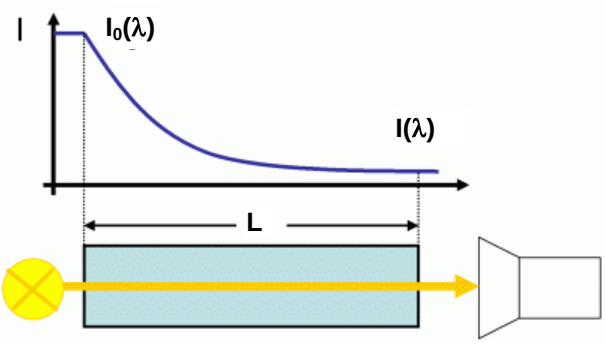
# OPTISCHER NACHWEIS VON SPURENSTOFFEN IN DER ATMOSPHÄRE

## EINFÜHRUNG

Gasatome, z.B. im Quecksilber- oder Natriumdampf, haben ein charakteristisches Linienspektrum das sie aussenden, wenn sie z.B. durch elektrische Entladungen angeregt werden. Die Linien entsprechen dem Übergang zwischen zwei Energiezuständen eines Elektrons im Atom $E_1$ und $E_2$, bei dem ein Lichtquant der Energie $h \times f = E_2 - E_1$ ausgesandt wird (Emission). Umgekehrt kann ein Elektron im Atom auch vom Energiezustand $E_1$ in den Energiezustand $E_2$ angeregt werden, wenn es ein von außen kommendes Lichtquant dieser Energie absorbiert (Absorption). Wenn z.B. 'weißes' Licht mit einem kontinuierlichen Spektrum durch Quecksilberdampf geschickt wird, dann beobachtet man dahinter (in Strahlrichtung) charakteristische dunklere Absorptionslinien, die genau dieselben Wellenlängen habe wie die Emissionslinien. Sie entstehen dadurch, dass Quecksilberatome bei diesen Photonenergien Lichtquanten absorbieren. Je mehr Quecksilberatome im Lichtweg sind, desto schwärzer werden die Linien. Ein bekanntes Beispiel von Absorptionslinien sind die 'Fraunhoferlinien' im Sonnenspektrum.

In diesem Experiment geht es um die Beobachtung der Absorptionslinien von Molekülen wie z.B. von Stickdioxid und Ozon, die als Spurengase in der Atmosphäre eine wichtige Rolle spielen und dort zur gesundheitsgefährdenden Luftverschmutzung beitragen. Dabei wird ausgenutzt, dass diese Moleküle ein ganz charakteristisches Spektrum von sehr vielen Absorptionslinien haben, die als ihr 'Fingerabdruck' (englisch 'fingerprint') bezeichnet wird und die es erlauben, sie auch in einem komplizierten Gemisch verschiedener Gase eindeutig zu identifizieren. Als kontinuierliche Lichtquelle wird dabei einfach das Sonnenlicht bzw. das Streulicht von der Sonne genutzt.

### Absorptionsgesetz und optische Dichte




Geht Licht der Wellenlänge $\lambda$ und Intensität $I_0$ durch ein Gas, das im optischen Bereich absorbiert, dann wird es exponentiell mit der 'optischen Dichte' abgeschwächt.

Lambert-Beer'sches Gesetz:

$$\mathbf{I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L)}$$

***Optische Dichte***

Dabei ist **σ (λ)** der im Labor gemessene Absorptionswirkungsquerschnitt des Gases (s.u.).
**c** ist die Konzentration des Gases in [Moleküle/cm$^3$] und
**L** ist die (effektive) Länge des Lichtwegs im Gas.

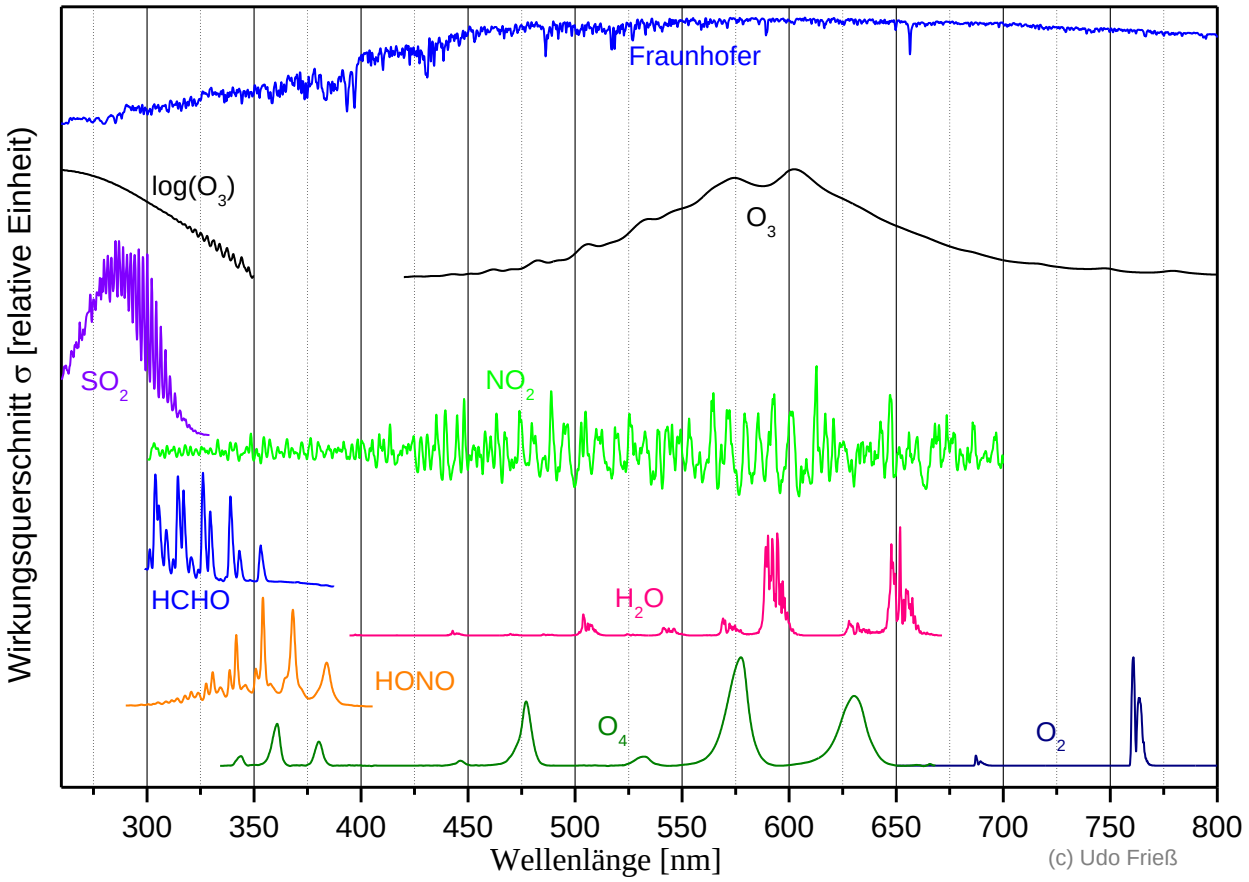
Ziel einer Messung ist es in diesem Experiment, die Konzentration **c** eines Spurengases zu bestimmen, wenn **L** und **σ (λ)** bekannt sind und $\mathbf{I(\lambda)/I_0(\lambda)}$ gemessen wird. Dazu werden die Intensitäten $I_0(\lambda)$ und $I(\lambda)$ gemessen und die optische Dichte **σ (λ) · c · L** berechnet. Es gilt $\mathbf{\ln[I(\lambda)/Io(\lambda)] = -\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L}$. Um das Minuszeichen gleich loszuwerden, nimmt man den Kehrwert des Bruchs im Argument des ln und rechnet:

$$\textbf{optische Dichte} = \ln[I_o(\lambda)/I(\lambda)] = \sigma(\lambda) \cdot c \cdot L$$

Im Fall der Ozonschicht zum Beispiel ist L allerdings nicht genau bekannt. Dann kann man immerhin das Produkt c·**L** bestimmen, die so genannte *Säulenhöhe*. Im Fall der Ozonschicht ist die Säulenhöhe sogar das eigentlich relevante Maß dafür, wie gut wir vor UV-Strahlung geschützt sind: Eine hohe Ozonkonzentration allein hilft uns wenig, wenn die Schichtdicke im Millimeterbereich läge, eine viele km dicke Ozonschicht bietet keinen Schutz, wenn die Konzentration sehr niedrig ist.

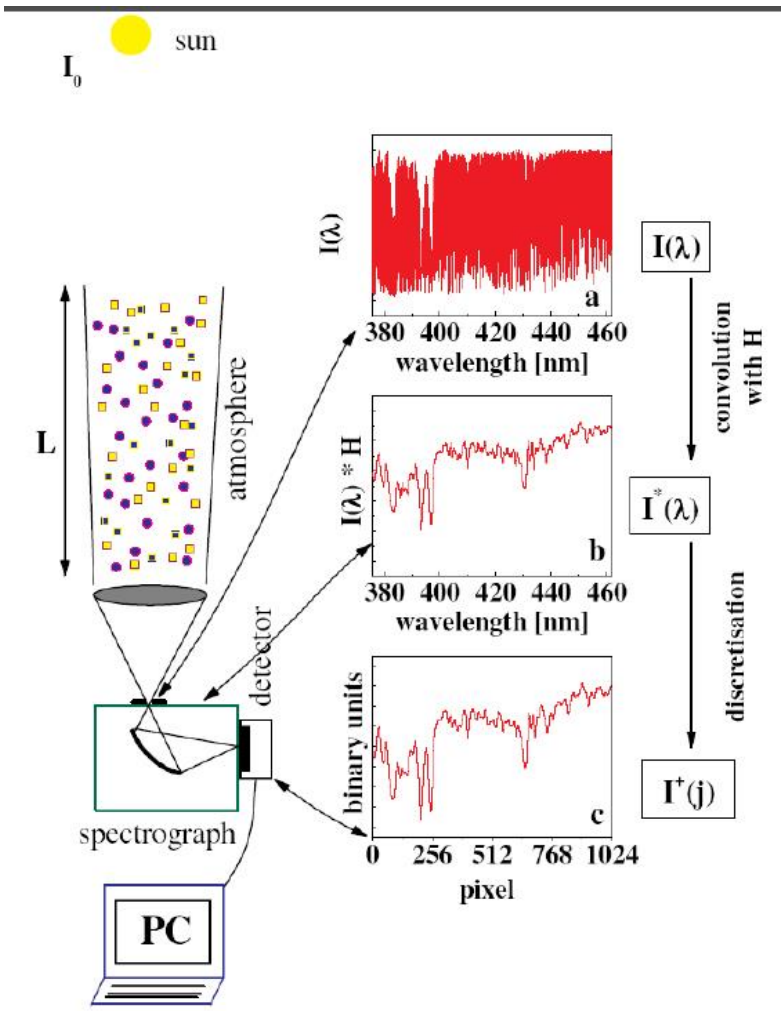
**Absorptionswirkungsquerschnitte von Spurengasen in der Atmosphäre**

Der wellenlängenabhängige Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ ist ein Maß dafür, wie gut elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Wellenlänge von einem Gas bei gegebener Konzentration absorbiert wird. Im Teilchenmodell kann man sich $\sigma$ anschaulich vorstellen als eine jedem Targetteilchen zugeordnete Trefferfläche. So hat $\sigma$ auch die Maßeinheit einer Fläche. Dies ist aber lediglich eine Vorstellungshilfe; das wird schon daran deutlich, dass man sich diese „Trefferfläche“ je nach Wellenlänge der eintreffenden Strahlung unterschiedlich groß vorstellen muss. Die Wirkungsquerschnitte von Molekülen sind deshalb viel komplizierter als die von Atomen, weil bei einem Molekül bei der Absorption eines Lichtquants nicht nur der Übergang des Elektrons in einen höheren Energiezustand angeregt werden kann sondern das Molekül gleichzeitig seinen Schwingungs- und Rotationszustand ändern kann.
Die folgende Abbildung zeigt differentielle Absorptions-Wirkungsquerschnitte von Spurengasen in der Atmosphäre als Funktion der Wellenlänge. Jedes Molekül hat einen charakteristischen Fingerabdruck, der mit hoher Sensibilität nachgewiesen werden kann.



**Die Messapparatur**

Das zu messende Licht der Lichtquelle ohne absorbierendes Gas bzw. dasselbe Licht hinter einem Gasabsorber wird durch ein Teleskop gesammelt und mit einer Quarzfaser zum Gitterspektrometer transportiert. Am Eingang des Spektrometers wird das ankommende Licht zu einem parallelen Strahl aufgeweitet und dieser beleuchtet dann das Gitter, das ihn in seine Wellenlängenanteile zerlegt. Das vom Gitter gebeugte Licht wird auf die Brennebene abgebildet in der ein CCD-Halbleiterdetektor mit 1500 empfindlichen Zeilenpixeln steht. Dieser misst das Beugungsbild. Durch ihre Pixelposition wird die Wellenlänge und durch die in der Belichtungszeit aufgesammelte Ladung die Intensität der Strahlung im Wellenlängenintervall des Pixels gemessen.




Die größte Herausforderung der Messung ist es, sehr kleine Intensitätsunterschiede im Bereich von 1 Promille stabil zu messen. Das erfordert hauptsächlich, dass der Detektor und die Elektronik auf konstanter Temperatur gehalten werden – auf Bruchteile eines Grads genau. An die spektrale Auflösung werden dagegen keine sehr hohen Anforderungen gestellt, die Wellenlänge wird auf 0,5 nm genau aufgelöst. Das Prinzip der Messung wird in der Abbildung rechts illustriert.

**Wellenlänge λ[nm]**

*Hinweis: jede Digitalkamera nutzt zur Bildspeicherung einen CCD-Detektor.*

Die Messwerte müssen jeweils um apparativ bedingte Abweichungen korrigiert werden. Zum einen gibt es einen Offset, bedingt durch eine schon ohne Messung in jedem Pixel der CCD-Kamera vorliegende Anfangsladung, zum anderen sind die fließenden Ströme bei Dunkelheit nicht exakt Null. Die Software ist so programmiert, dass die Offset- und Dunkelstromkorrektur nach jeder Messung durch Drücken der Taste F3 durchgeführt wird. (Offset und Dunkelstrom wurden für diesen Zweck vorher von den Betreuern gemessen.)

**Die Methode: Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)**

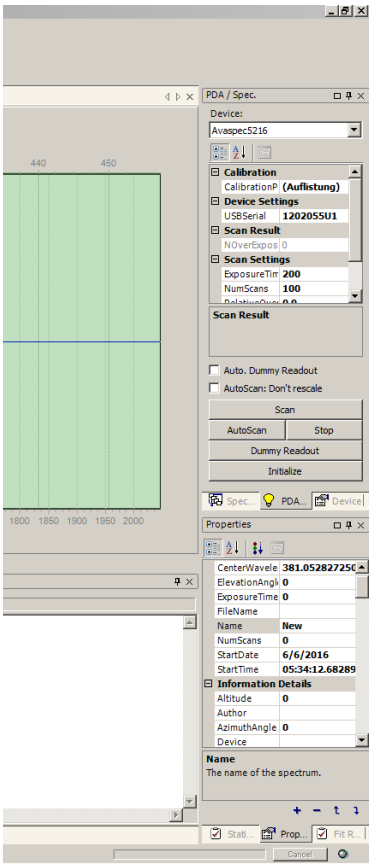
Man misst das Spektrum in einem durch das Spektrometer vorgegebenen Wellenlängenbereich zwei Mal:

$I_0[\lambda]$: Intensität der Strahlung mit kürzerem Weg durch das interessierende Gas

$I[\lambda]$:Intensität der Strahlung mit längerem Weg durch das interessierende Gas

In dem Unterschied zwischen diesen beiden Spektren steckt die Information über das Gas. Man interessiert sich also für die absorbierten Anteile des Spektrums, daher *Absorptionsspektroskopie*. Da das Ganze nicht nur bei einer Wellenlänge durchgeführt wird, sondern „differenziert“ oder *differenziell* bei verschiedenen Wellenlängen aus dem optischen Bereich (also sichtbares Licht, UV- oder IR-Strahlung), heißt die Methode *differenzielle optische Absorptionsspektroskopie* oder kurz *DOAS*.
Im Idealfall ist $I_0[\lambda]$ das Spektrum der Strahlung, die überhaupt nicht durch das Gas gegangen ist. Diesen Fall, entsprechend der Abbildung bei Einführung des Lambert-Beer-Gesetzes, haben wir aber nur in einem Laborversuch vorliegen, bei dem die Konzentration von $NO_2$ in einer Glasküvette ermittelt wird. Bei Messungen in der Atmosphäre wäre das nur dann der Fall, wenn wir eine zweite Messung außerhalb der Atmosphäre (z.B. durch einen Satelliten) durchführen würden, was aber in aller Regel unpraktikabel ist.
Die Messungen werden mit der am Institut für Umweltphysik Heidelberg entwickelte Software *DOASIS* durchgeführt und ausgewertet.

## DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER EXPERIMENTE




Für das Schülerlabor an der IGH sind drei Messungen vorgesehen:

- Bestimmung der Konzentration von $NO_2$ in einer Glasküvette
- Bestimmung der Konzentration von Ozon ($O_3$) in der Stratosphäre
- Bestimmung der Konzentration von $NO_2$ in Bodennähe (→ Richtung Autobahn)

**Grundsätzliches Vorgehen (**bei allen drei Messungen)

- Betreuer fährt Programm hoch und stellt sicher, dass die Temperaturkontrolle eingeschaltet ist und die Verbindung zwischen PC und Spektrometer durch Anwahl der korrekten Seriennummer hergestellt ist. Das Fenster *Device* rechts oben sollte dann aussehen wie rechts gezeigt.

Gehen Sie bei jeder einzelnen Messung vor wie folgt:

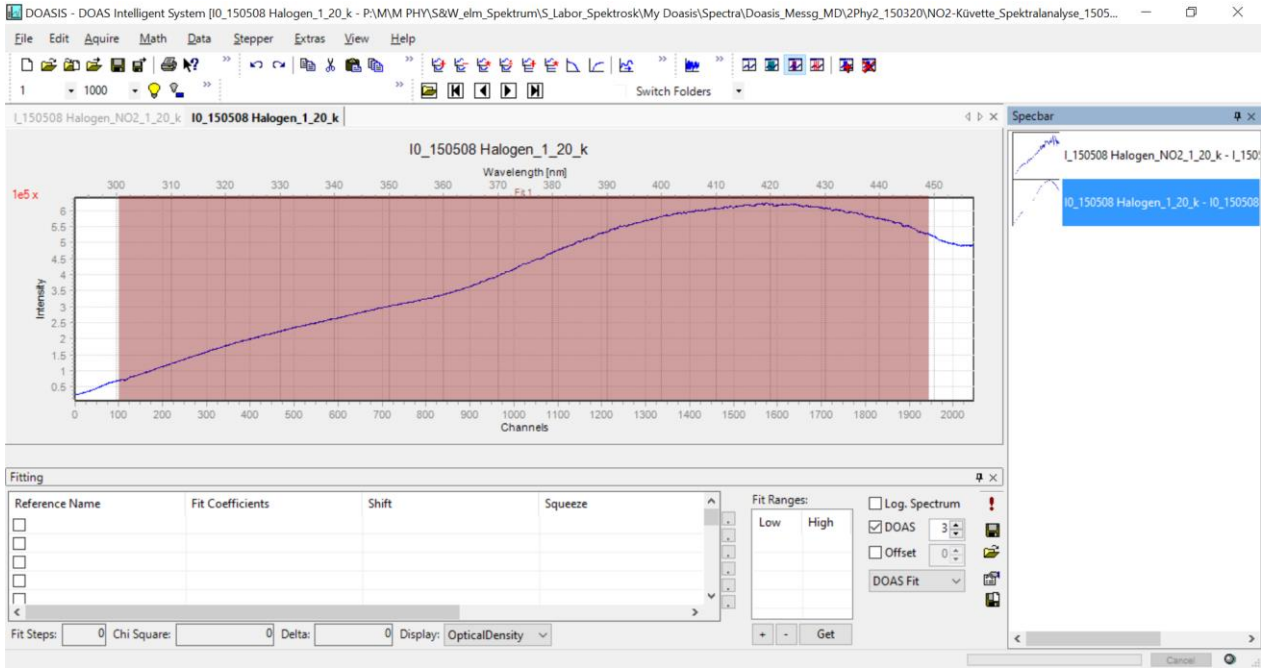
- Klicken Sie links oben auf *New*, um ein neues Messfenster zu öffnen (*Icon ganz links* oder im Menü *File*). Sie werden aufgefordert, das Spektrum zu benennen. Nach Klick auf *OK* erscheint über dem Messfenster der von Ihnen eingegebene Name.
- Geben Sie im Fenster *PDA/Spec* im Bereich *ScanSettings* unter *Exposure time* die Belichtungszeit ein (z.B. 40). Diese ist in ms angegeben.
- Geben Sie dann unter *NumScans* eine von 1 verschiedene Zahl ein, wenn über mehrere Scans gemittelt werden soll.
- Klicken Sie etwas weiter unten auf *Scan.*
- Klicken Sie *F3* für die automatische Offset-/Dunkelstromkorrektur.
- Klicken Sie links oben auf Speichern (Icon mit Diskette oder in *File* (Menü). Wenn Sie nichts weiter tun, wird nun der vorher von Ihnen gewählte Name des Spektrums als Dateiname übernommen. Die Betreuer informieren Sie über den Speicherort.

Nun sind Sie bereit:

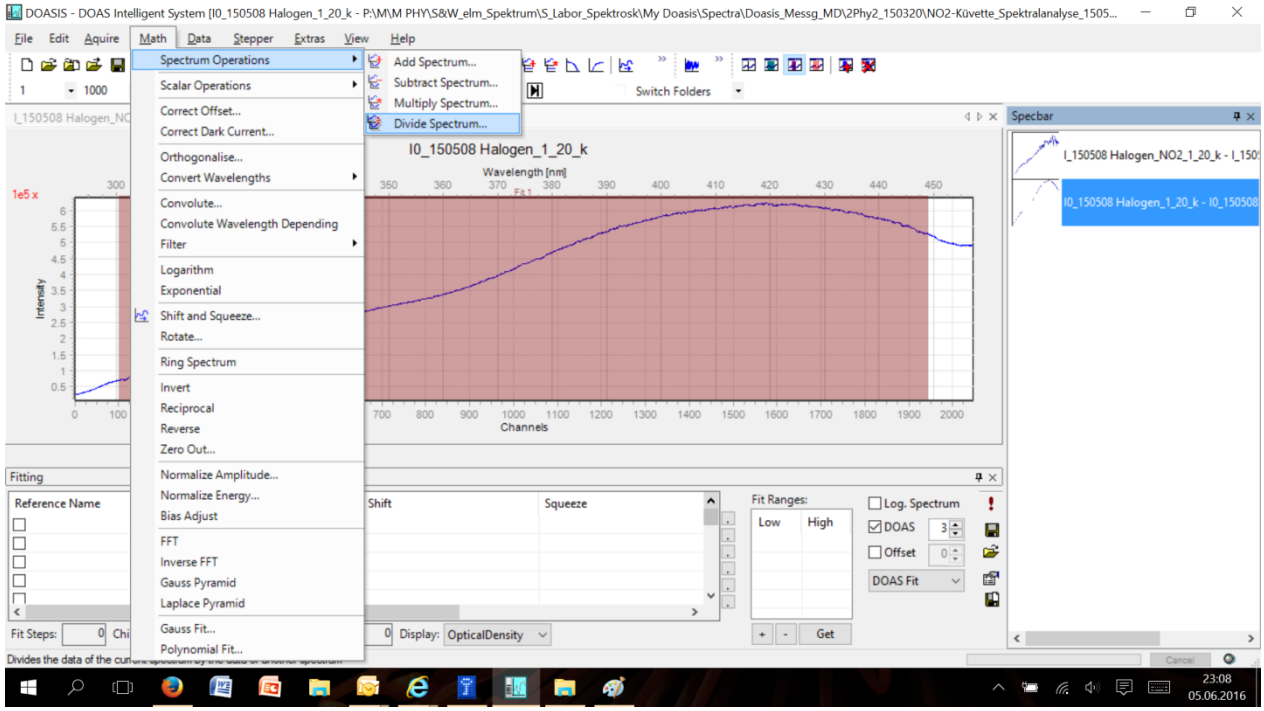
- Messen Sie $I_0[\lambda]$ und $I[\lambda]$. Die Einstellungen hängen dabei von der Zielsetzung ab.
- Die Spektren werden nun per USB-Stick oder über einen öffentlichen Ordner im Netzwerk auf andere Rechner übertragen, so dass die Auswertung nun in Zweiergruppen durchgeführt werden kann.

Nun muss mit Hilfe von $I_0[\lambda]$ und $I[\lambda]$ die optische Dichte $\sigma[\lambda]\times c\times L$ ermittelt werden.

- Öffnen Sie dazu beide Spektren über das Menü *file* und dann *Open*, gefolgt von der Anwahl des richtigen Ordners, die beiden gemessenen Spektren. Sie müssen rechts im Fenster *Specbar* erscheinen (während die Haupt-Abbildung nur das zuletzt geöffnete Spektrum zeigt). Sehen Sie *Specbar* nicht, können Sie es unter *View* (Menü) → *Docking Window* anwählen. Vgl. Abbildung nächste Seite.




- Nun wird $I_0[\lambda]$ durch $I[\lambda]$ dividiert. Klicken Sie dazu in *Specbar* auf $I_0[\lambda]$. Gehen Sie dann auf *Math*(Menü) → *Spectrum Operations* → *Divide Spectrum* (vgl. nächste Abbildung).




- Dann öffnet sich ein Fenster, das es ermöglicht, $I[\lambda]$ anzuwählen (der schwarze Punkt muss sich auf *Normal* befinden, dann *OK* klicken). Nun wird das Quotientenspektrum logarithmiert. Klicken Sie dazu auf *Math*(Menü) → *Logarithm*.

- Das nun sichtbare Bild zeigt die optische Dichte **σ (λ) · c · L** abhängig von der Wellenlänge.
- Speichern Sie es mit Hilfe von *Save as* als separate Datei ab, z.B. unter dem Namen *LN_I0_durch_I.*

Aus der optischen Dichte muss nun die Konzentration ermittelt werden. σ(λ) ist in aller Regel aus Labormessungen bekannt. Durch Fitten der optischen Dichte an σ(λ) kann nun auf jeden Fall die *Säulenhöhe* c×L ermittelt werden. Ist L nicht genau bekannt, wie z.B. bei der Messung der Ozon-Säulenhöhe in der Stratosphäre, bleibt es dabei. Ist L bekannt, wie im Fall der Glasküvette, kann die Konzentration c nun leicht durch Division durch L ermittelt werden.

- Um den Fit durchführen zu können, muss die aus Labormessungen exakt bekannte Funktion σ(λ) für das zu messende Gas geöffnet werden und im Fenster *Specbar* sichtbar sein (ggf. Betreuer fragen).
- Machen Sie σ(λ) nun zusätzlich sichtbar, indem Sie *View* → *Add Overlay* wählen. Dort muss zusätzlich zur gewünschten Funktion *Fit all overlays* angewählt sein.
- Klicken Sie nun im Fenster *Fitting* das obere, linke Kästchen an. Klicken Sie jetzt neben das Kästchen, in dem nun ein Haken gesetzt ist. Es erscheint nun ein Fenster, dass es Ihnen ermöglicht, σ(λ) auszuwählen.
- Nun ist ein Fit-oder Anpassungsbereich (rosarot unterlegt) festzulegen (finden Sie selbst heraus, wie der rosarote Bereich verändert werden kann). Dazu wird ein Wellenlängen-bereich ausgewählt, in dem die optische Dichte und σ(λ) sehr ähnlich sind. (Das bedeutet, dass die optische Dichte hier durch den interessierenden Stoff dominiert ist.)
- Klicken Sie nun unter *Fit Ranges* auf *Get*.
- Führen Sie nun den Fit durch, indem Sie auf das *rote Ausrufezeichen* klicken.
- Es erscheint nun das folgende Fenster:

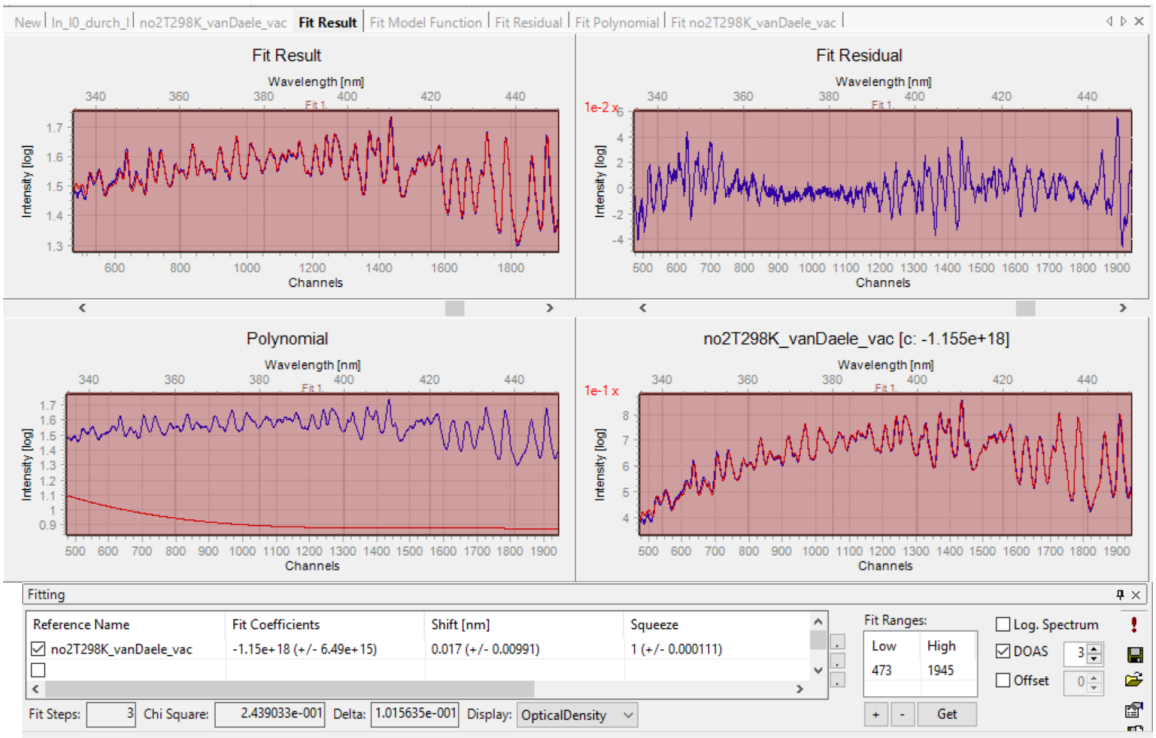



*Abb.7: Fitergebnis der Küvettenmessung im ausgewählten Wellenlängenbereich. Die angepasste Kurve (rot) an die Messkurve (blau) ist links oben gezeigt. Beachten sie die Anpassungskoeffi-zienten im Fitfenster: nL = (1.15E18* $\pm\, 6{,}49E + 15)$ *, Shift = 0.017 nm und Squeeze = 1.*
*Mit den letzten beiden Werten wird die Wellenlängenskala der Messung korrigiert.*

In den Grafiken werden hier angezeigt:

Im Fenster *FIT-Result* wird die Messung der otischen Dichte (blau) mit der angepassten Fitkurve (rot) verglichen. Beide Kurven sollten gut übereinstimmen.

*FIT-Residual* entspricht der Differenz dieser beiden Kurven. Es sollte um Null schwanken und sehr klein sein (typisch 1% der Messwerte).

Mit *Polynomial* (rote Kurve) berücksichtigt man den Anstieg und Abfall der Messwerte über einen größeren Wellenlängenbereich; durch Differenzbildung wird eine bessere Untersuchung der Kleinstrukturen ermöglicht.

*NO2gefaltet* ist die Anpassung des verbleibenden differentiellen Wirkungsquerschnittes (Messung – Polynom) an die Messung.

Im Fitting-Fenster werden als Werte angezeigt:

*FitCoeffizient*: dieser Wert (sein Betrag) ist das gesuchte $n \times L$; durch Division durch die Länge erhält man die Konzentration (hier je nach Messung: $NO_2$ oder $O_3$). Hat man zwei Messungen mit verschieden langen, aber von Null verschiedenen Wegen durch das Gas, hat man statt $n \times L$ die Größe $n \times \Delta L$. $\Delta L$ muss ggf. durch Rechnung ermittelt werden.

*Shift* (engl: Verschiebung) gibt die für die beste Anpassung der Messkurve an den Wirkungsquerschnitt nötige $\lambda$-Verschiebung (Translation) der Messkurve an. Der Shift sollte sehr klein sein (<0.4nm).

*Squeeze* (engl. to squeeze - drücken, quetschen, strecken) gibt die für die Anpassung nötige Dehnung/Streckung der $\lambda$-Skala an. *Squeeze* sollte nahe 1 sein.

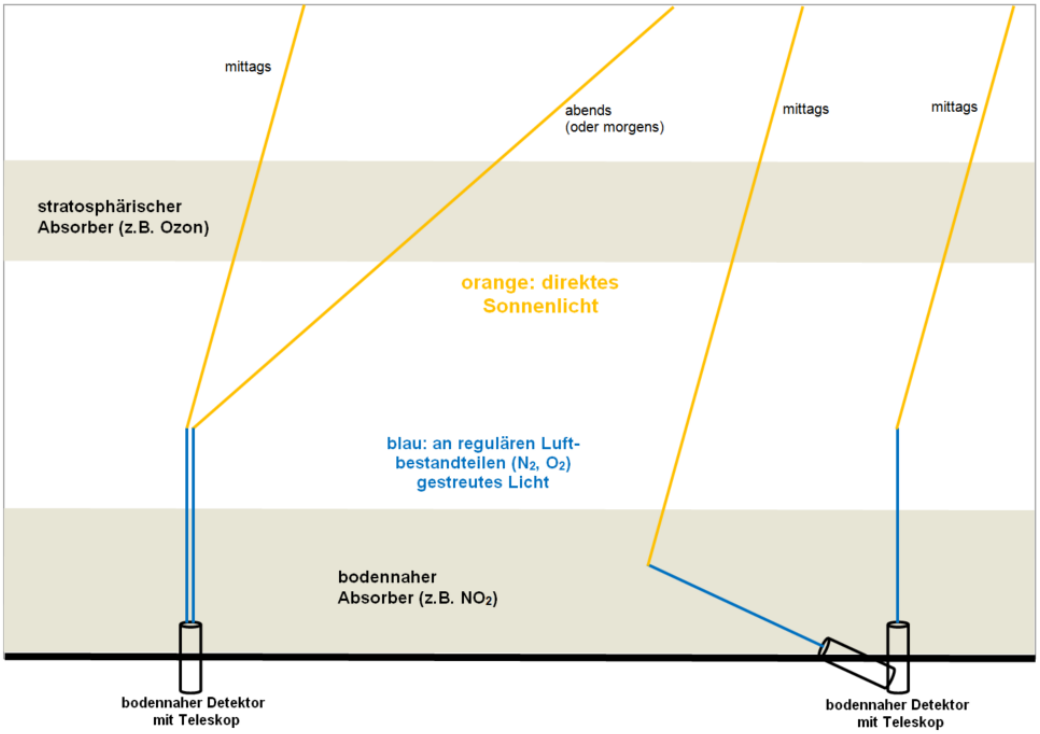
**Bestimmung der Konzentration von $NO_2$ in einer Glasküvette**

Verbinden Sie hier das Glasfaserkabel mit der Halterung auf dem Experimentiertisch. Benutzen Sie die Halogenlampe. $I_0(\lambda)$ wird mit einer leeren Küvette aufgenommen, $I(\lambda)$ mit einer $NO_2$-gefüllten Küvette. Zur Auswertung wird der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ mit Dateinamen *NO2T298K_VanDaele_vac* verwendet. Der Fitkoeffizient wird dann durch die Länge *L* der Küvette dividiert und man erhält so die $NO_2$-Konzentration.

**Bestimmung der Konzentration von Spurengasen in der Atmosphäre**

Verbinden Sie hier das Glasfaserkabel mit der Verlängerung. Diese führt dann zum Teleskop, das am Fenster angebracht werden kann (Betreuer fragen).

Hier werden zwei verschiedene Strategien angewendet, je nach dem, ob das interessierende Spurengas sich in der Stratosphäre befindet (Ozon) oder in Bodennähe ($NO_2$). Die folgende Abbildung zeigt, dass die Einstellungen so zu wählen sind, dass das eingehende Licht durch die interessierende Schicht verschieden lange Wege, durch die nicht interessierende Schicht gleich lange Wege zurücklegen muss.




Im Fall der Ozonmessung werden Messungen zu verschiedenen Tageszeiten durchgeführte Messungen benötigt. Aufgrund der begrenzten Länge des Praktikums wurde die Abend-/bzw. Morgenmessung schon vorab von den Betreuern durchgeführt. Das weitere Vorgehen bis zur Bestimmung des Fitkoeffizienten geschieht nach dem oben beschreibenen Verfahren. Dieser hat nun die Bedeutung des *Säulenhöhenunterschieds.* Also Fittkoeff. = $\Delta L \times c = (L_{morgens} - L_{mittags}) \times c$. Daraus kann mit etwas Trigonometrie und Ermittlung der Sonneneinstrahlungswinkel zu den Messzeiten die Säulenhöhe $L \times c$ bestimmt und mit Literaturwerten verglichen werden (→ die Betreuer helfen).
Im Fall von $NO_2$ werden beide Messungen zur gleichen Tageszeit, aber bei unterschiedlichen Teleskopwinkeln durchgeführt ("Zenit" versus "schräg"). Bei der Fitprozedur kommt nun noch eine weitere Korrektur dazu (*Ringkorrektur*), die im Zusammenhang mit störenden Streuphänomenen steht (→ die Betreuer helfen).

**Viel Spaß beim Experimentieren!**

Stand: 16.5.2017