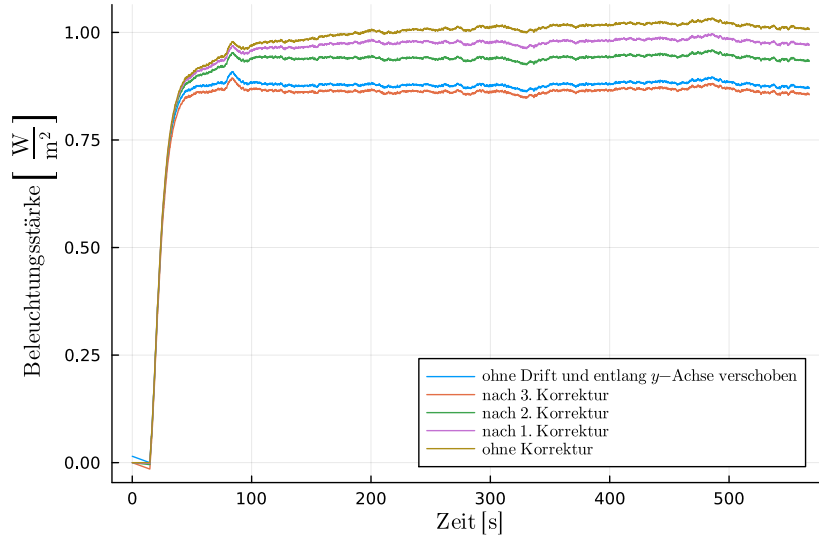


Abbildung 17: Driftkorrektur der Messwerte

Nun soll noch ermittelt werden, ab welchem Zeitpunkt Messgenauigkeit mindestens 97% beträgt. Dazu wird der Mittelwert von jeweils 100 Messwerten zu verschiedenen Zeitpunkten gebildet und durch den Mittelwert von Messungen nach 310s geteilt. Es stellt sich heraus, dass die relative Abweichung ab $t \approx 155.5\text{s}$ kleiner als 3% ist. Ohne Driftkorrektur ist eine Genauigkeit von $\geq 97\%$ schon nach ca. 53s erreicht.

4.5 Zeitkonstante

Nun soll die Zeitkonstante des Anschaltvorgangs τ durch einen Fit ermittelt werden.

Die driftkorrigierte Kurve wird mit $f(t)$ gefittet. c ist der Wert, den die Funktion asymptotisch für $t \rightarrow \infty$ annähert, und wird durch den Mittelwert des stationären Bereiches dargestellt. τ ist die Zeitkonstante, die die Geschwindigkeit der Annäherung bestimmt. Da die Funktion bei $t = 0\text{s}$ beginnt, muss die Kurve auf der Zeitachse um 14.8s verschoben werden.

$$f(t) = c \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]\right) \quad (4.40)$$

$$c = 0.8797 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (4.41)$$

Zum Fitten wird das Julia-Paket `LsqFit` [20] verwendet. Damit ergibt sich eine Zeitkonstante von ca. 9.901s. Der Fit ist in Abbildung 18 dargestellt.

$$\tau = 9.901\text{s} \quad (4.42)$$

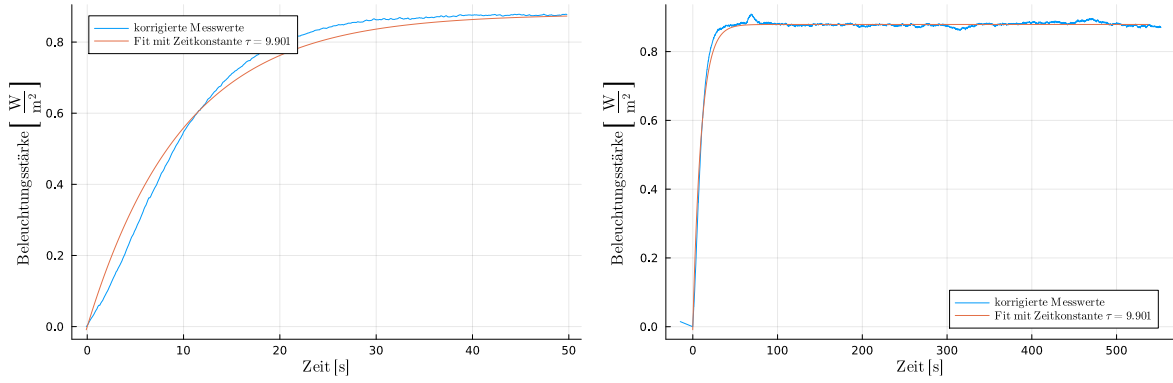


Abbildung 18: Gefittete Messkurve, links auf die ersten 50 s beschränkt, rechts für alle Messwerte

4.6 Optische Emission

Für alle Beteiligten war das Licht der Glühwendel bei einem Strom von $I \geq I_0 = (7.1 \pm 0.1) \text{ A}$ zu sehen und bei $I \leq (7.0 \pm 0.1) \text{ A}$ nicht mehr sichtbar. Daraus kann die Temperatur der Wendel ermittelt werden.

Für die Höchsttemperatur T der Wendel gilt die folgende Näherung.

$$T = 79 \frac{\text{K}}{\text{A}} \cdot I + 202 \text{ K} \quad (4.43)$$

$$\Delta T = 79 \frac{\text{K}}{\text{A}} \cdot \Delta I \quad (4.44)$$

Daraus kann die Temperatur der Wendel $T(I_0)$ ermittelt werden. Weiterhin kann die Temperatur der Wendel bei maximalen Stromstärke $I_{\max} = (8.3 \pm 0.1) \text{ A}$ bestimmt werden.

Aus der Höchsttemperatur $T(I_{\max})$ kann die Wellenlänge $\hat{\lambda}$ mit der maximalen Strahlungsintensität über das Wien'sche Verschiebungsgesetz (2.9) ermittelt werden. Der Fehler wird durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung bestimmt.

$$\Delta \hat{\lambda} = 2.898 \cdot \text{mm K} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (4.45)$$

Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 zusammengefasst. Man sieht, dass die abgestrahlte Wellenlänge bei beiden Stromstärken im mittleren Infrarot-Bereich liegt.³

³Vergleiche Abschnitt 2.3

Stromstärke [A]	$T(I)$ [K]	$\hat{\lambda}(T)$ [μm]
7.1 ± 0.1	763 ± 8	3.80 ± 0.04
8.3 ± 0.1	858 ± 8	3.38 ± 0.04

Tabelle 4: Temperatur der Glühwendel $T(I)$ die mit höchster Intensität abgestrahlte Wellenlänge $\hat{\lambda}(T)$ bei verschiedenen Stromstärken

5 Fazit

Insgesamt kann der Versuch als erfolgreich bewertet werden. Es konnten verschiedene Materialeigenschaften von Proben gemessen sowie bekannte physikalische Zusammenhänge bestätigt werden.

Die Infrarot-Transmission einer transparenten PE-Folie wurde mit ca. 85 % recht hoch gemessen. Dies bedeutet, dass das Material auch für IR-Strahlung transparent ist. Die Hochtemperaturfolien dagegen transmittieren dagegen ca. 54 % der Strahlung, eine einzelne Lage eines Papiertaschentuches sogar nur ca. 17 %. Selbst ein handelsübliches Schreibpapier transmittiert noch ca. 12 %. Damit kann keines dieser Materialien IR-Strahlung vollständig abschirmen. Allerdings schirmen die Proben umso besser ab, desto weniger sie für optisches Licht transparent sind. Dies scheint nicht verwunderlich. Auffällig ist dagegen, dass die Farbe der Hochtemperaturfolien nur geringen Einfluss auf die IR-Transmission hat.

Die CO_2 -Konzentration der Luft lässt sich mit dem verwendeten Spektrometer gut bestimmen. Bei der Bestimmung der Konzentration in der Raumluft wurde allerdings eine im Vergleich zu Literaturwerten deutlich höhere CO_2 -Konzentration festgestellt. Durch Berücksichtigung der Anzahl der Personen im Raum sowie deren Atmung kann dies allerdings erklärt werden.

Zudem wurde ein Drift der IR-Intensität während der Messungen verifiziert. Dies liegt vor allem daran, dass insbesondere in der IR-Quelle Temperatureffekte auftreten. Die Drifteffekte sind in verschiedenen Zeitintervallen näherungsweise linear, sodass sie gut herausgerechnet werden können.

Zudem kann die Zeitkonstante τ des Anschaltvorgangs ermittelt werden, die den exponentiellen Anstieg der Intensität beschreibt. Dies gestaltete sich allerdings als schwierig, das das Fitten der Messwerte nur mäßige Ergebnisse brachte. Der Fit lieferte eine Zeitkonstante von $\tau \approx 23.5 \text{ s}$, manuelles Ausprobieren dagegen spricht eher für Konstanten zwischen 8 s und 15 s.

Zuletzt konnte die Betriebstemperatur der IR-Quelle, einer Glühwendel, über das Wien'sche Verschiebungsgesetz ermittelt werden. Dies zeigte, dass sich die mit höchster Intensität abgestrahlte Strahlung der Quelle wie erwartet im Infrarotbereich befindet.

6 Literatur

- [1] Universität zu Köln, “B1.1: Infrarotabsorption in CO₂”, April 2024
- [2] S. Bakan & E. Raschke, “Der natürliche Treibhauseffekt”, Promet 28, Deutscher Wetterdienst, 2002, Online verfügbar unter https://www.dwd.de/DE/leistungen/pbfb_verlag_promet/pdf_promethefte/28_3_4_pdf.pdf
- [3] W. Demtröder, “Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper”, Springer–Spektrum–Verlag, 5. Auflage 2016, DOI 10.1007/978-3-662-49094-5
- [4] W. Demtröder, “Experimentalphysik 4: Kern-, Teilchen- und Astrophysik”, Springer–Spektrum–Verlag, 5. Auflage 2017, DOI 10.1007/978-3-662-52884-6
- [5] D. Meschede, “Gerthsen Physik”, 21. Auflage, Springer Verlag, DOI 10.1007/978-3-662-45977-5
- [6] H. Haken & H. Wolf, “Molekülphysik und Quantenchemie”, Springer-Verlag, 2006, DOI 10.1007/3-540-30315-4
- [7] Wikipedia, “Strahldichte”, <https://de.wikipedia.org/wiki/Strahldichte>, Abruf am 02.05.2024
- [8] Wikipedia, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BlackbodySpectrum_lin_150dpi_de.png, Abruf am 02.05.2024
- [9] Lexikon der Physik, “Dipolmoment”, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/elektrisches-dipolmoment/3960>, Abruf am 02.05.2024
- [10] F. Hinderer, “UV/Vis–Absorptions- und Fluoreszenz–Spektroskopie”, 2020, DOI 10.1007/978-3-658-25441-4
- [11] T. Fließbach, “Statistische Physik”, 2018, DOI 10.1007/978-3-662-58033-2
- [12] Technische Fakultät Kiel, “Freiheitsgrade der Rotation”, https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_5/advanced/t5_2_4.html, Abruf am 03.05.2024
- [13] Wikimedia, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Normal_Distribution_PDF.svg, 2023-02-23
- [14] R. M. Goody & Y. L. Yung, “Atmospheric Radiation: Theoretical Basis”, 1995, DOI (der 2. Auflage) 10.1093/oso/9780195051346.001.0001
- [15] M. Einsiedler, “Analysis I: Kapitel 1-9”, 2022, <https://wp-prd.let.ethz.ch/analysis19/chapter/treppenfunktionen-und-deren-integral>, Abruf am 03.05.2024
- [16] Wikimedia, “File:Co2 vibrations.svg” https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Co2_vibrations.svg

- [17] Michael Muth, “Pyrosensoren”, 1998, <https://www.michael-muth.de/lectures/TempSens/chap06.html>, Abruf am 12.06.2024
- [18] Wikimedia, “File:Electromagnetic spectrum -de c.svg”, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electromagnetic_spectrum_-de_c.svg, Abruf am 12.06.2024
- [19] Agilent Technologies, “Die Grundlagen der Spektroskopie”, 2016 https://www.agilent.com/Library/eseminars/Public/5991-6594_Agilent_Spectroscopy_Theory_DEE.pdf, Abruf am 10.06.2024
- [20] Julia-Paket LsqFit, Dokumentation unter <https://docs.juliahub.com/General/LsqFit/stable>
- [21] Klimawandelinformationssystem Rheinland Pfalz, “Kohlendioxid in der Atmosphäre”, 2022 [https://www.klimawandel-rlp.de/de/daten-und-fakten/klimawandel-global/kohlendioxid-in-der-atmosphaere/#:~:text=Der%20Anteil%20an%20Kohlendioxid%20\(CO2,\(s.a.%20nachfolgende%20Tabelle\)%20ist](https://www.klimawandel-rlp.de/de/daten-und-fakten/klimawandel-global/kohlendioxid-in-der-atmosphaere/#:~:text=Der%20Anteil%20an%20Kohlendioxid%20(CO2,(s.a.%20nachfolgende%20Tabelle)%20ist)
- [22] Umweltbundesamt, “Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft”, 2008 https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/kohlendioxid_2008.pdf