

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich – Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht – Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Kai Uwe Mettendorf
aus Kusel

Tag der mündl. Prüfung: 20.12.2005

Aufbau und Einsatz eines Multibeam Instrumentes zur DOAS-
tomographischen Messung zweidimensionaler
Konzentrationsverteilungen

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Platt
Prof. Dr. Bernd Jähne

Aufbau und Einsatz eines Multibeam Instrumentes zur DOAS-tomographischen Messung zweidimensionaler Konzentrationsverteilungen

Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste tomographische Langpfad DOAS Messungen (TOM-DOAS) an der Autobahn A656 vorgenommen. Mit zwei Langpfad DOAS Instrumenten wurde abwechselnd entlang von 16 Lichtwegen gemessen. Aus den Messungen konnten zweidimensionale Konzentrationsverteilungen von NO_2 , SO_2 und O_3 senkrecht zur Fahrbahnrichtung rekonstruiert werden. Für die Rekonstruktion wurden die Messungen über 5-7 Stunden gemittelt.

Die räumliche Auflösung der tomographischen Messung ist durch die Anzahl der Lichtwege begrenzt, das zeitliche Auflösungsvermögen durch die Fluktuation der Konzentrationsverteilung und der Anzahl von Lichtwegen, die simultan gemessen werden können. Um beides zu verbessern wurde ein Langpfad DOAS Instrument entwickelt, das die simultane Messung entlang von bis zu sechs Lichtwegen ermöglicht. Aufgrund dieser Eigenschaft wird es als Multibeam Instrument (MBI) bezeichnet. Die Nachweisgrenzen, die mit diesem Instrument erzielt werden können, sind vergleichbar denen eines konventionellen DOAS Instrumentes. Multibeam Instrumente wurden erfolgreich bei einer Testkampagne in einer Fabrikhalle und der FORMAT II Kampagne eingesetzt.

Bei der LP-TOM-DOAS Testkampagne wurde eine bekannte, eindeutig definierte Konzentrationsverteilung von NO_2 mit einem Messaufbau bestehend aus drei Multibeam Instrumenten und 39 Lichtwegen gemessen. Die rekonstruierten Konzentrationsverteilungen stimmen im Rahmen der verwendeten Diskretisierung gut mit der realen Konzentrationsverteilung überein, z. B. ist die Abweichung von der rekonstruierten und realen Gesamtkonzentration im Messfeld kleiner als 20%.

Development and application of a Multibeam Instrument for DOAS tomographic measurements of two dimensional concentration distributions.

Abstract:

First tomographic Long path DOAS (LP-TOM-DOAS) measurements were performed at the motorway A656. Sequential measurements along 16 light paths were conducted with two LP DOAS instruments. Two dimensional concentration distributions of NO_2 , SO_2 and O_3 perpendicular to the motorway were reconstructed from the measurements. For the reconstructions the measurement data were averaged over 5-7 hours.

The spatial resolution depends on the number of light paths. The temporal resolution depends on the number of light paths measured simultaneously. A new LP DOAS instrument was developed to improve both. The new instrument is called Multibeam Instrument. It allows the simultaneous measurement along 1 to 6 light beams. The detection limits achieved with this instrument are comparable to those of a conventional LP DOAS instrument. During a test campaign and during the FORMAT II campaign successful measurements with Multibeam instruments were performed.

In the LP-TOM-DOAS test campaign well known concentration distributions of NO_2 were measured with a measurement setup consisting of 39 light paths and three Multibeam instruments. The reconstructed concentration distributions agree well with the real concentration distributions, for example the real and reconstructed concentration in the measurement area differ by less than 20%.

Inhaltsangabe

1.	Einleitung	1
2	Atmosphärische Chemie von NO_2 , O_3 , H_2CO , SO_2 und HONO	3
2.1	Stickoxide.....	3
2.1.1	Troposphärische NO_x -Quellen.....	3
2.1.2	Stickoxid Chemie in der Troposphäre	4
2.1.3	Troposphärische NO_x -Senken.....	5
2.2	Ozon (O_3).....	6
2.3	Formaldehyd (H_2CO)	8
2.4	Schwefeldioxid (SO_2).....	9
2.5	Salpetrige Säure (HONO)	9
3	Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS).....	11
3.1	Das DOAS Prinzip	11
3.2	Mathematische Beschreibung eines DOAS Spektrums.....	14
3.3	Auswertung von DOAS Spektren.....	16
3.4	Abschätzung des Messfehlers und der Nachweisgrenze	18
3.5	Mit DOAS messbare Spurengase.....	20
4.	Tomographie	23
4.1.	DOAS-Tomographie (Tom-DOAS)	24
4.2.	Tomographische Rekonstruktion	24
4.2.1.	Diskretisierung	25
4.2.2.	Vorwärtsmodellierung der Säulendichten.....	27
4.2.3.	Formulierung des linearen diskreten inversen Problems.....	28
4.2.4.	Lineare Gleichungssysteme.....	30
4.2.5.	Lösungsalgorithmen.....	31
4.2.5.1.	Algebraische Rekonstruktions-Technik (ART).....	31
4.2.5.2.	Simultane Iterative Rekonstruktions-Technik (SIRT).....	33
4.2.5.3.	Simultane Algebraische Rekonstruktions-Technik (SART)	33
4.2.6.	Weitere Iterative Methoden zur Lösung von linearen Gleichungssystemen.....	33
4.2.6.1.	Smooth Basis Function Method (SBFM)	34
4.2.6.2.	Singulärwert-Zerlegung	34
4.2.6.3.	Monte Carlo Methode	34
4.3.	Beurteilung der Qualität einer Rekonstruktion	35
4.3.1.	Der Fehler der Rekonstruktion	35
4.3.2.	Weitere Qualitätskriterien	36

4.3.3.	Daten Residuum	36
4.3.4.	Abweichung der rekonstruierten Konzentrationsverteilung von der realen Konzentrationsverteilung.....	37
4.3.5.	Fehler der Bestimmung der Position des Maximums der Konzentrationsverteilung („Peak Location Error“)	37
5	Messungen von Kraftfahrzeugemissionen und erste tomographische DOAS Messungen	39
5.1	Die BAB II Kampagne	39
5.2	Messbedingungen und -konzept.....	42
5.3	Kraftfahrzeugverkehr auf der A 656	44
5.4	Langpfad DOAS Messungen.....	47
5.4.1	DOAS Auswertung	50
5.4.2	Nachweisgrenzen	51
5.4.3	Gemessene Mischungsverhältnisse.....	51
5.4.3.1	Mischungsverhältnisse NO ₂	52
5.4.3.2	Mischungsverhältnisse O ₃	53
5.4.3.3	Mischungsverhältnisse SO ₂	54
5.4.3.4	Mischungsverhältnisse H ₂ CO	55
5.5	Messungen von NO, NO _x in verschiedenen Höhen an den Krantürmen	56
5.5.1.1	Stickstoffmonoxid (NO).....	56
5.5.1.2	Stickoxide (NO _x).....	57
5.6	Vertikalprofile im Luv und Lee	58
5.7	Diskussion der Vertikalprofile	72
5.7.1	Fehlerbetrachtung	72
5.7.2	Die Konzentrationsprofile	75
5.8	Bestimmung von Kraftfahrzeugemissionen.....	84
5.8.1.1	NO ₂ - und NO _x -Emission	85
5.8.1.2	SO ₂ -Emission	87
5.8.1.3	Abschätzung der H ₂ CO-Emissionen	89
5.8.1.4	Vergleich von gemessenen und modellierten Kraftfahrzeugemissionen.....	90
5.9	Rekonstruktion zweidimensionaler Konzentrationsverteilungen.....	91
5.9.1	Fazit für weitere tomographische Langpfad DOAS Messungen.....	97
6	Planung, Konstruktion und Charakterisierung des Multibeam DOAS Instrumentes.....	99
6.1	Aufbau eines konventionellen Langpfad DOAS Instrumentes	100
6.2	Erfahrungen mit bisherigen LP DOAS Instrumenten.....	101
6.3	Planung des Multibeam DOAS Instrumentes (MBI).....	102
6.3.1	Das Prinzip des Multibeam DOAS Instrumentes (MBI).....	102
6.3.2	Position der Spiegel und der Lampe	103

6.3.3	Abschätzung der Lichtbilanz.....	107
6.3.4	Änderung der Lichtbilanz bei schrägen Strahlen.....	114
6.3.4.1	Blendenwirkung	114
6.3.4.2	Sphärische Aberration, Astigmatismus und Koma.....	115
6.3.4.3	Einfluss der Abbildungsfehler auf die Lichtbilanz:.....	117
6.4	Charakterisierung des Multibeam Instrumentes	120
6.4.1	Die CCD Kamera	120
6.4.2	Spektrograph.....	126
6.4.3	Streulicht im Spektrographen	126
6.4.4	Streulicht im Teleskop.....	131
6.4.5	Gitter- und Detektorstrukturen	131
6.4.6	Externe Umlenkspiegel.....	133
6.4.7	Kurzschlussystem.....	133
6.4.8	Nachweisgrenzen	134
6.5	Atmosphärische Messungen mit einem Multibeam Instrument	135
6.5.1	Stabilität der Justage.....	135
6.5.2	Auswertung der Spektren.....	136
6.5.3	Vergleich zwischen verschiedenen Lichtstrahlen.....	136
6.5.4	Vergleich der räumlichen und zeitlichen Auflösung eines Multibeam Instrumentes mit einem konventionellen Langpfad DOAS Instrumentes.....	143
7	Die DOAS Tomographie Validationskampagne	145
7.1	Experimenteller Aufbau	145
7.1.1	Die Messgeometrie	145
7.1.2	Die Konzentrationsverteilungen	148
7.2	Auswertung, Messfehler und Korrektur der Daten.....	150
7.2.1	DOAS Auswertung	150
7.2.2	Messfehler	151
7.2.3	Korrektur der NO ₂ Konzentrationsabnahme im Behälter	151
7.3	Vorwärtsmodellierung der Säulendichten.....	153
7.3.1	Beschreibung des Modells.....	153
7.3.2	Fehler des Modells	154
	Positionsfehler.....	154
	Strahldurchmesserfehler	155
	Zusammenfassung der Fehler.....	156
7.3.3	Vergleich der gemessenen und modellierten Säulendichten	156
7.4	Zwiedimensionale Rekonstruktionen.....	158
7.5	Schlußfolgerung für Atmosphärische Messungen	164
8.	Diskussion und Ausblick.....	167

A	Konstruktionszeichnungen	171
A.1	Sendeteleskop: Seitenansicht	171
A.2	Empfangsteleskop: Draufsicht.....	172
B	Daten der CCD Detektoren	173
C	Die Messsoftware	175
C.1	Eigene Routinen	176
C.2	Die GEO-Datei	178
C.3	Die INI-Datei	179
C.3.1	Erklärung der Parameter in einer Ini-Datei.....	180

1. Einleitung

Mit Hilfe der Differenziellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) wird die Absorption eines Spurengases entlang des Lichtweges gemessen. Ist der Absorptionsquerschnitt des Spurengases im Wellenlängenintervall, in dem die Messung erfolgt, bekannt, lässt sich aus der Stärke der Absorption eine so genannte Säulendichte (Moleküle/cm²) und daraus die mittlere Konzentration des Spurengases entlang des Lichtweges berechnen [z. B. Platt, 1994].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mit Langpfad (LP) DOAS Instrumenten durchgeführt. Diese werden seit Mitte der 70er Jahre für die Messung troposphärischer Spurengase eingesetzt. Abhängig vom Wellenlängenintervall können verschiedene Spurengase gemessen werden. In Städten und an Autobahnen gehören im Wellenlängenintervall zwischen 300-400 nm NO₂, O₃, SO₂, H₂CO und HONO zu den stärksten Absorbern. Diese Spurengase spielen eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Photo-smog, z. B. entsteht aus Luftsauerstoff O₂ und Stickstoffdioxid NO₂ bei gleichzeitiger Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge < 420 nm Ozon (siehe auch Kapitel 2). Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind abhängig von der lokalen Konzentration der Spurengase und der Einstrahlung.

Mit Langpfad DOAS Instrumenten kann aber nur die mittlere Konzentration der Spurengase entlang des Lichtweges gemessen werden. Lokale Maxima können diesen Mittelwert überschreiten. Dies kann z. B. bei sich stark lokal ändernden Konzentrationsverteilungen zu Fehlern bei der Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Eine Messung der lokalen Konzentrationsverteilung der Spurengase kann dies verbessern.

LP DOAS Messungen eignen sich prinzipiell für den Einsatz bei tomographischen Messungen. Bei einer tomographischen LP DOAS Messung kann bei geeigneter Wahl der Lichtwege die Konzentrationsverteilung der Absorber aus den Messungen rekonstruiert werden. Einige Verfahren hierzu werden in Kapitel 4 behandelt.

Erste LP DOAS Tomographie Messungen der Konzentrationsverteilungen von Spurengasen wurden während einer Messkampagne an der A656 zwischen Heidelberg und Mannheim durchgeführt [Pundt et al., 2005]. Kapitel 5 befasst sich mit diesen Messungen. Die Ortsauflösung der tomographischen Messungen war durch die Anzahl der Lichtwege begrenzt [Laeppele et al., 2004]. Die Zeitauflösung war aufgrund der starken Fluktuation der Konzentrationsverteilung durch die Anzahl der Lichtwege, die simultan gemessen werden könnten, begrenzt. Die Messungen verdeutlichten die prinzipiellen Möglichkeiten von LP DOAS Tomographie zur Messung von Emissionen und zur Validierung von mikroskaligen Chemie Transport Modellen (CTM).

Um die Anzahl der Lichtwege, die simultan ohne großen Aufwand gemessen werden können, zu erhöhen, wurde ein neuartiges Langpfad DOAS Instrument entwickelt. Dieses LP DOAS Instrument erlaubt eine gleichzeitige Messung mit bis zu sechs Lichtstrahlen. Aufgrund dieser Eigenschaft wird es als Multibeam Instrument (MBI) [Pundt und Mettendorf, 2005] bezeichnet. Bei Verwendung von drei Instrumenten dieses Typs können simultan bis zu 18 Lichtwege gemessen werden. Planung, Konstruktion und Charakterisierung des Multibeam Instrumentes, wie in Kapitel 6 beschrieben, war ein Schwerpunkt der hier vorgestellten Arbeit.

Zur Demonstration der Möglichkeiten zwei dimensionaler tomographischer Langpfad DOAS Messungen mit drei Multibeam DOAS Instrumenten wurde eine Testkampagne in einer leerstehenden Fabrikhalle in Heidelberg durchgeführt [Mettendorf et al., 2005]. Kapitel 7 behandelt die Messungen und Ergebnisse der Testkampagne.

2 Atmosphärische Chemie von NO_2 , O_3 , H_2CO , SO_2 und HONO

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Differenzieller Optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS) im Wellenlängenintervall zwischen 290 nm – 370 nm die Absorptionsstrukturen verschiedener Spurengase gemessen. In diesem Wellenlängenintervall liegen z. B. Absorptionsbanden von Stickstoffdioxid (NO_2), Ozon (O_3), Formaldehyd (H_2CO), Schwefeldioxid (SO_2) und salpetriger Säure (HONO). Diese Spurengase spielen eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Photo Smog. Ihre Konzentrationen in der Atmosphäre werden maßgeblich durch chemische Reaktionen beeinflusst. Im Folgenden werden deshalb ihre wichtigsten chemischen Reaktionen in der Troposphäre behandelt.

2.1 Stickoxide

Stickoxid ist ein Sammelbegriff für Verbindungen aus Stickstoff (N) und Sauerstoff (O). Zwei für die troposphärische Chemie wichtige Stickoxide sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2). Die Summe der Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 Konzentration wird als NO_x Konzentration bezeichnet ($[\text{NO}_x] = [\text{NO}_2] + [\text{NO}]$). NO_x wird hauptsächlich in Form von Stickstoffmonoxid NO in die Atmosphäre emittiert. Dies geschieht unter anderem bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, der Verbrennung von Biomasse (Waldbrände und Brandrodung), durch Bodenemissionen und durch Gewitter bzw. Blitze (siehe Tabelle 2.1).

NO_x -Quellen	Emission (10^{12} g/a)	Unsicherheit (10^{12} g/a)
Industrie und Verkehr	22	13-31
Flugverkehr	0.85	
Verbrennung von Biomasse	7.9	3-15
Blitze	5	2-20
Bodenemissionen	7	4-12
Gesamt	44	23-81

Tabelle 2.1: Einige anthropogene und natürliche Quellen von troposphärischem NO_x (z. B. [Lee et al., 1997]).

In den letzten hundert Jahren hat die NO_x Konzentration deutlich zugenommen. In Reinluftgebieten findet man NO_x Mischungsverhältnisse von einigen ppt während in großen Städten Mischungsverhältnisse höher als einige hundert ppb gemessen werden.

2.1.1 Troposphärische NO_x -Quellen

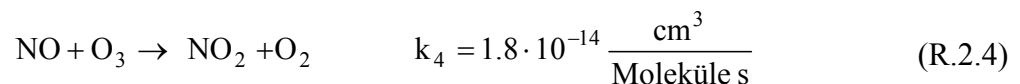
NO_x entsteht im Wesentlichen bei Verbrennungsprozessen oder durch Blitze in Form von NO (vergleiche Tabelle 2.1). Der dominierende Mechanismus bei der Produktion von NO ist der „Zel’dovich Mechanismus“. Bei Temperaturen $> 2000\text{K}$, wie sie bei Verbrennungsprozessen oder bei Blitzen entstehen, können Sauerstoffmoleküle (O_2) und Stickstoffmoleküle (N_2) dissoziiert werden. NO wird dann durch folgende Reaktionen gebildet:



Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der O_2 -Dissoziation und der O-N_2 -Reaktion findet eine NO -Bildung bevorzugt bei hohen Temperaturen statt. Wegen der ebenfalls hohen Aktivierungsenergie der Rückreaktion kann die aktuelle NO -Konzentration durch eine rasche Abkühlung eingefroren werden. Die höchsten NO -Produktionsraten werden deshalb bei Verbrennungsprozessen sehr hoher Temperaturen und einem darauf folgendem raschen Abkühlen der Gase beobachtet.

2.1.2 Stickoxid Chemie in der Troposphäre

Stickstoffmonoxid reagiert in der Atmosphäre mit Ozon (O_3) zu Stickstoffdioxid:



Der Wert der Reaktionskonstanten k_4 ist $1.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/(\text{Moleküle s})$ bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck vom 1 atm [Atkinson et al., 2004]. Stickstoffdioxid wird unter Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge unterhalb von 420 nm photolytisch in Stickstoffmonoxid und ein Sauerstoffatom im Grundzustand $\text{O}(^3\text{P})$ gespalten:



Die Photolyserate von Stickstoffdioxid $J(\text{NO}_2)$ hängt vor allem von der eingestrahlten Lichtintensität ab. Diese wiederum ist abhängig vom Aerosolgehalt der Luft, der Bewölkung und dem Sonnen-Zenit-Winkel. Bei klarem Himmel beträgt ein typischer Mittagswert $J(\text{NO}_2) = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

Das in Reaktion R.2.5 gebildete Sauerstoffatom kann mit einem Sauerstoff-Molekül zu Ozon reagieren:



Hierbei wird noch ein dritter Stoßpartner M zur Aufnahme der überschüssigen Energie benötigt.

Können weitere Reaktionen vernachlässigt werden, stellt sich zwischen NO , NO_2 und O_3 ein quasistationäres Gleichgewicht ein. Reaktion R.2.6 ist sehr viel schneller (die Lebensdauer von O beträgt ca. 10^{-5} s) als Reaktionen R.2.4 und R.2.5. Für die Berechnung des Gleichge-

wichts müssen deshalb nur Reaktion R.2.4 und R.2.5 berücksichtigt werden. Für das Konzentrationsverhältnis von NO zu NO₂, im photostationären Zustand gilt dann:

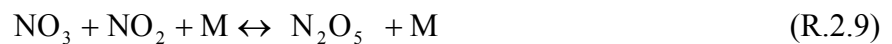
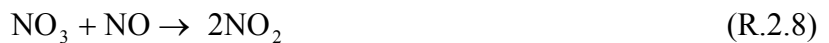
$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J(\text{NO}_2)}{[\text{O}_3] \cdot k_4} \quad (\text{R.2.1})$$

Das durch Gleichung 2.1 definierte Verhältnis der Konzentrationen von NO und NO₂ wird auch Leighton-Verhältnis genannt.

Nachts sind andere Prozesse von Bedeutung. Reaktion R.2.4 führt zu einer Umwandlung von NO zu NO₂ bei gleichzeitigem Ozonabbau. Aus der Reaktion von Ozon mit NO₂ bildet sich das NO₃ Radikal:



NO₃ kann wiederum mit NO und NO₂ reagieren. Bei der Reaktion mit NO₂ stellt sich ein Gleichgewicht mit N₂O₅ ein.



NO₃ spielt während der Nacht eine wichtige Rolle bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Während des Tages wird NO₃ sehr rasch photolysiert. Es hat eine Lebensdauer von einigen Sekunden.

2.1.3 Troposphärische NO_x-Senken

Troposphärisches NO₂ wird sowohl am Tage als auch in der Nacht abgebaut. Am Tag ist die Oxidation zu Salpetersäure (HNO₃) eine Senke für NO₂ in der Troposphäre.



Auch das während der Nacht gebildete N₂O₅ (R.2.7 und R.2.9) reagiert mit Wasser zu Salpetersäure (HNO₃).



Die gebildete Salpetersäure wird der Atmosphäre durch nasse und trockene Deposition rasch entzogen. Während der Nacht stellt die Bildung von NO₃-Radikalen und die Reaktion zu N₂O₅ eine bedeutende Senke für NO₂ dar.

2.2 Ozon (O₃)

Ozon wird nicht direkt emittiert sondern bei Anwesenheit von NO_x, flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) und UV-Strahlung photochemisch produziert. Ausgangspunkt für die Ozonproduktion in der Troposphäre ist die Photolyse von NO₂ (R.2.5). Das dabei freigesetzte Sauerstoffatom reagiert mit O₂ zu O₃ (Ozon):



Das gebildete Ozon kann mit NO wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wieder zu NO₂ reagieren. Bei Anwesenheit von CO bzw. VOCs und OH kann NO katalytisch zu NO₂ oxidiert werden. Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über die Bildung von Ozon in der Troposphäre.

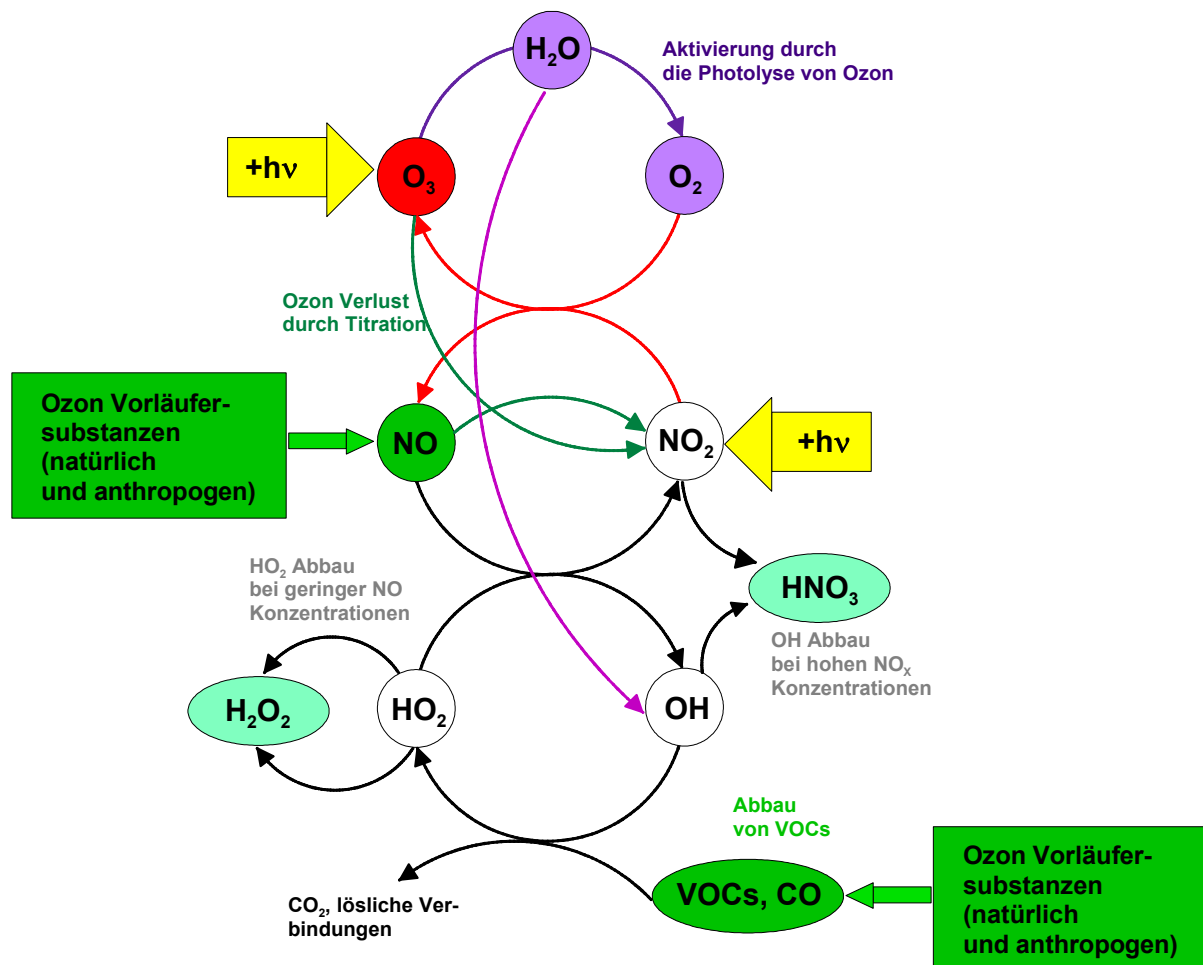
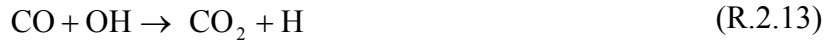


Abbildung 2.1: Überblick über die Bildung von troposphärischem Ozon einschließlich der wichtigsten Reaktionen. [Beirle, 2004 und darin angegebene Referenzen].

Ozon kann photolytisch gespalten werden. Abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge ergibt sich ein Sauerstoffmolekül O₂ und ein Sauerstoffatom im Grundzustand O(³P) oder im ersten angeregten Zustand O(¹D). Das Sauerstoffatom im Grundzustand reagiert nach R.2.6 sehr schnell wieder zu Ozon. Der direkte Übergang von O(¹D) zu O(³P) ist verboten. O(¹D) kann durch Stöße mit anderen Molekülen in den Grundzustand übergehen. Die für die troposphärische Chemie wichtigste Reaktion von O(¹D) ist dessen Reaktion mit Wasserdampf:



Das entstandene Hydroxyl-Radikal OH ist sehr reaktiv und greift in die meisten chemischen Prozesse in der Atmosphäre ein (siehe auch. Abbildung 2.1). Kohlenmonoxid reagiert mit OH zu Kohlendioxid und atomarem Wasserstoff:



Dieser reagiert mit einem Sauerstoffmolekül zu einem Hydroperoxyl-Radikal (HO_2).



Dieses kann NO zu NO_2 oxidieren. Gleichzeitig wird ein OH Radikal gebildet.



Während des oben beschriebenen Prozesses werden keine OH-Radikale zerstört, sondern es findet eine Umwandlung von OH in HO_2 und zurück statt. Die Radikale haben also die Funktion eines Katalysators. Der katalytische Prozess wird nur abgebrochen, wenn OH mit NO_2 reagiert (R.2.10) oder HO_2 mit sich selbst:



In einer Reihe von Experimenten wurde nachgewiesen, dass die Ozonproduktion bzw. der Ozonabbau abhängig von den NO_x und VOCs Anfangskonzentrationen ist (Abbildung 2.2). Für eine gegebene Anfangskonzentration von NO_x und VOC nimmt die Ozon Konzentration linear zu.

Wird bei einer gegebenen Anfangskonzentration von NO_x die VOCs Konzentration erhöht, so führt dies ab einer bestimmten VOC-Konzentration zu keiner weiteren Ozonkonzentrationszunahme (NO_x limitiertes Regime).

Wird bei einer festen Anfangskonzentration von VOC die NO_x Konzentration erhöht kann dies zu einer Abnahme der O_3 Konzentration führen (VOCs limitiertes Regime).

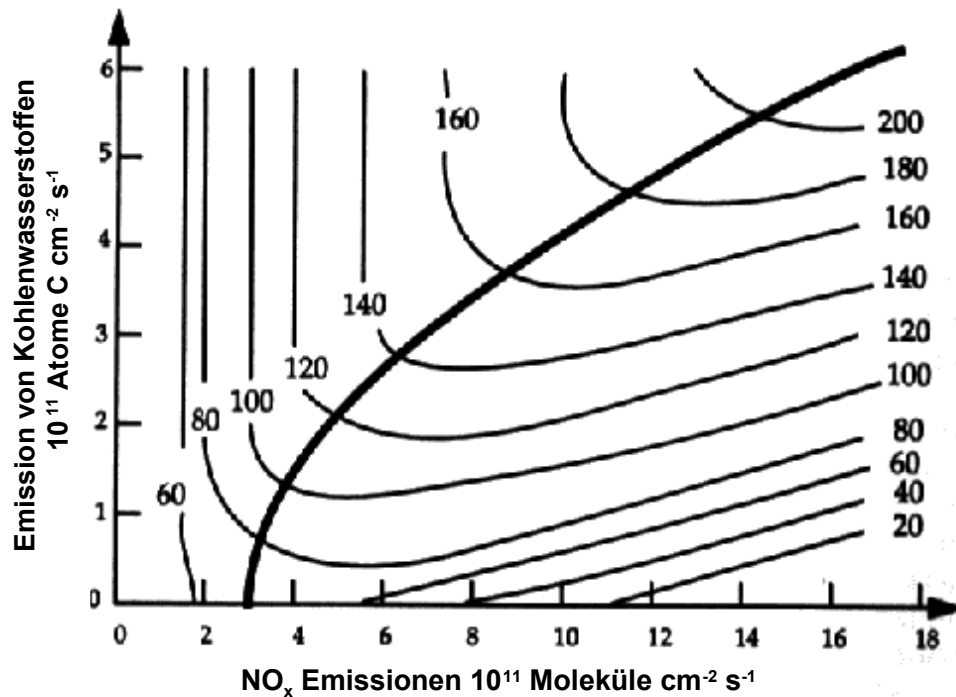


Abbildung 2.2: Simulierte Ozonproduktion als eine Funktion der NO_x und VOCs Emission [Sillmann et al., 1990]. Die Linien konstanter Ozonkonzentration werden als Ozon-Isoplethen bezeichnet. Die dicke schwarze Linie trennt das NO_x limitierte Regime (oben links) vom VOCs limitierten Regime (unten rechts).

2.3 Formaldehyd (H₂CO)

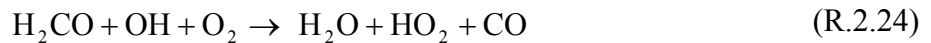
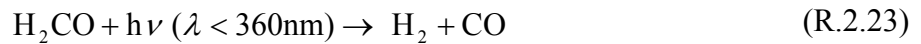
Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Biomasse und der Oxidation von Kohlenwasserstoffen entsteht Formaldehyd (H₂CO). Für gewöhnlich werden Kohlenwasserstoffe in zwei Gruppen unterteilt: Methan (CH₄) und Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC).

In Reinluftgebieten wird Formaldehyd durch die Oxidation von Methan gebildet. Diese Reaktion verläuft über mehrere Zwischenreaktionen:



Die dominierenden Formaldehydquellen in urbanen Räumen sind jedoch die direkte Emission und die Oxidation von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen. Die Gruppe der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe ist sehr vielfältig. Auch hier verläuft die Oxidation über mehrere Zwi-

schenreaktionen. Die Lebensdauer von Formaldehyd in der Atmosphäre beträgt einige Stunden. Für den Abbau von H_2CO sind drei Reaktionen verantwortlich:



Weiterhin wird die H_2CO Konzentration durch nasse und trockene Deposition verringert.

2.4 Schwefeldioxid (SO_2)

Schwefeldioxid entsteht hauptsächlich bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Ungefähr 75% sind anthropogenen Ursprungs [Chin und Davis, 1993]. Die restlichen 25% kommen aus anderen Quellen, wie z. B. aus Vulkanen und der Oxidation von DMS (Dimethylsulfat) [Sebastian, 2004].

Fast der gesamte in fossilen Brennstoffen enthaltene Schwefel reagiert bei der Verbrennung mit Sauerstoff zu SO_2 . Nur ein verschwindend kleiner Bruchteil reagiert zu anderen Schwefelverbindungen wie z.B. SO_3 oder Sulfaten (Salze der Schwefelsäure).

Die Konzentration von SO_2 in der Troposphäre wird durch Deposition und Oxidation verringert. SO_2 reagiert mit einem Hydroxyl-Radikal zu schwefliger Säure.



Das entstandene HSO_3 reagiert anschließend mit Luftsauerstoff und H_2O zu Schwefelsäure.



Zudem wird SO_2 in Wassertröpfchen, z. B. von Regen oder Nebel, gelöst und dann hauptsächlich durch die Reaktion mit H_2O_2 oxidiert [z.B. Morgan, 1982].

Die entstandene Schwefelsäure trägt zusammen mit der nassen Deposition von HNO_3 (Senke von troposphärischem NO_x) zum sauren Regen bei.

2.5 Salpetrige Säure (HONO)

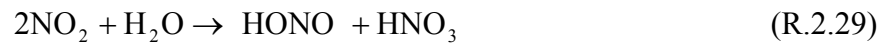
Die HONO-Konzentrationen lassen sich nicht alleine durch direkte Emissionen erklären. In Bezug auf die Quellen salpetriger Säure sind noch viele Fragen offen. Salpetrige Säure kann durch heterogene und homogene Reaktionen gebildet werden.

2. Chemie

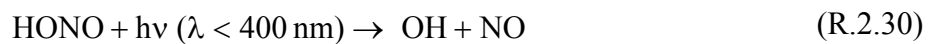
Ein Beispiel für die Bildung von HONO durch eine homogene Reaktion ist die Reaktion von OH mit NO:



Ein Beispiel für die Bildung von HONO durch eine heterogene Reaktion ist die Reaktion von zwei NO₂-Molekülen und einem Wassermolekül:



Während des Tages wird salpetrige Säure von Licht mit einer Wellenlänge unter 400 nm photolysiert.



Aufgrund von Reaktion R.2.30 ist die Photolyse von HONO eine bedeutende Quelle des Hydroxylradikals (OH) in den frühen Morgenstunden, da typischerweise die HONO-Konzentration gegen Ende der Nacht ihr Maximum erreicht. Während der Nacht ist eine mögliche Senke von HONO:



Für eine genauere Beschreibung der HONO-Chemie sei z. B. auf die Arbeit von Trick [2004] verwiesen.

3 Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Das Lambert Beer'sche Gesetz (Gleichung 3.1) ist die Grundlage der meisten absorptions-spektroskopischen Messmethoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Gasen im Labor und in der Atmosphäre.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-L \cdot \sigma(\lambda) \cdot c) \quad (3.1)$$

Die Intensität $I_0(\lambda)$ bei der Wellenlänge λ ändert sich nach Durchlaufen einer Wegstrecke L durch die Absorption eines Stoffes der Konzentration c und des Absorptionsquerschnittes $\sigma(\lambda)$. Der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ ist charakteristisch für das jeweilige Spurengas. Sind die Weglänge L und der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ bekannt, kann die Konzentration des Spurengases mit Hilfe des Verhältnisses von $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ bestimmt werden:

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda) \cdot L} = \frac{D}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (3.2)$$

Der Logarithmus des Verhältnisses von $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ wird als optische Dichte bezeichnet.

$$D = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (3.3)$$

Gleichung 3.2 ist die Grundlage für Anwendungen der Absorptionsspektroskopie im Labor, bei denen die Intensitäten $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ mit und ohne Absorber leicht gemessen werden können.

Für Messungen in der Atmosphäre ist Gleichung 3.1 nicht direkt anwendbar, da für die Messung von $I_0(\lambda)$ alle absorbierenden Stoffe aus dem Strahlengang entfernt werden müssten. Auch wird die Intensität $I(\lambda)$ durch die Extinktion von Aerosolen und die Veränderung des Strahlengangs durch atmosphärische Turbulenz beeinflusst. Mit Hilfe der differentiellen Absorption, d. h. der Differenz der Absorption bei mindestens zwei Wellenlängen, lässt sich dieses Problem umgehen. Dieses Prinzip wurde bereits um 1925 von Dobson zur Messung der atmosphärischen Säulenhöhe von Ozon verwendet. Hierzu wurde die Intensität von direktem Sonnenlicht bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen mit den verschiedenen Ozonabsorptionsquerschnitten verglichen.

3.1 Das DOAS Prinzip

Zur Messung der Absorption von verschiedenen Spurengasen wurde der klassische Ansatz der Absorptionsspektroskopie (Gleichung 3.1) an die Bedingungen in der Atmosphäre angepasst [z. B. Platt, 1994].

3. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Abbildung 3.1 zeigt einen schematischen Aufbau eines Experiments zur Messung der Absorption von Spurengasen in der Atmosphäre.

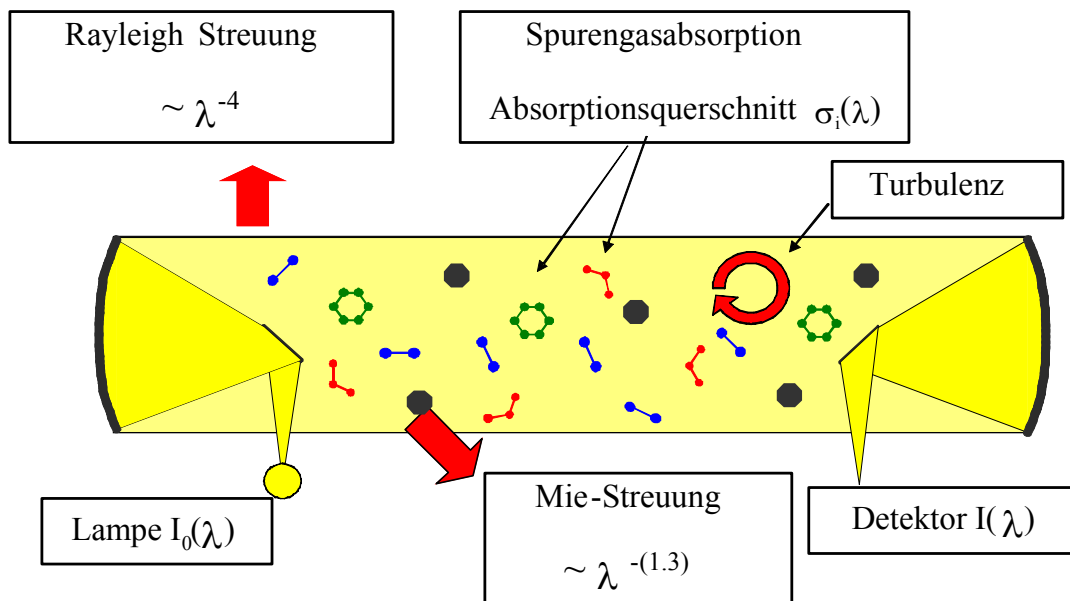


Abbildung 3.1: Skizze eines Experiments zur Messung der Absorption von Spurengasen in der Atmosphäre.

Von einer breitbandigen Lichtquelle wird Licht der Intensität $I_0(\lambda)$ emittiert. Bei seinem Weg zur Empfangsoptik wird seine Intensität durch die Absorption eines spezifischen Spurengases verringert. Gleichzeitig wird das Licht durch die Absorption anderer Spurengase, Mie- und Rayleigh-Streuung abgeschwächt. Der Lichtdurchsatz bzw. die Transmission des Instrumentes und die Turbulenz der Atmosphäre verringert auch die Lichtintensität $I(\lambda)$. Für atmosphärische Messungen muss deshalb Gleichung 3.1 erweitert werden.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \cdot \left(\sum_j \sigma_j(\lambda) \cdot c_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 beinhaltet die Absorption verschiedener Spurengase j mit den Absorptionsquerschnitten $\sigma_j(\lambda)$ und der Konzentration c_j entlang des Lichtwegs L , Mie-Streuung ε_M , Rayleigh-Streuung ε_R und Effekte aufgrund der atmosphärischen Turbulenz und des Instrumentes $A(\lambda)$. Um mit Hilfe von Gleichung 3.4 die Konzentration c_j eines Spurengases j bestimmen zu können, müsste der Einfluss aller in der Gleichung enthaltenen Faktoren bekannt sein. Wie bereits in der Einleitung des Kapitels erwähnt, ist dies bei atmosphärischer Messung nicht möglich.

Dieses Problem kann mit Hilfe von Differenzieller Optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS) gelöst werden. Bei DOAS werden die breitbandigen Strukturen von den schmalbandigen der Spurengase im Absorptionsspektrum getrennt [z. B. Platt, 1994]. Das Lambert Beer'sche Gesetz kann dann, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, auf die schmalbandigen Spurengasabsorptionen angewendet werden.

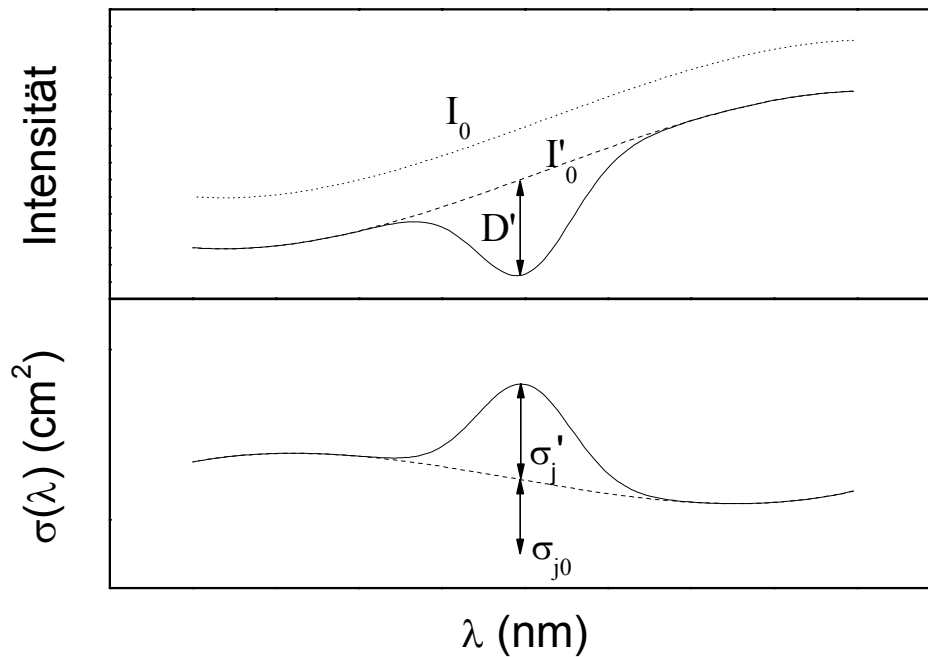


Abbildung 3.2: Grundprinzip der Differenziellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS). Es werden nur schmalbandige Absorptionsstrukturen betrachtet. Der differenzielle Absorptionsquerschnitt σ' entspricht der differenziellen optischen Dichte D' .

Der Absorptionsquerschnitt σ_j lässt sich dann schreiben als:

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_j(\lambda) \quad (3.5)$$

Der breitbandige Anteil des Absorptionsquerschnitts σ_{j0} , aufgrund von Rayleigh- und Mie-Streuung, variiert im betrachteten Wellenlängenintervall nur „leicht“ mit der Wellenlänge λ . Der schmalbandige Anteil σ'_j aufgrund einer Absorptionsbande zeigt eine „starke“ Variation in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (siehe Abbildung 3.2). Für die Absorption ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 3.5 in Gleichung 3.4:

$$I(\lambda) = I'_o(\lambda) \cdot \exp \left[-L \cdot \left(\sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j \right) \right] \quad (3.6)$$

mit

$$I'_o(\lambda) = I_o(\lambda) \exp \left[-L \cdot \left(\sum_j \sigma_{o,j}(\lambda) \cdot c_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \quad (3.7)$$

Die Exponentialfunktion in Gleichung 3.6 beinhaltet alle schmalbandigen Absorptionsstrukturen der Spurengase j bzw. deren differenzielle Absorption. Während $I'_o(\lambda)$ die breitbandigen

3. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Absorptionsstrukturen, Mie- und Rayleigh Extinktion, sowie $A(\lambda)$ die breitbandige Transmission des Instrumentes und die Effekte aufgrund von Turbulenz, enthält. Dieses breitbandige Spektrum kann als neues Intensitätsspektrum $I'_0(\lambda)$ verwendet werden. Analog zur optischen Dichte D kann dann eine differenzielle optische Dichte D' definiert werden:

$$D' = \ln\left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = L \cdot \left(\sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j\right) \quad (3.8)$$

Da verschiedene Spurengase unterschiedliche charakteristische Absorptionsstrukturen haben, können ihre Konzentrationen c_j in Gleichung 3.8 bestimmt werden.

Um zwischen breitbandigen und schmalbandigen Absorptionsstrukturen und verschiedenen Spurengasen unterscheiden zu können, ist es notwendig, die Intensität bei 200 - 500 verschiedenen Wellenlängen zu messen.

3.2 Mathematische Beschreibung eines DOAS Spektrums

Durch instrumentelle Einflüsse, wie z. B. die Diskretisierung des Spektrums bei seiner Aufzeichnung durch eine Photodiodenzeile (PDZ), wird seine Form verändert. Im Folgenden wird mathematisch beschrieben, wie sich das Spektrum (vgl. Gleichung 3.6) dadurch verändert (siehe Abbildung 3.3).

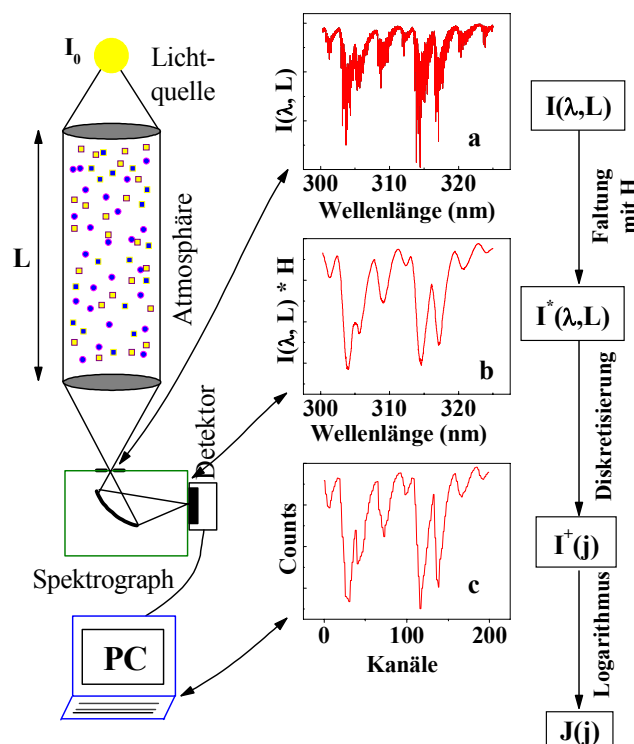


Abbildung 3.3: Skizze eines vereinfachten DOAS-Experimentes. Der rechte Teil der Abbildung zeigt, wie sich die Intensität eines Absorptionsspektrums (gezeigt ist nur Formaldehyd) durch den Messvorgang verändert (a atmosphärisches Spektrum, b Veränderung des Spektrums durch die Spektrographenoptik und c diskretisiertes Spektrum).

3. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Das Licht einer breitbandigen Lichtquelle wird parallelisiert und nach seinem Weg durch die Atmosphäre auf den Eingang eines Spektrographen fokussiert. Dort wird es spektral zerlegt und von einem Detektor aufgenommen und digitalisiert. In Abbildung 3.3 ist gezeigt, wie sich bei der Messung die Intensität des Absorptionsspektrums verändert. Im dargestellten Beispiel wird angenommen, dass sich nur Formaldehyd in der Atmosphäre befindet. Um das Signal zu erhalten, das den Detektor erreicht, muss Gleichung 3.6 noch um das Photonenrauschen $N(\lambda)$ und das Streulichtsignal $M(\lambda)$ erweitert werden.

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \cdot \left(\sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j \right) \right] + N(\lambda) + M(\lambda) \quad (3.9)$$

Durch die begrenzte Auflösung des Spektrographen wird $I_0(\lambda, L)$ verändert. Dies lässt sich mathematisch beschreiben durch eine Faltung von Gleichung 3.9 mit der Instrumentenfunktion H des Spektrographen. Für gewöhnlich wird die Instrumentenfunktion H mit Hilfe der Emissionslinien einer Quecksilberdampfampe gemessen.

$$I^*(\lambda) = I(\lambda) * H(\lambda) = \int I(\lambda - \lambda') \cdot H(\lambda') d\lambda' \quad (3.10)$$

Durch die Faltung mit der Instrumentenfunktion wird auch die Form der Absorptionsquerschnitte verändert.

$$\begin{aligned} \sigma^*(\lambda) &= \int \sigma(\lambda - \lambda') \cdot H(\lambda') d\lambda' \\ &= \int \sigma_{o_j}(\lambda - \lambda') \cdot H(\lambda') d\lambda' + \int \sigma'_j(\lambda - \lambda') \cdot H(\lambda') d\lambda' \end{aligned} \quad (3.11)$$

Bei der Aufnahme mit einer Photodiodenzeile oder einer CCD-Kamera wird das Spektrum (und somit auch die Absorptionsquerschnitte) diskretisiert. Pro Kanal bzw. Pixel wird Licht eines kleinen Wellenlängenintervalls gemessen:

$$I^+(i) = \alpha \int_{\lambda(i)}^{\lambda(i+1)} I^*(\lambda'; L) d\lambda' \quad (3.12)$$

Hierbei nummeriert die Variable i die Detektorkanäle. Der Parameter α beschreibt die Diskretisierung der gemessenen Intensität von $W/(cm^2 \text{ nm})$ zu binären Einheiten der Digital-Elektronik. Das Wellenlängenintervall ist durch die Wellenlängen-Kanal-Zuordnung $\lambda(i)$ und die Breite der Kanäle des Detektors gegeben. Sie kann durch ein Polynom genähert werden.

$$\Gamma : \lambda(i) = \sum_{k=0}^q \gamma_K \cdot i^k \quad (3.12)$$

Eine Veränderung von γ_0 bewirkt eine Verschiebung des Spektrums und eine Veränderung von γ_1 eine lineare Dehnung oder Stauchung. Die restlichen γ_k ergeben bei einer Veränderung eine Verzerrung der Wellenlängenskala höherer Ordnung. Analog zu Gleichung 3.12 kann ein

diskretisierter Absorptionsquerschnitt $\sigma^+(i)$, ein diskretisiertes Intensitätsspektrum der Lampe $I_0^+(i)$ und ein diskretisiertes Streulichtsignal $M^+(i)$ definiert werden.

Für das vom Detektor aufgezeichnete Signal gilt:

$$\begin{aligned} I^+(i) &= I_0^+(i) \cdot \exp \left[-R^+(i) - B^+(i) - \sum_j \sigma_j^+ \int_0^L c_j(l) dl \right] + N^+(i) + M^+(i) + A^+(i) \\ &= I_0^+(i) \cdot \exp \left[- \sum_j \sigma_j^+ \cdot a_j \right] + N^+(i) + M^+(i) + A^+(i) \end{aligned} \quad (3.13)$$

In Gleichung 3.13 wird die Extinktion durch Mie- und Rayleigh-Streuung vereinfacht durch den Term $R^+(i)$ ausgedrückt, der breitbandige Anteil der Absorptionsquerschnitte durch $B^+(i)$, Effekte des Detektors wie z. B. das individuelle elektronische Rauschen eines Kanals durch $N^+(i)$ und weitere instrumentelle Effekte durch die Funktion $A^+(i)$. Der Parameter a_j wird als Säulendichte des Absorbers j bezeichnet. Durch Anwendung des Logarithmus auf Gleichung 3.13 folgt:

$$J(i) = \ln \left(\frac{I^+(i)}{I_0^+(i)} \right) = - \sum_j \sigma_j^+ \cdot a_j + \ln(N^+(i) + M^+(i) + A^+(i)) \quad (3.14)$$

$A^+(i)$ sind instrumentelle Effekte, die bei der Division durch $I_0^+(i)$ nicht komplett korrigiert wurden. Die Funktionen $N^+(i)$ und $M^+(i)$ sind die Beiträge des Photonenrauschens und des Streulichts zu $J(i)$. Aus den Säulendichten a_j lässt sich die mittlere Konzentration \bar{c}_j des Spurengases j entlang des Lichtweges L berechnen.

$$\bar{c}_j = \frac{a_j}{L} \quad (3.15)$$

3.3 Auswertung von DOAS Spektren

Ziel einer DOAS Auswertung eines Spektrums ist es, die Säulendichten a_j der im betrachteten Wellenlängenintervall absorbierenden Spurengase und deren Fehler Δa_j zu erhalten und somit die mittleren Konzentrationen der Spurengase entlang des Lichtweges L . Prinzipiell kann das Problem dadurch gelöst werden, dass ein modelliertes Spektrum $F(i)$ an das gemessene Spektrum angepasst wird.

$$F(i) = P_r(i) + \sum_{j=0}^m a_j \cdot \sigma_j^+(i) \quad (3.16)$$

Die Absorptionsquerschnitte der Spurengase σ_j , gemessen entweder im Labor oder berechnet durch eine Faltung der hochaufgelösten Literatur-Absorptionsquerschnitte mit der Instrumen-

3. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

tenfunktion H , werden als Eingabedaten für das Modell benötigt. Das Polynom $P_r(i)$ ist vom Grad r und beschreibt alle niederfrequenten Strukturen aus der spektralen Charakteristik, die nicht korrigiert werden konnten, wie instrumentelle Strukturen durch sich verändernde Lampenspektren, Streuprozesse und breitbandige Strukturen der Absorptionsquerschnitte. Für das Polynom gilt:

$$P_r(i) = \sum_{k=0}^r c_k \cdot (i - i_c)^k \quad (3.17)$$

Der Parameter $i_c = \text{int}(n/2)$ ist die Nummer des mittleren Kanals im auszuwertenden Spektralbereich (n Kanäle). Der konstante Term c_0 muss immer im Modell enthalten sein, um die Intensität der Lichtquelle zu berücksichtigen.

Da sich die Wellenlängen-Kanal-Zuordnung der Spurenstoffreferenzen unterscheiden können, muss dies berücksichtigt werden. Hierzu wird aus der Originalreferenz $\sigma_j(i)$ ein neues Spektrum $\sigma^*(i)$ durch Verschieben und Strecken seiner Wellenlängen-Kanal-Zuordnung berechnet.

Die Wellenlängen-Kanal-Zuordnung des Spektrographen ist eine streng monotone Funktion. Ihre Inverse kann deshalb als ein Polynom dargestellt werden.

$$\Gamma_i^{-1} : x(\lambda) = \sum_{k=0}^r \beta_k \cdot \lambda^k \quad (3.18)$$

Hierbei ist $x(\lambda)$ eine ‚reelle Kanalnummer‘, welche die Erweiterung der ganzzahligen Kanalnummern i in den Raum der reellen Zahlen darstellt. Das gewünschte Spektrum $\sigma_j^*(i)$ kann dann berechnet werden, indem nach folgendem Schema vorgegangen wird:

$$\sigma'_j(i) \xrightarrow{\text{Interpolation}} \sigma'_j(x) \xrightarrow{\Gamma_i^{-1}} \sigma'_j(\lambda) \xrightarrow{\Gamma_i} \sigma_j^*(i)$$

Zur Interpolation des Spektrums wird eine kubische Spline-Interpolation verwendet [Press et al., 2002]. Γ und Γ^{-1} lassen sich als ein Polynom darstellen:

$$x(i) = x(\lambda(i)) = \sum_{k=0}^p \delta_k \cdot i^k \quad (3.19)$$

Bei der Auswerteprozedur wird eine etwas andere Form von Gleichung 3.16 verwendet. Diese hat den Vorteil, dass die Parameter δ_k Null sind, wenn die Wellenlänge-Kanal-Zuordnung von $J(i)$ und $\sigma_j(i)$ identisch ist.

$$x = j + f_j(i) \quad \text{mit} \quad f_j(i) = \sum_{k=0}^{p_i} \delta_k \cdot (i - i_c)^k \quad (3.20)$$

Die eigentliche Auswerteprozedur ist eine Kombination einer nicht linearen Levenberg-Marquardt-Methode zur Bestimmung von δ_{jk} und der Methode der kleinsten Quadrate zur Bestimmung von a_j [Stutz, 1996]. Beide Methoden minimieren

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^n (J(i) - F(i))^2 . \quad (3.21)$$

3.4 Abschätzung des Messfehlers und der Nachweisgrenze

Ein Fit wie oben beschrieben, führt nur zu einer korrekten Berechnung des Fehlers, wenn folgende Annahmen zutreffen:

1. Der Fehler des Signals bzw. der Intensität pro Kanal muss eine endliche Varianz haben.
2. Die Fehler der Signale der Kanäle müssen voneinander unabhängig sein.
3. Das Signal pro Kanal hat keinen systematischen Fehler.

Die Varianz der Intensität unterliegt der Poisson-Verteilung. Bei starkem Intensitätssignal kann die Poisson-Verteilung durch eine Gauß-Verteilung genähert werden. Die erste Annahme ist somit erfüllt.

Annahme 2 und 3 sind jedoch nicht erfüllt. Aufgrund von Hoch- und Tiefpassfilterung des Spektrums bei der Auswertung, zur Trennung der schmalbandigen und breitbandigen Strukturen, sind die Intensitäten der einzelnen Kanäle nicht mehr voneinander unabhängig. Nicht korrigierte Lampen-, Gitter- und Detektorstrukturen führen zu einem systematischen Fehler bei der Intensität der Kanäle.

Der systematische Fehler einer DOAS Auswertung kann mit Hilfe eines Korrekturfaktors des über die Standardabweichung berechneten Fitfehlers σ_{fit} der Auswertung berücksichtigt werden. Zur Bestimmung dieses Faktors werden Rauschspektren erzeugt und mit Hilfe einer Dreiecksglättung solange geglättet, bis das resultierende Spektrum dem Residuum der Auswertung ähnlich ist (Größe und Breite der Strukturen). Mit den gleichen Vorgaben wie bei der Auswertung werden die Absorptionsquerschnitte an diese Spektren angepasst. Die Standardabweichung der so gefundenen Säulendichten beschreibt den Fehler der DOAS Messung. Das Verhältnis zwischen diesem Fehler der DOAS Messung und dem Fitfehler σ_{fit} ist der Korrekturfaktor. Die Berechnung des Korrekturfaktors ist detailliert in Stutz und Platt [1996] beschrieben.

Für den Wellenlängenbereich in dem im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde, ergibt sich mit Hilfe der oben beschriebenen Methode ein Korrekturfaktor von ca. 3. Als Nachweisgrenze einer DOAS Messung wird typischerweise das Zweifache des Fehlers der DOAS Messung angegeben. Diese entspricht bei den gezeigten Messungen dem Sechsfachen des Fitfehlers.

Bei einer Auswertung lassen sich systematische Fehler durch Lampenstrukturen verringern, indem Spektren, die diesen Strukturen ähnlich sind, zusätzlich an das Spektrum angepasst werden. Bei einem Vergleich von verschiedenen Lichtstrahlen eines Multibeam Instrumentes konnte durch das zusätzliche Anpassen einer Lampenstruktur bei ca. 323 nm die Übereinstimmung der Messungen zwischen Lichtstrahlen, bei denen die Struktur auftritt und solchen bei denen sie nicht auftritt, entscheidend verbessert werden. Bei diesen in Kapitel 6 gezeigten Messungen waren die Lichtstrahlen auf dasselbe Retroreflektorfeld gerichtet.

3. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Ein Beispiel für das Auftreten dieser Lampenstruktur ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die Struktur kann, wenn sie nicht korrigiert wird, zu einem systematischen Offset von bis zu $4 \cdot 10^{16}$ Molekülen/cm² bei Ozon und $1.5 \cdot 10^{16}$ Molekülen/cm² bei Formaldehyd führen. NO₂, SO₂ und HONO werden durch die Struktur nicht signifikant beeinflusst.

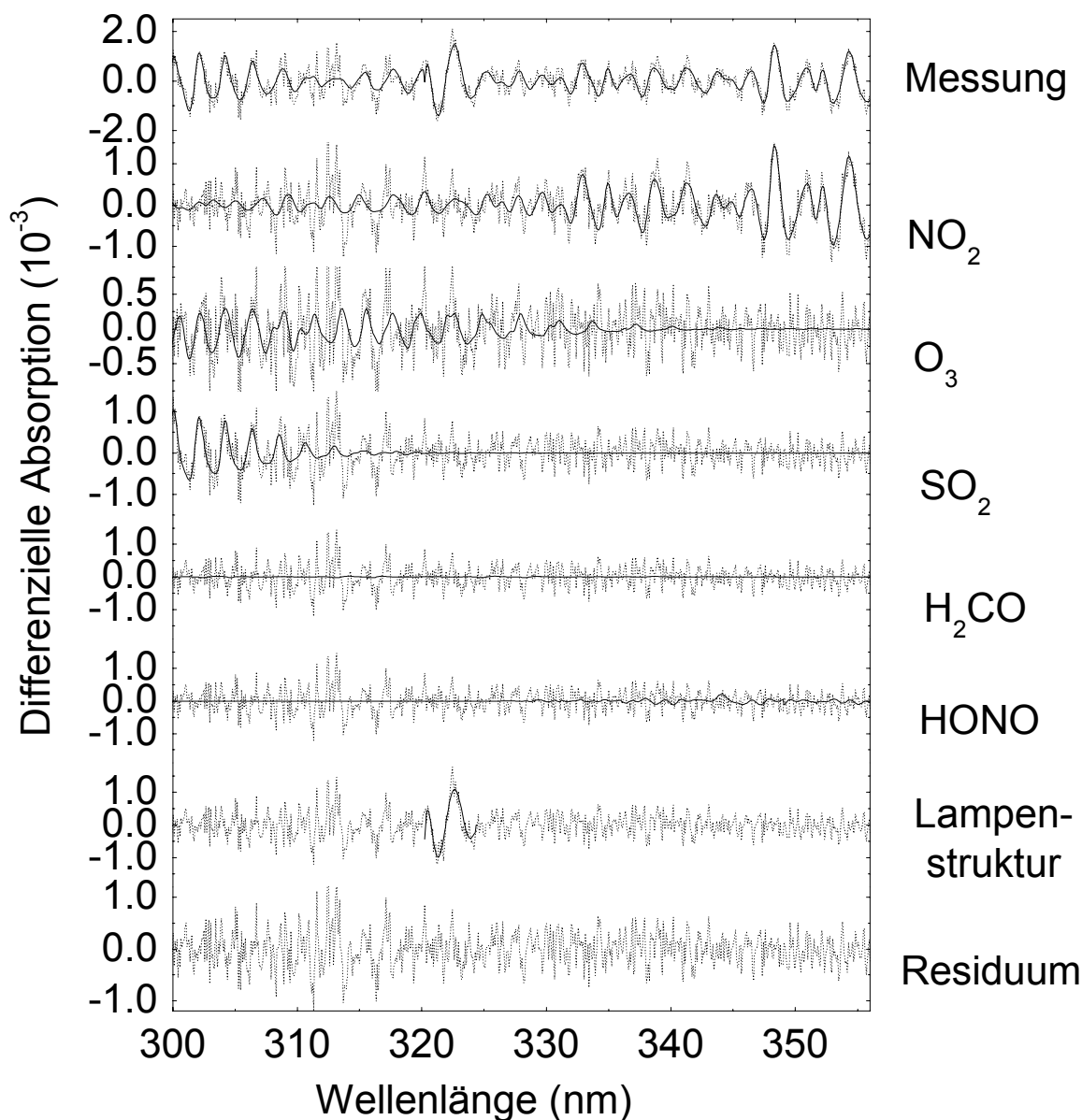


Abbildung 3.4: Spektrale Auswertung eines DOAS Spektrums mit einer Lampenstruktur bei ca. 323 nm (durchgezogene Linien: Fitergebnis; punktierte Linien: Fitergebnis + Residuum). Das Spektrum wurde am 9.5. 2001 um 20:13 während der BAB II Kampagne aufgenommen (GTi DOAS Instrument). Bei der gezeigten Lampenstruktur handelt es sich um ein Polynom vom Grad 4, das im Wellenlängenintervall von 320 nm – 324.4 nm an den Mittelwert von 100 Residuen angefitet wurde. Das Polynom wurde links- und rechtsseitig vom Fitintervall (320 nm – 324.4 nm) abgeschnitten und durch den Wert Null ersetzt.

3.5 Mit DOAS messbare Spurengase

In Abhängigkeit vom Wellenlängenintervall können verschiedene Spurengase gemessen werden. Abbildung 3.5 gibt einen Überblick über die Absorptionsquerschnitte einiger mit DOAS messbarer Spurengase.

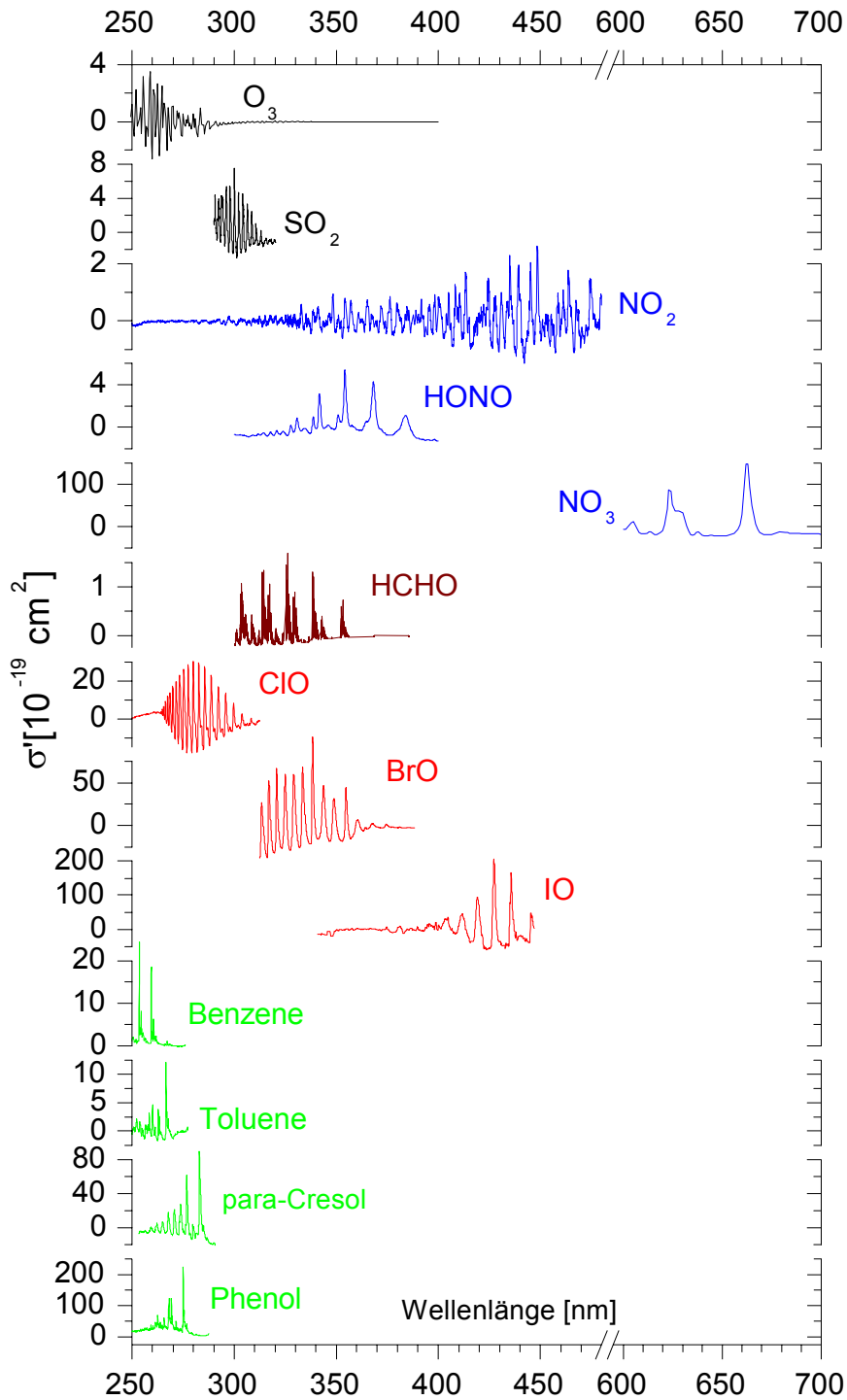


Abbildung 3.5: Differenzielle Absorptionsquerschnitte einiger mit DOAS messbarer Spurengase [Geyer, 2000].

3. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Im Wellenlängenintervall, in welchem während dieser Arbeit gemessen wurde, konnten die Absorptionsstrukturen von NO₂, SO₂, H₂CO, HONO und O₃ nachgewiesen werden. Hierzu wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Absorptionsquerschnitte an das Messspektrum angepasst.

Spurenstoff	Messverfahren	Rel. Fehler	Auflösung	Quelle
NO ₂	FTS	3.5%	0.5 – 1 cm ⁻¹	Voigt et al., 2002
O ₃	FTS	3-7%	5 cm ⁻¹	Voigt et al., 2001
SO ₂	FTS	2.4%	2 cm ⁻¹	Vandaele et al., 1995
H ₂ CO	GRAT	5%	0.025 nm	Meller and Moortgat, 2000
HONO	GRAT	5%	0.1 nm	Stutz et al., 2000
O ₄	FTS	--	1 cm ⁻¹	Hermans et al., 1999

FTS : Fourier Transform Spektroskopie

GRAT : Messung mit einem Gitterspektrograph

Tabelle 3.1: Spezifikationen und Quellen der während dieser Arbeit verwendeten Absorptionsquerschnitte.

4. Tomographie

Das Wort Tomographie kommt von den griechischen Wörtern „tomos“ (griechisch: schneiden, zerteilen) und „graphein“ (griechisch: schreiben). Bei tomographischen Messverfahren wird eine räumliche Information an Hand von Projektionen dieser Verteilung, üblicherweise Flächen- oder Wegintegrale der Verteilung, rekonstruiert (siehe auch Abbildung 4.1)

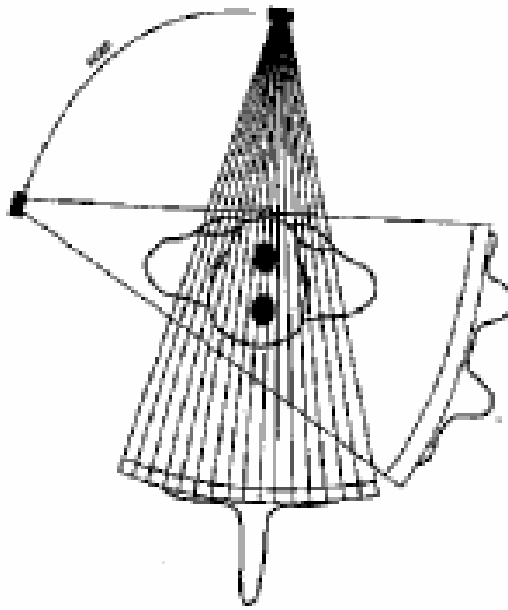


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Computertomographen. Für verschiedene Positionen wird die Absorption von Röntgenstrahlung gemessen. Der Körper des Patienten wird so Schicht für Schicht vermessen.

Tomographische Messtechniken finden Anwendung in der Medizin, den Geowissenschaften und auch in der Atmosphärenforschung. Im Allgemeinen wird fast jedes Messverfahren, das zweidimensionale Schnitte bzw. dreidimensionale Verteilung misst, als Tomographie bezeichnet. Zu den bekanntesten tomographischen Messverfahren gehören:

- **Computertomographie (CT):** Ein häufig in der Medizin eingesetztes Verfahren. Hierbei werden eine Röntgenquelle, die fächerförmig Röntgenstrahlen aussendet und ein Detektor kreisförmig um die Längsachse des Patienten bewegt. Die Absorption des durchleuchteten Gewebes wird gemessen und der Absorptionskoeffizient bestimmt. Hieraus wird mit Hilfe verschiedener Inversionsverfahren ein Bild des durchstrahlten Gewebes berechnet.
- **Positronenemissionstomographie (PET):** Bei der Positronenemissionstomographie wird dem Patienten ein radioaktives Präparat injiziert. Beim radioaktiven Zerfall des Präparates wird ein Positron emittiert. Dieses Positron trifft auf ein Hüllenelektron eines benachbarten Atoms. Beide Teilchen werden dadurch sofort vernichtet. Zwei γ -Quanten mit einer Energie von 511 eV werden erzeugt. Werden zwei koninzidente γ -Quanten dieser Energie detektiert, stammen diese von einem solchen Zerfall. Die Einlagerung des Präparates und damit die Stärke der Strahlung ist abhängig von der Art des Gewebes

- Neutronentomographie: Bei der Neutronentomographie wird das zu untersuchende Objekt innerhalb eines Strahls thermischer Neutronen gedreht. Die Abschwächung des Strahls wird mit Hilfe eines Szintillators (z. B. Li_6F) und einer Kamera gemessen. Neutronentomographie wird zur Strukturanalyse und Materialprüfung eingesetzt.
- Well-to-well Tomographie: Well-to-well Tomographie wird z. B. von der Ölindustrie zum Auffinden neuer Ölvorkommen eingesetzt. Hierbei wird die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen in Abhängigkeit vom Material ausgenutzt.

4.1. DOAS-Tomographie (Tom-DOAS)

Bei der DOAS-Tomographie wird mit Hilfe der in Kapitel 2 beschriebenen DOAS-Messmethode die integrierte Konzentration eines Spurenstoffes entlang des Lichtweges gemessen. Tom-DOAS lässt sich weiterhin unterteilen in zwei Teilbereiche:

- **Langpfad DOAS Tomographie (LP-Tom-DOAS)**: Hierbei werden zur Messung Langpfad DOAS Instrumente verwendet. Die Länge der Messstrecke ist durch die Position der Lichtquelle und des Retroreflektors eindeutig bestimmt.
- **Airborne DOAS Tomographie (A-Tom-DOAS)**: Als Lichtquelle wird die Sonne verwendet. Der Weg des Lichts durch die Atmosphäre muss mit einem Strahlungstransportmodell berechnet werden. Die Anzahl der Messstrecken und die Ortsauflösung sind abhängig von der Integrationszeit der Messung und der Geschwindigkeit des Flugzeuges.

Bei Tom-DOAS handelt es sich wie bei der Computertomographie um Absorptionstomographie. Hierbei wird eine Konzentrationsverteilung $c(\mathbf{r})$ aus ihren Linienintegralen bzw. den gemessenen Säulendichten (S) rekonstruiert. Während bei der Computertomographie eine nahezu vollständige Projektion der Verteilung gemessen wird, ist dies bei Tom-DOAS nicht möglich. Die Anzahl der LP DOAS Instrumente und Lichtstrahlen ist begrenzt. Realistisch sind zurzeit für LP-Tom-DOAS Messungen zwischen 10-50 Messstrecken, von denen bis zu 18 simultan gemessen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die LP-Tom-DOAS Methode betrachtet werden. Zur A-Tom-DOAS Methode ist genaueres in Heue [2005] zu finden.

Aufgrund der begrenzten Anzahl von Strahlen stellt LP-Tom-DOAS spezielle Anforderungen an die zu verwendenden Inversionsmethoden zur Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung aus den Säulendichten.

4.2. Tomographische Rekonstruktion

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts untersuchte der Mathematiker Johann Radon die Möglichkeit eine Funktion $c(\mathbf{r})$ aus ihren Linienintegralen zu rekonstruieren. Ihm zu Ehren wird die Transformation, die eine Funktion $c(\mathbf{r})$ auf eine Funktion ihrer Linienintegrale abbildet, als Radontransformation bezeichnet. Die ursprüngliche Funktion $c(\mathbf{r})$ kann aus der Projektion $P(\mathcal{G}, r)$ unter Anwendung dem Problem und der Messgeometrie angepasster analytischer und numerischer Methoden rekonstruiert werden. Hierbei bezeichnet r den minimalen Abstand der Integrationsstrecke LW zum Ursprung des Koordinatensystems und \mathcal{G} den zwischen dem Normalenvektor der Integrationsstrecke LW und der x-Achse eingeschlossenen Winkel. Als Messgeometrie wird im Folgenden die Gesamtheit aller Messstrecken bzw. Linienintegrale be-

zeichnet. Aus der Projektionsfunktion $P(\mathcal{G}, r)$ lässt sich mit Hilfe ihrer Fouriertransformierten die ursprüngliche Funktion $c(\mathbf{r})$ berechnen [z. B. Natterer, 1986].

Dies ist nur bei einer nahezu kontinuierlichen Projektion möglich. Da diese aber selten vorliegt, wurden weitere Methoden entwickelt, um aus einer nicht kontinuierlichen Projektion der Funktion $c(\mathbf{r})$, diese zu rekonstruieren. Hierzu wird die kontinuierliche Funktion diskretisiert. Bei der Funktion $c(\mathbf{r})$ handelt es sich bei Tom-DOAS um die Konzentrationsverteilung eines Spurengases.

Eine LP-Tom-DOAS Messung ist aufgrund der begrenzten Anzahl von Lichtwegen bzw. Projektionsstrecken eine nicht kontinuierliche Projektion der Konzentrationsverteilung. Sie lässt sich mit Hilfe einer diskretisierten Verteilung durch ein lineares Gleichungssystem beschreiben. Die Unbekannten des Gleichungssystems sind die Werte der diskretisierten Konzentrationsverteilung. Zur Lösung von linearen Gleichungssystemen gibt es in der Mathematik sehr viele analytische und numerische Verfahren.

Die Anwendbarkeit einiger dieser Methoden (wie z. B. die algebraische Rekonstruktionstechnik ART) für LP-Tom-DOAS wurde von Laepple et al. [2004] und Knab [2003] untersucht. Diese und weitere Methoden werden im Folgenden unter Berücksichtigung der spezifischen Besonderheiten von LP-Tom-DOAS betrachtet.

4.2.1. Diskretisierung

Um die räumliche Verteilung der Konzentration des Spurenstoffes rekonstruieren zu können, bedarf es eines hinreichend genauen Modells, das diese Verteilung beschreibt. Üblicherweise wird die Konzentration $c(\mathbf{r})$ in Abhängigkeit von ihrer Position \mathbf{r} angegeben. Eine typische Einheit ist hierbei $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In der Atmosphärenphysik und -chemie werden jedoch sehr oft keine Konzentrationen sondern Mischungsverhältnisse, wie z. B. ppbv, angegeben. Bei bekannter Temperatur und Druck können diese aus den Konzentrationen berechnet werden und umgekehrt.

Viele Rekonstruktionsmethoden rekonstruieren statt einer kontinuierlichen Verteilung nur eine diskretisierte Verteilung. Auch die meisten Modelle liefern nur diskrete Verteilungen. Zur Rekonstruktion und zum Vergleich mit Modellen ist daher die diskretisierte Konzentrationsverteilung wichtig. In einem diskreten Modell wird die Konzentrationsverteilung durch einen Zustandsvektor \mathbf{s} beschrieben. Zwei Möglichkeiten der Diskretisierung sind ein Boxmodell und ein bilineares Interpolationsmodell. In beiden Fällen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der rekonstruierten Säulendichte und dem Konzentrationsvektor. Wir beschränken uns im Folgenden auf den zweidimensionalen Fall.

- Boxmodell:

Bei einem Boxmodell wird das Test- bzw. Messfeld in Boxen eingeteilt. Innerhalb einer Box ist die Konzentration konstant und entspricht üblicherweise der mittleren Konzentration s_j der realen Verteilung in der Box.

$$c(\mathbf{s}, \mathbf{r}) = \begin{cases} s_1 ; & \text{falls } \mathbf{r} \text{ in Box 1 liegt.} \\ s_2 ; & \text{falls } \mathbf{r} \text{ in Box 2 liegt.} \\ \vdots \\ s_j ; & \text{falls } \mathbf{r} \text{ in Box } j \text{ liegt} \end{cases} \quad (4.1)$$

Eine äquivalente Definition mittels der Basisfunktionen

$$b_j(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1; & \text{falls } \mathbf{r} \text{ in der Box liegt.} \\ 0; & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.2)$$

ist:

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \sum s_j b_j(\mathbf{r}) = \mathbf{s} \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

- Bilineares Interpolationsmodell:

Beim bilinearen Interpolationsmodell ist die Konzentrationsverteilung an den Gitterpunkten bekannt. Die Anzahl der Gitterpunkte entspricht der Dimension des Zustandsvektors \mathbf{s} . Die Konzentrationswerte zwischen den Gitterpunkten werden mit Hilfe der angrenzenden Gitterpunktskonzentrationen berechnet.

Es gibt verschiedene bilineare Interpolationsmodelle [Press et al., 2002]. Das hier beschriebene Modell ist im Programm TomoLab [Laeppele et al., 2004] implementiert. TomoLab wird zur Rekonstruktion der Konzentrationsverteilungen aus den gemessenen Säulendichten verwendet.

Zu jedem Gitterpunkt lässt sich eine Basisfunktion b_j definieren.

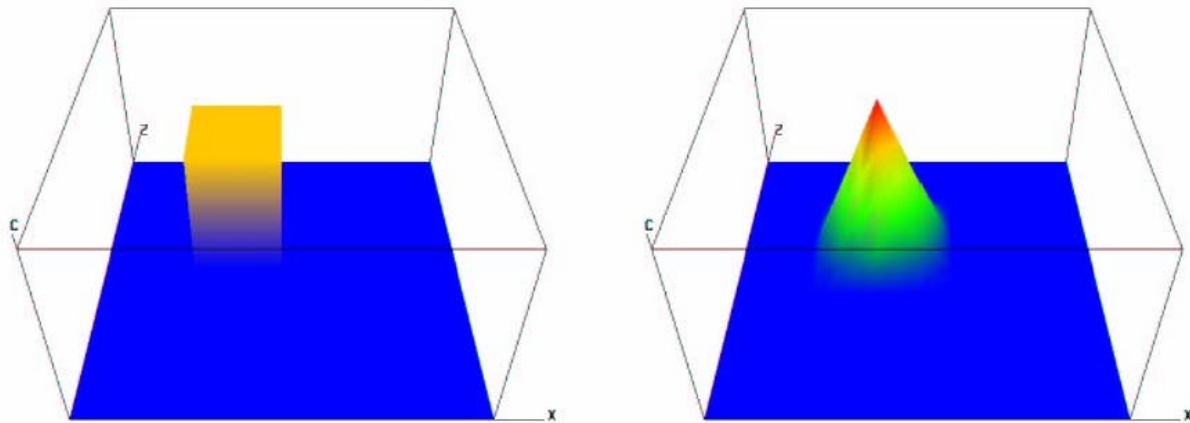
$$b_j(x, y) = t_{xj}(x)t_{yj}(y)$$

$$t_{xj}(x, y) = \begin{cases} 1 - \frac{|x_j - x|}{\Delta x}; & \text{falls } |x_j - x| \leq \Delta x \\ 0; & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.4)$$

$$t_{yj}(x, y) = \text{analog.}$$

Die Konzentrationsverteilung ist dann durch Gleichung 4.3 unter Verwendung von Gleichung 4.4 und der Konzentrationswerte s_j an den Gitterpunkten gegeben. Der Parameter Δx ist der Gitterabstand.

Die Form der beiden oben beschriebenen Basisfunktionen ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Beim Boxmodell handelt es sich um Quader mit einer Grundfläche entsprechend der Gittergröße. Beim bilinearen Interpolationsmodell sind es pyramidenförmige Strukturen mit abgerundeten Seitenflächen.



a.) Basisfunktion des Boxmodell

b.) Basisfunktion des bilineares Interpolationsmodell

Abbildung 4.2: Die Basisfunktion des Boxmodells (a) ist eine Stufenfunktion. Nur innerhalb der jeweiligen Box ist ihr Wert konstant von Null verschieden. Bei der bilinearen Interpolation ist der Wert der Basisfunktion (b) in einem Bereich um den Gitterpunkt von Null verschieden. Der Wert der Basisfunktion steigt zum Gitterpunkt hin an.

4.2.2. Vorwärtsmodellierung der Säulendichten

Bei der Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung aus den gemessenen Säulendichten S_{mes} werden diese mit modellierten Säulendichten S_{mod} verglichen. Der Zustandsvektor s der Konzentrationsverteilung wird so gewählt, dass der Unterschied zwischen modellierten Säulendichten und gemessenen Säulendichten hinsichtlich einer physikalisch sinnvollen Norm minimal ist. Es ist deshalb wichtig zu verstehen, wie die modellierten Säulendichten mit den jeweiligen diskretisierten Modellen berechnet werden.

Die gemessene Säulendichte S_{mes} ist die entlang des Lichtweges LW aufintegrierte Konzentration.

$$S_{mes} = \int_{LW} c(\mathbf{r}) dl \quad (4.5)$$

mit

$$dl = \left| \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \right| ds$$

Die kontinuierliche Konzentrationsverteilung $c(\mathbf{r})$ wird zur Berechnung der modellierten Säulendichten durch die jeweilige diskretisierte Konzentrationsverteilung $c(s, \mathbf{r})$ ersetzt. Der Zustandsvektor s der Konzentrationsverteilung hat die Dimension n , entsprechend der Anzahl der Boxen bzw. Gitterpunkte.

$$\begin{aligned} S_{mod} &= \int_{LW} c(s, \mathbf{r}) dl \\ S_{mod} &= \int_{LW} \sum_{j=1}^n s_j b_j(\mathbf{r}) dl \end{aligned} \quad (4.6)$$

4. Tomographie

Unter Berücksichtigung der Linearität der diskretisierten Konzentrationsverteilungen folgt aus Gleichung 4.6:

$$S_{mod} = \sum_{j=1}^n \left(s_j \int_{LW} b_j(\mathbf{r}) dl \right) \quad (4.6)$$

Im Fall des Boxenmodells hat das Integral

$$f_j = \int_{LW} b_j(\mathbf{r}) dl \quad (4.7)$$

eine einfache anschauliche Bedeutung. Es entspricht der Länge des Lichtweges durch die j-te Box. Für das bilineare Interpolationsmodell gibt es keine einfache anschauliche Erklärung für den Wert dieses Integrals. Hier ist es nur ein Faktor, mit dem die Konzentration am j-ten Gitterpunkt gewichtet wird, zur Berechnung der modellierten Säulendichte:

$$S_{mod} = \sum_{j=1}^n s_j f_j \quad (4.8)$$

4.2.3. Formulierung des linearen diskreten inversen Problems

Bei der LP-Tom-DOAS Messung wird die Konzentrationsverteilung $c(\mathbf{r})$ im Messfeld, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, entlang verschiedener Lichtwege aufintegriert. Das Licht durchläuft hierbei nach Reflexion am Retroreflektor ein zweites Mal das Messfeld.

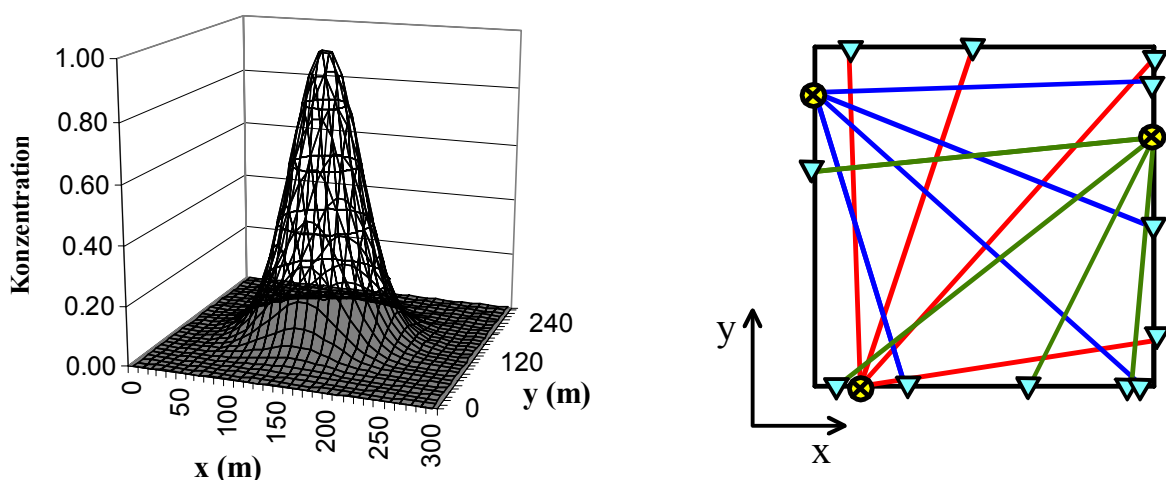


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau einer LP-Tom-DOAS Messung mit drei LP DOAS Instrumenten und 12 Lichtwegen. Die Konzentrationsverteilung hat die Form einer 2D Gaußverteilung.

4. Tomographie

Die gemessene Säulendichte ist damit das Doppelte der in Gleichung 4.5 beschriebenen Säulendichte. Für jeden Lichtweg i kann der Wert f_{ij} des Integrals von Gleichung 4.7 ausgerechnet werden.

Die gesamte LP-Tom-DOAS Messung lässt sich dann als lineares Gleichungssystem in Matrixform beschreiben:

$$\mathbf{d} = \mathbf{F}\mathbf{s} \quad (4.9)$$

Der Vektor \mathbf{s} ist hier wieder der Zustandsvektor der Konzentrationsverteilung. Die Matrix \mathbf{F} hat die Dimension (Anzahl der Gitterpunkte bzw. Boxen n) \times (Anzahl der Lichtwege m). Die Elemente von \mathbf{F} sind durch Gleichung 4.4 gegeben. Die Elemente des Datenvektors \mathbf{d} sind die Säulendichten der Messungen entlang der Lichtwege.

Um aus der Messung den Zustandsvektor \mathbf{s} zu rekonstruieren, muss Gleichung 4.9 invertiert werden.

$$\mathbf{s} = \mathbf{F}^{-1}\mathbf{d} \quad (4.10)$$

Da es sich bei den Elementen des Datenvektors \mathbf{d} um Messungen handelt, welche einen Fehler haben, muss bei der Beschreibung einer LP-Tom-DOAS Messung durch ein lineares Gleichungssystem dieser Fehler berücksichtigt werden.

Um den Einfluss von Messungen mit großen Fehlern zu minimieren kann eine Wichtung der Daten vorgenommen werden. Im Falle einer DOAS-Messung liefert der Messfehler die 1σ Standardabweichung der Daten und somit ein mögliches Gewicht.

Für unkorrelierte Fehler der einzelnen Datenpunkte bzw. Messungen kann jede Gleichung von 4.9 mit dem Inversen des Fehlers der zugehörigen Messung gewichtet werden.

$$d_i = \mathbf{f}_i \mathbf{s} \quad \left| \quad * \frac{1}{\sigma_i} \right. \quad (4.11)$$

Dies hat zur Folge, dass alle Elemente des neuen Datenvektors die gleiche Standardabweichung besitzen. Die Abweichung

$$\|\mathbf{F}\mathbf{s} - \mathbf{d}\| = \sqrt{\sum_i (\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{s} - d_i)^2} \quad (4.12)$$

ist somit ein Maß dafür, wie gut das Modell mit der Messung übereinstimmt. In Matrixform geschrieben, wobei durch die Matrix \mathbf{W} die Fehlergewichtung vorgenommen wird, folgt aus Gleichung 4.9 für unkorrelierte Fehler:

$$\mathbf{W}\mathbf{d} = \mathbf{W}\mathbf{F}\mathbf{s} \quad \text{mit } \mathbf{W} = \text{diag}(\sigma_1^{-1}, \sigma_2^{-1}, \dots, \sigma_m^{-1}) \quad (4.13)$$

Im Allgemeinen kann \mathbf{W} an Hand der Covarianzmatrix \mathbf{C} berechnet werden. Sind alle Diagonalelemente der Covarianzmatrix $C_{ii} \geq 0$ gilt $W_{ii} = C_{ii}^{-1/2}$.

Durch die Wichtung wird die Lösung des Gleichungssystems 4.9 nicht verändert.

4.2.4. Lineare Gleichungssysteme

Gleichung 4.9 ist eindeutig lösbar, wenn F eine $(n \times n)$ -Matrix vom Rang n ist. Andernfalls existiert keine oder eine nicht eindeutige Lösung des Problems. Auch kann eine instabile Lösung existieren. Diese Lösung ist dann sehr sensitiv auf kleinste Änderungen der Eingabedaten. Von Interesse sind die beiden zuletzt aufgezählten Fälle. Der letzte Fall ist mathematisch zwar eindeutig lösbar, die Lösung ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll, da jede Messung mit einem Fehler behaftet ist.

Es gibt unterschiedliche Gründe, warum ein lineares Gleichungssystem nicht eindeutig bestimmt ist:

- Im Falle eines überbestimmten Gleichungssystems existieren mehr Gleichungen als Unbekannte. Aufgrund der Messfehler sind die Eingabedaten meist inkonsistent. Es existiert nur eine Lösung hinsichtlich einer minimalen Abweichung von allen Messdaten.
- Ist das Gleichungssystem unterbestimmt, so gibt es mehr Unbekannte als Gleichungen. Die Lösung ist dann nicht eindeutig. Mit Hilfe von Randbedingungen bzw. a priori Informationen kann eine Lösung gefunden werden.

Für nicht eindeutig bestimmte Systeme können also „Pseudo-“ Lösungen hinsichtlich minimaler Abweichung zwischen Messung und Modell gefunden werden. Solche Lösungen werden als Lösungen minimaler Diskrepanz bezeichnet.

Oft ist es auch sinnvoll nach Lösungen mit minimaler Norm $\|s\|$ des Zustandsvektors zu suchen. Im Falle einer Tom-DOAS Messung ist dies sinnvoll, wie in Knab [2003] gezeigt wird.

Es kann somit zwischen vier verschiedenen Lösungen bzw. „Pseudo“-Lösungen unterschieden werden:

1. Eindeutige Lösung: Der Zustandsvektor s erfüllt die Bedingung

$$Fs - d = 0. \quad (4.14)$$

2. Lösung minimaler Diskrepanz: Der Zustandsvektors s minimiert die Gleichung

$$\min \|Fs - d\|. \quad (4.15)$$

3. Lösung minimaler Norm: Der Zustandsvektor s erfüllt Gleichung 4.14 und minimiert

$$\min \|s\|. \quad (4.16)$$

4. Lösung minimaler Norm und Diskrepanz: Gleichungen 4.15 und 4.16 werden durch den Zustandsvektor s erfüllt.

4.2.5. Lösungsalgorithmen

Wie zu Beginn des Unterkapitels 4.2 erwähnt, wurden einige Lösungsalgorithmen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Rekonstruktion einer Diskretisierung der Konzentrationsverteilung eines Spurenstoffes aus einer LP-Tom-DOAS Messung von Knab, 2003 und Laepple et al., [2004] untersucht. Im Folgenden werden einige Inversions- bzw. Rekonstruktionsmethoden beschrieben. Lösungsalgorithmen wie ART und SIRT benutzen herkömmlicherweise das Boxmodell, können aber auch auf die F -Matrix, die mit Hilfe von bilinearen Basisfunktionen berechnet wurde, angewandt werden.

4.2.5.1. Algebraische Rekonstruktions-Technik (ART)

ART ist eine Lösungsmethode, die zur Lösung größerer Gleichungssysteme verwendet wird. Sie wird auch heute noch in der Emissionscomputertomographie verwendet. Ausgehend von einer ersten Annahme des Zustandsvektors $s^{(0)}$ der diskretisierten Konzentrationsverteilung wird dieser iterativ verändert. Für den Zustandsvektor $s^{(k)}$ nach k Iterationsschritten gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{s}^{(k)} &= \mathbf{s}^{(k-1)} + \Delta \mathbf{s}^{(k-1)} \\ \Delta \mathbf{s}^{(k-1)} &= \left(\frac{d_i}{\|\mathbf{f}_i\|} - \mathbf{s}^{(k-1)} \frac{\mathbf{f}_i}{\|\mathbf{f}_i\|} \right) \frac{\mathbf{f}_i}{\|\mathbf{f}_i\|} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Der Vektor \mathbf{f}_i entspricht der Zeile i der Matrix F und somit der Diskretisierung des Lichtweges i . Die Differenz zwischen der modellierten Säulendichte und der Messung d_i wird berechnet. Durch Multiplikation mit dem normierten Vektor \mathbf{f}_i wird ein Korrekturvektor $\Delta \mathbf{s}^{(k-1)}$ berechnet. Im Falle des Boxmodells entspricht der Korrekturvektor dem Anteil des Lichtweges durch die Box j am gesamten Lichtwege multipliziert mit der berechneten Säulendichtendifferenz.

Das Lösungsverfahren lässt sich auch geometrisch veranschaulichen (siehe z.B. [Jähne, 1997]). Jede Gleichung beschreibt eine Hyperebene im Lösungsraum. In Abbildung 4.4 ist dies für ein eindeutig bestimmtes und ein überbestimmtes Gleichungssystem dargestellt.

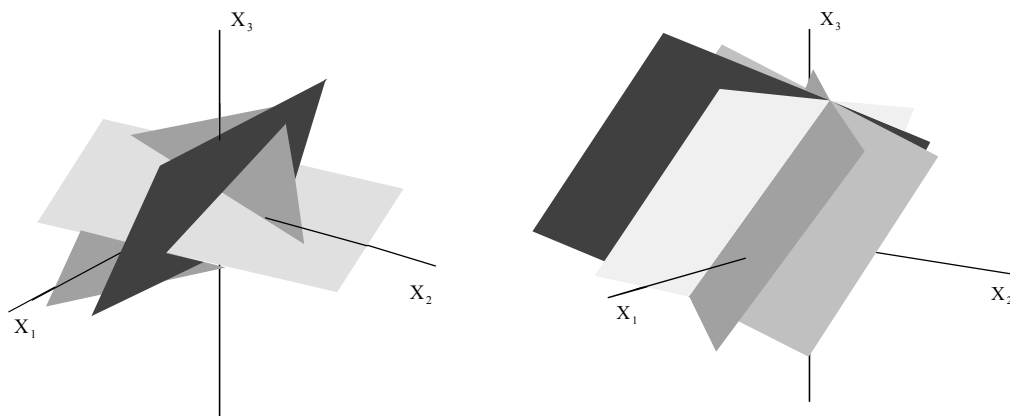


Abbildung 4.4: Geometrie der Lösung eines linearen Gleichungssystems mit drei Unbekannten. Jede Gleichung stellt eine Ebene dar. links: Gleichungssystem mit exakter Lösung; rechts: Gleichungssystem mit nichteindeutiger Lösung [Jähne, 1997].

Durch ART und weitere iterative Verfahren wird eine alternierende Projektion auf die Hyperebene durchgeführt.

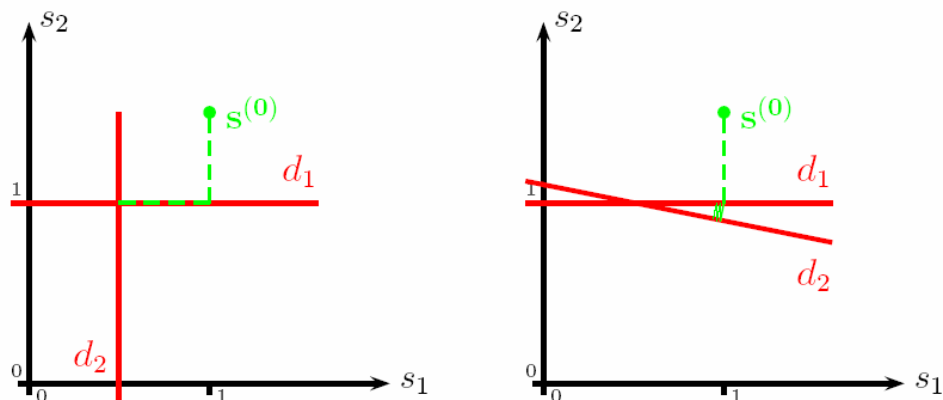


Abbildung 4.5: Veranschaulichung der iterativen Lösung eines linearen Gleichungssystems durch alternierende Projektion auf Hyperebenen: links) schnelle Konvergenz bei orthogonalen Ebenen; rechts) langsame Konvergenz bei nahezu parallelen Hyperebenen.

Im Falle nahezu orthogonaler Ebenen (Abbildung 4.5, links) konvergiert die Methode schnell. Sind die Ebenen jedoch nahezu parallel, ist Konvergenz langsam (Abbildung 4.5, rechts). Es kann weiterhin gezeigt werden, dass, falls eine Lösung existiert, das Verfahren zu dieser konvergiert.

Im Falle eines unterbestimmten Systems ist die Lösung kein Punkt, sondern ein höherdimensionaler Teilraum. Die durch ART gefundene „Lösung“ des Gleichungssystems entspricht der orthogonalen Projektion der ursprünglichen Schätzung des Zustandsvektors s der Konzentrationsverteilung in diesen Teilraum.

A priori Informationen können bei der Wahl der ursprünglichen Schätzung berücksichtigt werden, dadurch wird auch die durch ART gefundene Lösung beeinflusst.

Eine andere Methode a priori Informationen einzubeziehen, ist eine Modifikation des Zustandsvektors s hinsichtlich der Nebenbedingungen bei jedem Iterationsschritt. Zum Beispiel sind bei dem Zustandsvektor s einer Konzentrationsverteilung alle Elemente positiv. Nach jedem Iterationsschritt können deshalb alle negativen Werte des Zustandsvektors gleich Null gesetzt werden. Diese ist eine Nebenbedingung, die bei den gezeigten Rekonstruktionen verwendet wurde.

4.2.5.2. Simultane Iterative Rekonstruktions-Technik (SIRT)

Eine weitere iterative Inversions- bzw. Rekonstruktionsmethode ist die Simultane Iterative Rekonstruktions-Technik (SIRT). Auch hier wird herkömmlicherweise das Boxmodell zur Diskretisierung der Verteilung verwendet.

Wiederum wird wie bei ART der Zustandsvektor auf die einzelnen Hyperebenen projiziert. Die Korrektur des Zustandsvektors erfolgt jedoch nicht nach jeder Projektion sondern erst nachdem der Zustandsvektor auf alle Hyperebenen projiziert wurde. Hierbei werden, die sich nach Gleichung 4.17 ergebenden, möglichen Änderungen des Zustandsvektors notiert. Danach wird aus all diesen Änderungen der Mittelwert berechnet und damit eine Korrektur des Zustandsvektors durchgeführt.

$$\begin{aligned} \mathbf{s}^{(k)} &= \mathbf{s}^{(k-1)} + \Delta \mathbf{s}^{(k-1)} \\ \Delta \mathbf{s}^{(k-1)} &= \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{d_i}{\|\mathbf{f}_i\|} - \mathbf{s}^{(k-1)} \frac{\mathbf{f}_i}{\|\mathbf{f}_i\|} \right) \frac{\mathbf{f}_i}{\|\mathbf{f}_i\|} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die Mittelung über alle möglichen Änderungen des Zustandsvektors \mathbf{s} führt zu einer Glättung des Ergebnisses.

Für den Fall einer eindeutigen Lösung des linearen Gleichungssystems konvergiert diese Methode zu dieser Lösung. Im Allgemeinen konvergiert diese Methode zur generalisierten Inversen bzw. zur Lösung minimaler Diskrepanz (siehe Gleichung 4.15), die am nächsten an der ersten Annahme des Zustandsvektors liegt.

SIRT konvergiert im Allgemeinen langsamer als ART. Durch Einführen einer Konstanten α , mit der die Änderung $\Delta \mathbf{s}^{(k-1)}$ multipliziert wird, kann die Konvergenz der Methode beschleunigt werden (gilt auch für ART).

4.2.5.3. Simultane Algebraische Rekonstruktions-Technik (SART)

Die Simultane Algebraische Rekonstruktions-Technik verwendet bilineare Basisfunktionen. Die Änderung des Zustandsvektors erfolgt ähnlich wie bei der SIRT. Jedoch werden die einzelnen möglichen Änderungen unterschiedlich gewichtet.

$$\mathbf{s}^{(k)} = \mathbf{s}^{(k-1)} + \frac{1}{\sum_{i=1}^m f_{ij}} \sum_{i=1}^m \frac{(d_i - \mathbf{s}^{(k-1)} \mathbf{f}_i) \mathbf{f}_{ij}}{\sum_{\alpha=1}^n f_{i\alpha}} \quad (4.19)$$

Diese Methode konvergiert schneller als SIRT.

4.2.6. Weitere Iterative Methoden zur Lösung von linearen Gleichungssystemen

Neben den oben genannten gibt es noch weitere iterative Methoden (ART2, ART3,...) (z. B. [Censor et al, 1983], [Todd und Ramachandran, 1994] und [Samanta und Todd, 2000]). Diese berücksichtigen auf unterschiedliche Art und Weise den Fehler der Messung. Die Hyperebenen werden dabei durch begrenzte Hyperebenen ersetzt, deren Breite von den Fehlern abhängig ist. Der Algorithmus sucht nach einer Lösung, die innerhalb jeder begrenzten Hyperebene liegt.

Bei Multiplikative Algebraische Rekonstruktions-Technik (MART) erfolgt die Korrektur des Zustandsvektors \mathbf{s} nicht durch Addition eines Korrekturterms, sondern durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor α .

$$\mathbf{s}^{(k)} = \alpha(k, \mathbf{s}^{(k-1)}, \mathbf{f}_i, d_i) \mathbf{s}^{(k-1)} \quad (4.19)$$

4.2.6.1. Smooth Basis Function Method (SBFM)

Von Drescher et al. [1996] wurde die Smooth Basic Function Methode (SBFM) zur Rekonstruktion einer zweidimensionalen Konzentrationsverteilung in Innenräumen entwickelt. Diese Methode kann zur Leckageüberwachung chemischer Produktionsanlagen eingesetzt werden.

Hierbei wird als Modell für die Konzentrationsverteilung eine Überlagerung von bis zu vier bivariaten Gaußfunktionen angenommen. Die durch einen Fit zu bestimmenden Parameter sind die Lage, Breite, Orientierung und Höhe der Gaußfunktion.

Die Methode ist gut geeignet wenn die generelle Form der Konzentrationsverteilung bekannt ist. Zur Berechnung der freien Parameter wurde eine Kombination der Simplex Methode und Simulated Annealing, wie sie in Press et al. [2002] beschrieben wird, benutzt.

4.2.6.2. Singulärwert-Zerlegung

Die Singulärwert-Zerlegung (siehe z.B. [Blobel und Lohrmann, 1998]) ist eine weitere Methode ein überbestimmtes und schlecht konditioniertes System zu lösen. Dazu wird die Matrix F ($m \times n$ Matrix) als Produkt dreier Matrizen geschrieben:

$$F = U \times S \times V^T \quad (4.20)$$

Die Matrix U ist eine orthonormierte $m \times m$ Matrix und die Matrix V eine orthonormierte $n \times n$ Matrix. Die Diagonalelemente der Matrix S ($m \times n$) werden Singulärwerte genannt. Sie sind positiv oder Null. Die inverse Matrix F^{-1} ergibt sich als Produkt

$$F^{-1} = V \times S^{-1} \times U^T, \quad (4.21)$$

wobei die Matrix S^{-1} die inversen Eigenwerte $1/\lambda_i$, $i=1,2,\dots,\text{Rang}(F)$ als Diagonalelemente hat. Ist ein Singulärwert Null, so existiert die Inverse in Gleichung 4.21 nicht. Die Spalten der Matrix U (diese sind Eigenvektoren von F), die den Null-Singulärwerten entsprechen, sind eine orthogonale Basis des Nullraumes von F . Jeder beliebige Vektor des Nullraumes kann zur Lösung s addiert werden. Um diese Willkür zu vermeiden, ist es besser, eine Lösung zu definieren, die keinen Beitrag aus dem Nullraum enthält. Dies ist zu erreichen, indem man statt der Matrix S^{-1} eine modifizierte Matrix S^{*-1} definiert, deren Diagonalelemente Null für Singulärwerte λ von S mit dem Wert Null sind. Die Matrix S^{*-1} wird auch als generalisierte Inverse bezeichnet. Die modifizierte Lösung enthält dann keinen Vektor aus dem Nullraum. Die so gefundene Lösung ist die Lösung kleinster Norm des Zustandsvektors s .

4.2.6.3. Monte Carlo Methode

Bei dieser Methode werden die einzelnen Elemente des Zustandsvektors s an Hand von Zufallszahlen bestimmt. Modellierete Säulendichten werden mit Hilfe dieses Zustandsvektors berechnet und mit den gemessenen Säulendichten verglichen. Stimmen die modellierten Säulendichten innerhalb des Messfehlers mit den gemessenen Säulendichten überein, ist dieser Zustandsvektor eine mögliche Lösung. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden hinreichend viele mögliche Lösungen gesucht. Der Mittelwert aller gefundenen Lösungen ist dann die wahrscheinlichste Lösung. Die Standardabweichung der möglichen Lösungen ist der Fehler dieser wahrscheinlichsten Lösung [v. Friedeburg, 2004].

4.3. Beurteilung der Qualität einer Rekonstruktion

Jede Rekonstruktion einer Konzentrationsverteilung aus gemessenen Säulendichten ist mit einem Fehler behaftet. Dieser Fehler hat neben dem Fehler der Messungen noch weitere Ursachen.

Neben dem Fehler der Rekonstruktion wurden noch weitere Kriterien (z.B. [Todd und Bhattacharyya, 1997], [Drescher et al., 1996] und [Hashmonay et al., 1999]) definiert, um die Qualität einer Rekonstruktion zu beurteilen. Für einige dieser Qualitätskriterien muss die ursprüngliche Verteilung bekannt sein. Diese eignen sich deshalb nur zur Optimierung einer Geometrie an Hand von Konzentrationsverteilungen die mit mikroskaligen Chemie Transport Modellen für eine typische Messsituation simuliert wurden.

4.3.1. Der Fehler der Rekonstruktion

Der Fehler der Rekonstruktion hat verschiedene Ursachen:

- Der Messfehler: Jede Messung ist immer mit einem Messfehler behaftet. Der Fehler einer DOAS Messung würde bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben.

Eventuelle systematische Fehler wie z.B. aufgrund einer Unsicherheit bei dem verwendeten Wirkungsquerschnitt für den Fit oder Streulichteinflüsse sind darin nicht enthalten.

- Fehler aufgrund der Diskretisierung der Konzentrationsverteilung: Die wahre Konzentrationsverteilung $c_{real}(\mathbf{r})$ wird mit Hilfe eines diskreten Modells $c(s_{real}, \mathbf{r})$ beschrieben.

Der Übergang von der wahren Konzentrationsverteilung zur diskretisierten Verteilung kann mit Hilfe eines Diskretisierungsoperators D beschrieben werden.

$$\mathbf{s}_{real} = D\mathbf{c}_{real}(\mathbf{r}) \quad (4.23)$$

Entsprechend wird durch eine Umkehrung der Diskretisierung D^+ von der Rekonstruktion des Zustandsvektors \mathbf{s}_{rek} auf die wahre Verteilung geschlossen.

$$\mathbf{c}_{rek}(\mathbf{r}) = D^+\mathbf{s}_{rek} \quad (4.24)$$

Der Konzentrationswert an der Position \mathbf{r} im diskreten Modell unterscheidet sich von dem Konzentrationswert der wahren Verteilung. Dieser Unterschied

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{c}(\mathbf{r})_{dis} &= \mathbf{c}(s_{real}, \mathbf{r}) - \mathbf{c}_{real}(\mathbf{r}) \\ &= (D^+D - I)\mathbf{c}_{real}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.25)$$

wird als Diskretisierungsfehler $\Delta\mathbf{c}(\mathbf{r})_{dis}$ bezeichnet.

- Diskretisierungsfehler bei der Berechnung der Säulendichten: Aufgrund des Fehlers bei der Diskretisierung der wahren Konzentrationsverteilung unterscheiden sich die modellierten Säulendichten von den realen Säulendichten:

$$\Delta d_{dis} = d(c(s_{real}, r)) - d(c_{real}(r)) \quad (4.26)$$

- Inversionsfehler: Bei schlecht konditionierten Systemen existiert nur eine pseudo Inverse F^+ der Matrix F , die in Abhängigkeit von der gewählten Diskretisierung die Messung beschreibt. In diesem Fall unterscheidet sich der rekonstruierte Zustandsvektor von dem realen Zustandsvektor der diskretisierten Konzentrationsverteilung.

$$\begin{aligned} \Delta s_{inv} &= s_{real} - F^+ F s_{real} \\ &= (I - F^+ F) s_{real} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Der Fehler der rekonstruierten Konzentrationsverteilung setzt sich somit aus vier Teilen zusammen: dem Messfehler, dem Diskretisierungsfehler, dem Diskretisierungsfehler bei der Berechnung der Säulendichten und dem Inversionsfehler.

$$\Delta c(r) = D^+ F^+ \Delta d_{mes} + D^+ F^+ \Delta d_{dis} + D^+ \Delta s_{inv} + \Delta c(r)_{dis} \quad (4.28)$$

Der Diskretisierungsfehler und der Diskretisierungsfehler bei der Berechnung der Säulendichten kann nur unter Zuhilfenahme typischer modellierter Konzentrationsverteilungen für die zu messende Verteilung abgeschätzt werden.

4.3.2. Weitere Qualitätskriterien

Die folgenden Qualitätskriterien werden meistens für Optimierung einer Messgeometrie verwendet. Bei den meisten wird deshalb eine genaue Kenntnis der realen Konzentrationsverteilung vorausgesetzt.

4.3.3. Daten Residuum

Das Residuum (bzw. der Misfit oder die kleinste quadratische Abweichung zwischen den rekonstruierten Messungen bzw. Säulendichten und den realen Säulendichten)

$$\text{Residuum} = \|d_{rek} - d_{real}\| = \sqrt{\sum_i (d_{rek} - d_{real})^2} \quad (4.29)$$

wird sehr häufig als Abbruchkriterium bei iterativen Rekonstruktionsverfahren verwendet.

Wird als „reale“ Verteilung eine Testkonzentrationsverteilung aus einem mikroskaligen Modell verwendet, kann mit Gleichung 4.29 der Diskretisierungsfehler bei der Berechnung der Säulendichten abgeschätzt werden.

4.3.4. Abweichung der rekonstruierten Konzentrationsverteilung von der realen Konzentrationsverteilung

Die über einen Bereich des Messfeldes A gemittelte Abweichung zwischen realer Konzentrationsverteilung $c_{real}(\mathbf{r})$ und rekonstruierter Konzentrationsverteilung $c(\mathbf{s}_{rek}, \mathbf{r})$ wird als mittlere Abweichung in diesem Bereich bezeichnet:

$$\begin{aligned} \text{Mittlere Abweichung} &= \langle c(\mathbf{s}_{rek}, \mathbf{r}) - c_{real}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Delta c(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{A} \int \Delta c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^2 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Hieraus lässt sich der ‚State Misfit‘ berechnen:

$$\text{State Misfit} = \sqrt{\int (\Delta c(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^2} . \quad (4.31)$$

Er ermöglicht zusammen mit der maximalen Abweichung zwischen rekonstruierter und realer Messung

$$\text{Maximale Abweichung} = \max_{\mathbf{r} \in F} \Delta c(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

eine gute Abschätzung des zu erwartenden Fehlers der rekonstruierten Konzentrationsverteilung.

4.3.5. Fehler der Bestimmung der Position des Maximums der Konzentrationsverteilung („Peak Location Error“)

Der Fehler bei der Bestimmung der Position eines Maximums der Konzentrationsverteilung bzw. der „Peak Location Error“ [Todd und Bhattacharyya, 1997] ist ein Maß für die Abweichung der Position eines Maximums in der rekonstruierten Konzentrationsverteilung \mathbf{r}_{rek} von seiner Position in der ursprünglichen Konzentrationsverteilung \mathbf{r}_{real} .

$$\text{Peak Location Error} = \sqrt{\sum_{\alpha=1}^3 (r_{real \alpha} - r_{rek \alpha})^2} \quad (4.33)$$

5 Messungen von Kraftfahrzeugemissionen und erste tomographische DOAS Messungen

Während der „BAB II Kampagne – Experimentelle Bestimmung der Kraftfahrzeugverkehrsemissionen auf Autobahnen und Vergleich mit berechneten Emissionen“ [Corsmeier et al., 2005] wurden erste tomographische DOAS Messungen durchgeführt [Pundt et al., 2005]. Die Kampagne bot sehr gute Bedingungen für den Test der Durchführbarkeit tomographischer Messungen unter Anwendung der Langpfad DOAS Methode (siehe Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.4).

DOAS Messungen wurden vom 02.05. bis 11.05. 2001 durchgeführt. Im Folgenden werden nur die DOAS Messungen vom 10.05.-11.05. 2005 gezeigt. Die genauen Gründe hierfür sind in Abschnitt 5.4 erläutert.

5.1 Die BAB II Kampagne

Die BAB II Kampagne wurde koordiniert vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) Karlsruhe. Die Messungen fanden im April/Mai 2001 an der Bundesautobahn A656 zwischen Heidelberg und Mannheim nahe dem Autobahnkreuz Heidelberg statt (Abbildung 5.1).

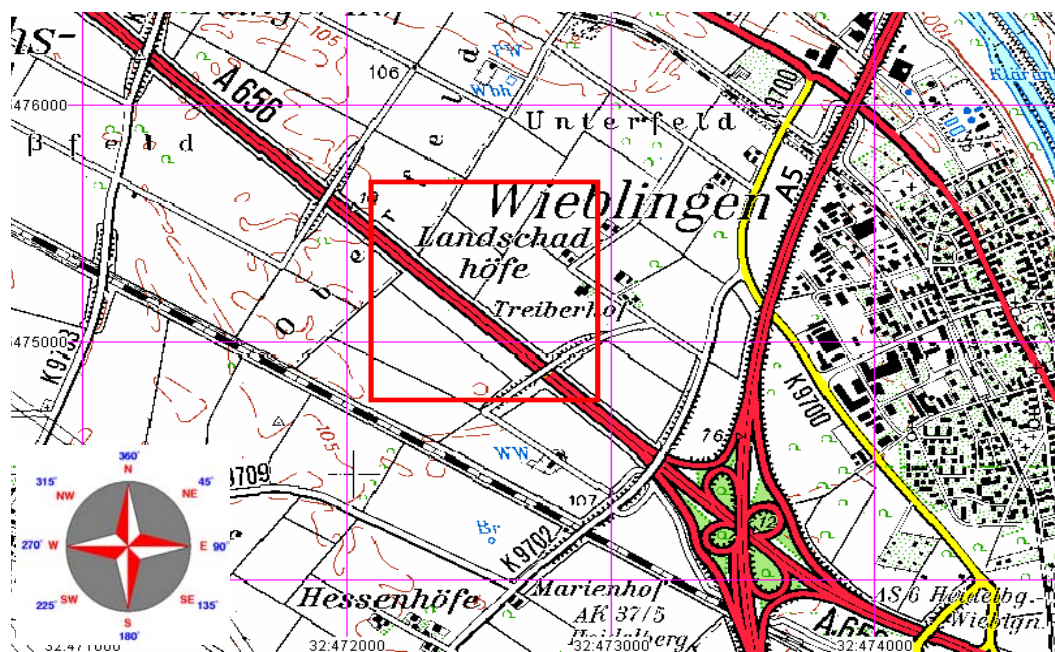


Abbildung 5.1: Lage des Messortes (rotes Rechteck) nord-westlich von Heidelberg an der Bundesautobahn A656 nahe dem Autobahnkreuz Heidelberg. Am Autobahnkreuz Heidelberg treffen die Bundesautobahnen A5 und A656 aufeinander.

Zur Entwicklung effizienter Strategien zur Verminderung von Luftschadstoffen wie z.B. NO_2 , NO , SO_2 , CO , CO_2 , VOCs und Partikeln durch Straßenverkehr ist es notwendig, die durch diesen verursachten Emissionen ständig zu evaluieren. Diese Daten können dann für eine langfristige Emissionsmodellierung verwendet werden.

Basierend auf Erfahrungen aus der BAB I Kampagne [Vogel et al., 2000] wurden an beiden Seiten der Autobahn Messungen durchgeführt (Abbildung 5.2).

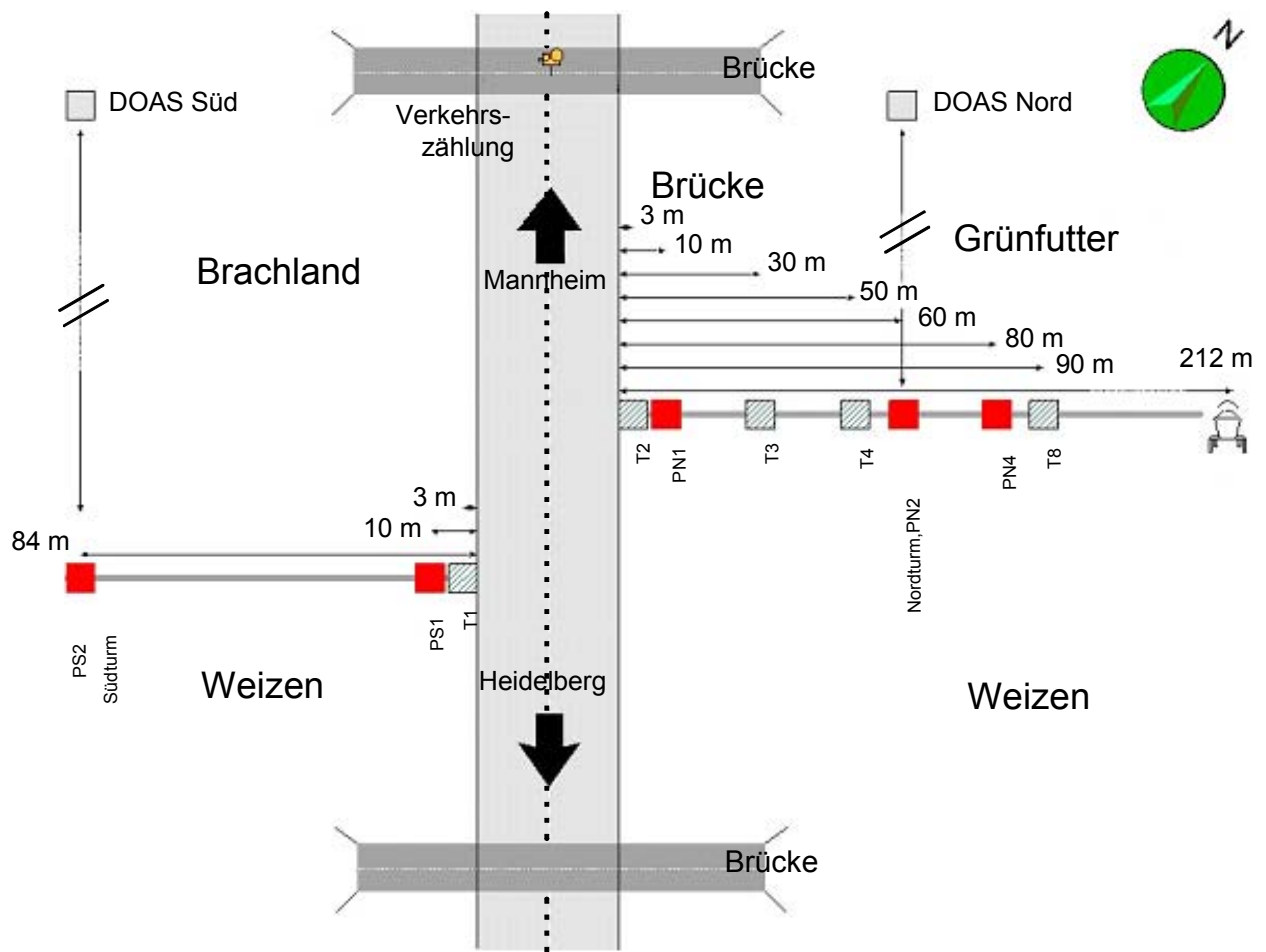


Abbildung 5.2: Skizze des Messaufbaus während der BAB II Kampagne, an den Messpunkten PS1, PS2 und PN1 – PN4 wurden Messungen von Spurengasen (NO, NO₂, CO, CO₂, O₃ und VOCs) durchgeführt (siehe auch Tabelle 5.1). An den Messpunkten T1-T4 wurden meteorologische Parameter und am Messpunkt T8 Niederschlag und Globalstrahlung gemessen.

Hauptbestandteil des Messaufbaus waren zwei 52 m hohe Krantürme PS2 und PN2 in einer Entfernung von 84 m südlich und von 60 m nördlich der Autobahn. An den Türmen wurden meteorologische Parameter (z. B. Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Temperatur) und die Spurengaskonzentrationen von NO_x, NO, CO und CO₂ gemessen. In drei Höhen wurden Messungen der Ozonkonzentration durchgeführt. Während vier Intensivmessphasen (IMP) fanden an den Krantürmen mit Hilfe von Aufzügen Messungen der Konzentrationsprofile von CO, CO₂, NO, NO_x, O₃ und Partikeln statt. Am Boden wurden in unterschiedlichen Entfernungen von der Autobahn (Messpunkte PS1 und PN1 – PN3) Spurengase, wie z. B. CO, CO₂, NO, NO₂, VOCs, O₃ und Partikel gemessen (siehe auch Tabelle 5.1).

Ort	Gas	Monitor	Messprinzip	Nachweisgrenze	Genauigkeit
PS1	CO	MLU	NDIR	50 ppbv	
	NO	MonitorLabs or TE425 Thermo Envi- ronmental	Chemolumineszenz	1 ppbv	
	NO _x				
O ₃	Bendix +TE UV	Chemolumineszenz + UV	1 ppbv		
PN1	CO ₂	Airmotec	Gaschromatographie	10 ppmv	± 10%
	NO	NO Analyzer CLD AL 770 ppt und PLC 760 (ECO-Physics)	Chemolumineszenz	< 15 pptv (600s Integration), < 50 pptv (30 s Integration), resp., ± 10%	
	NO _x				
O ₃	Ozone Monitor, Model 1009-CP dasibi, der	UV Absorption	1 ppbv (49C)	± 5% (49C)	
PN2	CO	MLU	NDIR	ppbv	
	NO	MLU	Chemolumineszenz	ppbv	
	NO _x				
	O ₃	MLU	UV Absorption	ppbv	
PN3	NO	APNA 360 Horiba	Chemolumineszenz	0.5 ppbv	± 10%
	NO _x				
	O ₃	APOA 360 Horiba	UV Absorption	0.5 ppbv	± 10%
	SO ₂	APSA 350 E Horiba	UV Fluoreszenz	2 ppbv	± 10%

Tabelle 5.1: Messinstrumente an den verschiedenen Messpunkten und ihre Charakteristiken.

Eine Verkehrszählung wurde auf einer Brücke nördlich der Krantürme durchgeführt. DOAS Messungen fanden während der BAB II Kampagne mit drei LP DOAS Instrumenten und einem Multi-AXis DOAS Instrument (MAX-DOAS) [Friedeburg et al., 2005] vom 02.05. – 11.5.2001 statt. Das MAX-DOAS und zwei der LP DOAS Instrumente wurden vom Institut für Umweltphysik betrieben. Das dritte LP DOAS Instrument wurde vom NILU (Norsk institut for luftforskning) bereitgestellt und bedient. Leider hatte dieses System einen Detektordefekt, so dass die mit diesem Instrument aufgenommenen Spektren nicht ausgewertet werden konnten. Auf die DOAS Messungen wird genauer in Abschnitt 5.4 eingegangen.

5.2 Messbedingungen und -konzept

Der Streckenabschnitt der A656, an dem die Messungen durchgeführt wurden, verläuft von Nordwesten nach Südosten ($135^\circ - 315^\circ$) auf einer ca. 1 m hohen Aufschüttung. Die gesamte Höhendifferenz entlang der Strecke ist kleiner als 2 m [Kühlwein and Friedrich, 2002; 2005], so dass in guter Näherung die Emissionen auf einer konstanten Höhe stattfinden. Der Streckenabschnitt zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass es innerhalb von einigen hundert Metern Abstand von der Autobahn keine Bebauung gibt. Die Felder bzw. Wiesen auf beiden Seiten der Autobahn sind flach und werden landwirtschaftlich genutzt. Der Bewuchs mit Büschen und Bäumen ist sehr spärlich. Im April/Mai 2001 wuchsen auf den Feldern in der Nähe der Autobahn Getreide bzw. Futterpflanzen, die zum Zeitpunkt der Messungen kleiner als 60 cm waren. Diese Gegebenheiten haben zur Folge, dass der betrachtete Streckenabschnitt über seine gesamte Länge gleichmäßig angeströmt werden kann.

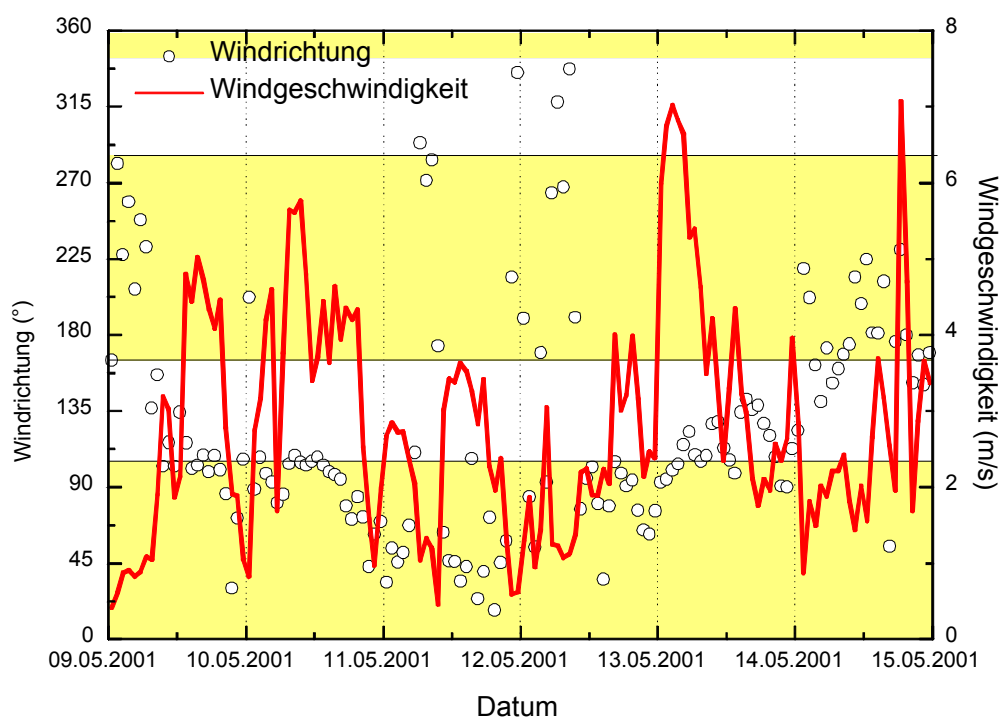


Abbildung 5.3: Windgeschwindigkeit (rote Linie) und Windrichtung (weiße Punkte) im Zeitraum vom 9.5. - 15.5. 2001. Weiterhin sind die Bereiche günstiger Anströmung eingezeichnet (gelb eingefärbter Winkelbereich).

In Abbildung 5.3 ist für den Zeitraum von 9.05. – 15.05. 2001 die in 4 m Höhe gemessene Windgeschwindigkeit und Windrichtung gezeigt. Gelb unterlegt ist der Winkelbereich günstiger Anströmung. Dieser ist hier dadurch definiert, dass die Windrichtung und Autobahn einen Winkel größer als 30° einschließen. Bei einer gleichmäßigen, günstigen Anströmung und einer Verkehrstärke größer als 1000 Fahrzeuge/h über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde kann von einer homogenen Konzentrationsverteilung parallel zur Autobahn ausgegangen werden [Vogel, 2000].

Ausgehend von den oben beschriebenen Bedingungen wurden günstige Messphasen ermittelt. In Tabelle 5.2 sind diese für südliche bzw. nördliche Anströmung zusammengefasst.

Anströmung	Tag	Beginn[MESZ]*	Ende[MESZ]*	Dauer (h)	DOAS Messungen
Süd	Donnerstag	Mai 03 07:00	Mai 03 21:00	13	Ja
Süd	Freitag	Mai 04 06:00	Mai 04 12:00	6	Ja
Süd	Dienstag	Mai 08 16:00	Mai 08 20:00	4	Ja
Süd	Montag	Mai 14 06:00	Mai 14 20:00	14	Nein
Süd	Dienstag	Mai 15 06:00	Mai 15 20:00	14	Nein
Süd	Mittwoch	Mai 16 06:00	Mai 16 10:00	4	Nein
Süd	Donnerstag	Mai 17 06:00	Mai 18 20:00	14	Nein
Süd	Freitag	Mai 18 06:00	Mai 19 20:00	14	Nein
Nord	Mittwoch	Mai 02 06:00	Mai 02 08:00	2	Ja
Nord	Mittwoch	Mai 02 16:00	Mai 02 19:00	3	Ja
Nord	Samstag	Mai 05 06:00	Mai 05 20:00	14	Ja
Nord	Sonntag	Mai 06 12:00	Mai 06 20:00	8	Ja
Nord	Montag	Mai 07 06:00	Mai 07 20:00	14	Ja
Nord	Dienstag	Mai 08 06:00	Mai 08 10:00	4	Ja
Nord	Donnerstag	Mai 10 06:00	Mai 10 12:00	6	Ja
Nord	Freitag	Mai 11 09:00	Mai 12 20:00	11	Nein
Nord	Montag	Mai 21 06:00	Mai 21 19:00	13	Nein
Nord	Dienstag	Mai 22 06:00	Mai 22 20:00	14	Nein
Nord	Mittwoch	Mai 23 06:00	Mai 23 11:00	5	Nein
Nord	Freitag	Mai 25 06:00	Mai 25 10:00	4	Nein

*MESZ: Mitteleuropäische Sommerzeit

Tabelle 5.2: Phasen günstiger Messbedingungen während der ganzen Dauer der BAB II Kampagne [Corsmeier et al., 2005]. Grau unterlegt sind günstige Messphasen während einer Intensivmessphase (IMP).

Bei idealen Bedingungen können die Emissionen der Kraftfahrzeuge folgendermaßen berechnet werden:

$$Q_i = \int_0^h v_{\perp}(z) \cdot (c_i(x_2, z) - c_i(x_1, z)) dz \quad (5.1)$$

Q_i und c_i sind die Quellstärke und die Konzentration der Substanz i . v_{\perp} ist die Windgeschwindigkeit senkrecht zur Straße und h die Höhe der Abgasfahne. Die Position x_1 befindet sich auf der Luv-Seite der Autobahn. Auf der Lee-Seite befindet sich Position x_2 . Bei Gleichung 5.1 wird vorausgesetzt, dass keine Deposition zwischen den Punkten und x_2 stattfindet und dass die an Punkt x_1 gemessene Stoffmenge während ihres Weges zu Punkt x_2 chemisch nicht umgewandelt wird. Weiterhin wird angenommen, dass die turbulente Durchmischung klein ist gegen die Advektion. Die Annahme einer vernachlässigbaren turbulenten Durchmi-

schung ist für eine Anströmung vorwiegend parallel zur Autobahn nicht mehr korrekt. Eine Emissionsberechnung mit Gleichung 5.1 ist dann nicht mehr möglich.

Um die Quellstärken verschiedener Spurengase berechnen zu können ist es notwendig, die Windgeschwindigkeit v_{\perp} senkrecht zur Autobahn und die Spurengaskonzentrationen in Abhängigkeit von z an den Punkten x_1 und x_2 zu messen. Die Messungen müssen mindestens bis zur Abgasfahnenhöhe durchgeführt werden. Die Fahnenhöhe ist abhängig von der Windgeschwindigkeit und der Entfernung zur Quelle (siehe auch Abbildung 5.4).

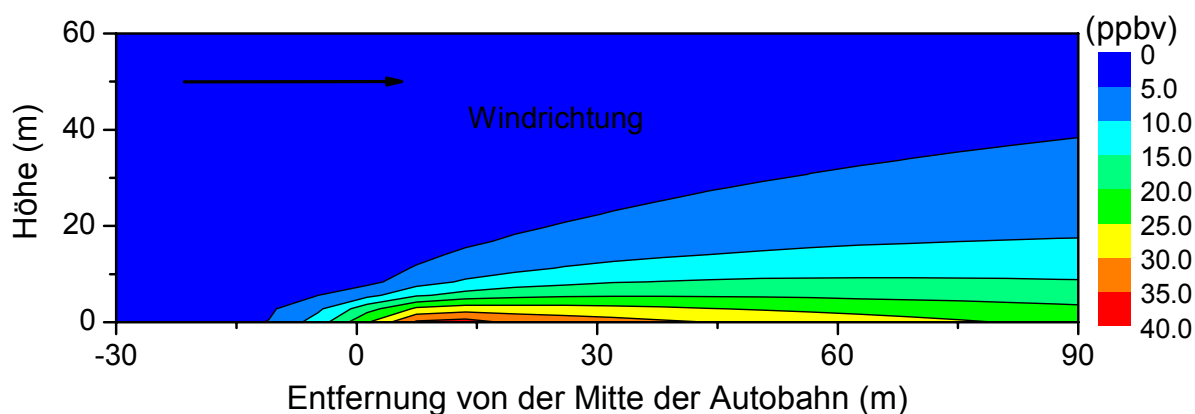


Abbildung 5.4: Modellrechnung einer NO_2 -Abgasfahne an der Autobahn; berechnet für eine mittlere Windgeschwindigkeit von 3 m/s [Bäumer, 2001].

In Abbildung 5.4 ist das Ergebnis einer Modellrechnung für die zweidimensionale Verteilung der Mischungsverhältnisse einer NO_2 -Abgasfahne für eine mittlere Windgeschwindigkeit von 3 m/s gezeigt. In einer Entfernung von 80 m von der Autobahn beträgt die Fahnenhöhe ca. 40 m. Bei höheren Windgeschwindigkeiten ist die Fahnenhöhe an diesem Ort niedriger.

5.3 Kraftfahrzeugverkehr auf der A 656

Während der kompletten Dauer der Kampagne wurde vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung der Universität Stuttgart eine Verkehrszählung auf dem betrachteten Streckenabschnitt der A 656 durchgeführt [Kühlwein und Friedrich, 2002; 2005].

Erfasst wurden die Verkehrstärke, Zusammensetzung der Fahrzeugflotte und Geschwindigkeitsverteilung der Fahrzeuge (Fahrmuster). Für einen Teil der Fahrzeuge (insgesamt 17502) konnte mit Hilfe eines anonymisierten Abgleichs der Kraftfahrzeugkennzeichen mit Daten des Zentralen Fahrzeugregisters des Kraftfahrzeugbundesamtes in Flensburg weitere fahrzeugspezifische Daten wie z. B. Antriebsart, Schadstoffminderungstechnik und erfüllte Abgasnorm ermittelt werden.

Ein Überblick über das Kraftfahrzeugaufkommen für verschiedene Wochentage und Kraftfahrzeugtypen ist in Tabelle 5.3 gegeben.

	Kfz/d	Anteile Fahrzeugkategorien						
		MR	Pkw	LNF	Lkw	LZ	SZ	Busse
Montag	62 007	1,0%	86,7%	6,6%	3,4%	1,2%	0,9%	0,2%
Dienstag bis Donnerstag	64 890	1,0%	86,0%	6,8%	3,4%	1,4%	1,1%	0,3%
Freitag	64 492	1,0%	86,8%	6,6%	3,2%	1,2%	0,9%	0,3%
Samstag	43 542	1,3%	91,1%	5,6%	1,0%	0,3%	0,2%	0,5%
Sonntag und Feiertage	36 434	1,8%	92,2%	4,9%	0,4%	0,1%	0,1%	0,5%
Werktage	60 590	1,0%	86,9%	6,6%	3,1%	1,2%	0,9%	0,3%
alle Tage	55 592	1,2%	87,6%	6,4%	2,7%	1,0%	0,8%	0,3%

Tabelle 5.3: Aus manuellen und automatischen Zählungen abgeleitete Daten zum Verkehrsaufkommen am Messabschnitt – mittlere tägliche Verkehrsstärken und Anteile der einzelnen Fahrzeugkategorien für den Zeitraum 27.04. – 27.05.2001 [Kühlwein und Friedrich, 2002] (MR: Motorräder; Pkw: Personenkraftwagen; Lkw: Lastkraftwagen; LNF: Leichte Nutzfahrzeuge bis zu 3.5t, LZ: Lastkraftwagen mit Anhänger und SZ: landwirtschaftliche Nutzfahrzeuge).

Die Verkehrsdichte für einen Werktag und einen Sonntag ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist ein Anstieg der Fahrzeuge zu Hauptverkehrszeiten am Morgen und späten Nachmittag. Nachts zwischen 3:00 und 4:00 ist die Verkehrsdichte minimal. Das morgendliche Maximum der Verkehrsdichte ist deutlich schmaler als das am späten Nachmittag. An Sonn- und Feiertagen fehlen diese beiden Maxima. Die Gesamtzahl der Kraftfahrzeuge an Werktagen ist um 40-50% höher als an Sonn- und Feiertagen. Die Anzahl der Nutzfahrzeuge ist kleiner als 15% (siehe auch Tabelle 5.3).

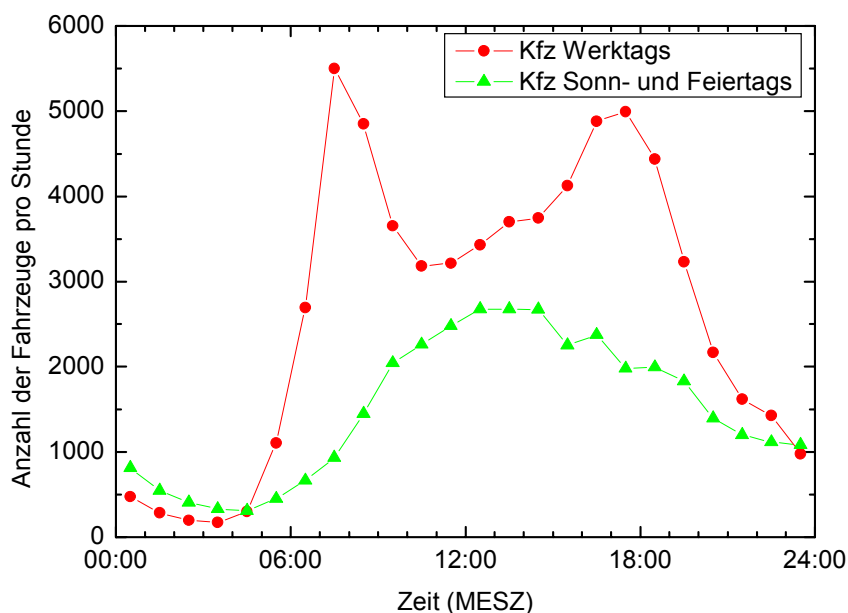


Abbildung 5.5: Mittelwerte Anzahl der Kraftfahrzeuge pro Stunde (Kfz) an einem Werktag (rote Linie) und an Sonn- und Feiertagen (grüne Linien) berechnet aus Verkehrszählungen während der BAB II Kampagne [Kühlwein und Friedrich, 2005].

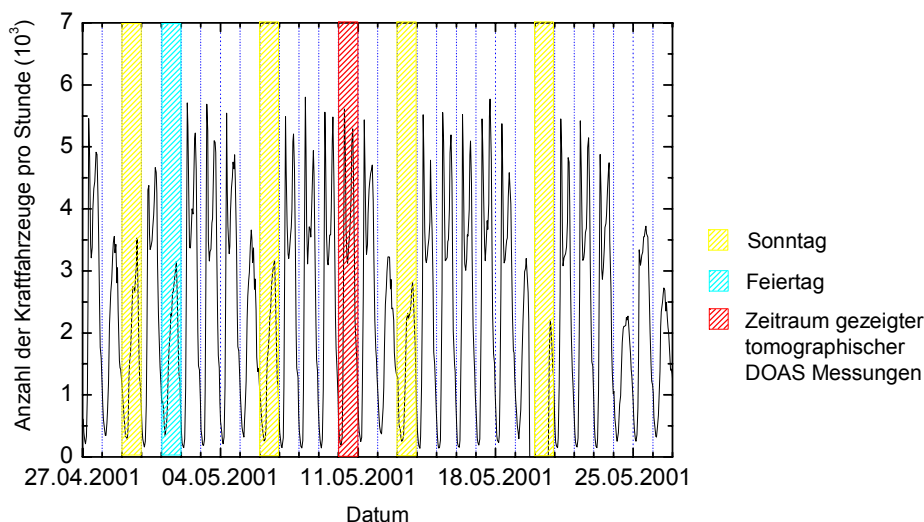


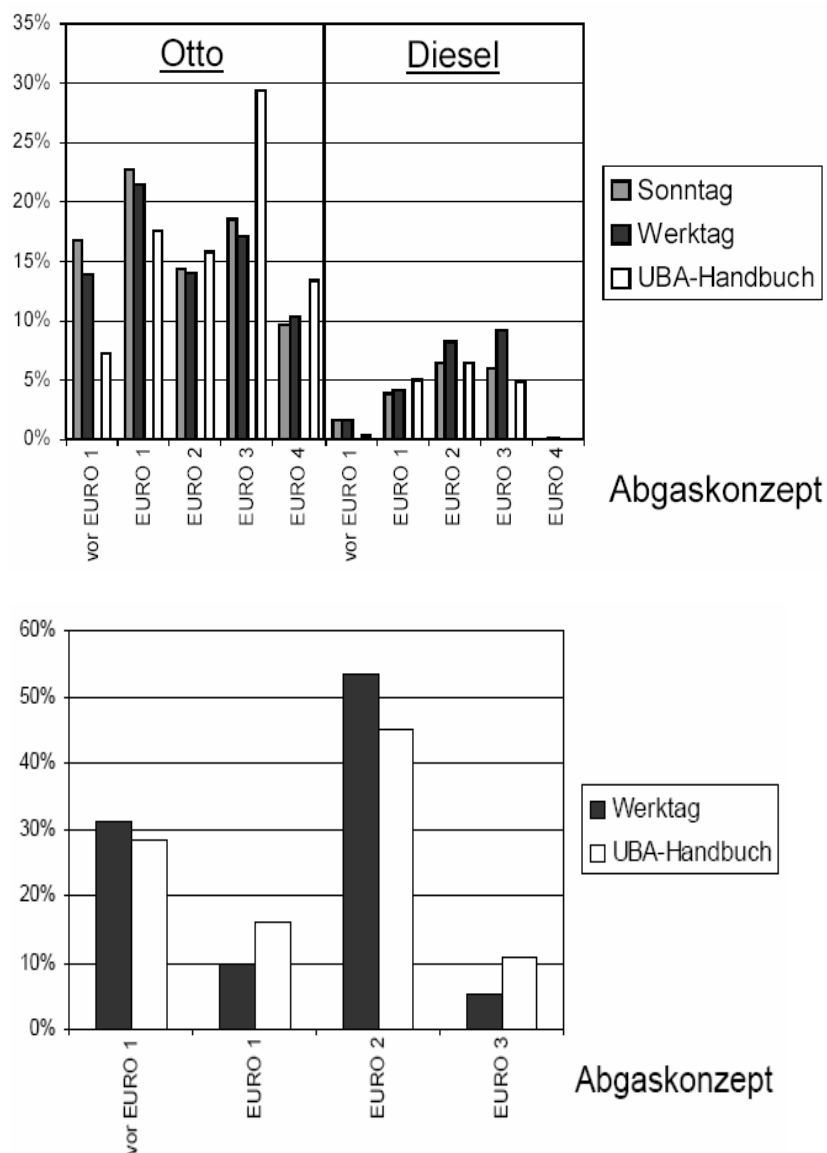
Abbildung 5.6: Anzahl der Kraftfahrzeuge pro Stunde während der kompletten Dauer der Kampagne vom 27.04. – 27.05. 2001. Rot schraffiert ist der Zeitraum der gezeigten tomographischen DOAS Messungen.

In Abbildung 5.6 ist die Anzahl der Kraftfahrzeuge während der kompletten Dauer der Kampagne dargestellt. Der Tagesverlauf der Fahrzeuganzahl pro Stunde an Werktagen war während der Dauer der Kampagne fast gleichbleibend. Eine deutliche Abnahme des Verkehrs an Wochenenden und Feiertagen ist zu erkennen.

In Abbildung 5.7 ist der Anteil von Personenkraftwagen und Lastkraftwagen mit verschiedenen Abgas- und Antriebskonzepten dargestellt. Der Anteil von Pkw mit Dieselmotoren betrug ca. 23%, der Anteil von Pkw mit Ottomotoren und EURO 3 bis EURO 4 Abgaskonzept lag unter dem bundesdeutschen Durchschnitt (Angaben des Umweltbundesamtes). Die unterschiedlichen Grenzwerte für die Kohlenmonoxid- (CO), Stickoxid- (NO_x) und Kohlenwasserstoffemission (HC) der Abgaskonzepte sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Erst bei den EURO 3 und EURO 4 Abgaskonzepten wurden getrennte Richtlinien für NO_x und HC festgelegt.

Abgaskonzept	CO (g/km)	HC+ NO_x (g/km)
EURO – 1 vergleichbare, z. B. schadstoffarm E2	3.16	1.13
EURO – 1	2.72	0.97
EURO – 2	2.20	0.50
EURO – 3	2.30	0.20 (HC), 0.15 (NO_x)
EURO – 4	1.00	0.10 (HC), 0.08 (NO_x)

Tabelle 5.4: Grenzwerte der Emissionen von Kohlenmonoxid (CO), Stickoxid (NO_x) und Kohlenwasserstoffen (HC) für unterschiedliche Abgaskonzepte [Bundesumweltamt, 2005].



**Abbildung 5.7: Differenzierung nach Abgaskonzept für Werk- und Sonntage und Vergleich mit den Angaben des Umweltbundesamtes (UBA) [Kühlwein und Friedrich, 2002, 2005].
 Oben: Fahrzeugkategorie Pkw – Differenzierung nach Antriebs- und Abgaskonzept.
 Unten: Fahrzeugkategorie Solo - Lkw – Differenzierung nach Abgaskonzept**

Der Anteil des direkt emittierten NO_2 an der NO_x -Emission beträgt 5 - 10% [z.B. Soltic and Weilenmann, 2003].

5.4 Langpfad DOAS Messungen

An der A656 wurden mit drei konventionellen Langpfad DOAS Instrumenten und einem Multi Axis (MAX-) DOAS Messungen durchgeführt. Das MAX-DOAS und ein LP DOAS waren in der nördlichen Hütte aufgebaut. Die beiden anderen DOAS Instrumente standen in

der südlichen Hütte. Die genaue Position der Hütten lässt sich der Karte in Abbildung 5.8 rechts entnehmen. Abbildung 5.8 links zeigt ein Foto des Messfeldes an der A656



Abbildung 5.8: Kran-/ Messtürme an der A 656.

Links: Foto der beiden Krantürme an der A 656, aufgenommen von einer Autobahnbrücke nord-westlich der Standorte der Langfad DOAS Teleskope.

Rechts: Genauer Standort der Langfad DOAS Teleskope und der Krantürme. Jeweils ein Teleskop für Langfad-Tomographie Messungen stand in der Nord- und in der Südhitte.

Die Hütten waren 705 m bzw. 825 m von den Krantürmen entfernt. An den Türmen waren in 10 m, 20 m, 30 m und 40 m Höhe Retroreflektoren angebracht. Eine Skizze des Messaufbaus ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Die Streckenlängen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

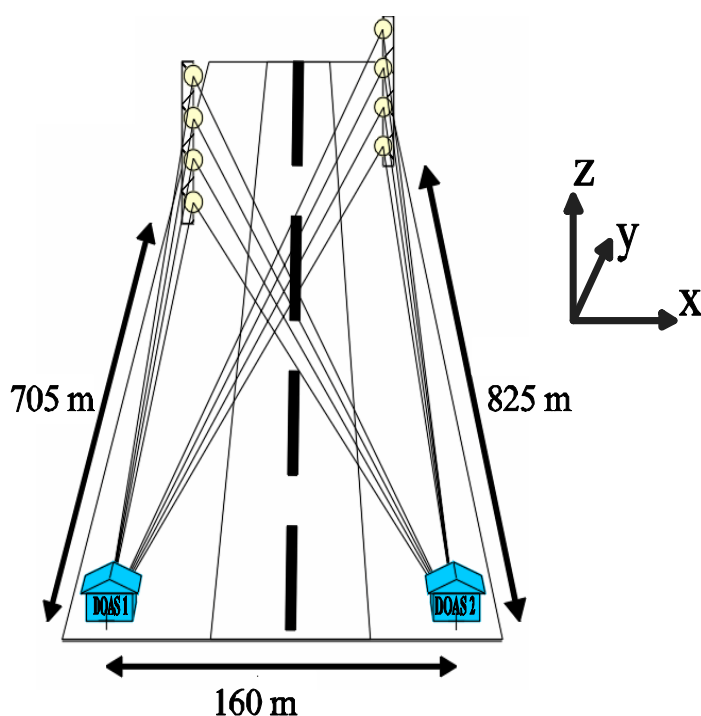


Abbildung 5.9: Messaufbau bzw. Messgeometrie der DOAS Tomographie Messungen während der BABII Kampagne. Mit den beiden Teleskopen wurde entlang von sechzehn Lichtwegen gemessen. Vier Lichtwege pro Instrument verliefen parallel zur Autobahn und vier kreuzten diese.

Retroreflektorhöhe (m)	Streckenlängen (m)			
	GTI (Nordseite)		HMT (Südseite)	
	Parallel	Kreuzend	Parallel	Kreuzend
10	704.3	841.4	826.2	722.1
20	704.5	841.6	826.3	722.3
30	704.8	841.9	826.6	722.7
40	705.3	842.3	827.1	723.1

Tabelle 5.5: Retropositionen und Streckenlängen der Messwege.

Die instrumentellen Parameter der Teleskope sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Name des Teleskops	DOAS 1 (GTI)	DOAS 2 (HMT)
Hauptspiegel:		
Brennweite (mm)	1500	800
Durchmesser (mm)	300	200
Spektrograph :	ACTON 500	ACTON 300
Auflösung	0.5 nm	0.4 nm
Messbereich (nm)	295 nm - 375 nm	295 nm - 355 nm
Detektor:	PDZ	PDZ
	1024 Pixels	1024 Pixels
Temperatur	-15 ± 1 °C	-15 ± 1 °C
Typische Messzeiten:		
Spektrum	1 - 10 s	1- 10 s
Alle Lichtwege	15 - 45 min	15 - 45 min

Tabelle 5.6: Spezifische Daten der beiden Langpfad DOAS - Instrumente. Bei DOAS1 (GTI) handelt es sich um einen Eigenbau. DOAS2 ist ein kommerzielles Gerät der Fa. Hoffmann Messtechnik (HMT). Beide Geräte verwenden Photodiodenzeilen (PDZ) als Detektoren.

LP DOAS-Messungen wurden vom 02.05.2001 bis zum 11.05.2001 an der A656 durchgeführt. Vom 02.05. bis einschließlich 07.05.2001 wurden Messungen entlang von zwei bis acht Lichtwegen parallel zur Autobahn durchgeführt und vom 09.05.-11.05.2001 auch kreuzend über die Fahrbahn (entlang von 16 Lichtwegen). Hierbei erfolgten die Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 290 nm – 370 nm.

Im Vorfeld der Kampagne war ich an der Planung der DOAS Messungen beteiligt und konnte mich während der Kampagne mit den beiden DOAS Instrumenten vertraut machen. Bei den in Abschnitt 5.4.2 dargestellten Mischungsverhältnissen handelt es sich um eine Verbesserung der von Lösch [2001] gezeigten Auswertung. Die DOAS Messungen vom 02.05. bis 09.05. auf der Nordseite konnten nicht ausgewertet werden, da nur fehlerhafte Lampenreferenzen vorliegen. Auch musste aufgrund von Qualitätsproblemen bei den verwendeten Lampen fast täglich die Lampen gewechselt werden. Dies erklärt einige Ungereimtheiten in den von Lösch [2001] gezeigten Zeitreihen, zeitweise liegen dort die NO₂-Mischungsverhältnisse im Luv

deutlich über den im Lee was physikalisch keinen Sinn macht. Aus diesen Gründen werden hier nur die Messungen vom 10.05.-11.05. 2005 gezeigt bei denen auch Lampenreferenzen für das DOAS Instrument auf der Nordseite vorliegen.

Im Zeitraum vom 10.05-11.05.2001 betrug die Zeit zur Aufnahme eines Spektrums abhängig von den Sichtbedingungen zwischen 10 s und 30 s. Eine sukzessive Messung entlang von 8 Lichtwegen dauerte je nach Instrument zwischen 20 bzw. 40 min. Pro Lichtweg wurden mehrere direkt aufeinander folgende Messungen durchgeführt, so dass die Verweildauer des Lichtstrahls (inklusive der Justage) auf einem Retroreflektorfeld ca. 2-5 min betrug. Dies war notwendig, da die Verkehrsdichte neben der in Abbildung 5.5 gezeigten Tagesvariation noch mit einer Periodendauer von ca. 90 s fluktuiert [Bäumer, persönliche Mitteilungen 2001] (siehe auch Abbildung 5.10).

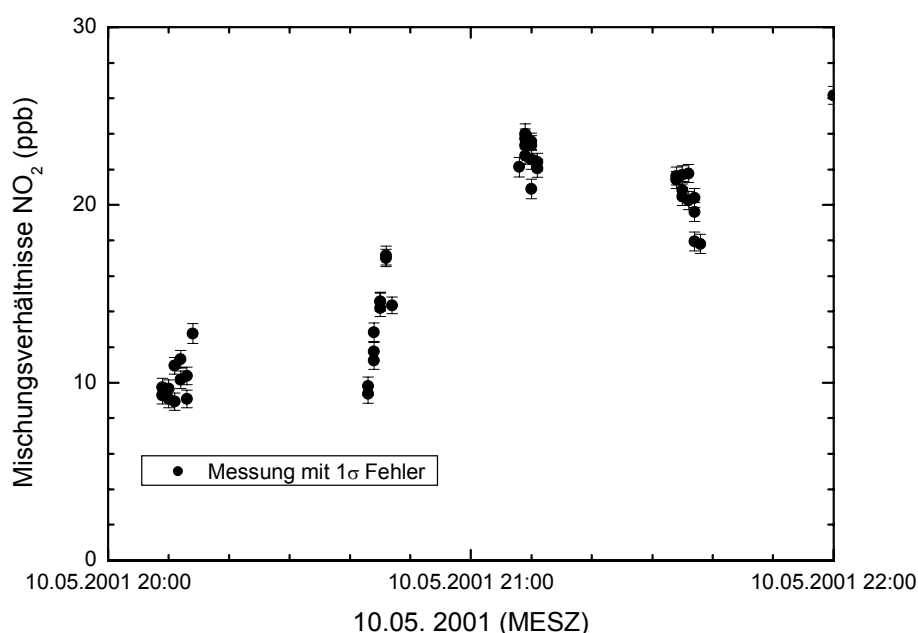


Abbildung 5.10: Messungen entlang des obersten nördlichen Lichtweges parallel zur Autobahn (Lee). Die Schwankungen aufgrund der sich ändernden Verkehrsdichte sind deutlich größer als der Fehler der Messung. In den Zeiträumen zwischen den Messungen (30-45 Minuten) wurde entlang der übrigen sieben Lichtwege gemessen.

Quecksilberlampenspektren, Dunkelstromspektren, Offsetspektren wurden für den gezeigten Zeitraum in der Nacht vom 09.10.2001 aufgenommen. Atmosphärische Hintergrundspektren wurden nach jeder atmosphärischen Messung aufgenommen. Lampenreferenzen wurden bei dem DOAS Instrument auf der Südseite ebenfalls nach jeder atmosphärischen Messung aufgenommen. Auf der Nordseite wurde zu Beginn eines jedes Messzyklus (entlang der acht Lichtwege) eine Lampenreferenz aufgenommen.

5.4.1 DOAS Auswertung

Die Auswertung der Spektren wurde mit MFC [Gomer et al., 1996] durchgeführt. Die Spektren wurden Offset und Dunkelstrom korrigiert und durch eine ebenso korrigierte Lampenreferenz geteilt. Die Spektren wurden zweimal hochpassgefiltert und dann logarithmiert. Bei der Hochpassfilterung wurde das Spektrum jeweils durch das 1000-fach dreiecksgeglättete Spektrum geteilt. Die der Literatur entnommenen Absorptionsquerschnitte (Tabelle 3.1) wurden

durch eine Faltung mit der Instrumentenfunktion an die Auflösung des Spektrographen angepasst und wie oben beschrieben hochpassgefiltert. Die Referenzen, ein Polynom vom Grad Fünf, Lampenreferenz und eine Lampenstruktur wurden an das Spektrum angefügt. Da der Spektrographen beim DOAS 2 (HMT) nicht temperaturstabilisiert wurde, trat dort ein Shift von bis zu drei Kanälen auf. Um den Shift während der Auswertung zu minimieren (\leq ein Kanal) wurde deshalb der Tag in drei Zeiträume eingeteilt (von 2:00-10:00, 10:00- 17:00 und von 17:00-6:00). Der mittlere Shift während des jeweiligen Zeitintervalls wurde mit Hilfe einer starken NO_2 Absorptionsstruktur bestimmt und somit eine neue Wellenlängenkalibration durchgeführt. Bei der Auswertung wurden alle Referenzen an die NO_2 Referenz gelinkt. Der Shift der Referenzen relativ zum Absorptionsquerschnitt von NO_2 wurde mit Hilfe der aufgenommenen SO_2 , H_2CO und NO_2 Küvettenpektren bestimmt. Ein Shift zwischen dem verwendeten Absorptionsquerschnitt von O_3 und NO_2 wurde nicht beobachtet. Ein typisches Beispiel für einen Fit ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

5.4.2 Nachweisgrenzen

Die DOAS Methode wurde bereits in Kapitel 3 beschrieben. Bei der Auswertung der Spektren, die mit Hilfe des GTI-DOAS Instrumentes aufgenommen wurden, war im Residuum eine deutliche Struktur bei ca. 323 nm (siehe auch Kapitel 3) zu sehen. Sie ist auf eine unvollständig korrigiert Lampenstruktur zurückzuführen. Diese Struktur wurde bei der Auswertung auch an das Spektrum angepasst.

Spurenstoff	Mittlere Nachweisgrenze (ppb)			
	GTI (Nordseite) (DOAS1)		HMT (Südseite) (DOAS2)	
	Parallel	Kreuzend	Parallel	Kreuzend
NO_2	1.5	1.0	1.4	1.4
O_3	10.0	9.0	8.5	8
SO_2	0.23	0.20	0.16	0.16
H_2CO	3.3	3.8	3.0	2.8

Tabelle 5.7: Mittlere Nachweisgrenzen verschiedener Spurenstoffe für die beiden DOAS Instrumente für Strahlen parallel und kreuzend zur Autobahn.

Die Nachweisgrenzen wurden nach der von Stutz und Platt [1996] beschriebenen Methode bestimmt. In Tabelle 5.7 sind die Nachweisgrenzen für verschiedene Spurenstoffe in ppb für die einzelnen mittleren Streckenlängen angegeben.

5.4.3 Gemessene Mischungsverhältnisse

Im Folgenden werden die gemessenen Mischungsverhältnisse für NO_2 , O_3 und SO_2 gezeigt. Pro Anfahen eines Retroreflektors wurden 4 bis 12 Spektren aufgenommen. Für einen Datenpunkt wurde über diese Spektren gemittelt. Der mittlere Fehler einer einzelnen Messung entspricht der Hälfte der in Tabelle 5.7 angegebenen Nachweisgrenzen. Eine genaue Fehlerbetrachtung wird in Abschnitt 5.7.1 durchgeführt. Für die Messungen entlang der untersten Strahlen parallel bzw. kreuzend zur Autobahn sind exemplarisch einige Fehlerbalken eingezeichnet.

5.4.3.1 Mischungsverhältnisse NO₂

Die gemittelten NO₂-Mischungsverhältnisse, gemessen entlang der 16 Lichtwege, sind in Abbildung 5.11 gezeigt.

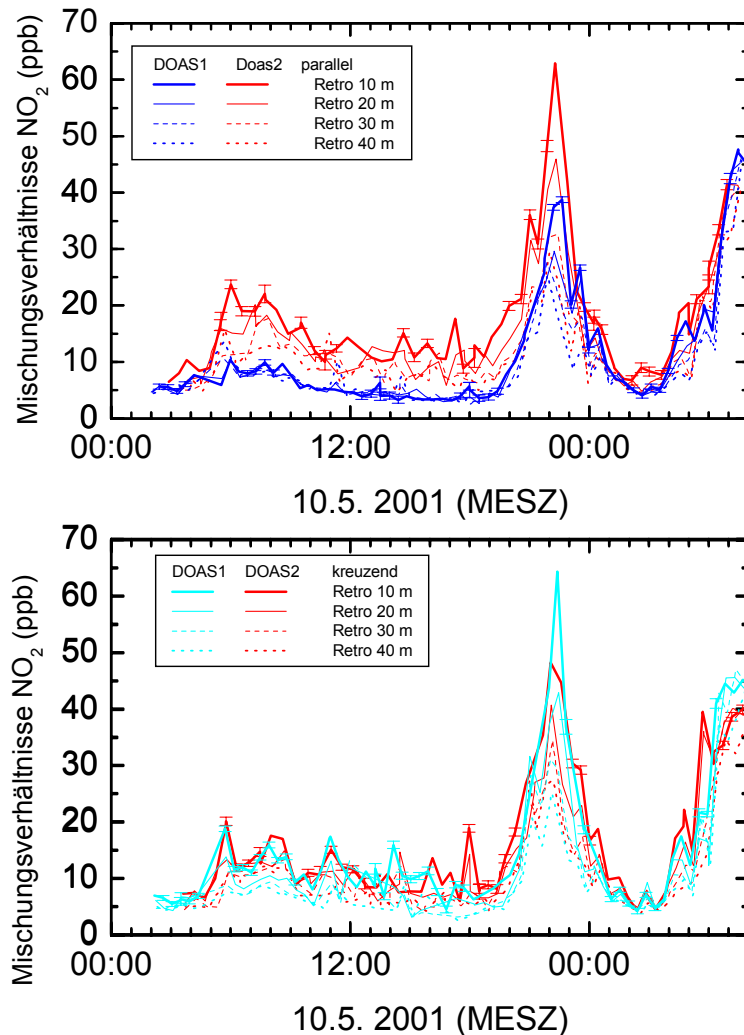


Abbildung 5.11: Mischungsverhältnisse von NO₂ gemessen am 10.05. 2001 2:00 – 11.05. 2001 8:00 (DOAS 1 (Norden): blau bzw. cyan; DOAS 2 (Süden): rot).
 Oben: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege parallel zur Autobahn.
 Unten: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege kreuzend zur Autobahn.

Im Lee (DOAS 2) ist ein Schwanken der Mischungsverhältnisse im Vergleich zu Luv (DOAS 1) zu sehen. Die Schwankungen lassen sich auch in den die Autobahn kreuzenden Messungen beobachten. Sie resultieren aus der Zunahme der NO₂-Konzentration aufgrund des Kraftfahrzeugverkehrs. Am Tag ist eine deutliche Differenz der NO₂-Konzentration zwischen Luv und Lee zu erkennen. Wegen des geringen Kraftfahrzeugverkehrs ist dieser Konzentrationsunterschied zwischen 1:00 und 4:00 (nachts) geringer. Das NO₂-

Mischungsverhältnis nimmt im Lee mit der Retroreflektorhöhe ab. Im Luv ist es fast unabhängig von der Höhe. Zu erkennen ist ein Anstieg der NO_2 -Konzentration bei nahezu idealen Windbedingungen während der morgendlichen Hauptverkehrszeit (5:00-9:00). Die zweite Hauptverkehrszeit zwischen 16:00-19:00 ist nicht so deutlich zu sehen. Der starke Konzentrationsanstieg von 20:00 bis 1:00 auf den untersten Metern ist auf eine nächtliche Inversionswetterlage zurückzuführen.

5.4.3.2 Mischungsverhältnisse O_3

Entsprechend den NO_2 -Mischungsverhältnissen in Abbildung 5.11 sind die O_3 -Mischungsverhältnisse in Abbildung 5.12 gezeigt. Die Änderung der O_3 -Konzentration im Lee ist auf Reaktionen von O_3 mit den von Kraftfahrzeugen emittierten Spurengasen zurückzuführen. Die wichtigste Reaktion ist hierbei R.2.4 (Kapitel 2).

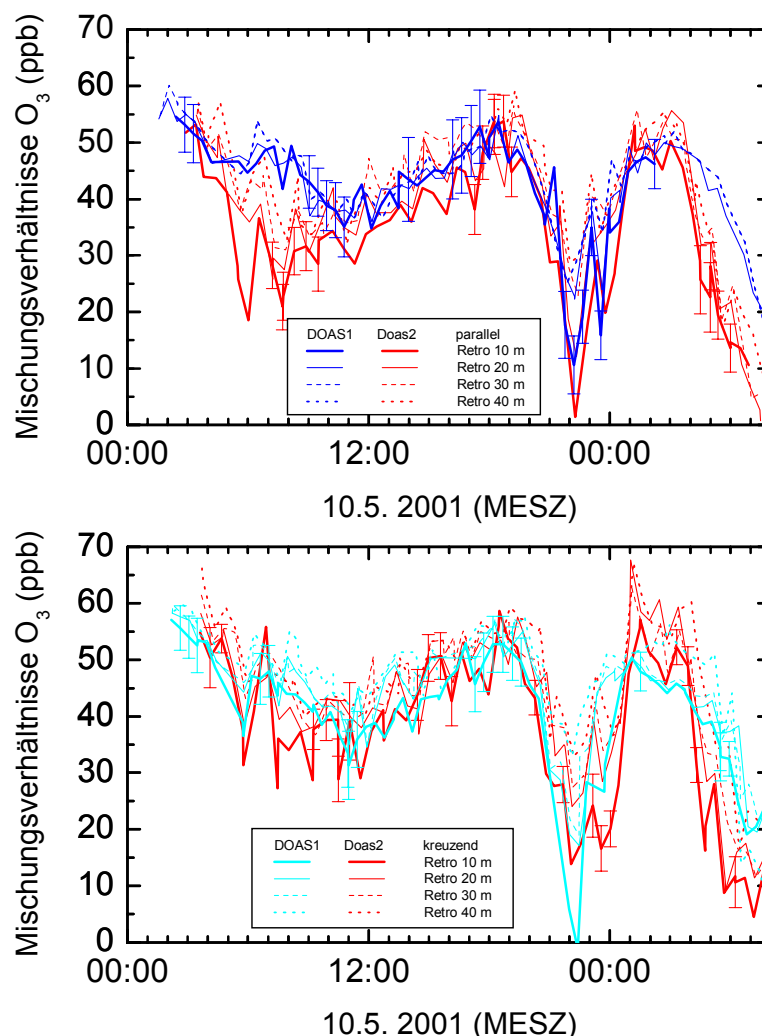


Abbildung 5.12: Mischungsverhältnisse von O_3 gemessen am 10.05. 2001 2:00 – 11.05. 2001 8:00 (DOAS 1 (Norden): blau bzw. cyan; DOAS 2 (Süden): rot).

Oben: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege parallel zur Autobahn.

Unten: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege kreuzend zur Autobahn.

Da das von den Kraftfahrzeugen emittierte NO_x zu 90 - 95% aus NO besteht, ist die Abnahme der O_3 -Konzentration direkt mit einer Zunahme der NO_2 -Konzentration verbunden. Dieses Verhalten ist in der Messphase zwischen 6:00 -10:00 am 10.05 2001 deutlich zu sehen. Nachmittags ist nur noch auf den untersten 10 m ein deutlicher Unterschied der mittleren Ozonkonzentration zwischen Luv und Lee zu erkennen.

5.4.3.3 Mischungsverhältnisse SO_2

Neben NO_2 und O_3 wurde auch SO_2 gemessen. Die gemessenen Säulendichten sind in Abbildung 5.13 gezeigt.

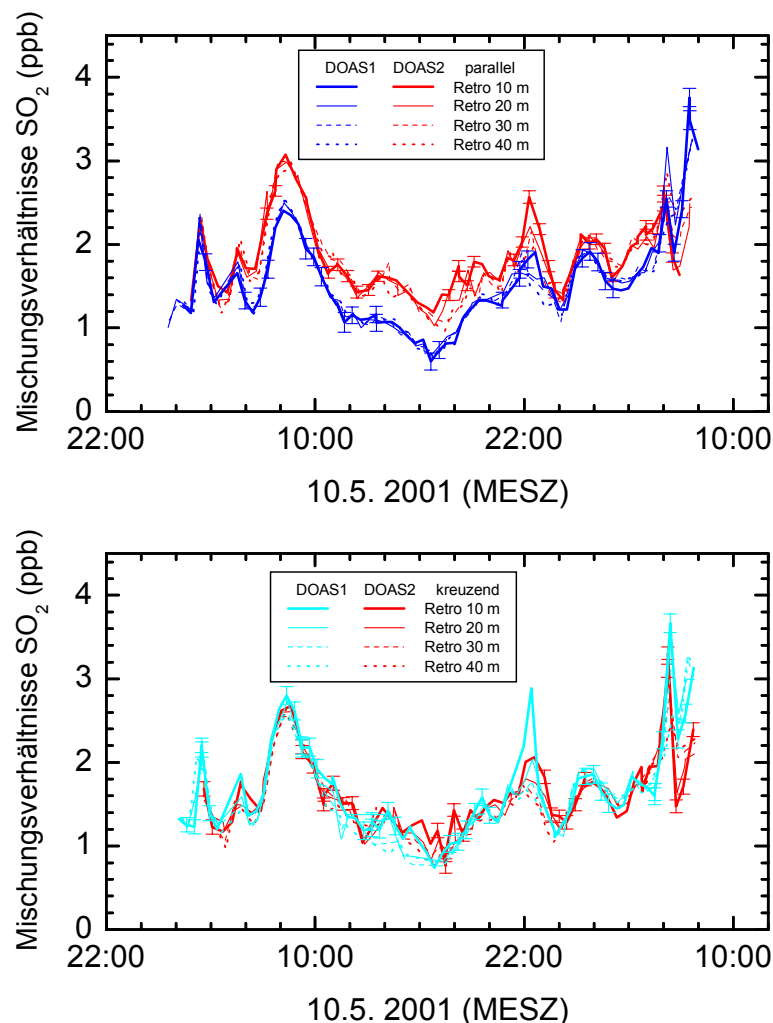


Abbildung 5.13: Mischungsverhältnisse von SO_2 gemessen am 10.05. 2001 2:00 – 11.05. 2001 8:00 (DOAS 1 (Norden): blau bzw. cyan; DOAS 2 (Süden): rot).

Oben: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege parallel zur Autobahn.

Unten: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege kreuzend zur Autobahn.

Die Emission von SO₂ durch Kraftfahrzeuge wurde durch die Treibstoffentschwefelung in den letzten 20 Jahren gesenkt. In Tabelle 5.8 sind die Richtwerte der EU für Diesel- und Ottokraftstoffe und der 2001 erreichte Wert aufgeführt.

	Ottokraftstoff [Gew.-ppm]			
	Basis 1995	OK 2000 98/70/EG	OK 2005 98/70/EG	Stand 2001
SO₂	240	150	50	90
	Diesekraftstoff [Gew.-ppm]			
	Basis 1995	DK 2000 98/70/EG	DK 2005 98/70/EG	Stand 2001
SO₂	450	350	50	330

Basis: Basiskraftstoff 1995/96 in Deutschland.

OK 2000, DK 2000 : Spezifikation der EU-Richtlinie 98/70/EG ab dem Jahr 2000.

OK 2005, DK 2005 : Spezifikation der EU-Richtlinie 98/70/EG ab dem Jahr 2005.

Stand 2001: Schwefelgehalt 2001 [Kalisch, 2001, persönliche Mitteilung]

Tabelle 5.8: Spezifikationen der EU-Richtlinien für den Schwefelgehalt in Otto- und Diesekraftstoffen. [Umweltbundesamt, 2005]

Der Volumenanteil von Schwefelemissionen ist um ca. eine Größenordnung kleiner als der Anteil der NO_x-Emission. Aufgrund der geringeren Emission sind keine Fluktuationen wie beim NO₂ zu sehen. Eine Abnahme des SO₂-Mischungsverhältnisses mit der Höhe der Retroreflektoren ist vorhanden. Eine Differenz der SO₂-Konzentration zwischen Lee und Luv ist zu erkennen.

5.4.3.4 Mischungsverhältnisse H₂CO

Formaldehyd (H₂CO) wird von Kraftfahrzeugen auch direkt emittiert. Die Konzentrationen an der A656 lagen jedoch meistens unter der Nachweisgrenze. In Abbildung 5.14 ist das Ergebnis der Formaldehydmessung zeigt. Die mittleren Nachweisgrenzen der beiden Instrumente sind als Linien eingezeichnet.

Eine Zunahme der Formaldehydkonzentration konnte nur während der Hauptverkehrszeit am Morgen und während der nächtlichen Inversionswetterlage eindeutig beobachtet werden. Die Formaldehydkonzentration im Lee ist zu diesen Zeiten höher als die Nachweisgrenze.

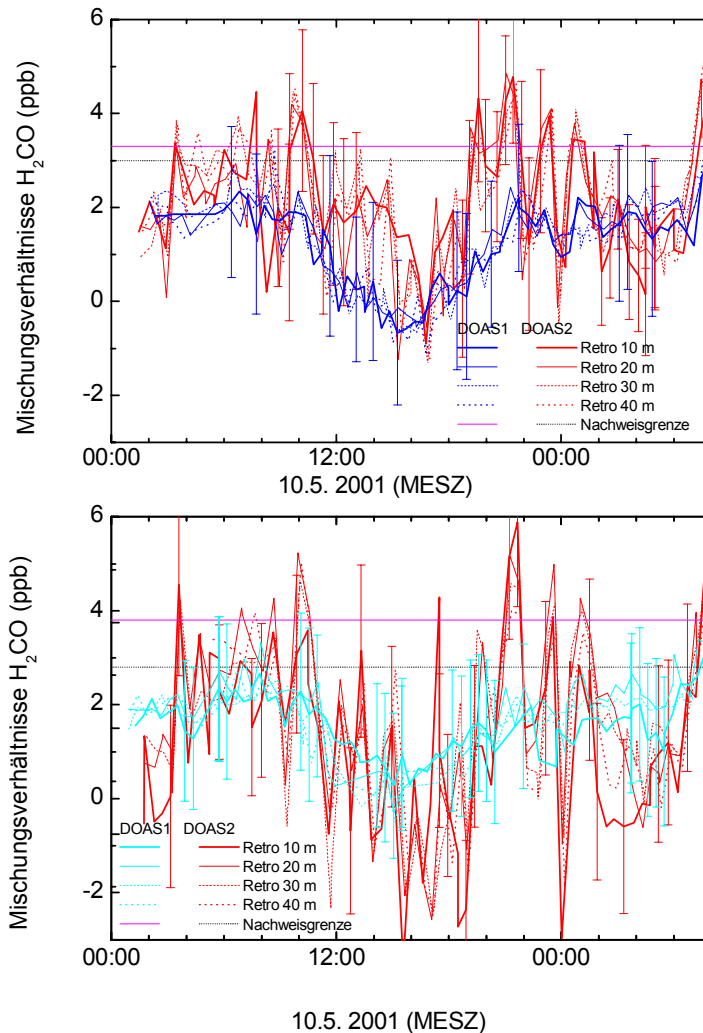


Abbildung 5.14: Mischungsverhältnisse von H₂CO gemessen 10.05. 2001 2:00 – 11.05. 2001 8:00 (DOAS 1 (Norden): blau bzw. cyan; DOAS 2 (Süden): rot) und Nachweisgrenzen (Tabelle 5.7).
Oben: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege parallel zur Autobahn.
Unten: Mischungsverhältnisse gemessen entlang der Lichtwege kreuzend zur Autobahn.

5.5 Messungen von NO, NO_x in verschiedenen Höhen an den Krantürmen

Das Institut für Meteorologie und Klimaforschung Karlsruhe führte, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, in situ Messungen von NO und NO_x an den Krantürmen durch.

5.5.1.1 Stickstoffmonoxid (NO)

In Abbildung 5.18 sind die Stundenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse, gemessen in verschiedenen Höhen an den beiden Krantürmen, gezeigt. Die Zeitreihe ist der von NO₂ (vgl. Abbildung 5.11) sehr ähnlich. Nahe der Autobahn (ca. 10m Entfernung) ist die NO-Konzentration auf den untersten Metern deutlich höher.

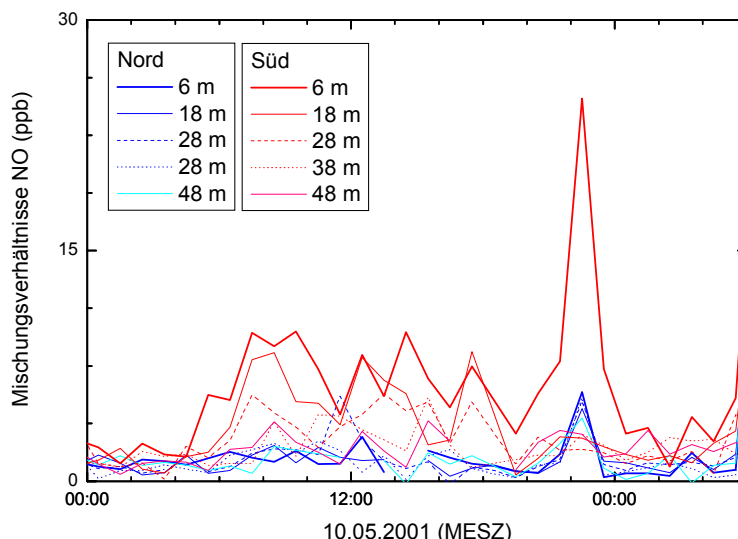


Abbildung 5.15: Stundenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse in fünf verschiedenen Höhen [Kohler, 2004] im Luv (Norden, blau) und Lee (Süden, rot) während des 10.05. 2001.

Deutlich zu erkennen ist ein Anstieg der NO-Konzentration zwischen Luv (Norden) und Lee (Süden) während des ganzen Tages. Vom 10.05.2001 20:00 bis zu den frühen Morgenstunden des 11.05. herrschte eine Inversionswetterlage. Eine Zunahme der NO-Konzentration ist hier nur auf den untersten Metern zu sehen.

5.5.1.2 Stickoxide (NO_x)

NO_x ist die Summe aus der Konzentration von NO₂ und NO. Die Zeitreihe der NO_x-Konzentration wird im Folgenden gezeigt. Die Zeitreihen der NO_x- und NO-Konzentrationen haben einen ähnlichen Verlauf.

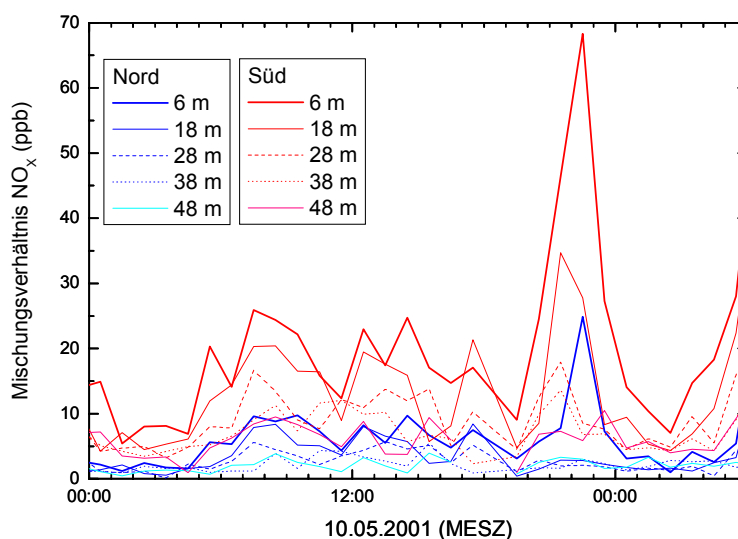


Abbildung 5.16: Stundenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse in fünf verschiedenen Höhen [Kohler, 2004 persönliche Mitteilungen] im Luv (Norden, blau) und Lee (Süden, rot) während des 10.05. 2001.

5.6 Vertikalprofile im Luv und Lee

Für die Emissionsberechnung ist es notwendig, das Konzentrationsprofil zu kennen. Konzentrationsprofile können z. B. durch das Messen der Konzentration eines Spurengases in unterschiedlichen Höhen direkt bestimmt werden oder sie können aus DOAS Messungen zu Retroreflektoren in unterschiedlichen Höhen berechnet werden. Eine Methode zur Berechnung eines Konzentrationsprofils aus den gezeigten DOAS Messungen ist Gleichung 5.4:

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ d_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 & 0 & 0 & 0 \\ L_2/2 & L_2/2 & 0 & 0 \\ L_3/3 & L_3/3 & L_3/3 & 0 \\ L_4/4 & L_4/4 & L_4/4 & L_4/4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Hierbei sind c_1-c_4 die Konzentrationen in den Boxen und d_1-d_4 die gemessenen Säulendichten zu den verschiedenen Retroreflektoren (siehe auch Abbildung 5.17).

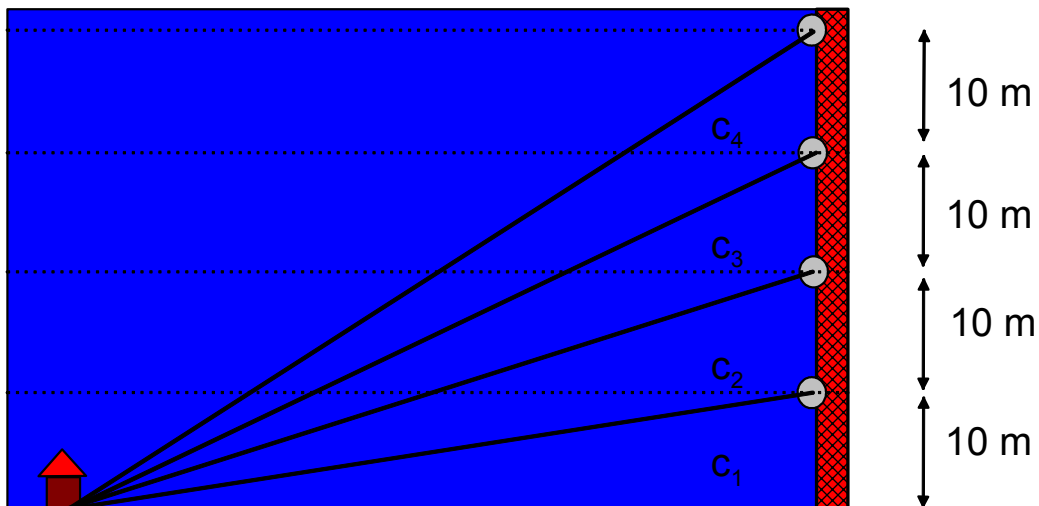


Abbildung 5.17: Erläuterung zur Berechnung eines Konzentrationsprofils.

Aus Gleichung 5.4 folgt für die Konzentrationen in den Boxen:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/L_1 & 0 & 0 & 0 \\ -1/L_1 & 2/L_2 & 0 & 0 \\ 0 & -2/L_2 & 3/L_3 & 0 \\ 0 & 0 & -3/L_3 & 4/L_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ d_4 \end{pmatrix} \quad (5.4.1)$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 d_1 &= c_1 L_1 \\
 \Rightarrow c_1 &= d_1 / L_1
 \end{aligned}
 \tag{5.4.2}$$

$$\begin{aligned}
 d_i &= \frac{L_i}{i} c_i + \frac{(i-1) \cdot L_i}{i} \cdot \frac{d_{i-1}}{L_{i-1}} \\
 \Rightarrow c_i &= i \frac{d_i}{L_i} - (i-1) \cdot \frac{d_{i-1}}{L_{i-1}} \quad \text{mit } i \in \{2,3,4\}.
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe von Gleichung 5.4 bzw. 5.4.1 lässt sich die mittlere Konzentration in den 10 m hohen Boxen berechnen. Der Fehler der Konzentration in den Boxen lässt sich mit Hilfe Gausscher Fehlerfortpflanzung berechnen:

$$\Delta c_i = \Delta d_i / L_i
 \tag{5.4.3}$$

$$\Delta c_i = \sqrt{i^2 \frac{\Delta d_i^2}{L_i^2} + (i-1)^2 \cdot \frac{\Delta d_{i-1}^2}{L_{i-1}^2}} \quad \text{mit } i \in \{2,3,4\}.$$

Hier bei ist Δc_i (mit $i \in \{1,2,3,4\}$) der Fehler der Konzentrationen in den einzelnen Boxen und Δd_i (mit $i \in \{1,2,3,4\}$) der Fehler der Säulendichten. Der Fehler des Lichtweges kann vernachlässigt werden. Systematische Fehler sind in dieser Fehlerrechnung nicht enthalten. Eine detaillierte Fehlerdiskussion wird in Abschnitt 5.7.1 durchgeführt. Im Folgenden sind die Konzentrationsprofile für NO₂, SO₂ und O₃, berechnet aus oben beschriebenen DOAS Messungen vom 10.05. und 11.05.2001, gezeigt. Zur Berechnung der Konzentrationsprofile wurden die Messungen über zwei Stunden gemittelt. Zusätzlich sind die an den Krantürmen gemessenen Profile für Wind, Temperatur, NO_x, NO und O₃ als zweistündige Mittelwerte dargestellt. Da je nach Anströmungsrichtung die Windmessung an den Türmen gestört wurde, wurden die Windprofile aus redundanten Messungen kombiniert. In rot bzw. orange sind die Messungen südlich der Autobahn dargestellt und die nördlichen in blau und cyan. Die gepunkteten Linien sind die Messungen an den Türmen (siehe auch Tabelle 5.1).

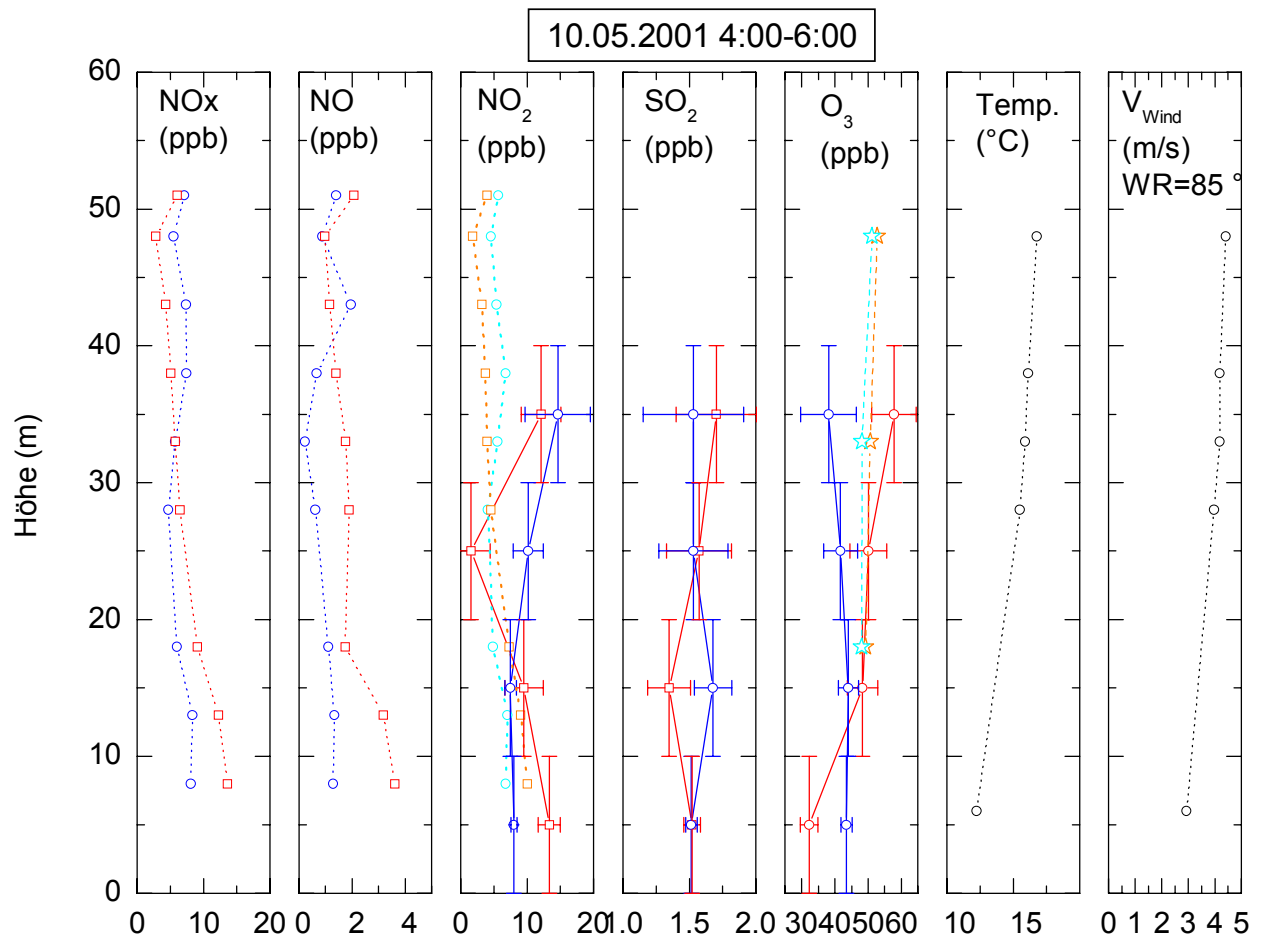
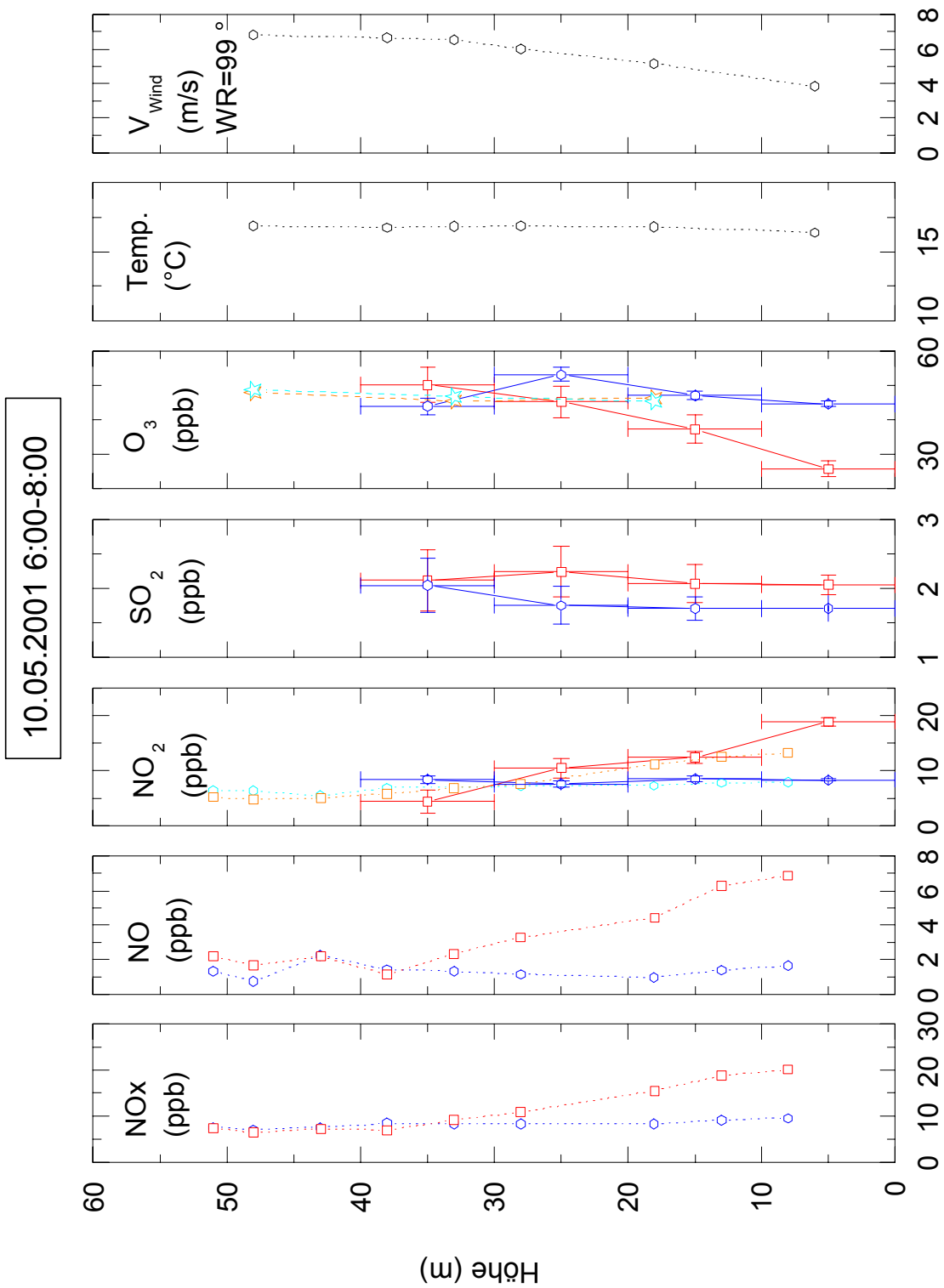
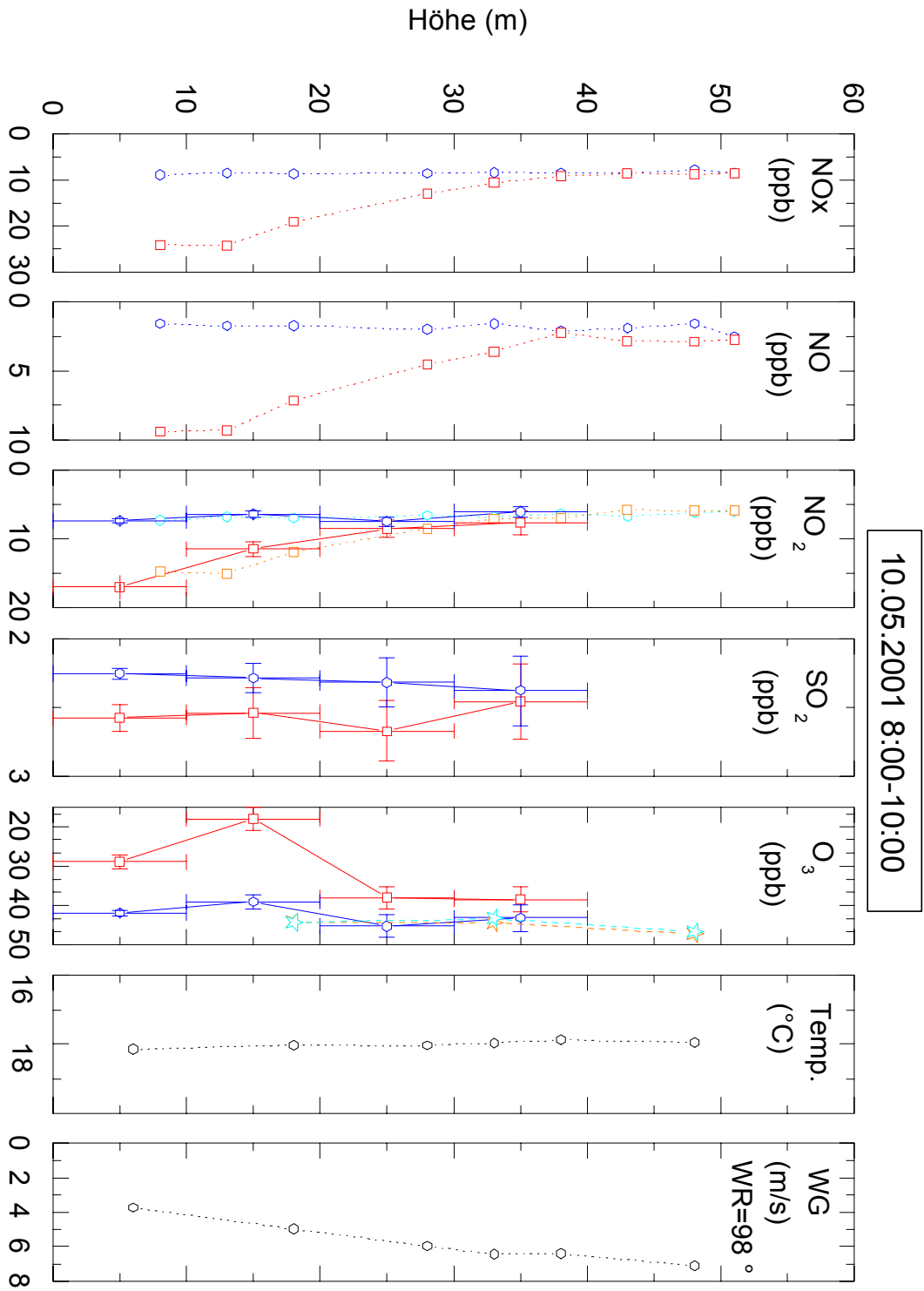
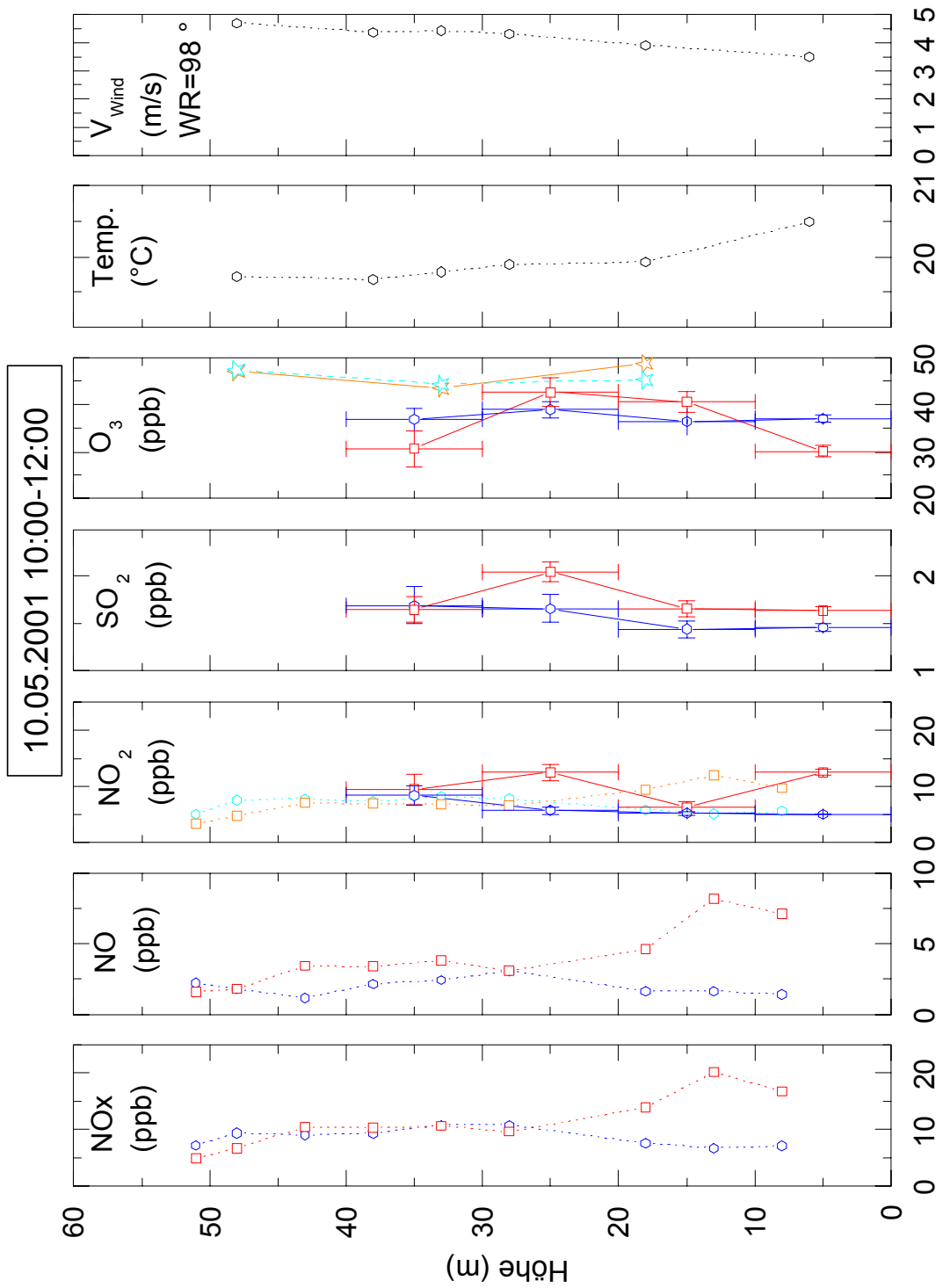
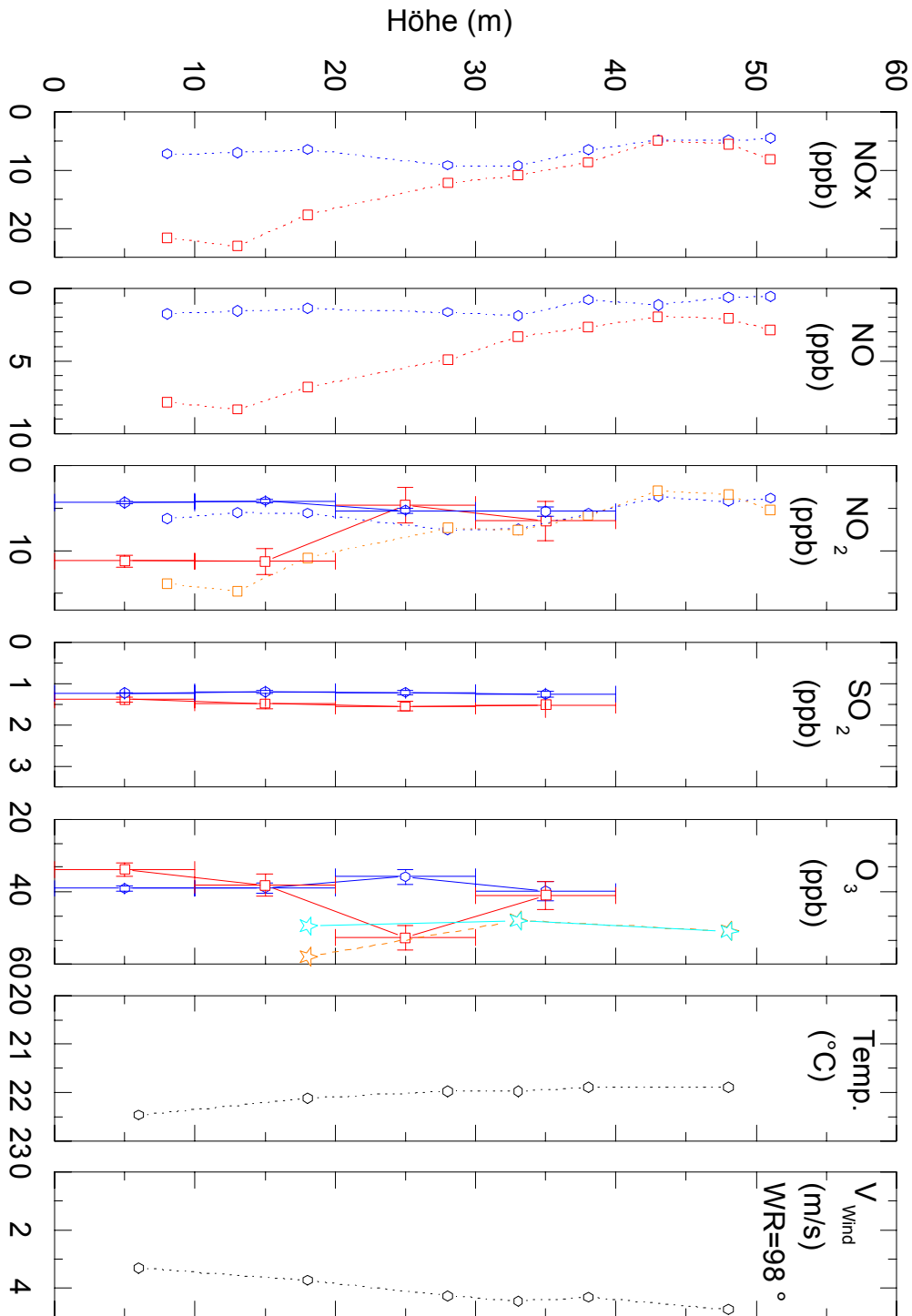


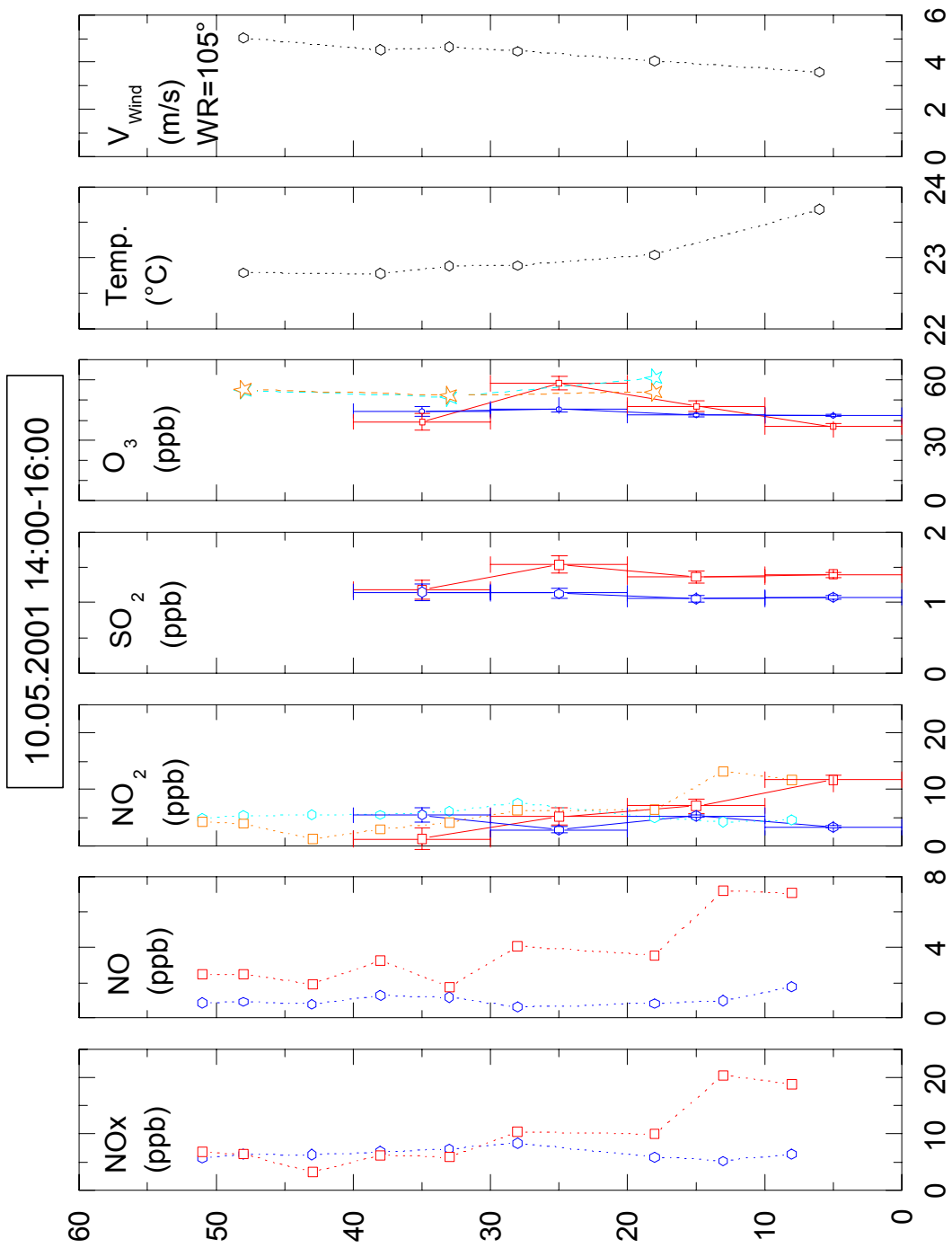
Abbildung 5.18 und folgende: Profile für NO_x , NO , NO_2 , SO_2 , O_3 , Temperatur und Windgeschwindigkeit (V_{Wind}). Die mittlere Windrichtung (WR) ist angegeben. Rot bzw. orange sind Messungen südlich der Autobahn; blau bzw. cyan nördlich der Autobahn. Die punktierten Linien sind die in situ Messungen an den Krantürmen (siehe Tabelle 5.1) und die durchgezogenen Linien die DOAS Messungen. Die aus den DOAS Messungen berechneten Mischungsverhältnisse sind Mittelwerte über ein Höhenintervall von jeweils 10 m.

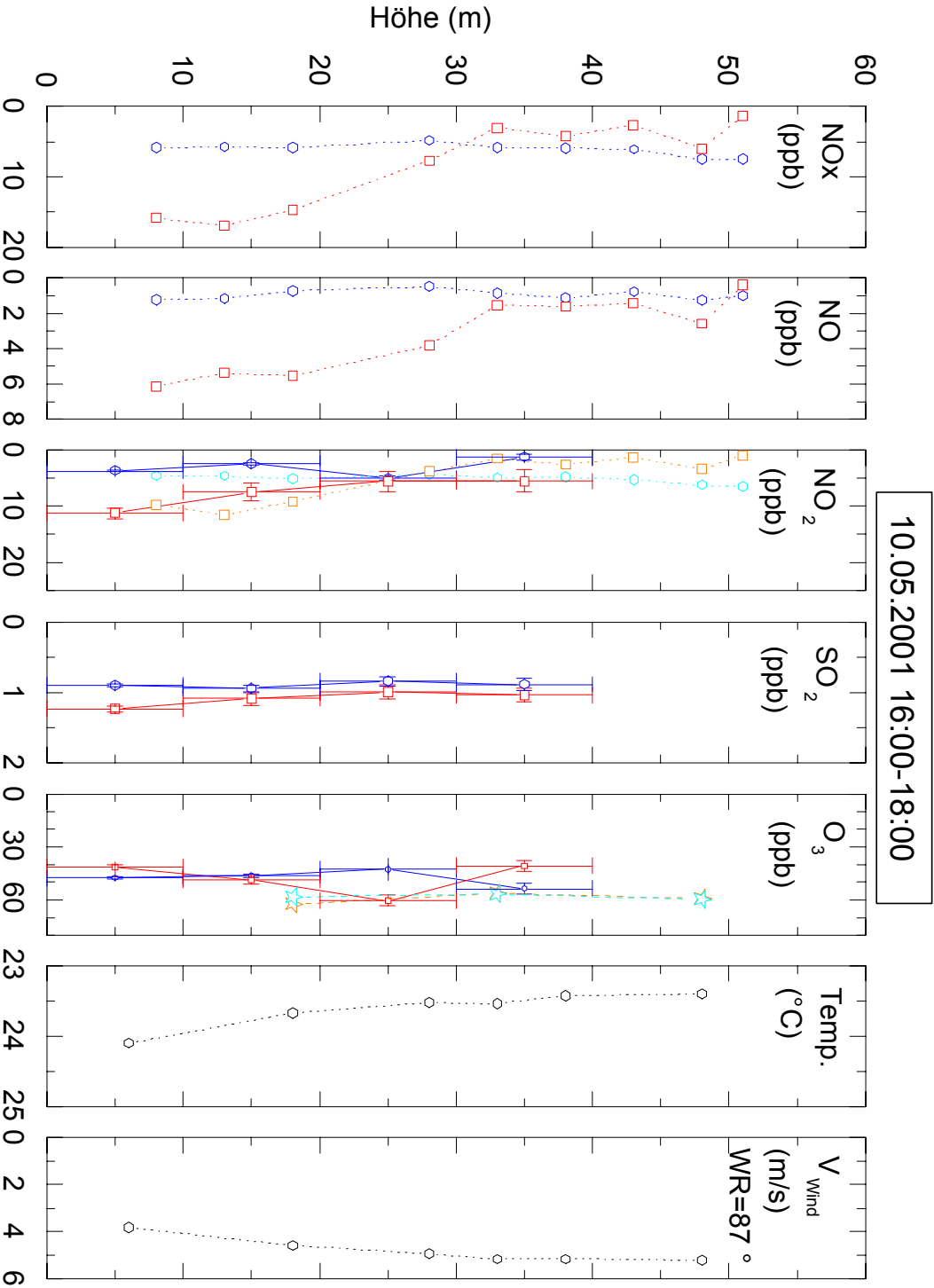


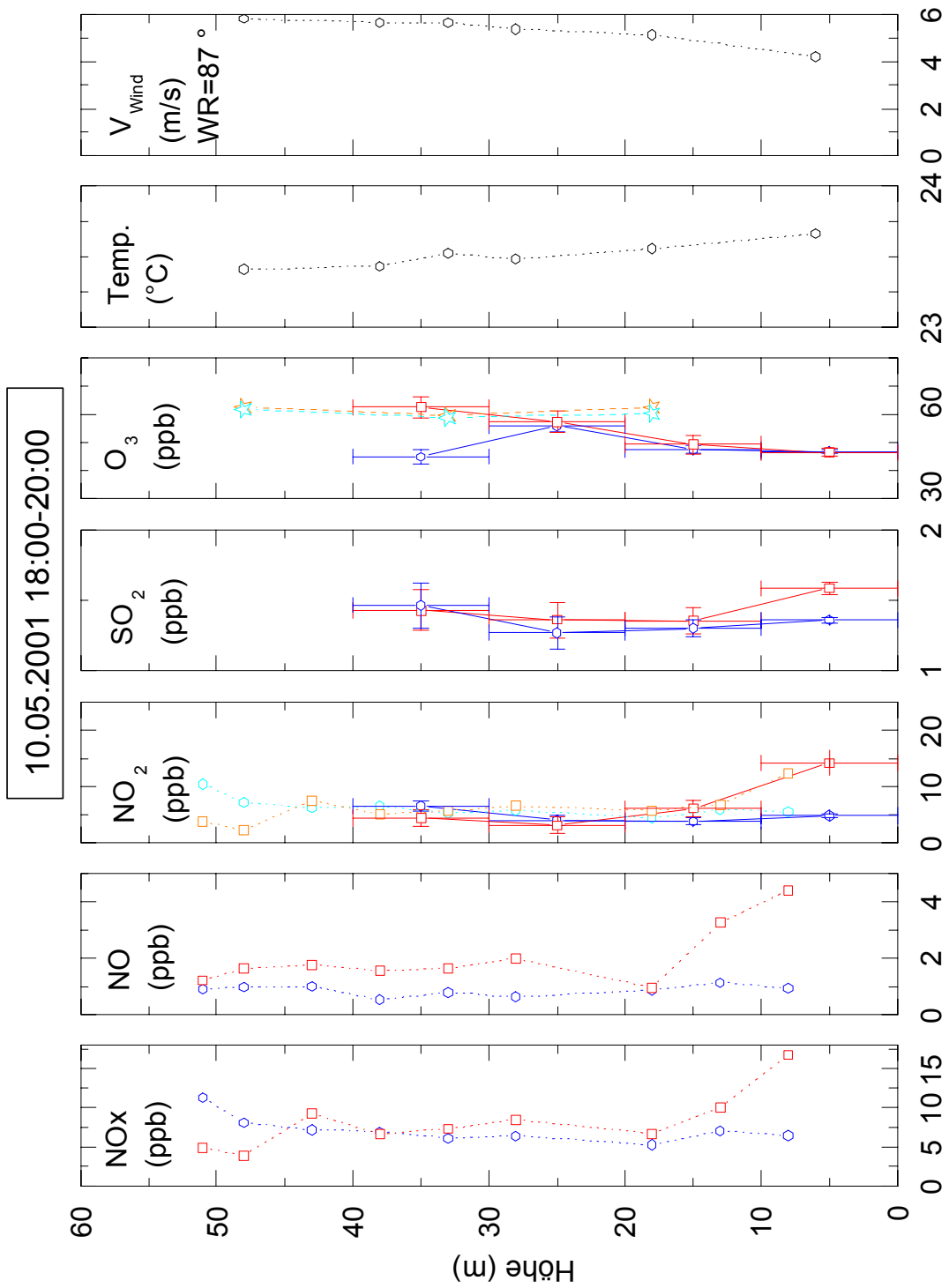


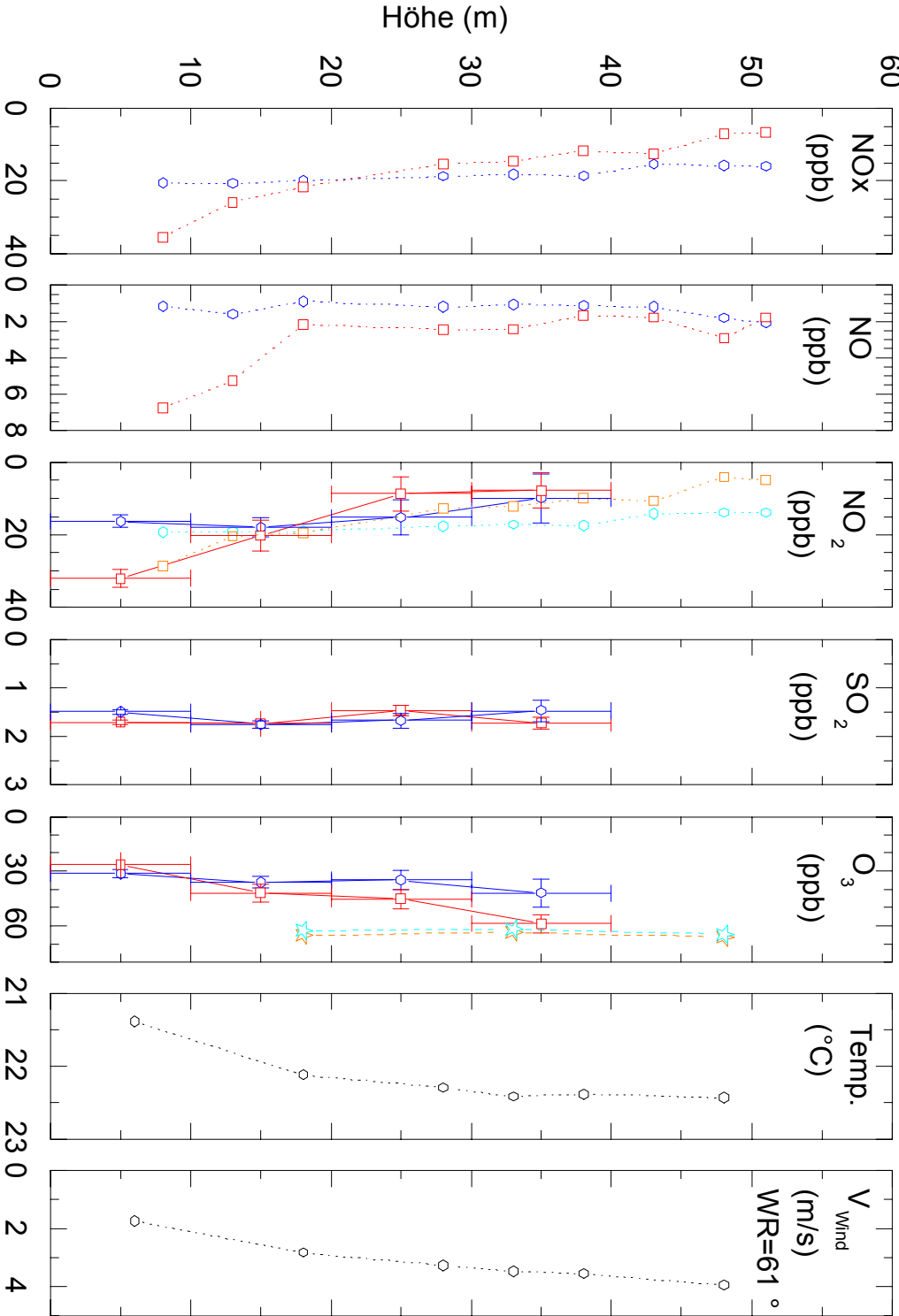


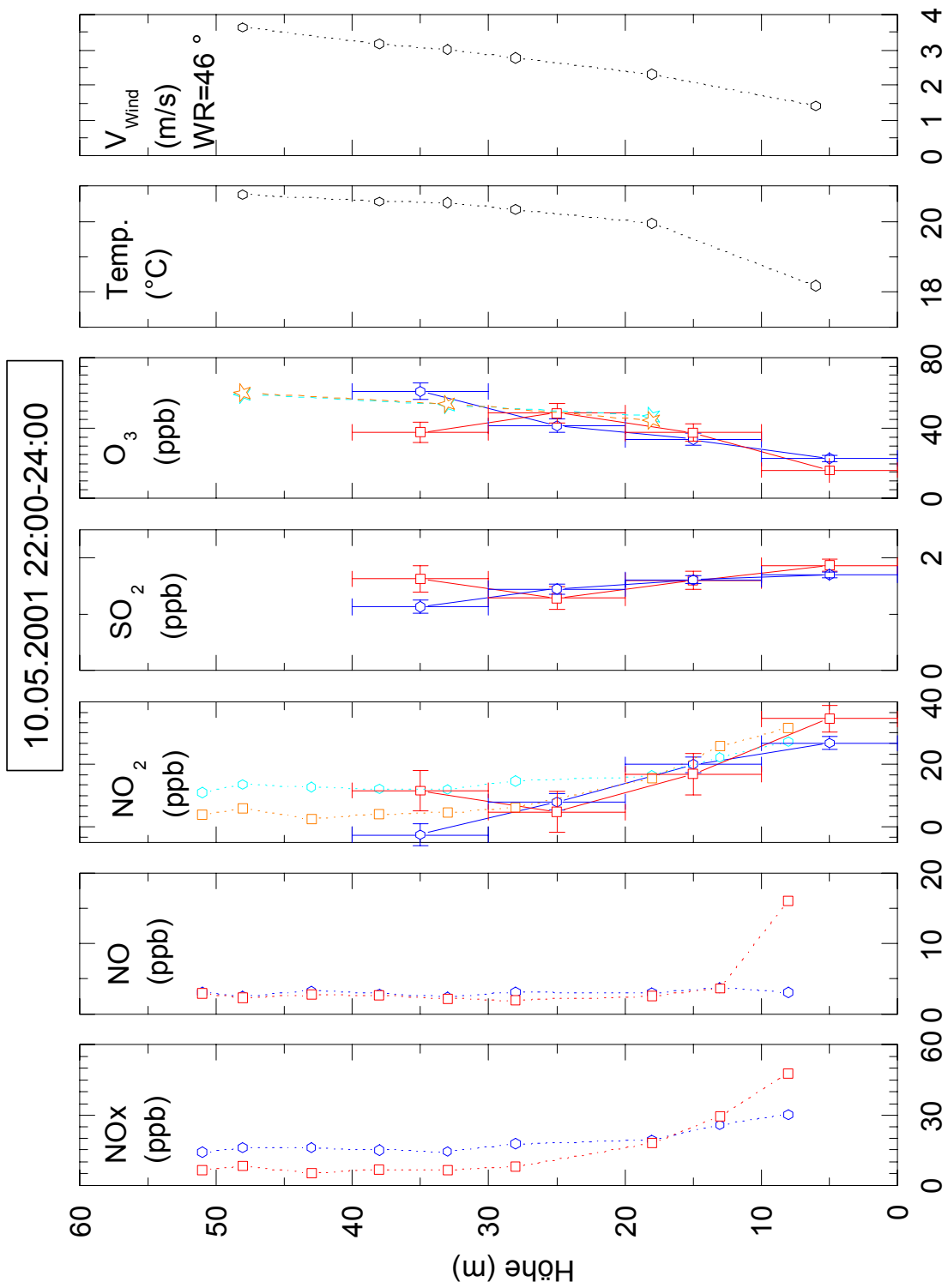


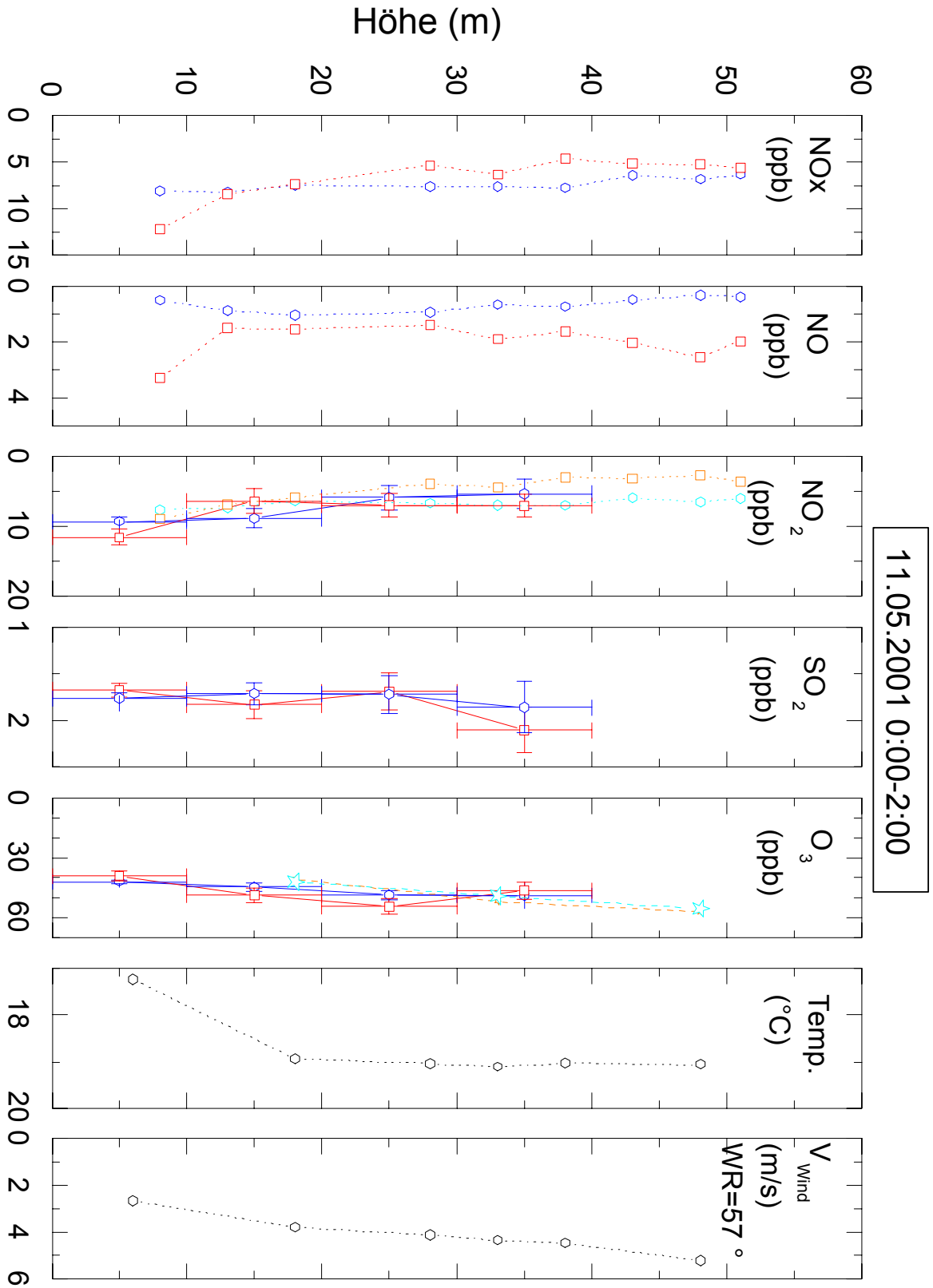


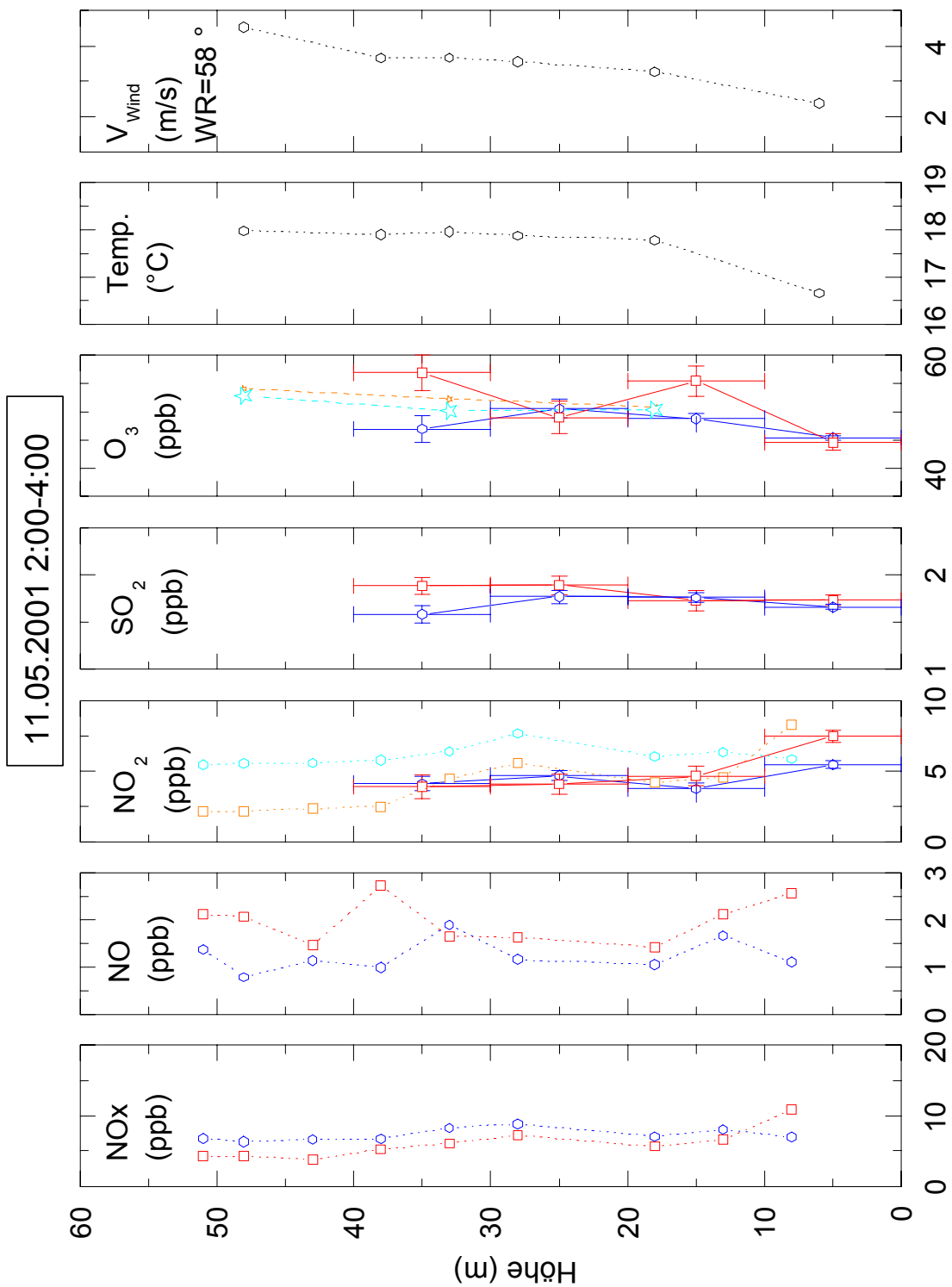












5.7 Diskussion der Vertikalprofile

In Abschnitt 5.6 wurden die Vertikalprofile der Mischungsverhältnisse von NO₂, SO₂ und Ozon berechnet aus LP DOAS Messungen parallel zur Autobahn und die NO_x, NO und NO₂ (NO_x-NO) in situ Messungen an den Krantürmen gezeigt. Zur Berechnung der DOAS Profile wurden die gemessenen Mischungsverhältnisse über zwei Stunden gemittelt. Im Folgenden werden zuerst mögliche Fehlerquellen bei der Berechnung der Profile diskutiert und danach die Profile selbst.

5.7.1 Fehlerbetrachtung

Bevor die Profile im Einzelnen diskutiert werden, wird im Folgenden die Abschätzung des Fehlers des zeitlichen Mittelwertes erläutert. Dieser setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen: Aus einer Unsicherheit aufgrund metrologisch- und emissionsbedingter Fluktuationen der Konzentrationsverteilung, dem Fehler der DOAS Messung und aus einem möglichen systematischen Fehler der DOAS Messung.

Die Fluktuationen der Konzentrationsverteilung führen bei nicht gleichzeitiger kontinuierlicher Messung entlang der Lichtwege, zum so genannten „Stepping“ Fehler [Laepfle et al., 2004]. Bei der im Folgenden beschriebenen Berechnung des Stepping Fehlers wird der Fehler der Messung berücksichtigt. Durch Mittelung der Messungen über einen Zeitraum von einigen Stunden oder durch Glätten der Daten kann der Stepping Fehler verringert werden. Für die Berechnung der Profile und der zweidimensionalen Rekonstruktionen der Konzentrationsverteilung (siehe Abschnitt 5.9) wurden deshalb die Messungen über einen Zeitraum von einigen Stunden gemittelt. Für den Mittelwert \bar{d} gilt:

$$\bar{d} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K d_k \quad (5.5)$$

Hierbei ist d_k die Messung zum Zeitpunkt t_k und K die Anzahl der Messungen im Mittelungsintervall. Die Standardabweichung σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (d_k - \bar{d})^2} \quad (5.6)$$

oder der statistische Fehler des Mittelwertes

$$\sigma[\bar{d}] = \sqrt{\frac{1}{K(K-1)} \sum_{k=1}^K (d_k - \bar{d})^2} \quad (5.7)$$

sind hier keine geeigneten Größen zur Berechnung des Fehlers, da die zu messende Konzentration nicht konstant ist (siehe auch Abbildung 5.20). Um den Einfluss der Konzentrationsfluktuationen und des Messfehlers auf den Fehler des Mittelwertes abzuschätzen, wurde eine kubische Spline Interpolation f (Igor Pro, Wave Metric, Inc., Reinsch 1967) der Zeitreihen

durchgeführt. Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis einer solchen Interpolation für den untersten südlichen Lichtweg parallel zur Autobahn. Bei der Berechnung des Splines wird der Fehler der einzelnen Messung berücksichtigt.

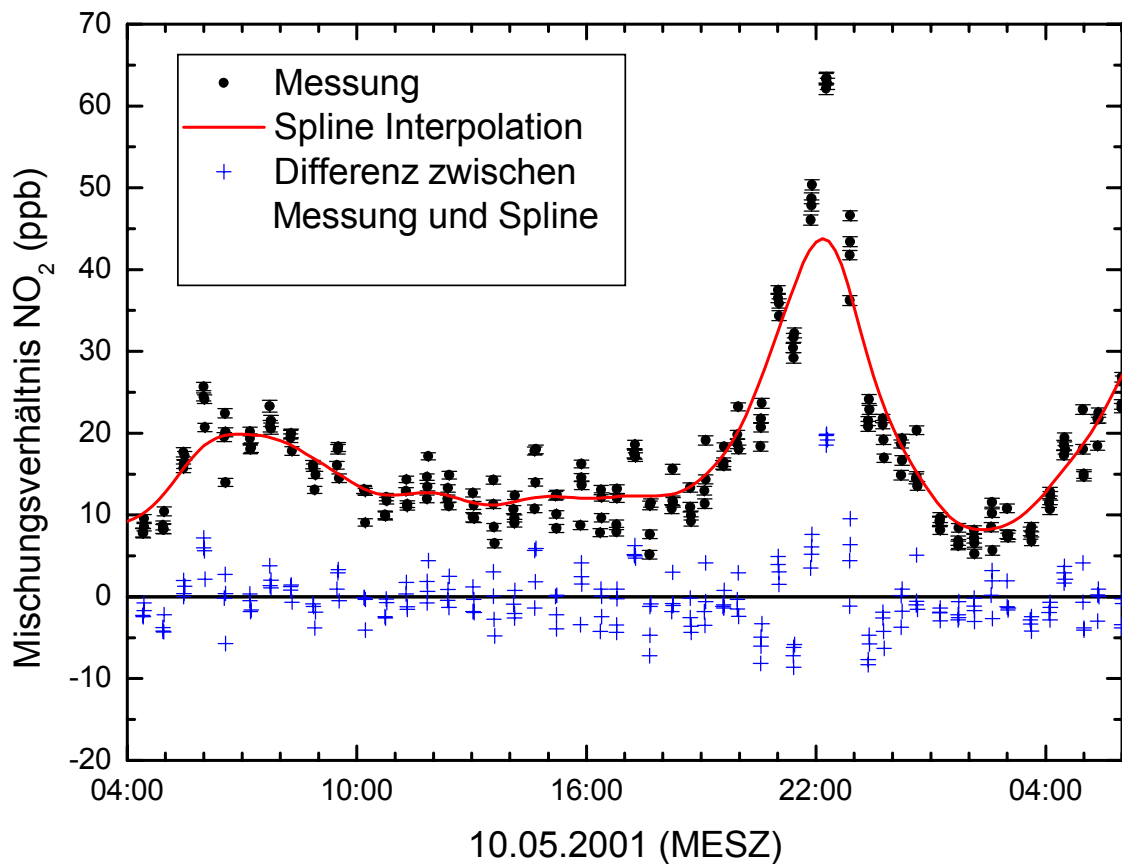


Abbildung 5.19: Abschätzung des Stepping Fehlers. Die gemessenen NO_2 -Mischungsverhältnisse (schwarz) sind gegen die Zeit aufgetragen. Der Stepping Fehler einer Messung (blau) wird mit Hilfe der Differenz zwischen Messung und Spline (rot) abgeschätzt.

Die Differenz (blaue Kreuze in Abbildung 5.19) zwischen einer Messung d_k und dem Wert des Splines $f(t_k)$ zum Zeitpunkt t_k ist ein Maß für die Größe des Stepping Fehlers der jeweiligen Messung.

Für den Stepping Fehler $\overline{\Delta d}$ gilt:

$$\overline{\Delta d} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^K (d_k - f(t_k))^2}{(K-1)K}} \quad (5.8)$$

Hierbei ist K wiederum die Anzahl der Messungen im Mittelungsintervall. Der nach Gleichung 5.8 berechnete Stepping Fehler ist kleiner gleich dem Fehler des Mittelwertes. Abbildung 5.20 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

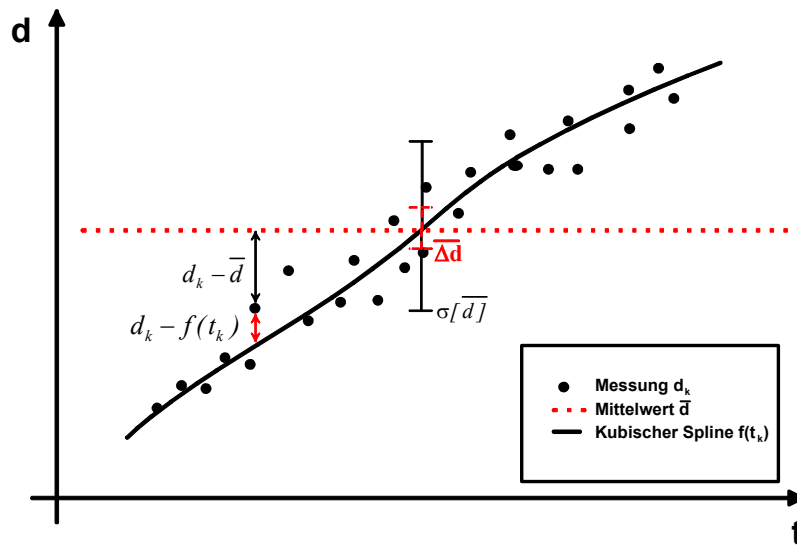


Abbildung 5.20: Unterschied zwischen dem statistischen Fehler des Mittelwertes $\sigma[\bar{d}]$ (Gleichung 5.7) und dem Stepping Fehler $\overline{\Delta d}$ (Gleichung 5.8). Bei der Berechnung von $\sigma[\bar{d}]$ wird die Differenz Δd zwischen der Messung d_k und den Mittelwert \bar{d} berücksichtigt, beim Stepping Fehler die Differenz zwischen der Messung und dem Spline $f(t)$.

Die genaue Größe des systematischen Anteils des Fehlers ist schwieriger abzuschätzen. Eine obere Grenze ist der in Kapitel 3 beschriebene 1σ Fehler einer DOAS Messung. Ein konstanter systematischer Fehler, wie z. B. ein konstanter Offset zwischen zwei Instrumenten, wird durch eine Mittelung der Daten nicht verringert.

Werden alle detektorspezifischen Strukturen (z.B. Dunkelstrom und Offset) und Lampenstrukturen bei der Auswertung korrigiert und können auch systematische Fehler, wie z. B. durch eine ungenaue Wellenlängenkalibration und falsche Instrumentenfunktion [siehe Stutz und Platt, 1996], vernachlässigt werden, so kann bei der Mittelung ein systematischer Fehler vernachlässigt werden. Aus diesem Grund wird bei folgender Diskussion von einem vernachlässigbaren systematischen Fehler ausgegangen.

In den gezeigten Konzentrationsprofilen (Abbildung 5.18) wurde für die Berechnung des Fehlers nur der oben beschriebene Stepping Fehler verwendet. Wird angenommen, dass ein systematischer Fehler bis zur Größe des 1σ Fehlers einer DOAS Messung vorliegen kann, ist der Fehler in Abhängigkeit von der Höhe deutlich größer. Der Fehler wird um den in Tabelle 5.9 angegebenen Wert größer (siehe Abschnitt 5.6: Gleichung 5.4.3).

Höhe (m)	$\Delta m(\text{NO}_2)$ (ppb)	$\Delta m(\text{O}_3)$ (ppb)	$\Delta m(\text{SO}_2)$ (ppb)
0-10	1.3-2.2	4.3-6	0.09-0.11
10-20	2.3-3.8	7.4-10.6	0.15-0.19
20-30	3.2-4.9	9.6-13.4	0.19-0.25
30-40	3.4-5.8	11.4-15.9	0.22-0.29

Tabelle 5.9: Abschätzung der Größe eines systematischen Fehlers Δm bei der Berechnung der Konzentrationsprofile für drei verschiedene Spurengase.

5.7.2 Die Konzentrationsprofile

Neben der Emissionsstärke sind für die Form der Profile im Lee die meteorologischen Bedingungen, wie Windgeschwindigkeit, Anströmung, Schichtung und Sonneneinstrahlung von entscheidender Bedeutung. Der Zeitraum zwischen Emission und Messung der Konzentrationen im Lee ist abhängig von der Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn und beträgt zwischen 30-180 s. Die Vertikalprofile von NO, NO₂ und O₃ werden deshalb auch maßgeblich durch chemische Reaktionen beeinflusst, während der Einfluss chemischer Reaktionen bei den SO₂ und NO_x Vertikalprofilen vernachlässigt werden kann.

Die Abgasfahnenhöhe

Wird als die Höhe der Abgasfahnen im Lee die Höhe verwendet, bis zu der die Konzentration im Lee über der im Luv liegt, können den Konzentrationsprofilen, die im Folgenden gezeigten Abgasfahnenhöhen entnommen werden.

Die Höhe der Abgasfahne von SO₂ und NO_x wird maßgeblich durch den Transport bestimmt. Die Abgasfahnen sollten deshalb ähnliche Höhen haben. Abbildung 5.21 zeigt, dass dies der Fall ist. Zwischen 8:00-10:00 und 12:00-14:00 war die SO₂-Abgasfahne höher als 40m. Mit den DOAS Messungen kann deshalb nur eine untere Grenze der Fahnenhöhe angegeben werden. Aufgrund zu geringer SO₂-Emissionen war nachts eine Bestimmung der Höhe der SO₂ Fahne nicht immer möglich.

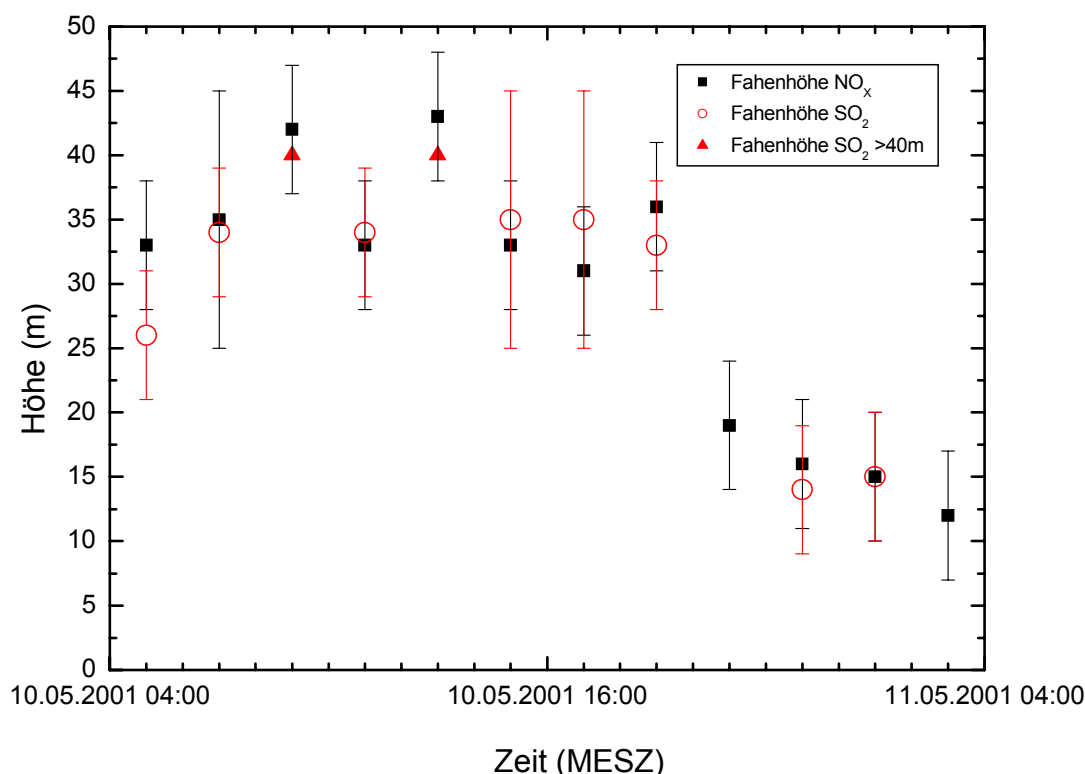


Abbildung 5.21: Höhe der Abgasfahnen von NO_x und SO₂ bestimmt mit Hilfe der Konzentrationsprofile aus den DOAS Messungen und den in situ Messungen an den Krantürmen. Beide Höhen werden maßgeblich durch den Transport beeinflusst.

Während des Tages beträgt die Fahnenhöhe 25-45m, während der Nacht ist sie aufgrund einer Inversionswetterlage kleiner als 15m. Die Fehler der Fahnenhöhen wurden anhand der in Abbildung 5.18 gezeigten Konzentrationsprofile graphisch abgeschätzt. Die NO_x - und SO_2 -Fahnenhöhen stimmen innerhalb der Fehler überein.

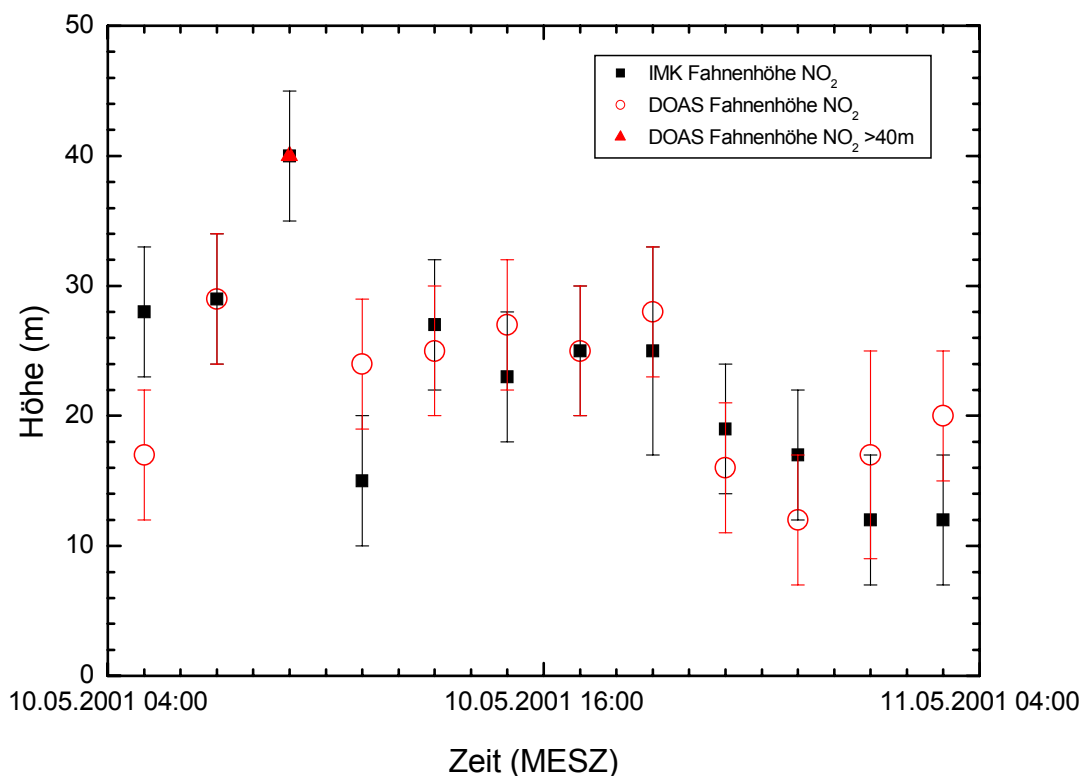


Abbildung 5.22: Höhe der Abgasfahnen von NO_2 bestimmt mit Hilfe der Konzentrationsprofile aus den DOAS Messungen und den in situ Messungen (IMK).

Die Höhe der NO_2 -Abgasfahne wurde analog zu der von SO_2 bzw. NO_x abgeschätzt (Abbildung 5.22). Die Fahnenhöhen aus den DOAS Messungen und den in situ Messungen an den Krantürmen stimmen innerhalb der Fehler überein. In den Morgenstunden (4:00-10:00) und der Nacht (20:00-4:00) stimmen die Fahnenhöhen von NO_x und NO_2 innerhalb der Fehlergrenzen überein. Von 10:00-20:00 hat die NO_2 Fahne eine geringere Höhe als die NO_x -Fahne (vgl. Abbildung 5.23). Dies ist ein Hinweis auf den Einfluss chemischer Reaktionen auf die Abgasfahnenhöhe von NO_2 . Die Höhe der NO -Abgasfahne lässt sich aus den Messungen an den Krantürmen mit der oben beschriebenen Methode nur schlecht bestimmen, da die NO -Konzentration im Lee meistens über der im Luv liegt.

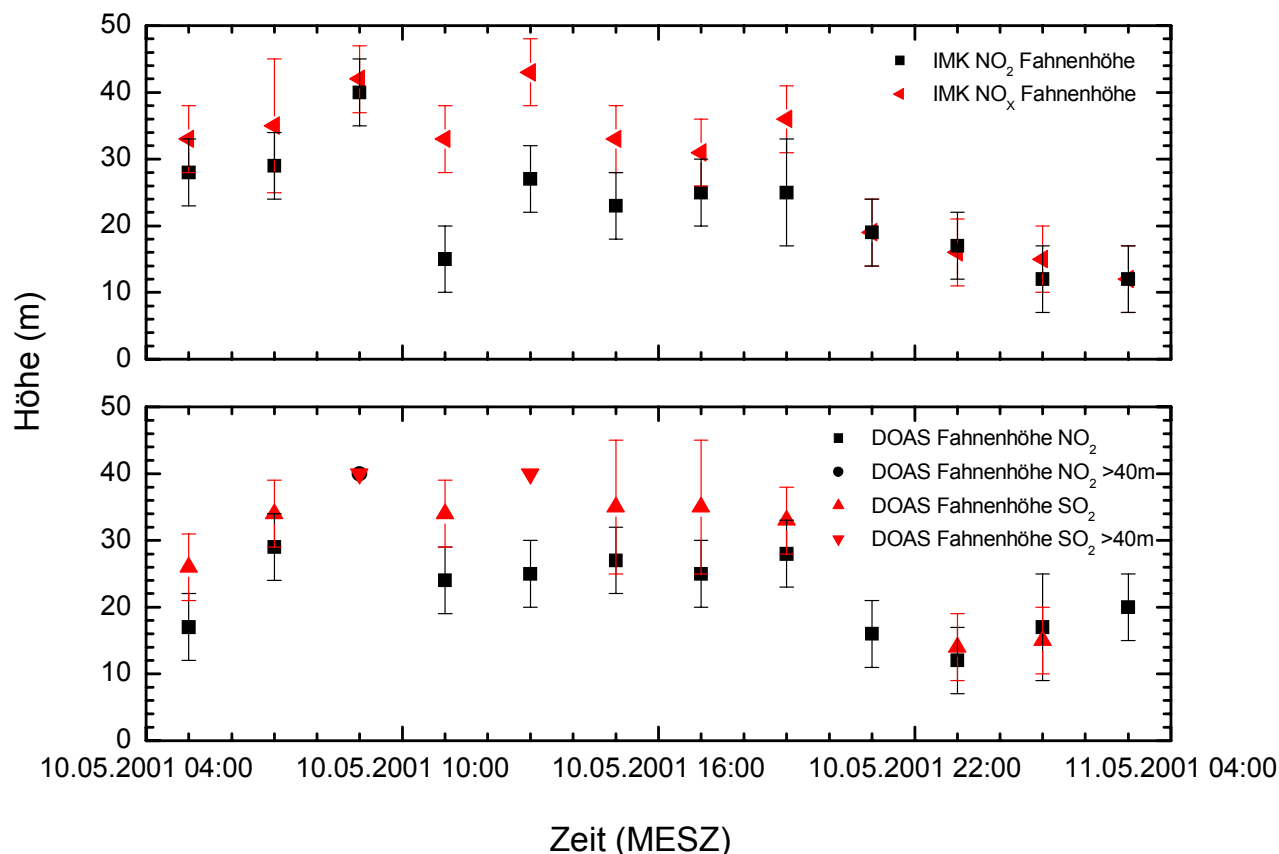


Abbildung 5.23: Vergleich zwischen der NO₂-, SO₂- und NO_x-Fahnenhöhe. In dem oberen Graph sind die NO₂- und NO_x-Fahnenhöhe, im Graphen darunter die DOAS NO₂- und DOAS SO₂-Fahnenhöhe gezeigt.

SO₂

Eine Zunahme der SO₂-Konzentration im Lee ist sowohl in den Mischungsverhältnissen gemessen parallel zur Autobahn (Abbildung 5.13) als auch in den daraus berechneten Profilen (Abbildung 5.18) deutlich zu erkennen. Im Luv ist die SO₂-Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe nahezu konstant. Im Lee kann eine geringe Abnahme der SO₂-Konzentration mit der Höhe beobachtet werden.

NO_x, NO und NO₂

Von den Kraftfahrzeugen wird zu ca. 90-95% NO emittiert [Soltic und Weilenmann, 2003]. Auf dem Weg von der Quelle bis zum Messort reagiert NO mit O₃ zu NO₂. Die Zunahme der NO₂-Konzentration im Lee ist maßgeblich auf diese Reaktion zurückzuführen. Die Transportzeit beträgt hierbei abhängig von der Windkomponente senkrecht zur Autobahn 30-180 s. Ein Vergleich der NO₂-Mischungsverhältnisse ist in Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25 gezeigt.

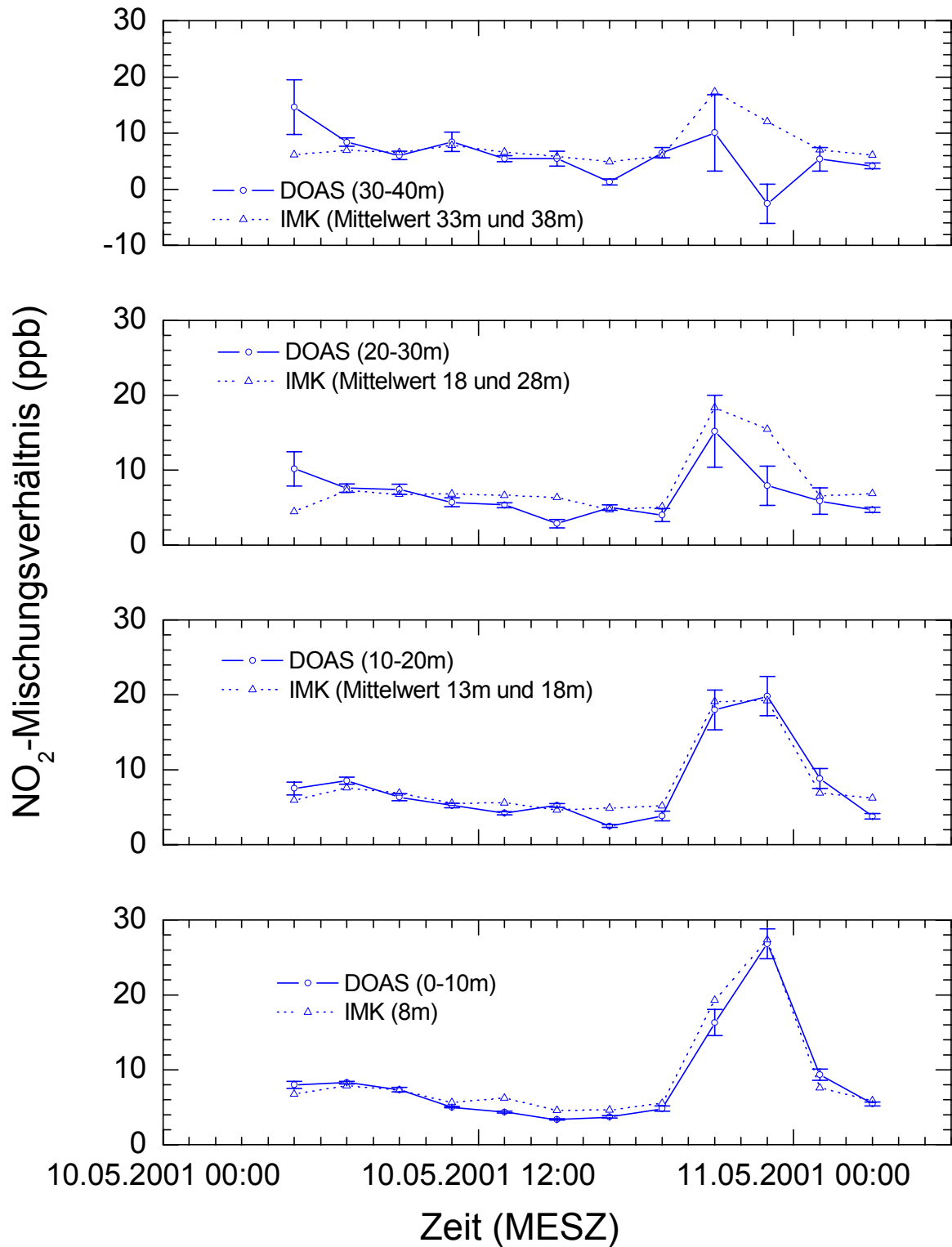


Abbildung 5.24: Vergleich der Zeitreihen der NO_2 -Mischungsverhältnisse berechnet aus DOAS Messungen (DOAS) und in situ Messungen an den Krantürmen (IMK) im Luv der Autobahn (Norden). Aufgetragen sind zweistündige Mittelwerte.

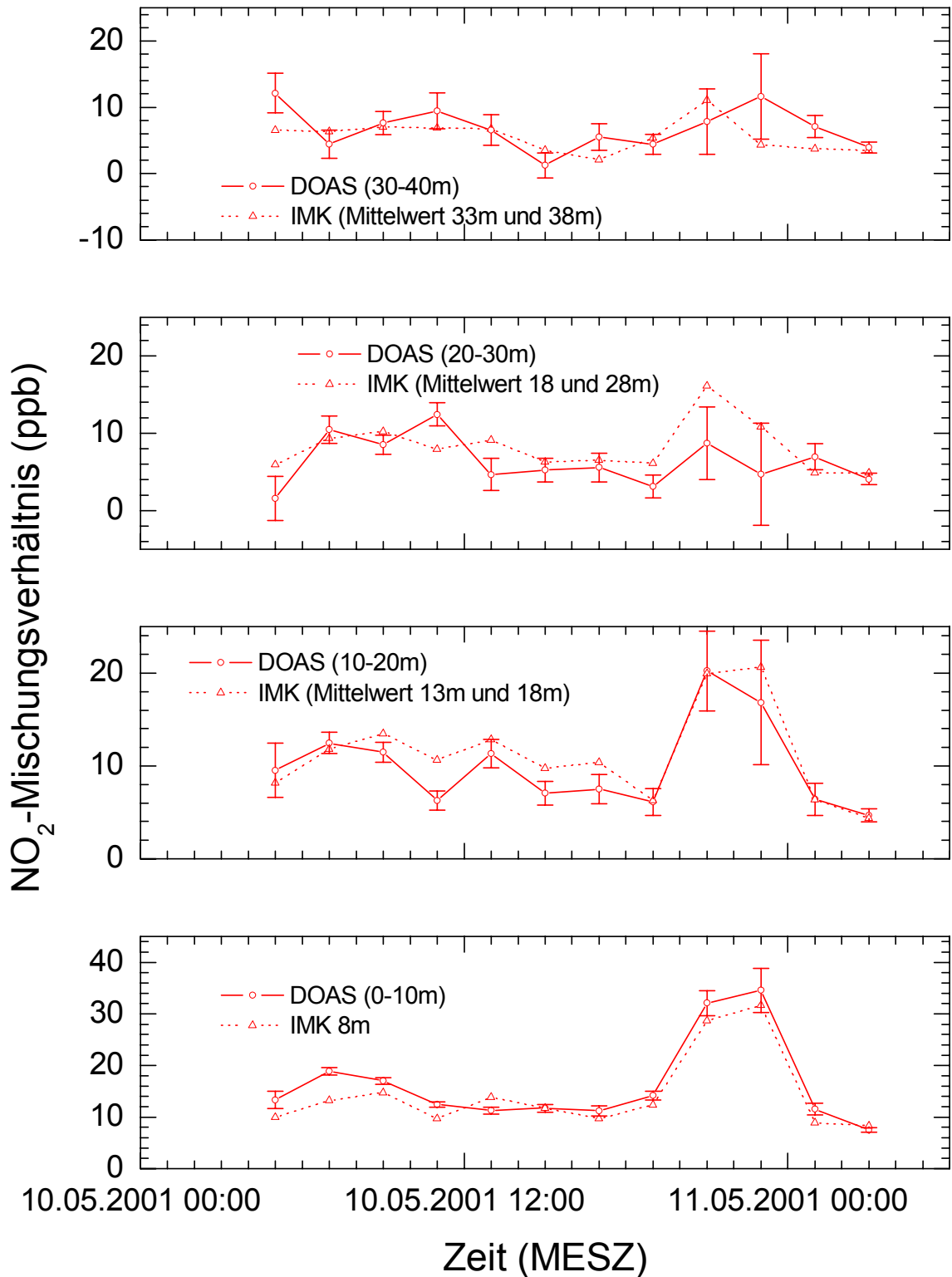


Abbildung 5.25: Wie Abbildung 5.24, hier sind jedoch die NO_2 -Mischungsverhältnisse im Lee (Süden) gezeigt.

Während der Nacht zwischen 20:00-2:00 unterscheiden sich die Konzentrationen berechnet aus den DOAS Messungen deutlich von den in situ Konzentrationsmessungen. Eine mögliche

Ursache hierfür können die nicht kontinuierlichen DOAS Messungen sein. Aufgrund des starken Konzentrationsanstiegs nachts (bis zu 30 ppb) haben deshalb die berechneten Mittelwerte einen großen Fehler, der sich bei der Berechnung des Mischungsverhältnisses für Höhen größer 20 m stärker bemerkbar macht. Die Unterschiede zwischen der in situ Messung in 8 m Höhe und der DOAS Messung zwischen 0 und 10 m könnten darauf zurückzuführen sein, dass im Luv die NO₂-Konzentration aufgrund von Deposition in der Nähe des Bodens geringer ist und im Lee aufgrund der Emissionen am Boden höher ist.

Mit Hilfe der Globalstrahlung und dem von Schurath et al. [1983] vorgeschlagenen Zusammenhang zwischen Globalstrahlung R und der Photolysefrequenz $J(NO_2)$

$$J(NO_2) = 6.16 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{Ws} \cdot R \quad (5.9)$$

lässt sich die Photolysefrequenz berechnen. Während der FORMAT I Kampagne im Juli/August 2002 in Bresso bei Mailand wurde zwischen der aus Spektralradiometerdaten berechneten Photolysefrequenz von NO₂ und der Globalstrahlung ein ähnlicher Zusammenhang gefunden. Der Proportionalitätsfaktor betrug hier $6.7 \cdot 10^{-6} m^2/Ws$ [Hak, 2005 persönliche Mitteilungen]. Der Tagesgang der gemessene Globalstrahlung und die daraus berechnete Photolysefrequenz für den 10.05. 2001 sind in Abbildung 5.26 gezeigt.

Bei Kenntnis der O₃-Konzentration und der Reaktionskonstanten k_4 der Reaktion



Lässt sich das Verhältnis von $J(NO_2)/(k_4[O_3])$ berechnen. Im Falle des Leighton-Gleichgewichts entspricht dieses dem Verhältnis der Konzentrationen von NO und NO₂ (siehe auch Kapitel 2):

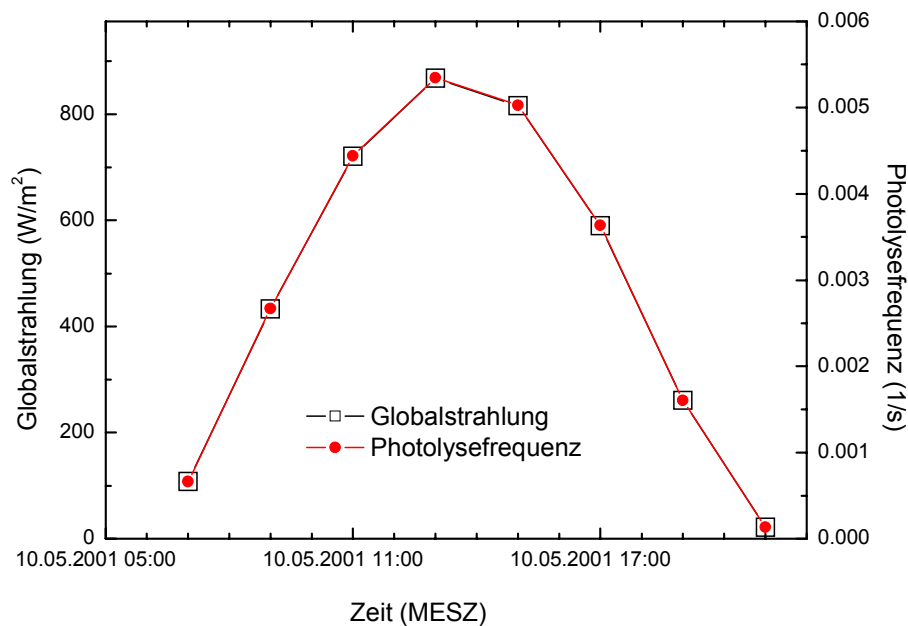


Abbildung 5.26: Zweistündige Mittelwerte der gemessenen Globalstrahlung und die daraus mit Gleichung 5.9 berechneten Photolysefrequenzen von NO₂.

$$\frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{J(NO_2)}{k_4[O_3]}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten gilt [Atkinson et al., 2004]:

$$k_4 = 1.4 \cdot 10^{-12} \exp(-1310/T)$$

Hierbei ist T die absolute Temperatur. In Abbildung 5.27 ist das Ergebnis einer Berechnung der beiden Verhältnisse im Luv und Lee der Autobahn gezeigt. Für die Berechnung wurden die in situ NO- und NO₂-Mischungsverhältnisse und die DOAS Ozonmischungsverhältnisse verwendet.

Morgens bis ca. 9:00 befindet sich die Luft Luv der Autobahn nicht im Leighton-Gleichgewicht. Das Gleichgewicht ist in Richtung einer erhöhten NO- und Ozonkonzentration verschoben. Zwischen ca. 9:00 bis zum Sonnenuntergang befindet sich die anströmende Luft in 15 und 35 m Höhe im Leighton-Gleichgewicht. Nahe dem Boden ist das Gleichgewicht jedoch in Richtung erhöhter NO- und Ozonkonzentrationen verschoben. In 25m Höhe ist von ca. 11:00-15:00 das Gleichgewicht in Richtung einer erhöhten NO₂-Konzentration verschoben. Im Lee ist das Leighton-Verhältnis in allen Höhen aufgrund der NO_x-Kraftfahrzeugemissionen in Richtung einer erhöhten NO-Konzentration verschoben.

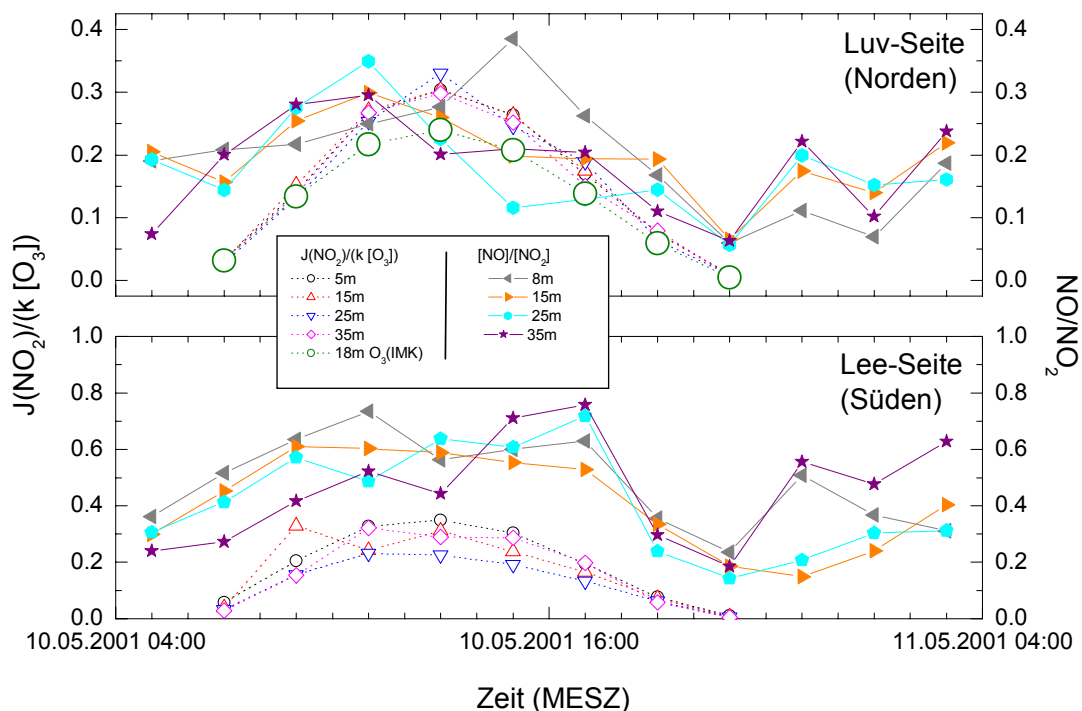


Abbildung 5.27: Verhältnis von NO zu NO₂ berechnet aus den in situ Messungen und das Verhältnis von J(NO₂) zu (k·[O₃]) berechnet mit Hilfe der DOAS Ozonkonzentrationen und den nördlichen in situ O₃ Messung in 18 m Höhe.

O₃

Neben den aus den DOAS Messungen berechneten Profilen sind in Abbildung 5.28 die an den Krantürmen gemessenen Ozonkonzentrationen im Luv und Lee eingezeichnet. Während des Tages sind die an den Türmen gemessenen Ozonmischungsverhältnisse höher als die aus den DOAS Daten berechneten. Während der Nacht stimmen die Ozonmessungen an den Krantürmen in 18 m und 33 m Höhe mit den DOAS Messungen im Rahmen der Fehler überein. Der Ozonmonitor in 18 m Höhe auf der Südseite misst jedoch unabhängig von der Anströmungsrichtung eine höhere Ozonkonzentration als der auf Nordseite (vgl. Abbildung 5.28). Es ist deshalb zu vermuten, dass hier ein Defekt vorliegt. Von Seiten des IMK wurde bestätigt, dass einer der Ozonminitore auf der Südseite defekt war; in welcher Höhe sich dieser Monitor befand war aber leider nicht mehr eindeutig nachvollziehbar [Kohler, 2005 persönliche Mittelungen].

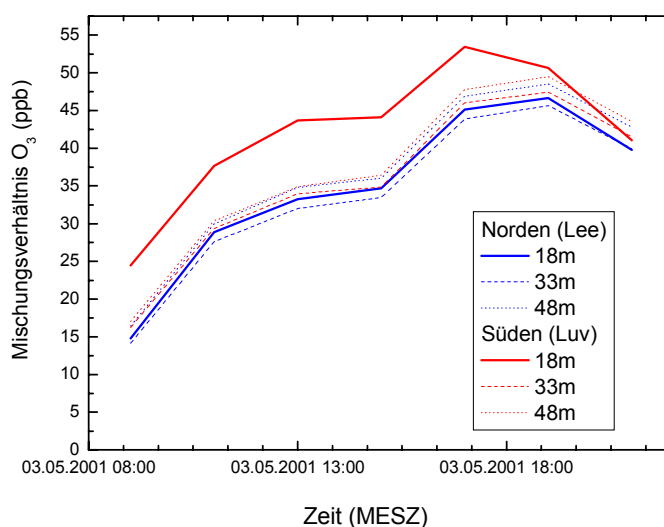
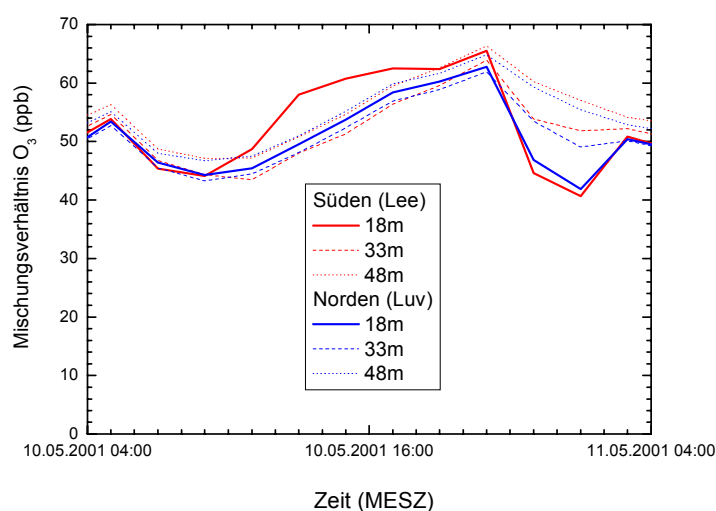


Abbildung 5.28: In situ Ozonmischungsverhältnisse in 18, 33 und 48m Höhe gemessen an den Krantürmen (oben: Nordwind; unten Südwind). Unabhängig von der Anströmung misst der Ozonminitor in 18m Höhe auf der Südseite eine höhere Ozonkonzentration.

Zwischen 6:00 bis 12:00 entsprechen die Ozonprofile dem erwarteten Verlauf. Aufgrund der NO-Emission der Kraftfahrzeuge kommt es zu einer Ozon-Titration und somit zu einer Abnahme der Ozonkonzentration im Lee. Von 12:00 bis 20:00 ist in den Profilen eine Zunahme der Ozonkonzentration von 5-10 ppb in einer Höhe zwischen 20-40 m zu sehen. Diese Erhöhung kann nicht allein durch einen systematischen Fehler zwischen den beiden DOAS Instrumenten erklärt werden, da dieses Zunahme der Ozonkonzentration auch in den die Autobahn von Norden nach Süden kreuzenden Strahlen beobachtet werden kann (siehe Abbildung 5.29). Um den Einfluss des Stepping Fehlers weiter zu minimieren, wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden (von 13:00-19:00) gemittelt.

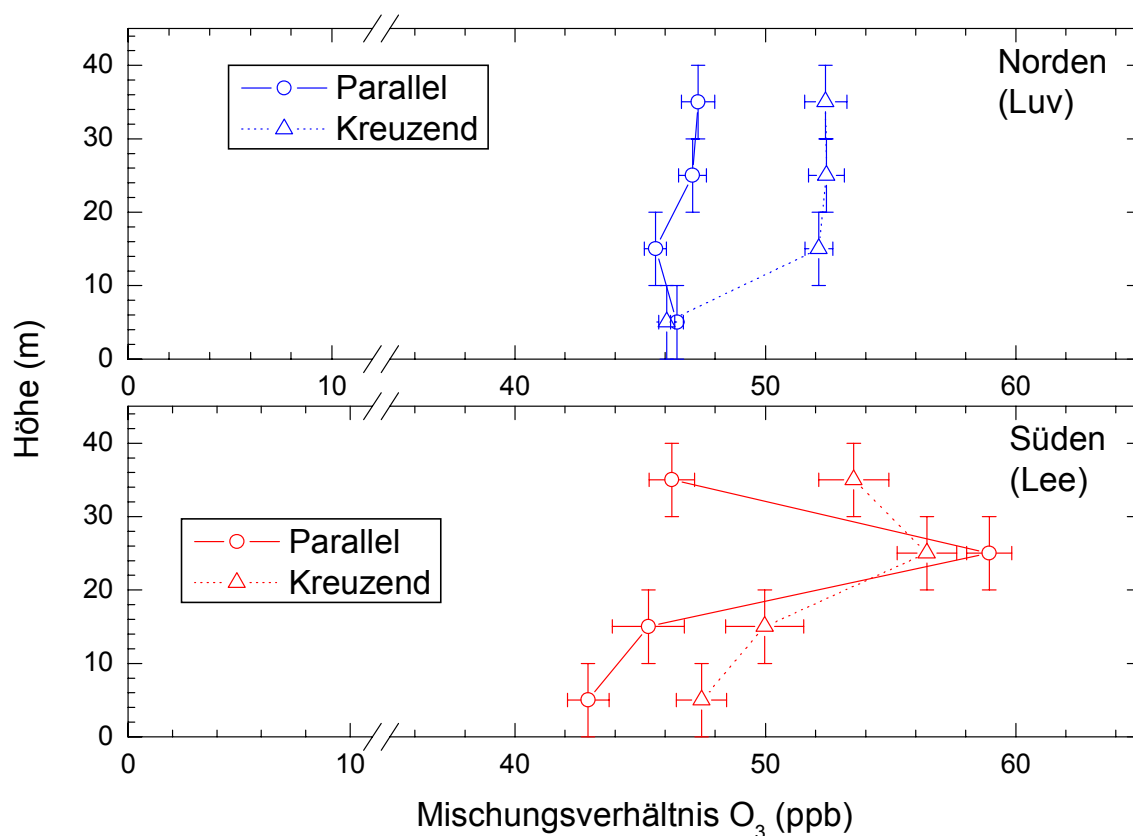


Abbildung 5.29: Profile der Ozonmischungsverhältnisse zwischen 13:00-19:00 am 10.05.2005 berechnet aus den DOAS Messung parallel und kreuzend zur Autobahn. In blau sind die Messungen des DOAS Instrumentes auf der Luv-Seite gezeigt (Norden) und in rot die Messungen auf des Instrumentes auf der Lee-Seite (Süden).

Die sich ergebenden Profile sind Hinweise dafür, dass es in einer Höhe zwischen 20 m und 40 m oberhalb der Autobahn bzw. in der Nähe der Autobahn zu einer Ozonkonzentrationszunahme zwischen 2-10 ppb kommt. Die Ozonkonzentrationszunahme findet auch in etwa der Höhe statt, in der das Leighton-Verhältnis im Luv in Richtung einer erhöhter NO₂-Konzentrationen verschoben ist. Die Ozonzunahme oberhalb der Autobahn kann nicht eindeutig erklärt werden. Zwar ist bekannt, dass es in einer größeren Entfernung (einige hundert Meter) zu einer Zunahme der Ozonkonzentration kommen kann, die Entfernung von der Quelle und die Zeit zwischen Emission und Zunahme sind jedoch typischerweise deutlich größer [Bäumer, 2003; 2005 persönliche Mitteilungen]. Weiterhin ist bekannt, dass es durch den Kraftfahrzeugverkehr zu einer stärkeren turbulenten Durchmischung über der Autobahn

kommt [Bäumer, 2003]. Dies könnte auch das Entstehen von Ozon oberhalb der Autobahn begünstigen. Ein dadurch entstehender Anstieg der O_x -Konzentration ($NO_2 + O_3$) oberhalb der Autobahn könnte dort zu einer Zunahme der O_3 -Konzentration führen, insbesondere bei starker Sonneneinstrahlung bzw. Photolyse von NO_2 .

Auch in der Nacht zwischen 20:00 -4:00 nimmt die Ozonkonzentration im Lee zu. Die Konzentration ändert sich während der Nacht sowohl im Luv als auch im Lee stark (± 50 ppb, vgl. Abbildung 5.12). Aufgrund der nicht kontinuierlichen Messung entlang aller Lichtwege kann es sein, dass der Stepping Fehler mit der oben beschriebenen Methode zu klein abgeschätzt wird. Hinweise darauf sind auch die in Abbildung 5.24 gezeigten Unterschiede der NO_2 -Mischungsverhältnisse zwischen DOAS und in situ Messungen während der Nacht und die Tatsache, dass der Rückgang der Ozonkonzentration um ca. 24:00 nicht entlang aller Lichtwege parallel zur Autobahn beobachtet wird.

5.8 Bestimmung von Kraftfahrzeugemissionen

Bei Kenntnis der Windgeschwindigkeit, Windrichtung und der Konzentrationsprofile eines Spurenstoffes im Lee und Luv kann nach Gleichung 5.1 dessen Emission berechnet werden. Anhand der DOAS Daten können die Emissionen von SO_2 direkt bestimmt werden. Eine Abschätzung der NO_x -Emissionen aus den DOAS Messungen ist komplizierter. Die Zunahme der NO_2 -Konzentration kann jedoch aus den Messungen berechnet werden. NO_2 entsteht hauptsächlich durch die Reaktion von NO mit O_3 auf dem Weg von der Quelle zum Messort. Da zu mehr als 90% NO emittiert wird [z.B. Soltic and Weilenmann, 2003], kann in guter Näherung durch eine Wichtung der „ NO_2 -Emission“ mit der prozentualen Umwandlung von NO zu NO_2 auf die NO_x -Emissionen geschlossen werden. Um den Anteil von NO_2 an dem vom Kraftfahrzeugen emittierten NO_x in 80 m Entfernung von der Quelle abzuschätzen, wurde die Luv-Lee-Differenz der in situ gemessenen Konzentrationen von NO bzw. NO_2 durch die von NO_x geteilt und die Quotienten über die in Abschnitt 5.7.2 ermittelte Höhe der NO_2 -Abgasfahne gemittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.27 gezeigt.

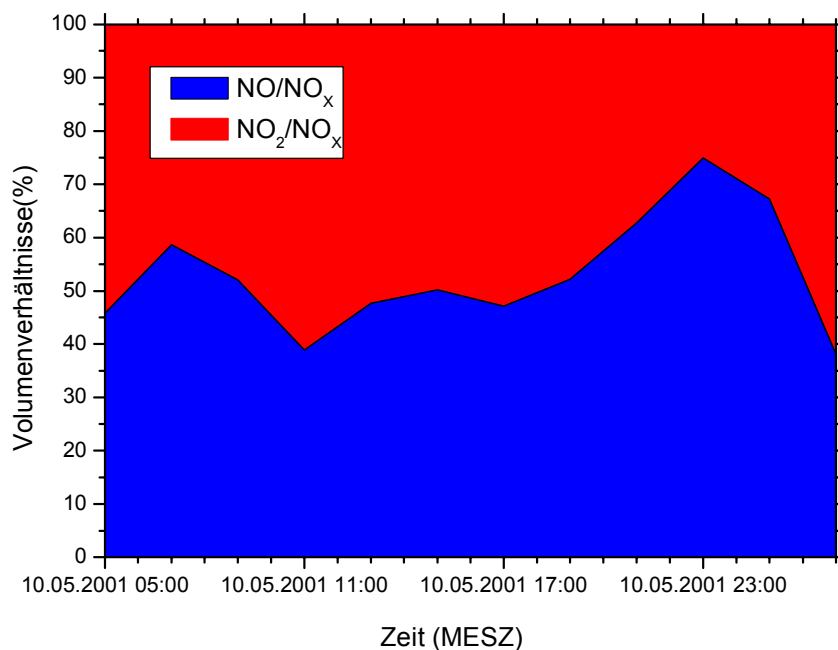


Abbildung 5.30: Tagesgang des Anteils von NO_2 bzw. NO an dem von den Kraftfahrzeugen emittierten NO_x in einer Entfernung von 80 m von der Quelle. Die Verhältnisse wurden aus den in situ Messungen berechnet.

Während des Tages bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 2 m/s senkrecht zur Autobahn und einer Entfernung von 80 m zur Quelle ist der Anteil von NO_2 an dem von Kraftfahrzeugen emittierten NO_x im Mittel 50%. Während der Nacht bei gleichzeitig abnehmender O_3 Konzentration wird der geringste Anteil gemessen. Zwischen 22:00 und 24:00 ist die Ozonkonzentration minimal (< 10 ppb) (siehe Abbildung 5.12). Hier beträgt der Anteil von NO_2 an emittierten NO_x nur ca. 25%.

5.8.1.1 NO_2 - und NO_x -Emission

Mit den aus den DOAS Messungen berechneten Profilen und der Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn (siehe auch Abbildung 5.31) wurden mit Hilfe von Gleichung 5.1 die „ NO_2 -Emissionen“ berechnet. Aus den in Abbildung 5.18 gezeigten vertikalen Profilen der Windgeschwindigkeit wurde in Abhängigkeit von der Höhe der Anteil senkrecht zur Autobahn berechnet. Zwischen den in verschiedenen Höhen gemessenen Windgeschwindigkeiten wurde linear interpoliert. Bei der Berechnung der Emissionen wurden die Konzentrationen bis zur Abgasfahnenhöhe von NO_2 berücksichtigt.

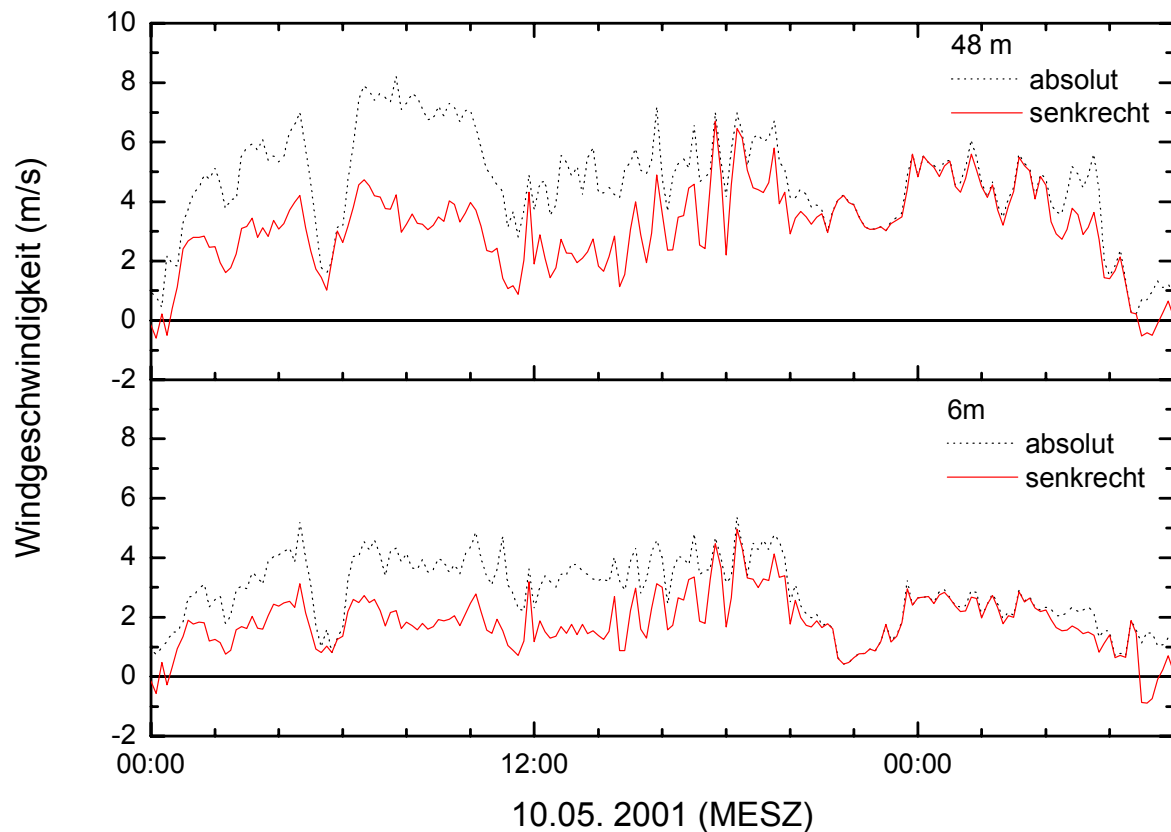


Abbildung 5.31: Gemessene Windgeschwindigkeit (schwarze punktierte Linie) und Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn (rote Linie) für 6 m und 48 m Höhe. Bei Nordwind ist die Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn größer als Null, bei Südwind kleiner als Null.

Das Ergebnis ist in Abbildung 5.32 gezeigt.

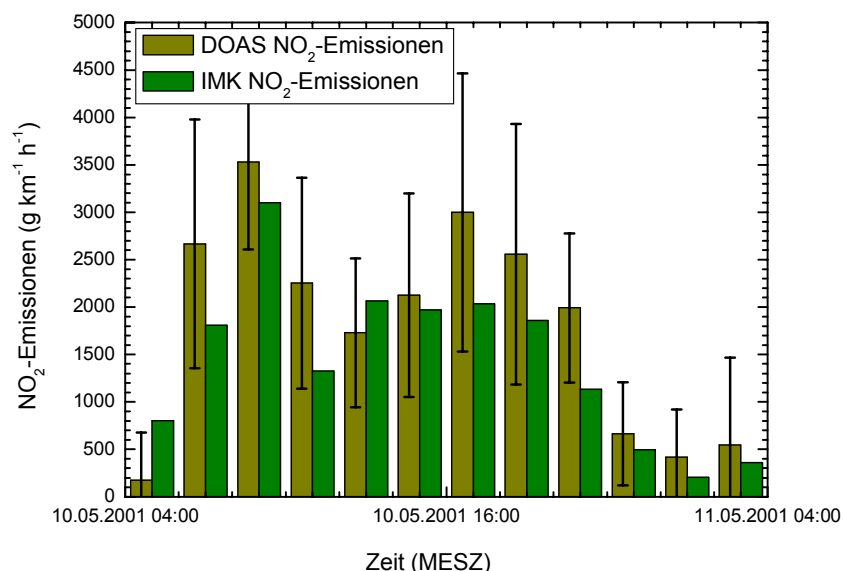
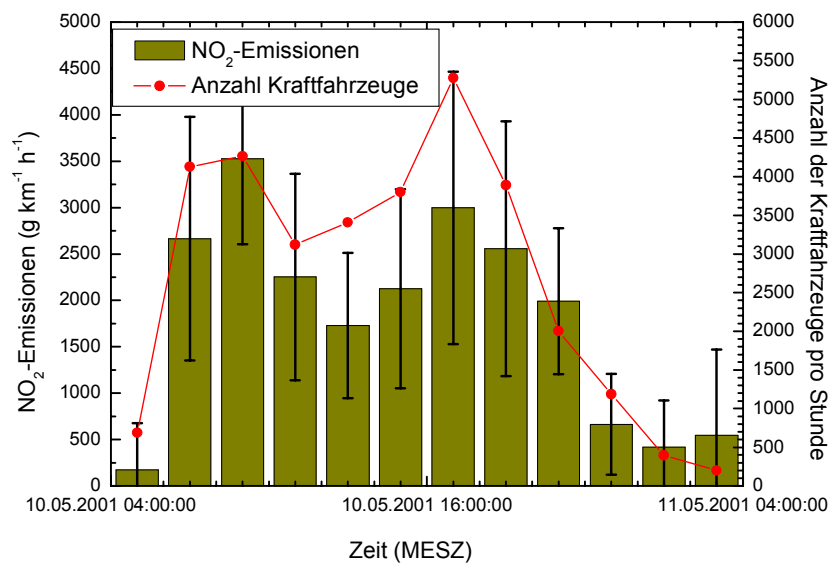


Abbildung 5.32: Zweistündige Mittelwerte der NO₂-Emission ermittelt für den 10.05.2001 an der A656 zwischen Heidelberg und Mannheim. Im oberen Graphen sind als rote Punkte die zweistündigen Mittelwerte der Anzahl der Kraftfahrzeuge pro Stunde aufgetragen. Im unteren Graphen ist ein Vergleich der NO₂-Emissionen berechnet aus DOAS Messungen und in situ Messungen (IMK NO₂-Emissionen) gezeigt.

Der gemessene Verlauf der NO₂-Emission korreliert mit der Anzahl der Fahrzeuge pro Messintervall. Deutlich zu erkennen sind die beiden Hauptverkehrszeiten am Morgen zwischen 6:00 – 10:00 und am Abend zwischen 16:00 – 20:00. Die aus den DOAS Messungen bestimmten Emissionen sind deutlich höher als die aus den in situ Messungen berechneten. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Messungen an den Krantürmen erst bei einer Höhe von 8 m beginnen. Die NO₂-Konzentration in Bodennähe wird deshalb unterschätzt (siehe auch Abbildung 5.25) und somit auch die Emissionen.

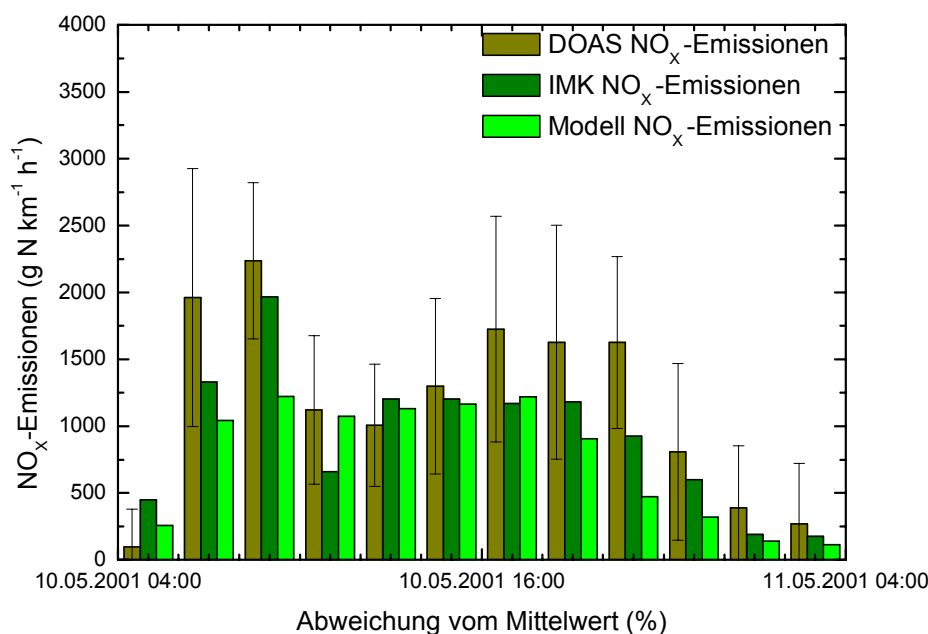


Abbildung 5.33: Zweistündige Mittelwerte der NO_x-Emission ermittelt für den 10.05.2001 an der A656 zwischen Heidelberg und Mannheim angeben in g N/(km h). Der Anteil von Stickstoff N an der in Abbildung 5.32 gezeigten NO₂-Emission wurden berechnet und durch das in Abbildung 5.30 gezeigte Verhältnis von NO₂ zu NO_x geteilt. Auch dargestellt sind die modellierten NO_x-Emissionen [Kühlwein, 2005 persönliche Mitteilungen].

Zur Berechnung der NO_x-Emissionen wurden der Anteil von Stickstoff N an den NO₂-Emissionen in Abbildung 5.32 berechnet und durch das in Abbildung 5.30 gezeigte Verhältnis von NO₂ zu NO_x geteilt. Die aus DOAS Messungen berechneten NO_x-Emissionen stimmen meistens im Rahmen des Fehlers mit den modellierten Emissionen überein. Nur zu Beginn der Hauptverkehrszeit am Morgen und des Konzentrationsanstieges in der Nacht sind deutliche Unterschiede erkennbar. Die gemessene mittlere NO_x-Emission pro Kraftfahrzeug beträgt (559 ± 226) mg N/(km) berechnet aus DOAS Messungen, 431 mg N/(km) berechnet aus den in situ Messungen und 316 mg N/(km) berechnet aus den modellierten Emissionen.

5.8.1.2 SO₂-Emission

Die gemessenen SO₂-Emissionen vom 10.05.2001 sind in Abbildung 5.34 gezeigt. Die SO₂-Emission ist um eine Größenordnung niedriger als die NO_x-Emission. Eine Zunahme der SO₂-Emissionen während der Hauptverkehrszeiten ist deutlich zu sehen. Der Verlauf der Emissionen korreliert mit der Anzahl der Fahrzeuge mit Dieselmotoren. Zur Berechnung der Kraftfahrzeuge mit Dieselmotoren wurde die Anzahl der Personenkraftwagen pro Stunde mit dem Anteil der Kraftfahrzeuge mit Dieselmotoren multipliziert und zur Anzahl der Nutzfahrzeuge pro Stunde (z.B. Busse und Lkw) addiert.

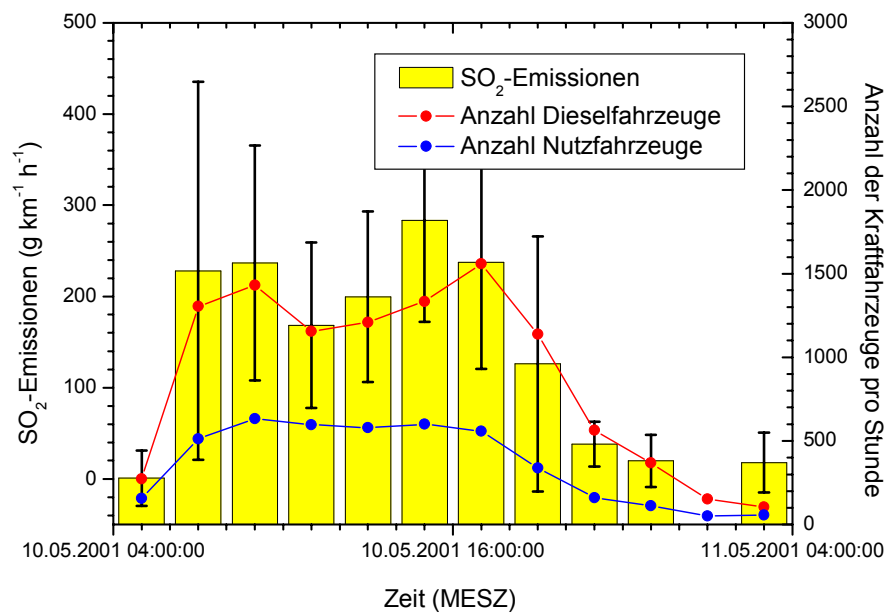


Abbildung 5.34: Zweistündige Mittelwerte der SO₂-Emissionen ermittelt für den 10.05.2001. In schwarz sind die Fehlerbalken der berechneten Emissionen eingezeichnet. Als rote Punkte sind die zweistündigen Mittelwerte der Anzahl der Kraftfahrzeuge pro Stunde mit Dieselmotoren aufgetragen. Als blaue Punkte sind die Mittelwerte der Anzahl der Nutzfahrzeuge (z. B. LKW und Busse) dargestellt. Die SO₂-Emission in g S/(km h) ist die Hälfte des oben angegebenen Wertes.

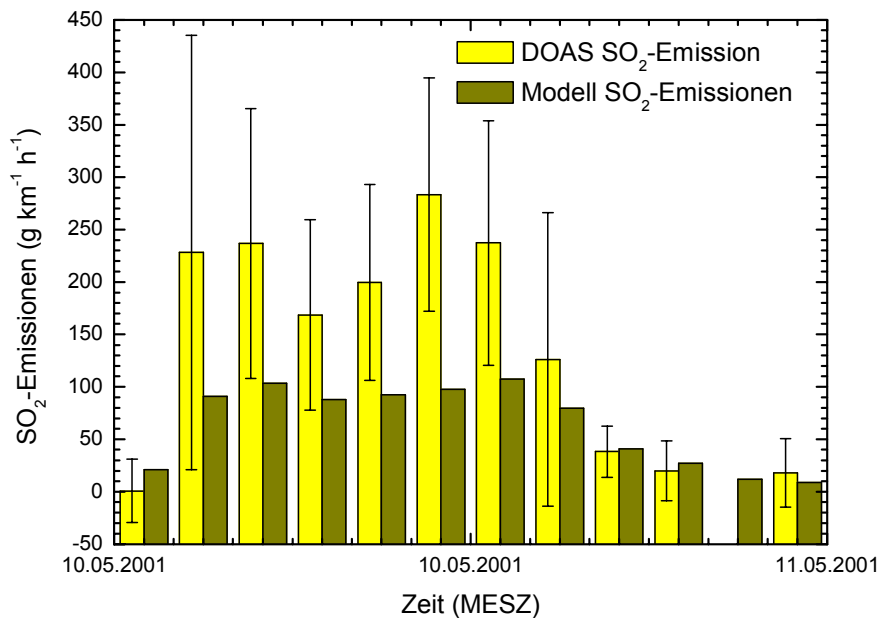


Abbildung 5.35 : Vergleich der gemessenen SO₂-Emissionen mit modellierten SO₂-Emissionen [Kühlwein, 2005 persönliche Mitteilungen]. Bei der Modellierung wurde die genaue Zusammensetzung der Fahrzeugflotte berücksichtigt.

In Abbildung 5.35 ist ein Vergleich zwischen den gemessenen SO₂-Emissionen und modellierten SO₂-Emissionen [Kühlwein, 2005 persönliche Mitteilungen] für den gleichen Zeitraum gezeigt. Die gemessenen SO₂-Emissionen sind höher als die modellierten. Die gemessenen mittleren SO₂-Emissionen pro Kraftfahrzeug betragen (46 ± 18) mg/km und die modellierten 26 mg/km.

5.8.1.3 Abschätzung der H₂CO-Emissionen

Die Formaldehydkonzentration war während der gezeigten Zeit (Abbildung 5.14) meistens kleiner als die Nachweisgrenze. Mit Hilfe der ermittelten Nachweisgrenzen von Formaldehyd für die Messungen kann eine obere Grenze der Emissionen abgeschätzt werden. Aufgrund der Nachweisgrenze im Lee ist die mittlere Zunahme der Formaldehydkonzentration kleiner als 3 ppb. Gewichtet man diesen Wert mit dem gemessenen Profil von SO₂ ergibt sich über den Tag gemittelt eine Formaldehydemission pro Kraftfahrzeug $< 2.9 \cdot 10^{-1}$ g/(km).

Um die Emissionen besser abschätzen zu können, wurde eine Mittelung der Säulendichten parallel zur Autobahn über den Zeitraum vom 10.05.2001 6:00 bis 11.05. 2001 1:00 durchgeführt. Die einzelnen Messungen liegen zwar zumeist unter der Nachweisgrenze. Kann jedoch ein systematischer Fehler vernachlässigt werden, so ist es möglich durch die Mittelung eine deutliche Fehlerreduktion herbeizuführen, so dass sich Luv- und Lee-Profil signifikant voneinander unterscheiden. In Abbildung 5.36 ist das Ergebnis einer Profilberechnung aus den berechneten Mittelwerten gezeigt. Als Fehler der Mittelwerte wurde wiederum der Stepping Fehler verwendet.

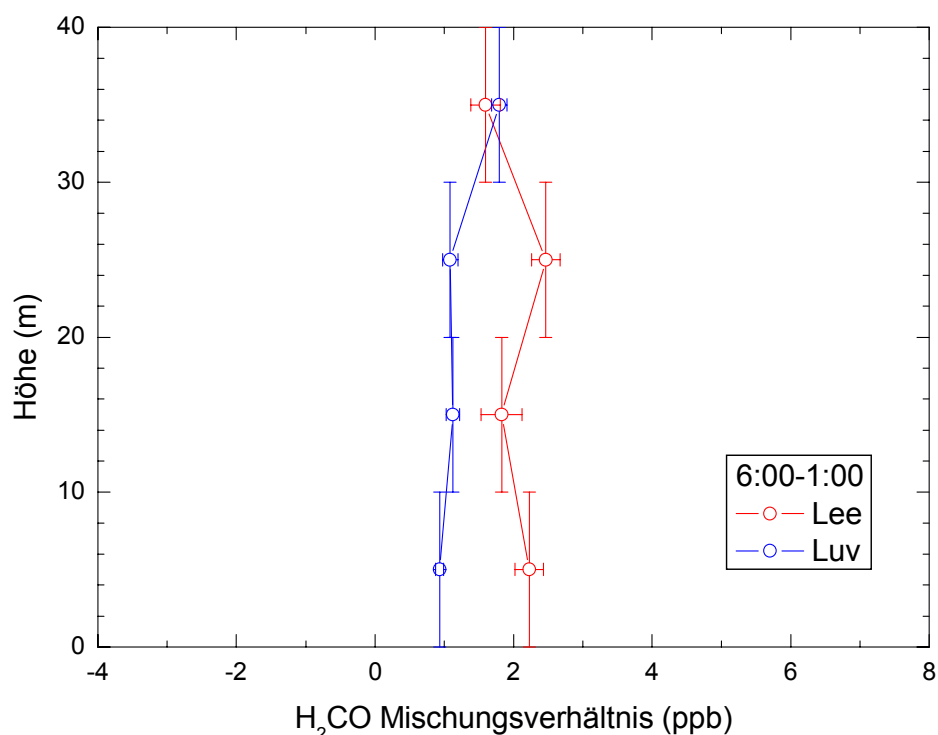


Abbildung 5.36: Profile der Formaldehydmischungsverhältnisse zwischen 10.05.2005 6:00- 11.05.2005 1:00 berechnet aus den DOAS Messung parallel zur Autobahn. In blau sind die Messungen des DOAS Instrumentes auf der Luv-Seite gezeigt (Norden) und in rot die Messungen auf des Instrumentes auf der Lee-Seite (Süden). Als Fehler der Mittelwerte, die zur Berechnung der Profile verwendet wurden, wurde der Stepping Fehler verwendet.

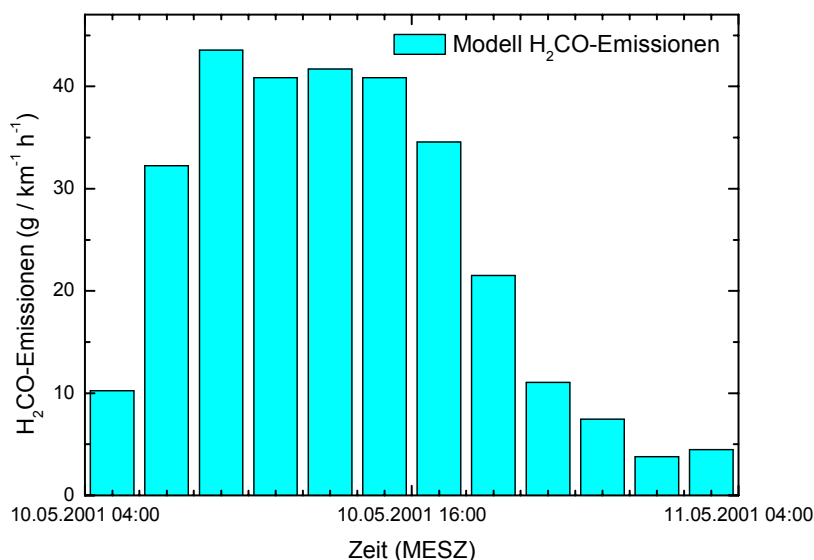


Abbildung 5.37: Modellierte H₂CO-Emissionen [Kühlwein, 2005 persönliche Mitteilungen] an der A656 für den 10.05.2005. Bei der Modellierung wurde die genaue Zusammensetzung der Fahrzeugflotte berücksichtigt.

Bei einer Abgasfahnenhöhe von 35m und einer mittleren Windgeschwindigkeit von 2 m/s senkrecht zur Autobahn berechnet sich aus obigem Profil eine Formaldehydemission pro Kraftfahrzeug von 90 ± 20 mg/km. Aus den Modelldaten ergibt sich für den gleichen Zeitraum eine Formaldehydemission pro Kraftfahrzeug von 10 mg/km.

5.8.1.4 Vergleich von gemessenen und modellierten Kraftfahrzeugemissionen

In Tabelle 5.10 sind die aus den DOAS Messungen bestimmten Emissionen pro Kraftfahrzeug und dem Emissionsmodell [Kühlwein und Friedrich, 2005] für den gleichen Zeitraum aufgeführt. Bei der Emissionsmodellierung wurde die Zusammensetzung der Fahrzeugflotte und die Geschwindigkeit der Fahrzeuge berücksichtigt. Die gemessenen Emissionen sind höher als die modellierten Emissionen.

Spurengas	Emissionen pro Kraftfahrzeug		
	DOAS	In situ	Modell
NO _x	559 ± 226 mg N/km	431 mg N/km	316 mg N/km
SO ₂	46 ± 18mg/km	--	26 mg/km
H ₂ CO	90 ± 20 mg/km	--	10 mg/km

Tabelle 5.10: Aus den DOAS Messungen und einem Emissionsmodell [Kühlwein und Friedrich, 2005; Kühlwein, 2005 persönliche Mitteilungen] ermittelten Emissionen pro Kraftfahrzeug für verschiedene Spurengase. Die NO_x-Emission ist in mg N/km angeben.

Die aus den DOAS Messungen berechneten NO_x -Emissionen sind sowohl höher als die Emissionen aus den in situ Messungen als auch höher als die modellierten Emissionen. Im Rahmen des Fehlers stimmen sie jedoch mit den modellierten NO_x -Emissionen und dem Ergebnis aus den in situ Messungen überein.

Die gemessenen SO_2 -Emissionen sind ebenfalls höher als die modellierten Emissionen. Die SO_2 -Emission ist jedoch stark abhängig vom verbrannten Kraftstoff. Der Schwefelgehalt in Kraftstoffen wurde in den letzten Jahren stark verringert und somit auch die SO_2 -Emission (siehe Tabelle 5.8).

Auch die Formaldehydemissionen sind signifikant höher als die modellierten Emissionen. Die H_2CO Emission ist abhängig von der Zusammensetzung des verbrannten Kraftstoffs [Anderson et al., 1996] und dem verwendeten Kraftfahrzeugkatalysator. Ein Vergleich mit Modell-daten ist daher schwierig. Die maximale Formaldehydemission von Kraftfahrzeugen ist durch keine EU-Richtlinie festgelegt.

5.9 Rekonstruktion zweidimensionaler Konzentrationsverteilungen

Am 10.05. 2001 wurden Messungen mit zwei DOAS Instrumenten entlang von 16 Lichtwegen durchgeführt. Aufgrund der nicht kontinuierlichen Messung entlang aller Lichtwege musste für eine Rekonstruktion der Abgasfahne eine Mittelung der Messungen über mehrere Stunden vorgenommen werden (siehe auch Abschnitt 5.7.1). Während vier Zeiträumen (siehe auch Tabelle 5.2) günstiger meteorologischer Bedingungen konnten zweidimensionale Konzentrationsverteilungen rekonstruiert werden. Folgende Zeiträume wurden gewählt:

Zeitraum 1: 10.05. 2001 6:00 – 13:00

Zeitraum 2: 10.05. 2001 13:00- 19:00

Zeitraum 3: 10.05. 2001 20:00 - 1:00

Zeitraum 4: 11.05. 2001 1:00 - 6:00.

Die Rekonstruktionen wurden auf einem 4×3 Gitter mit bilinearen Basisfunktionen durchgeführt. Als Inversionsmethode wurde SIRT (siehe Kapitel 4) verwendet. Für die Rekonstruktion wurde als Anfangskonzentration an den Gitterpunkten die mittlere Konzentration berechnet aus allen Messungen gewählt.

Die Ergebnisse der Rekonstruktionen sind in Abbildung 5.38 bis Abbildung 5.40 gezeigt. Die Form der Abgasfahne ist abhängig von der Stärke der Emissionen, chemischen Reaktionen, der atmosphärischen Schichtung, der Windgeschwindigkeit und Windrichtung. Bei meist nördlicher Anströmung und einer mittleren Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn von 2 m/s bildete sich eine Abgasfahne in südlicher Richtung aus.

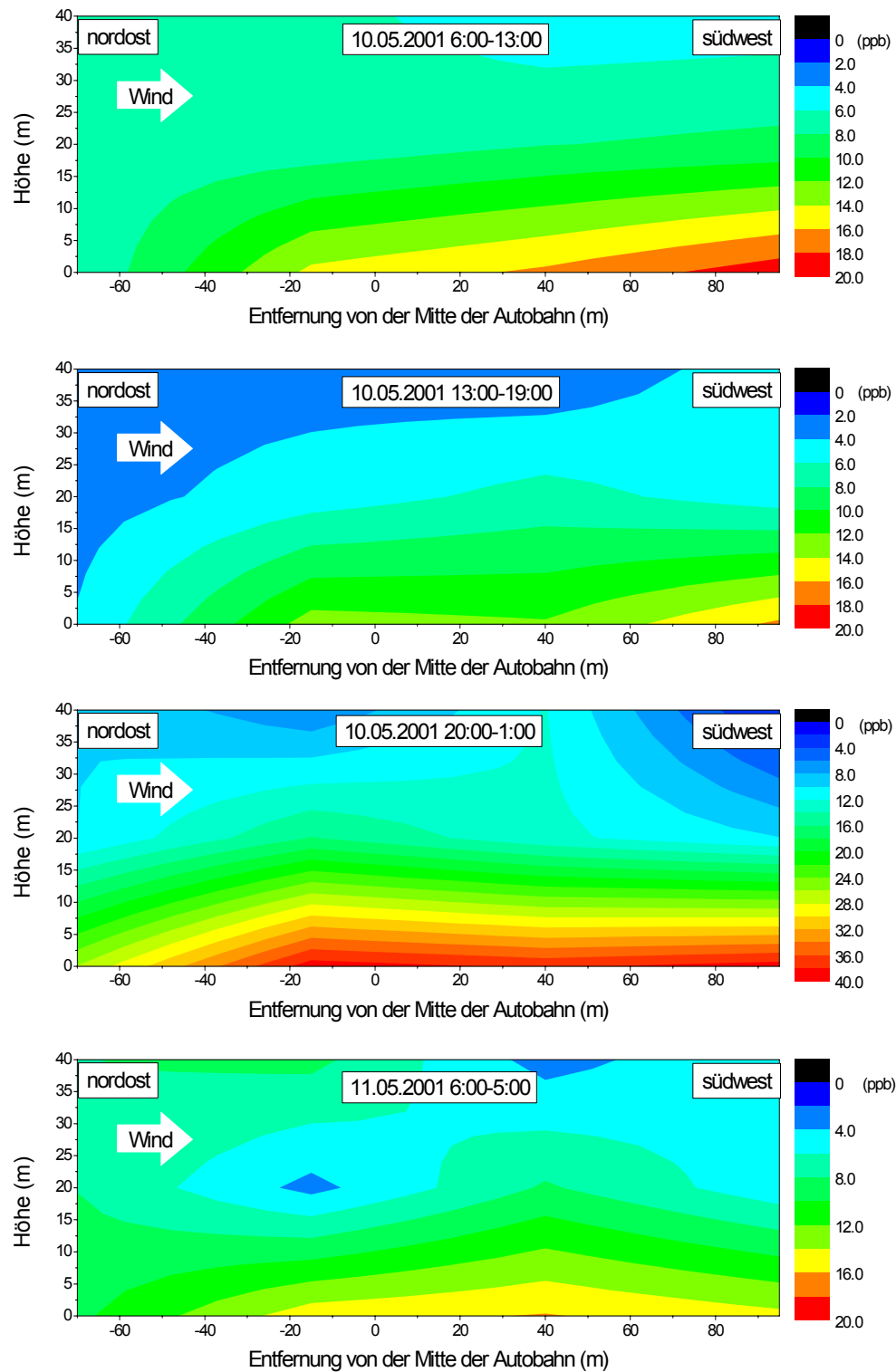


Abbildung 5.38: Ergebnisse der Rekonstruktion der NO_2 -Abgasfahne. Alle Konzentrationsangaben sind in ppb. Die Rekonstruktionen wurden mit Hilfe von SIRT (siehe Kapitel 4) mit bilinearen Basisfunktionen auf einem 4×3 Gitter durchgeführt. Die rekonstruierten 2-dimensionalen Konzentrationsverteilungen stimmen gut mit den meteorologischen Bedingungen überein. Die Lage der Autobahn (graue Balken) ist angegeben. Der Fehler der rekonstruierten Konzentrationsverteilung liegt bei 2,5 – 13 ppb.[Laeppe et al., 2004]. Die Position der Autobahn befindet sich bei 0 m.

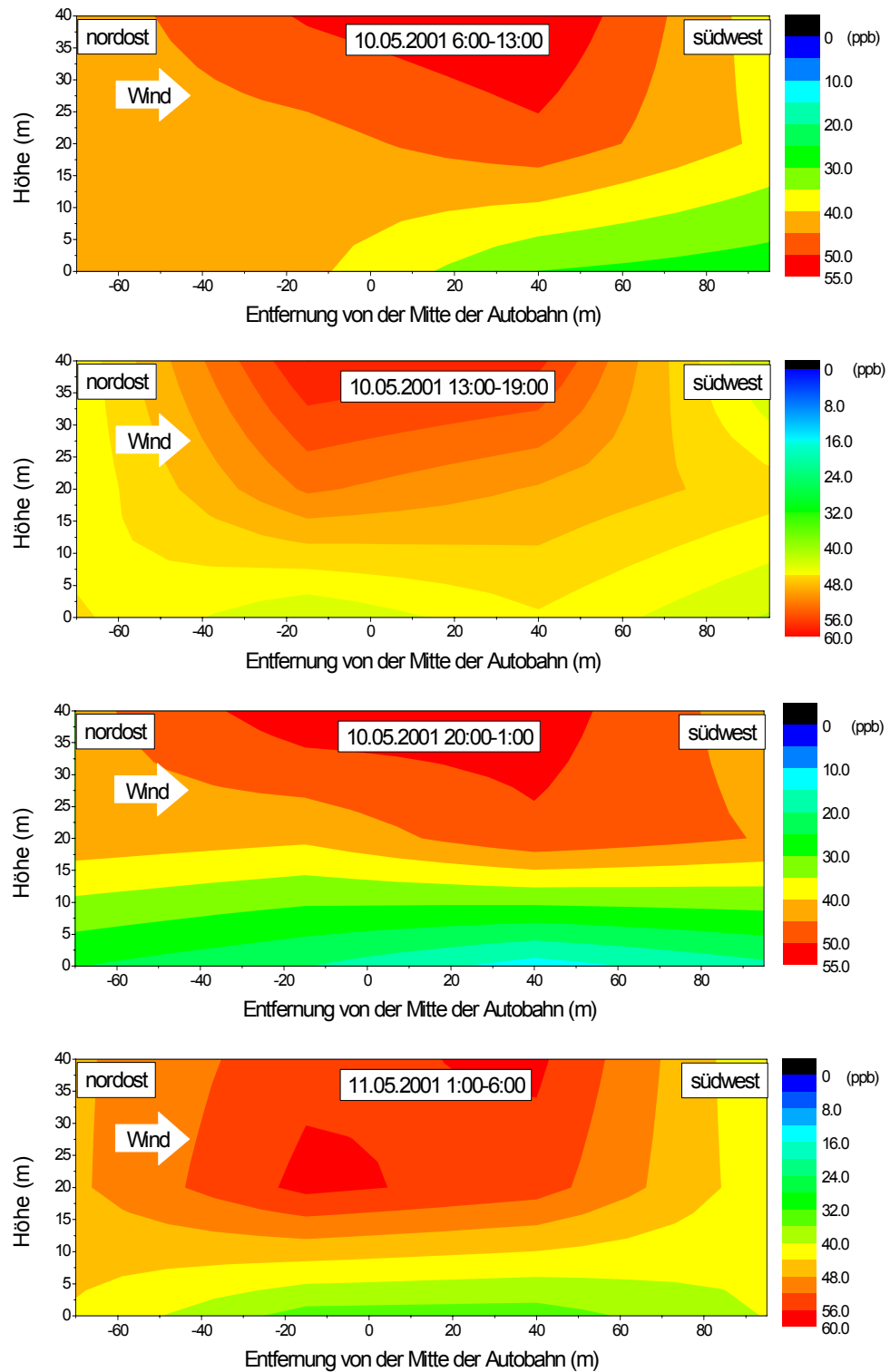


Abbildung 5.39 : Analog zu Abbildung 5.38 sind hier Rekonstruktionen der Konzentrationsverteilung von O_3 gezeigt.

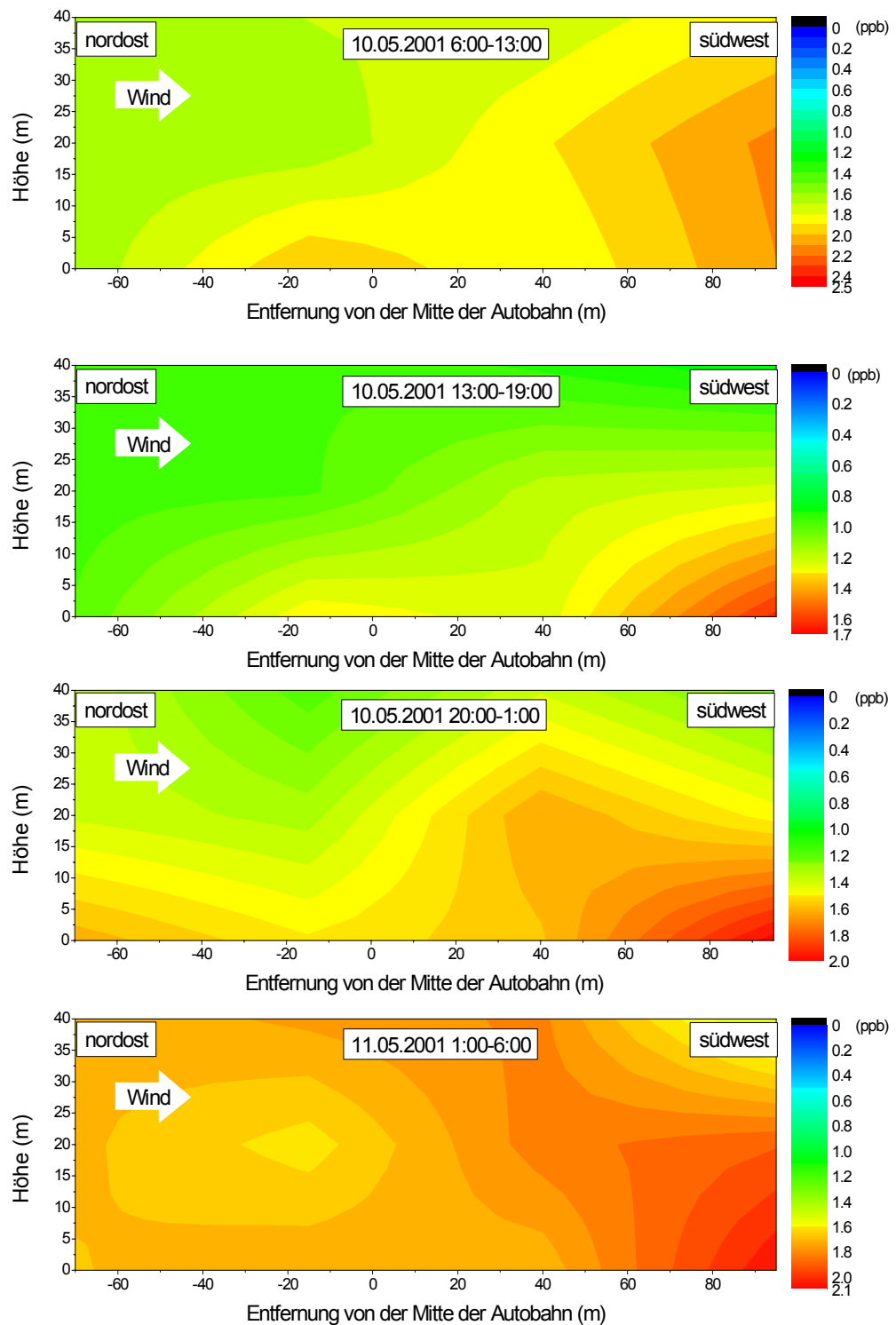


Abbildung 5.40: Analog zu Abbildung 5.38 sind hier die Rekonstruktionen der SO₂-Abgasfahne gezeigt.

Während des ersten Zeitintervalls, welches die Hauptverkehrszeit am Morgen einschließt, ist die NO_2 -Abgasfahne am deutlichsten in der Rekonstruktion zu erkennen. Während der Nacht trat eine Inversionswetterlage auf und die Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn war annähernd Null, dies führte zu hohen Konzentrationswerten am Boden, sowohl im Luv als auch im Lee der Autobahn. Die Form der Abgasfahne und die Konzentrationen an Boden stimmen gut mit den Modellwerten von Bäumer [2001] (siehe Abbildung 5.4) für vergleichbare meteorologische Bedingungen und Emissionsstärke überein.

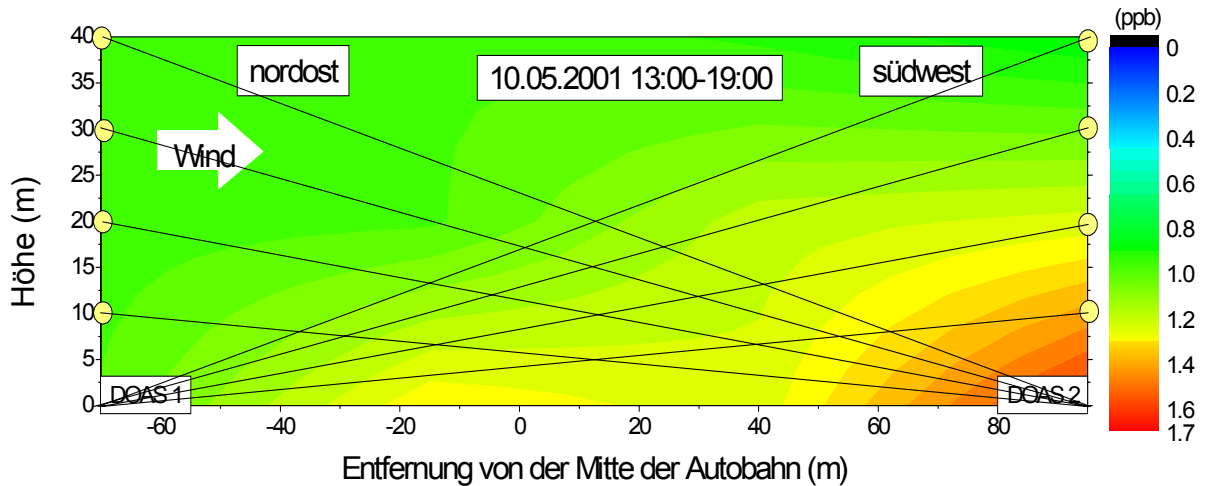


Abbildung 5.41: Gezeigt ist die Rekonstruktion einer SO_2 -Abgasfahne und die Lage der die Autobahn kreuzenden Lichtwege (schwarze Linien). Die Mitte der Autobahn befindet sich bei Position 0 m.

Während des dritten Zeitintervalls ist in der Rekonstruktion die Konzentration bei ca. 40m im Lee um 5-10 ppb höher als die Hintergrundkonzentration. Da keiner der Lichtwege durch diesen Bereich geht, ist diese Erhöhung auf einen Rekonstruktionsfehler zurückzuführen. Auch die Abnahme der NO_2 -Konzentration in der Nahe der Autobahn zwischen 13:00-19:00 ist auf einen Rekonstruktionsfehler zurückzuführen. Der in Abbildung 5.42 gezeigte Diskretisierungs- und Inversionsfehler bestätigt dies.

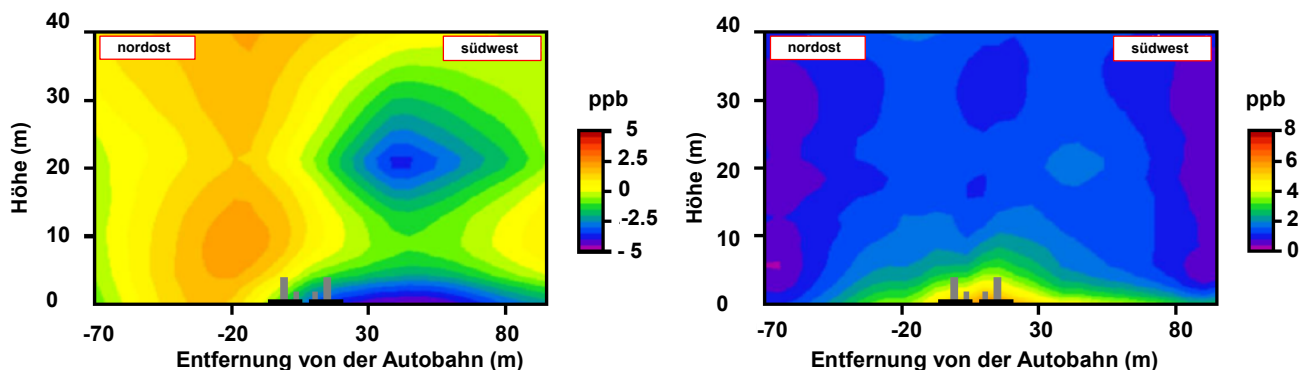


Abbildung 5.42: Dargestellt sind der Diskretisierungs- und Inversionsfehler (links) und dessen Standardabweichung (rechts) [Laepfle et al, 2004]. Für Werte kleiner als Null wird die Konzentration unterschätzt für Werte größer als Null überschätzt.

Um den Diskretisierung und Inversionsfehler abzuschätzen, wurden durch strecken, stauchen und verschieben der in Abbildung 5.4 gezeigten NO_2 -Konzentrationsverteilung unterschiedliche Testverteilungen erzeugt (siehe Abbildung 5.43).

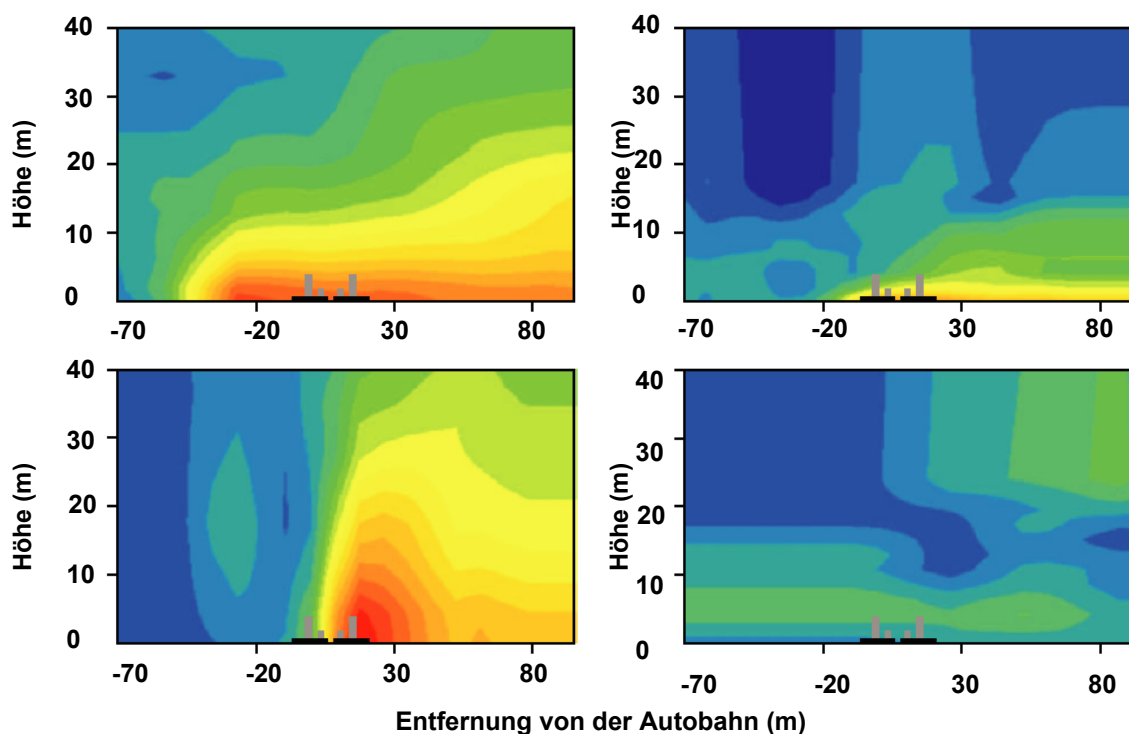


Abbildung 5.43: Vier Testverteilungen, die durch strecken, stauchen und verschieben der in Abbildung 5.4 gezeigten Konzentrationsverteilung von NO_2 erzeugt wurden [Laepfle et al, 2004].

Mit Hilfe der so erzeugten Testverteilungen wurden Säulendichten entlang der Lichtwege modelliert und Rekonstruktionen durchgeführt. Die Differenzen der entsprechend dem verwendeten Gitter diskretisierten Konzentrationsverteilungen und der rekonstruierten Konzentrationsverteilung zur simulierten Testverteilung wurden berechnet. Der Mittelwert der Differenzen und deren Standardabweichung sind in Abbildung 5.42 gezeigt. In den Bereichen mit einer geringen Lichtstrahldichte ist der Fehler am größten.

In den Rekonstruktionen der O_3 -Konzentrationsverteilungen ist eine deutliche Antikorrelation zu den Rekonstruktionen der NO_2 -Abgasfahne zu erkennen. Dies ist auf die Reaktion NO mit O_3 zu NO_2 zurückzuführen. Die O_3 -Konzentrationserhöhung über der Autobahn wurde bereits in Abschnitt 5.7.3 diskutiert. Auch in den Rekonstruktionen der Ozonkonzentrationsverteilungen während der Nacht ist deutlich die Inversionswetterlage zu erkennen.

Bei den Rekonstruktionen der SO_2 -Abgasfahne ist die Auswirkung der geringen Dichte von Lichtstrahlen direkt über der Autobahn zu erkennen. Das Maximum der SO_2 -Konzentration müsste sich theoretisch direkt über der Autobahn befinden, da SO_2 nur emittiert wird und nicht wie NO_2 überwiegend durch chemische Reaktionen entsteht. Dies ist allerdings in den Rekonstruktionen nicht zu sehen. Die geringe Dichte von Lichtstrahlen führt zu einem nicht realen Konzentrationsminimum 30 m Leeseitig von der Autobahn und zu einer deutlich falschen Rekonstruktion der Form der SO_2 -Abgasfahne. Die Inversionswetterlage während der Nacht ist auch bei SO_2 deutlich zu sehen.

5.9.1 Fazit für weitere tomographische Langpfad DOAS Messungen.

Der Fehler der Rekonstruktion setzt sich wie in Kapitel 4 beschrieben aus dem Inversionsfehler, dem Diskretisierungsfehler und dem Fehler der Messung zusammen. Der Inversionsfehler und der Diskretisierungsfehler sind durch die Messgeometrie, Größe des Gitters und verwendete Basisfunktionen bestimmt. Der für die Rekonstruktion dominierende Anteil des „Messfehlers“ ist im Falle der Messungen an der A656 dadurch gegeben, dass entlang der 16 Lichtwege nicht gleichzeitig gemessen wurde. Die Messungen entlang der verschiedenen Lichtwege geben somit Informationen über die Abgasfahne zu verschiedenen Zeitpunkten wieder.

Dieser Fehler kann durch Mittelung der Messungen über einen Zeitraum oder Glätten der Daten verringert werden. Der Stepping Fehler für NO_2 ist im Mittel sechsmal so groß wie der Fehler einer einzelnen Messung. Für die zweidimensionalen Rekonstruktionen wurde das Mittelungsintervall so gewählt, dass der Stepping Fehler $< 2\%$ des mittleren NO_2 -Mischungsverhältnisses in Zeitintervall ist. Bei einem größeren Fehler wurde eine drastische Verschlechterung der Rekonstruktion beobachtet (siehe auch Kapitel 7). Der maximal zulässige Messfehler bzw. Stepping Fehler für eine Inversion ist abhängig der Messgeometrie. Die Bestimmtheit des zu invertierenden Problems lässt sich im Falle der Messungen an der Autobahn durch eine gleichzeitige Messung entlang der Lichtwege verbessern. Dadurch würde sich auch die Zeitauflösung bei gleichem Fehler der rekonstruierten Konzentrationsverteilung von 5 – 7 Stunden auf ca. 1-5 Minute erhöhen. Die rekonstruierten Konzentrationsverteilungen können dann über ein Zeitintervall gemittelt werden und das Ergebnis mit Modellergebnissen (CMT und Emissionsmodell) verglichen werden.

Für eine tomographische LP DOAS Messung ist deshalb eine gleichzeitige Messung mit möglichst vielen LP DOAS Instrumenten entlang möglichst vieler Lichtwege dringend notwendig oder es muss ein LP DOAS Instrument verwendet werden bzw. gebaut werden, das die gleichzeitige Messung entlang mehrerer Lichtwege ermöglicht.

6 Planung, Konstruktion und Charakterisierung des Multibeam DOAS Instrumentes

Für das räumliche und zeitliche Auflösungsvermögen einer tomographischen Langpfad DOAS Messung ist die Anzahl der Lichtwege, die simultan gemessen werden können, von entscheidender Bedeutung. Mit einem konventionellen Langpfad (LP) DOAS Teleskop kann nur ein Lichtstrahl emittiert und detektiert werden. Für eine Simultanmessung entlang von 16 Lichtwegen, wie z. B. bei den tomographischen Messungen während der BAB II Kampagne, benötigt man somit 16 LP DOAS Instrumente. Der Platzbedarf (ca. 9 m² pro Instrument) und die Betriebskosten (z. B. 16 Xenonkurzbogenlampen pro Monat, derzeitiger Preis ca. 500 € das Stück) führen dazu, dass eine solche Messung mit konventionellen LP DOAS Teleskopen nicht durchgeführt werden kann.

Zur Durchführung tomographischer Messungen wurde deshalb ein neues LP DOAS Instrument entwickelt, das 'Multibeam DOAS Instrument' (MBI), und drei Exemplare gebaut. Jedes dieser LP DOAS Instrumente erlaubt das simultane Aussenden und Empfangen von Licht entlang von bis zu sechs Lichtwegen. Ein Foto des Teleskops ist in Abbildung 6.1 gezeigt und ein schematischer Aufbau des kompletten Multibeam DOAS Instrumentes in Abbildung 6.2.

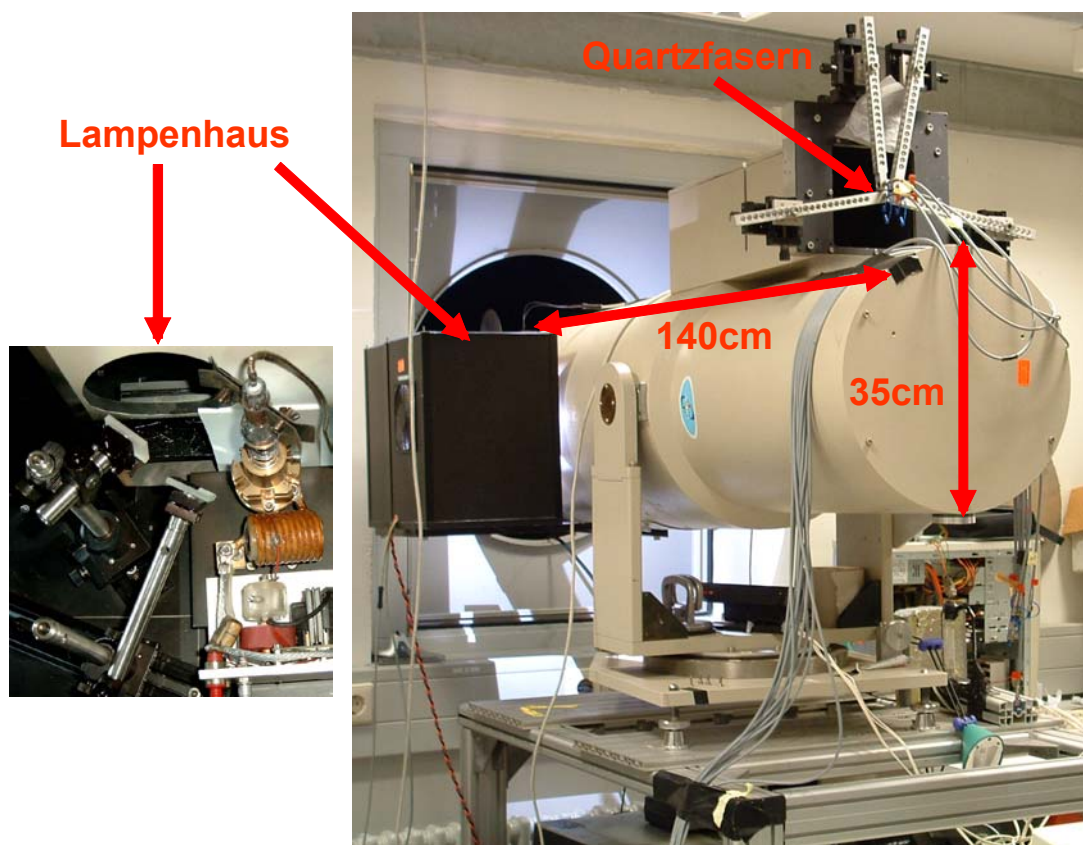


Abbildung 6.1: Foto eines Multibeam Instrumentes und eines Lampenhauses mit zwei Lampenhausspiegeln zum Aussenden zweier Lichtstrahlen.

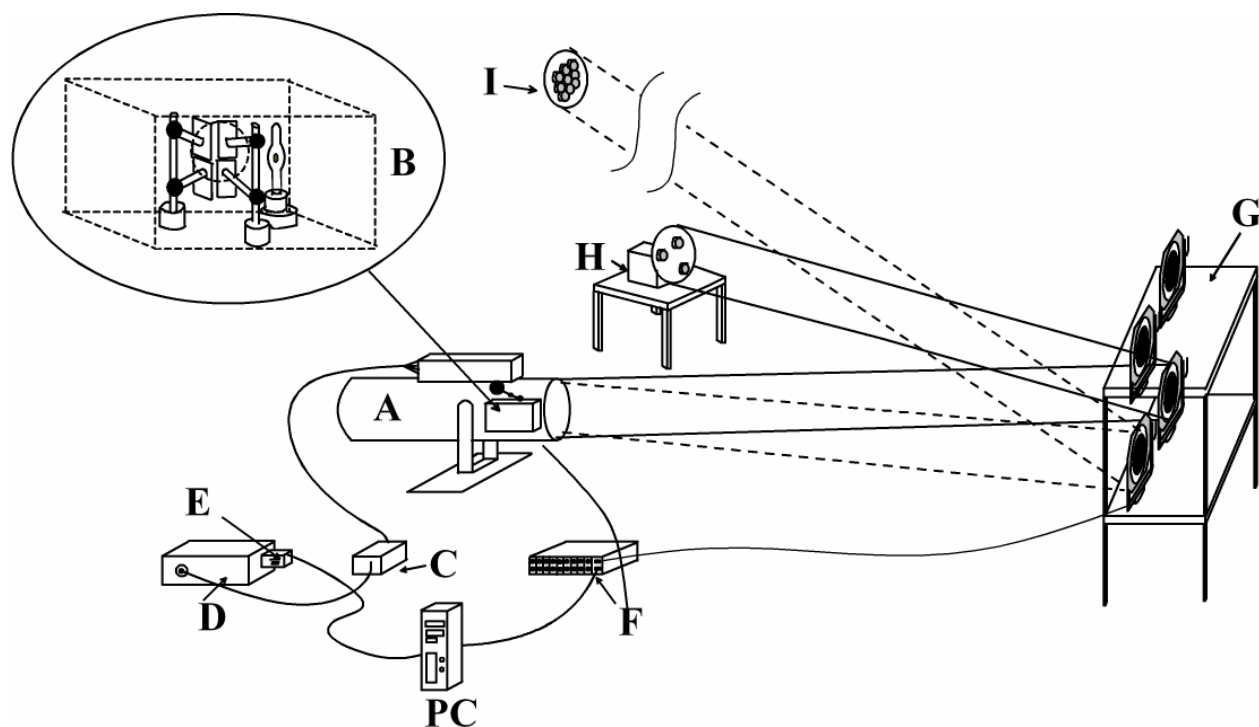


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau des Multibeam-Instrumentes (MBI) bestehend aus dem Teleskop A, dem Lampenhaus B, dem Modemischer C, dem Spektrographen D, der CCD Kamera E, der Schrittmotorsteuerung F, den externen Umlenkspiegeln G, dem rotierenden Retroreflektorfeld H zur Aufnahme des Lampenspektrums und einem Retroreflektorfeld I, welches sich in einer Entfernung von 500 m bis 5000 m zum Teleskop befindet. Eine typische Anordnung der Spiegel und der Lichtquelle im Lampenhaus (gestrichelte Linie) ist gezeigt. Die externen Umlenkspiegel befinden sich in einer Entfernung von ca. 15 m zum Teleskop. Das rotierende Retroreflektorfeld kann in der Nähe des Teleskops platziert werden.

Im Folgenden wird kurz auf konventionelle LP DOAS Instrumente eingegangen und das Prinzip des MBIs sowie dessen Konstruktion detailliert erläutert. Danach wird eine Abschätzung der Lichtbilanz durchgeführt, die einzelnen Komponenten des Instrumentes charakterisiert, die Nachweisgrenzen für NO_2 , SO_2 , HONO, H_2CO und Ozon bestimmt und die Ergebnisse erster Messungen in der freien Atmosphäre gezeigt.

6.1 Aufbau eines konventionellen Langpfad DOAS Instrumentes

DOAS Messungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: aktive und passive Messungen. Bei passiven Messungen werden natürliche Lichtquellen verwendet wie z. B. Sonne oder Mond. Das DOAS Instrument besteht dann nur aus einem Teleskop, welches das Licht sammelt und durch eine Faser zu einem Spektrographen leitet, wo das spektral zerlegte Licht mit einem Photomultiplier, einer Photodiodenzeile oder einer CCD Kamera aufgezeichnet wird. Aufgrund der atmosphärischen Absorption sind nur Messungen in einem Wellenlängenbereich oberhalb von 300 nm möglich. Mit Hilfe der O_4 Absorption und Strahlungstransportmodellen, wie z. B. TRACY [Friedeburg 2004] oder SCIATRAN [Rozanov 2001], lässt sich der Lichtweg abschätzen.

Bei aktiven Messungen wird das Licht einer Xenonkurzbogenlampe, Halogenlampe oder LED [Kern, 2004] zur Messung der Absorption verschiedener Spurengase entlang einer Strecke von einigen 100 m bis zu 15 km verwendet. Mit Hilfe aktiver DOAS Instrumente können auch Spurengasabsorptionen unterhalb von 300 nm gemessen werden. In diesem Bereich

liegen starke Absorptionsbanden wichtiger aromatischer Verbindungen wie z. B. Benzol, Toluol und Xenol. Die Länge des Lichtwegs ist durch die Position der Lichtquelle und der Empfangsoptik exakt festgelegt.

Seit den ersten Langpfad DOAS Messungen wurden verschiedene Versionen von LP DOAS Instrumenten verwendet [z. B. Hübler et al., 1984, Hausmann und Platt, 1994, Veitel, 2002]. Heute werden häufig LP DOAS Systeme nach Axelsson et al. [1990] mit Verbesserungen von Stutz und Platt [1997] benutzt. In Abbildung 6.3 ist der Strahlengang eines konventionellen LP DOAS Instrumentes gezeigt.

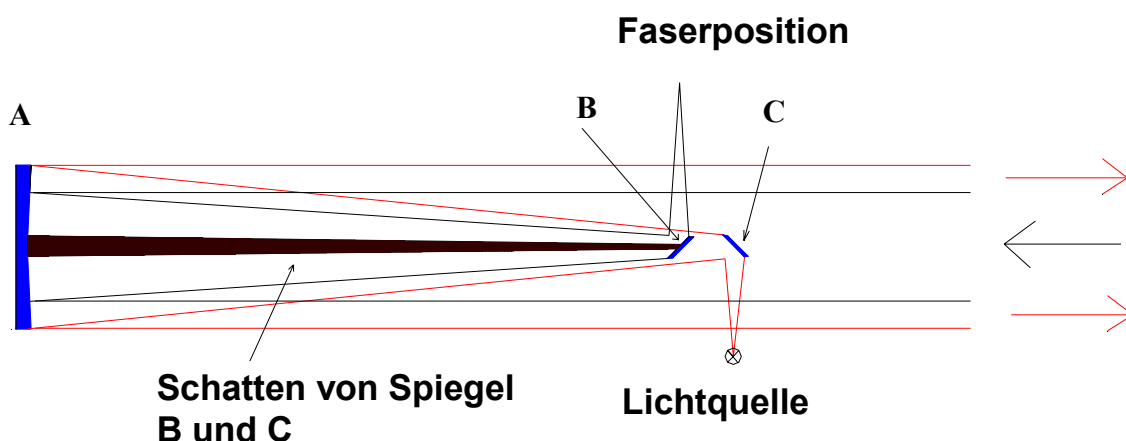


Abbildung 6.3: LP DOAS Instrument nach Axelson et al. [1990] (Sphärischer Hauptspiegel A, Auskoppelspiegel B und Einkoppelspiegel C.)

Das Licht einer Lampe wird durch den Einkoppelspiegel zum Hauptspiegel A gelenkt und als fast paralleler Strahl in Richtung eines Retroreflektorfeldes emittiert. Das auf einen Retroreflektor treffende Licht wird von diesem parallel zur Einfallsrichtung zurückreflektiert. Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise eines Retroreflektor findet sich bei Rityn [1967].

Das empfangene Licht wird durch den Hauptspiegel A gebündelt und über den Auskoppelspiegel B zu einer Quarzfaser gelenkt. Nur ein geringer Teilbereich des Hauptspiegels liegt im Kernschatten von Spiegel B und C.

Sende- und Empfangsteleskop benutzen unterschiedliche Teilflächen des sphärischen Hauptspiegels A. Nach dem Einkoppeln des Lichts in die Faser durchläuft dieses einen Modenmischer [Stutz und Platt, 1997], der ein gleichmäßiges Ausleuchten des Reflexionsgitters im Spektrographen bewirkt. Störende, zeitlich variierende Strukturen aufgrund der Spektrographenoptik und des Detektors werden so minimiert. Ein solches konventionelles DOAS Instrument erlaubt nur das Aussenden und Empfangen eines Lichtstrahls parallel zur optischen Achse des Teleskops.

6.2 Erfahrungen mit bisherigen LP DOAS Instrumenten

Am Institut für Umweltp Physik werden zwei unterschiedliche Typen konventioneller DOAS Instrumente verwendet. Diese haben unterschiedliche Brennweiten und Öffnungsverhältnisse. In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Unterschiede zusammengefasst.

	GTi - DOAS		HMT - DOAS	
Brennweite des Hauptspiegels f	1500 mm		600 mm	
Durchmesser des Hauptspiegels	300 mm		200 mm	
	R_{außen}	R_{innen}	R_{außen}	R_{innen}
Radien der Sendeflächen	R ₂ = 150 mm	R ₁ ≈ 100 mm	R ₂ = 100 mm	R ₁ ≈ 74 mm
Radien der Empfangsflächen	R ₁ ≈ 100 mm	R ₀ = 30 mm	R ₁ ≈ 74 mm	R ₀ = 27.5 mm
Öffnungsverhältnis des Empfangsteleskop	≈ 1:7.5		≈ 1:4	
Öffnungsverhältnis der Spektrographen	1:6.5 (Acton 500)		1:4 (Acton 300)	

Tabelle 6.1: Instrumentelle Parameter der am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg verwendeten LP DOAS Instrumente [Kah, 1998, Veitel, 2002].

Beim HMT-DOAS stimmen das Öffnungsverhältnis von Empfangsteleskop und Spektrograph überein. Das Öffnungsverhältnis des Empfangsteleskops ist beim GTi-DOAS etwas geringer als das des verwendeten Spektrographen. Die Wahl eines etwas kleineren Öffnungsverhältnisses ist sinnvoll, da das Öffnungsverhältnis durch die Modenmischung leicht vergrößert wird.

Die Fläche des Sende- und Empfangsrings sind jeweils ca. 50% der Gesamtfläche des Hauptspiegels. Sind Sende- und Empfangsfläche gleichgroß, so ist dies optimal für die Lichtbilanz des Instrumentes [z. B. Stutz, 1996; Kah, 1998], da die Transmission eines DOAS Teleskops proportional zum Produkt aus Sende- und Empfangsfläche ist (vgl. Abschnitt 6.3.3).

Ein Vergleich der beiden DOAS Instrumente [Kah, 1998] ergab, dass die Lichtbilanz des GTi-DOAS ca. fünfmal höher ist als beim HMT-DOAS.

6.3 Planung des Multibeam DOAS Instrumentes (MBI)

Aufgrund der Erfahrungen mit verschiedenen konventionellen LP DOAS Instrumenten wurde für das Multibeam Instrument ein sphärischer Hauptspiegel mit einer Brennweite von 1500 mm und einem Durchmesser von 300 mm verwendet.

Im Folgenden wird das Prinzip des Multibeam DOAS erläutert und beschrieben, wie das ursprüngliche Design des GTi-DOAS verändert werden musste, um eine gleichzeitige Emission und einen gleichzeitigen Empfang von mehreren Lichtstrahlen zu ermöglichen.

6.3.1 Das Prinzip des Multibeam DOAS Instrumentes (MBI)

Wie bereits oben erwähnt ist das Multibeam DOAS Instrument eine Weiterentwicklung eines konventionellen LP DOAS Instrumentes. Send- und Empfangsteleskop teilen sich auch hier den gleichen Hauptspiegel. Der Strahlengang für zwei Lichtstrahlen ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Durch zusätzliche plane Spiegel im Lampenhaus (L_1 , L_2) werden virtuelle Lichtquellen in der Brennebene des sphärischen Hauptspiegels abseits der optischen Achse erzeugt. Das von den Lampenhausspiegeln kommende Licht wird über einen Einkoppelspiegel C zum Hauptspiegel gelenkt. Aufgrund der unterschiedlichen Einfallswinkel des von verschiedenen Lampenhausspiegeln reflektierten Lichts auf den Hauptspiegel werden nahezu parallel Strahlen unter verschiedenen Winkeln zur optischen Achse emittiert und zu Retroreflektorfeldern geleitet. Nach der Reflexion durch die Retroreflektoren trifft das Licht der verschiedenen

Strahlen wiederum unter unterschiedlichen Winkeln den Hauptspiegel. Es wird deshalb an verschiedenen Punkten in der Brennebene des Hauptspiegels fokussiert. Das fokussierte Licht wird in Fasern eingekoppelt.

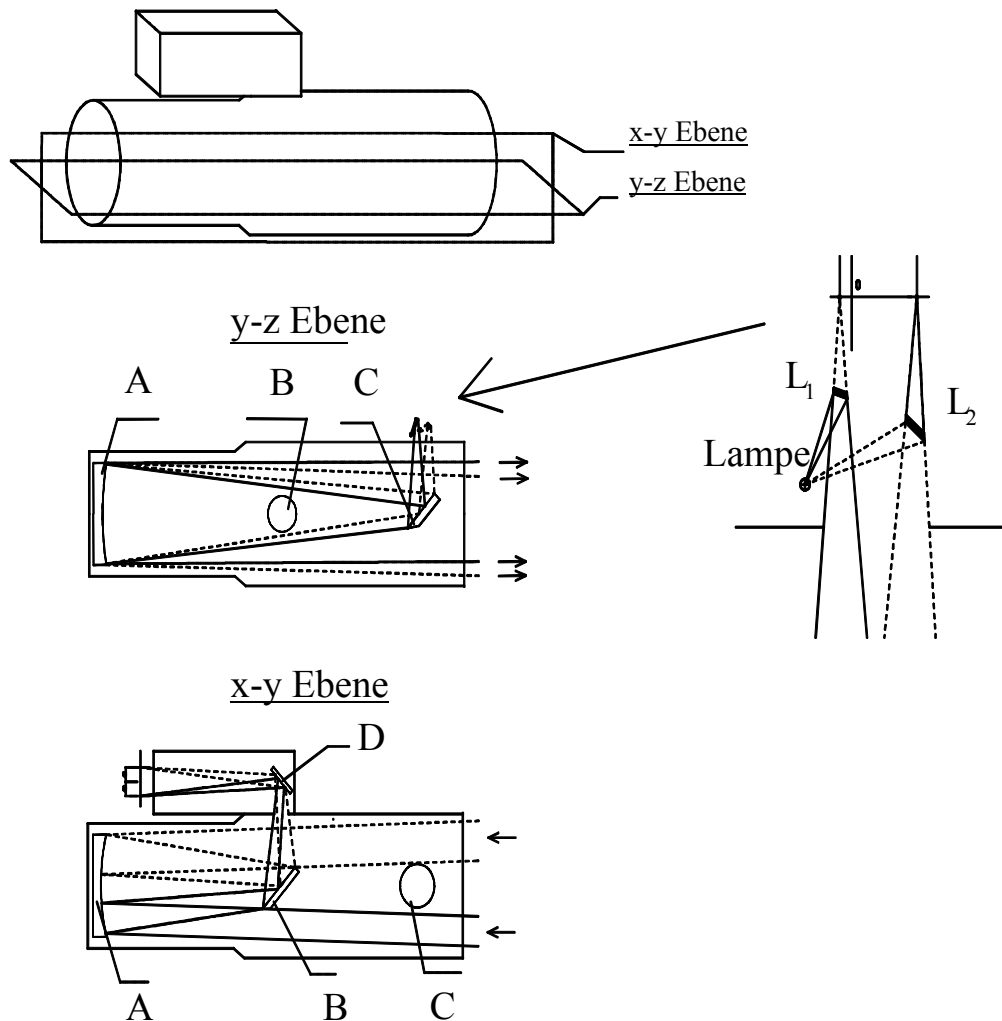


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Strahlengangs eines Multibeam DOAS Instrumentes (MBI) für zwei Strahlen (Sphärischer Hauptspiegel A, Auskoppelspiegel B, Einkoppelspiegel C, planer Spiegel D vor den Fasern, und Lampenhausspiegel L_1 und L_2).

Mittleres Bild: Strahlengang der Sendeoptik (Sendeteleskop).

Unteres Bild: Strahlengang der Empfangsoptik (Empfangsteleskop).

6.3.2 Position der Spiegel und der Lampe

Die Position der Lampe und der Lampenhausspiegel ist abhängig von der angestrebten Entfernung der durch die Lampenhausspiegel erzeugten, virtuellen Lichtquellen von der optischen Achse bzw. Symmetrieachse des Teleskops. Hierbei sollten sowohl möglichst kleine als auch große Aufspaltungswinkel θ ($0.4^\circ < \theta < 2^\circ$) möglich sein. Der Aufspaltungswinkel θ ist der Winkel, der von zwei Lichtstrahlen eingeschlossen wird.

Mit diesen Vorgaben wurde das Multibeam Instrument geplant. Die Position der Lampe und der Lampenhausspiegel kann mit Hilfe der in Abbildung 6.5 gezeigten geometrischen Betrachtung des Strahlengangs berechnet werden.

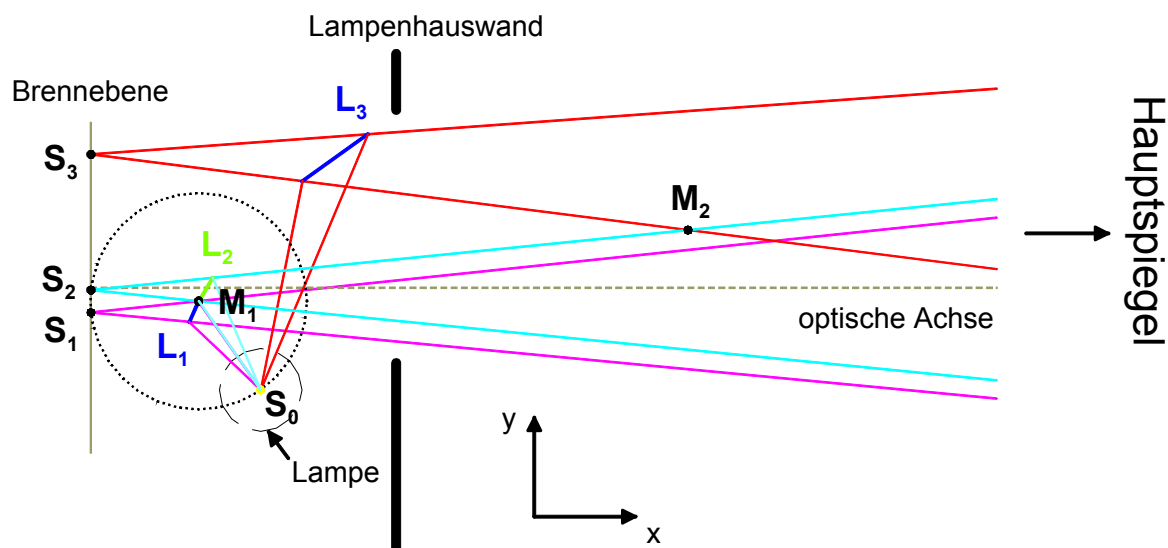


Abbildung 6.5: Position der Lampenhausspiegel L_1 , L_2 und L_3 , der Lichtquelle S_0 und der virtuellen Lichtquellen S_1 , S_2 und S_3 in der Brennebene. Die Lichtquelle S_0 befindet sich auf einem Kreis um den Schnittpunkt M_1 der beiden Lichtkegel, ausgehend von den beiden virtuellen Lichtquellen S_1 und S_2 , auf dem auch diese virtuellen Lichtquellen liegen. Der Kreis um die Lichtquelle gibt die Abmessungen des Lampenglases ($r = 12.5$ mm) wieder. Der Nullpunkt des Koordinatensystems befindet sich im Brennpunkt des Hauptspiegels (hier S_2). Die x- und y-Achse liegen in der Papierebene, wie in der Abbildung angedeutet. Die z-Achse zeigt aus der Papierebene heraus.

Zwei Lichtkegel, ausgehend von den virtuellen Lichtquellen S_1 und S_2 , die den Hauptspiegel komplett ausleuchten, schneiden sich innerhalb der Ebene, die durch den Mittelpunkt des Hauptspiegels und die beiden virtuellen Lichtquellen S_1 und S_2 definiert ist, im Punkt M_1 . Befindet sich die Lichtquelle S_0 vor der Brennebene innerhalb einer Kugel um den Schnittpunkt M_1 , auf der die beiden virtuellen Lichtquellen S_1 und S_2 liegen, so können mit Hilfe planer Spiegel virtuelle Lichtquellen an den Punkten S_1 und S_2 erzeugt werden. Auch kann an jedem Punkt zwischen S_1 und S_3 (siehe Abbildung 6.5) mit einem planen Spiegel eine virtuelle Lichtquelle in der Brennebene des Hauptspiegels erzeugt werden.

Die Schnittfläche zwischen dem von einer virtuellen Lichtquelle am Punkt S_i (S_i sei ein beliebiger Punkt in der Brennebene) ausgesendeten Lichtkegel und der durch die Mittelsenkrechten auf der Verbindungslinie zwischen der Lichtquelle am Punkt S_0 und der virtuellen Lichtquelle am Punkt S_i definierten Ebene entspricht der Fläche des planen Spiegels, die benötigt wird, um eine virtuelle Lichtquelle am Punkt S_i zu erzeugen.

Als Nebenbedingungen bei der Bestimmung der Position der Lampe wurde berücksichtigt, dass der Lichtkegel, der der Lampe am nächsten kommt, mindestens einen Abstand von 8 mm zum Lampenglas (Kreis um die Lichtquelle S_0) hat und dass der Abstand zwischen Lampenglas und Lampenhauswand sowie Lampenhausspiegel und Lampe, mindestens 10 mm beträgt. Auch muss durch die Lampenhauswand verhindert werden, dass Licht direkt von der Lichtquelle auf den Einkoppelspiegel fällt, dies würde zu einer Zunahme des Streulichts bei einer Messung führen. Ein Abstand zwischen Lichtkegel und Lampe von mindestens 8 mm ist notwendig wegen der störenden, flimmernden, heißen Luft in der Nähe der Lampe [Hoffmann, 2001; persönliche Mitteilung]. Wegen der Abwärme der Lampe wurde ein Sicherheitsabstand von 10 mm zwischen Lampenhauswand und Lampe eingehalten [Hoffmann, 2001; persönliche Mitteilung].

Nach der oben beschriebenen Methode und unter Berücksichtigung der Sicherheitsabstände berechnet sich die Position der Lampe zu:

	x Koordinate (mm)	y Koordinate (mm)	z Koordinate (mm)
Lampenposition	57.20	-33,54	0

Tabelle 6.2: Berechnete Koordinaten der Lichtquelle.

Durch die Position der Lichtquelle wird der kleinste Aufspaltungswinkel Θ_{min} zwischen den Strahlen festgelegt. Bei Winkeln kleiner dem minimalen Aufspaltungswinkel Θ_{min} wird durch die Spiegel im Lampenhaus ein Teil der benachbarten Lichtstrahlen ausgeblendet, d. h. es treten zusätzliche Verluste auf. Der minimale Aufspaltungswinkel Θ_{min} bzw. der minimale Abstand δ zweier virtueller Lichtquellen S_i und S_{i-1} in der Brennebene lässt sich anhand von Abbildung 6.6 abschätzen. Die virtuelle Lichtquelle S_i , der Mittelpunkt des Hauptspiegels und die Lichtquelle S_0 liegen in einer Ebene. Aufgrund des Krümmungsradius des Hauptspiegels von 3000 mm und einem Durchmesser von 300 mm kann dieser für die folgende Abschätzung in guter Näherung als eine plane Fläche angenommen werden. Das Gleiche gilt für den Bereich der Brennebene (Abstand von der optischen Achse < 45 mm), der beim Multibeam Teleskop von Interesse ist. Der minimale Abstand δ zweier Lichtquellen berechnet sich entsprechend den in Abbildung 6.6 angegebenen Größen zu:

$$\delta = 2 \cdot \overline{S_i P} \cdot \sin(\alpha) \Rightarrow \Theta_{min} \approx \arctan\left(\frac{\delta}{f}\right) \quad (6.1)$$

mit

$$\begin{aligned} \gamma &= \arctan\left(\frac{x_0}{d}\right) \\ \alpha &= \arctan\left(\frac{y_i + R}{f}\right) \\ \beta &= 90^\circ - \gamma - \alpha \\ \overline{S_i P} &= \frac{\Delta}{2 \cos \beta} \end{aligned} \quad (6.2-6.5)$$

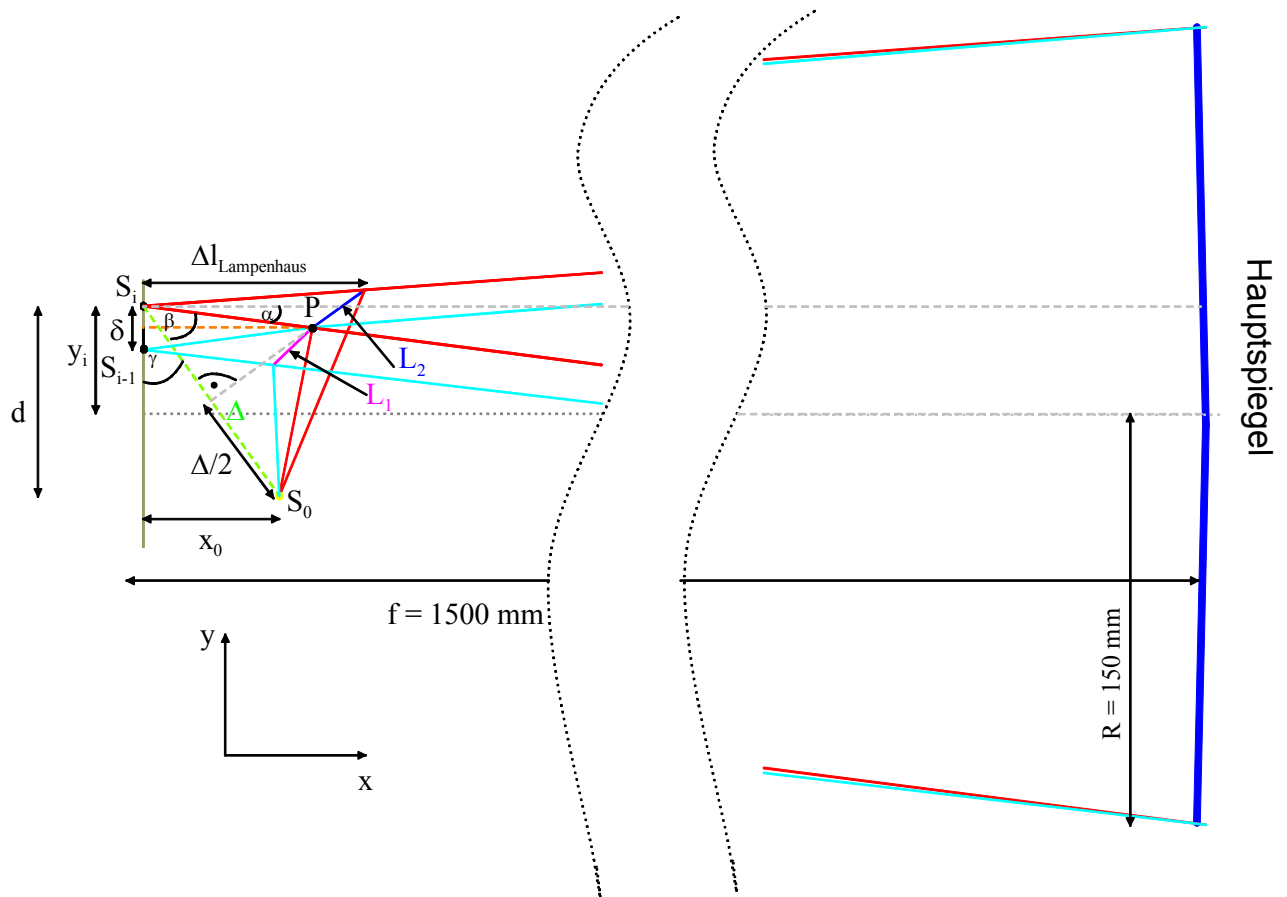


Abbildung 6.6 : Zur Berechnung des minimalen Abstand δ einer virtuellen Lichtquelle S_{i-1} in Abhängigkeit von der Position der virtuellen Lichtquelle S_i . Die Lampe befindet sich an der Position S_0 .

Befindet sich eine virtuelle Lichtquelle S_i an der Position $(0, 40, 0)$, so ist der minimale Abstand δ zur virtuellen Lichtquelle S_{i-1} 18.7 mm (vgl.

Tabelle 6.3), dies entspricht einem Aufspaltungswinkel Θ_{min} von 0.7° . Der minimale Aufspaltungswinkel Θ_{min} wird mit zunehmender Entfernung der virtuellen Lichtquelle von der realen Lichtquelle größer.

S_0	S_i	S_{i-1}	δ (mm)	Θ_{min} (°)
$(57.2, -33.54, 0)$	$(0, 40, 0)$	$\approx (0, 21.3, 0)$	18.7	0.7
$(57.2, -33.54, 0)$	$(0, 0, 0)$	$\approx (0, -9.1, 0)$	9.1	0.35

Tabelle 6.3 : Position der virtuellen Lichtquelle S_{i-1} und Aufspaltungswinkel Θ_{min} bei bekannter Position der Lampe S_0 und der virtuellen Lichtquelle S_i . Alle Koordinatenangaben sind in mm, entsprechend dem in Abbildung 6.3 definierten Koordinatensystem.

Bei Kenntnis der maximalen Aufspaltung und der Position der Lampe lässt sich die Größe des Einkoppelspiegels berechnen. Hierbei muss beachtet werden, dass die Lichtquelle aufgrund der „schrägen“ Emission von Lichtstrahlen mindestens

$$\Delta_{Eink.} > \frac{D}{2} + l_{Tel.} \tan(\Psi_{max}) \quad (6.6)$$

vom Schnittpunkt des Einkoppelspiegels mit der optischen Achse entfernt sein muss. D ist der Durchmesser des Hauptspiegels, $l_{Tel.}$ ist die Länge des Teleskoprohrs vom Spiegel bis zur Teleskopöffnung und Ψ_{max} der maximale Emissionswinkel von 2° gemessen zur Symmetrieachse des Spiegels. Bei einer Teleskoplänge von 1400 mm und einem Durchmesser des Hauptspiegels von 300 mm muss ein minimaler Abstand von ca. 202 mm eingehalten werden.

Zu dieser Entfernung muss noch der Lichtweg im Lampenhaus $\Delta l_{Lampenhaus}$ addiert werden. Der Lichtweg im Lampenhaus beträgt 108 mm. Bei einer Teleskopwandstärke von 10 mm berechnet sich der Abstand zwischen Lichtquelle und dem Einkoppelspiegel zu 320 mm. Die Größe des Einkoppelspiegels ($\pi 146 \times 128 \text{ mm}^2$) wurde so gewählt, dass bei einer Entfernung des Spiegels zur Lichtquelle von 320 mm, Strahlen mit einem Emissionswinkel $\Psi < 1.5^\circ$ den Hauptspiegel vollständig ausleuchten können. Bei größeren Emissionswinkeln Ψ wird nur noch ein Teil des Hauptspiegels ausgeleuchtet.

Der Auskoppelspiegel wurde so gewählt, dass bei einem Öffnungsverhältnis des Empfangsteleskops von 1:7.5 Strahlen mit einem Emissions- bzw. Einfallswinkel von bis zu 1.2° vollständig in die Faser eingekoppelt werden können. Der Auskoppelspiegel ist 670 mm vom Hauptspiegel entfernt und hat eine Größe von $\pi 150 \times 106 \text{ mm}^2$. Wegen der geringen Entfernung zwischen Hauptspiegel und Auskoppelspiegel muss der Lichtweg im Empfangsteleskop ein weiteres Mal gefaltet werden. Der Spiegel vor den Fasern hat eine Größe von $\pi 100 \times 70 \text{ mm}^2$ und befindet sich in einer Entfernung von 976 mm vom Hauptspiegel. In Tabelle 6.1 sind alle Spiegelgrößen zusammengefasst. Die genaue Anordnung der Spiegel kann dem Bauplan des Multibeam Teleskops in Anhang A entnommen werden.

Spiegel	Größe [mm ²]	Brennweite [mm]	Entfernung zum Hauptspiegel [mm]
Hauptspiegel	$\pi 150^2$	1500	-
Einkoppelspiegel	$\pi 73 \times 64$	plan	1180
Auskoppelspiegel	$\pi 75 \times 63$	plan	670
Spiegel vor den Fasern	$\pi 50 \times 35$	plan	976
Lampenhauusspiegel	20×30	plan	variabel

Tabelle 6.4: Daten der verwendeten Spiegel beim Bau des Multibeam Teleskops

6.3.3 Abschätzung der Lichtbilanz

Die Anzahl der Photonen pro Sekunde, die von einem LP DOAS Instrument empfangen werden, beeinflusst die Zeitauflösung der Messung und welche Nachweisgrenzen mit diesem LP DOAS Instrument erreicht werden können. Die Lichtbilanz ist deshalb eine wichtige Größe bei der Planung eines LP DOAS Instrumentes. Eine Abschätzung der Lichtbilanz des Multibeam DOAS Gerätes kann nahezu analog zur Abschätzung der Lichtbilanz eines konventionellen LP DOAS Instrumentes durchgeführt werden [z. B. Rudolf, 1993]. Für Strahlen mit einem Emissionswinkel $\Psi \neq 0^\circ$ müssen zusätzlich die sich verändernde Blendenwirkung

der Spiegel und die Änderung der optischen Eigenschaften eines sphärischen Spiegel für einen „schräg“ einfallenden Lichtstrahl berücksichtigt werden. Der Emissionswinkel Ψ ist der Winkel, der von der Symmetrieachse des Hauptspiegels und dem Lichtstrahl eingeschlossen wird.

Die Änderung des Strahlungsflusses von der Lampe bis zum Detektor lässt sich mit Hilfe von Abbildung 6.7 veranschaulichen. Beim Durchgang durch das Sendeteleskop oder bei der Reflexion an den Retroreflektoren treten Verluste, vergleichbar der Abschwächung eines Lichtstrahls durch Graufilter, unterschiedlicher Transmission τ , auf.

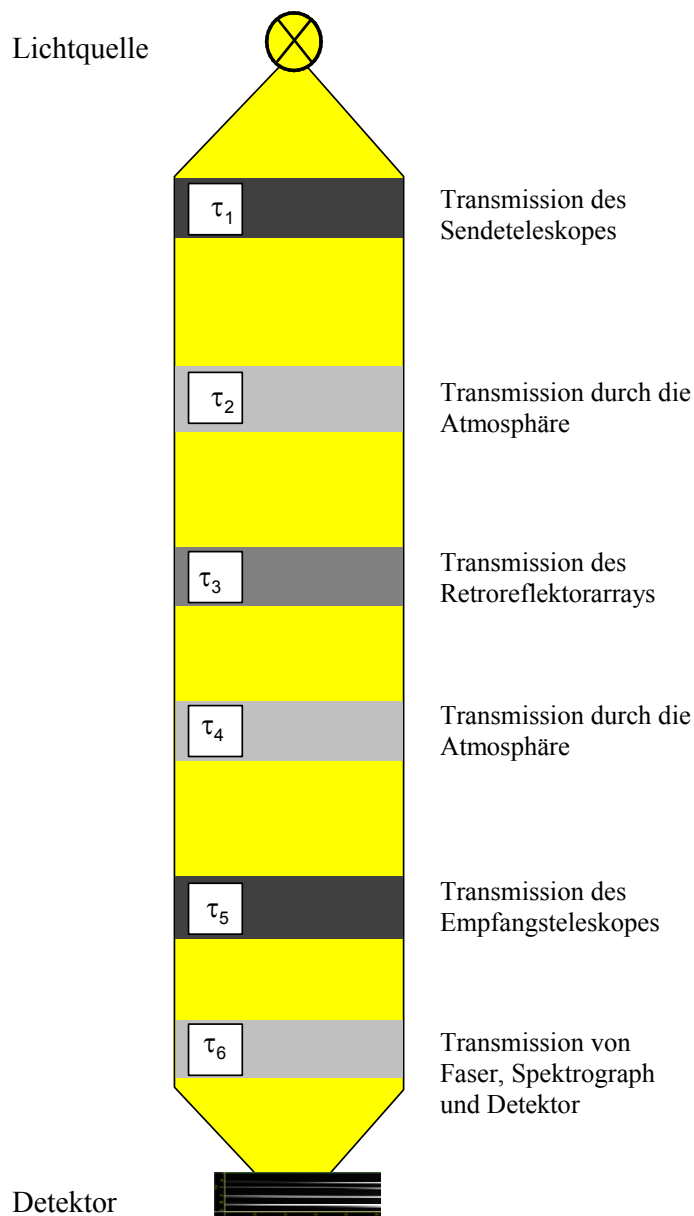


Abbildung 6.7: Ersatzschaubild zur Verdeutlichung der Lichtbilanz eines LP DOAS Instrumentes. Die einzelnen Komponenten des DOAS Instrumentes beeinflussen den Strahlungsfluss von der Lampe bis zum Detektor. Die Transmission der einzelnen Komponenten kann mit der von Graufiltern verglichen werden.

Was die Transmission der einzelnen in Abbildung 6.7 aufgezählten Komponenten beeinflusst, ist in folgender Tabelle aufgezählt.

	Transmission abhängig von :
Sendeteleskop τ_1	<ul style="list-style-type: none"> • Brennweite • Fläche des Senderings • Reflektivität der Spiegel • Abstrahlcharakteristik der Lampe
Atmosphärische Verluste $\tau_2 = \tau_4$	<ul style="list-style-type: none"> • Länge des Lichtweges • Konzentrationen von Absorbern • Streuwahrscheinlichkeit
Transmission des Retroreflektorfeldes τ_3	<ul style="list-style-type: none"> • Strahlaufweitung • Anzahl der Retroreflektoren • Reflektivität der Retroreflektoren
Empfangsteleskop τ_5	<ul style="list-style-type: none"> • Fläche des Empfangsringes • Strahlaufweitung • Reflektivität der Spiegel
Transmission der Faser-Spektrographen-Detektor-Einheit τ_6	<ul style="list-style-type: none"> • Durchmesser der Faser • Transmission der Faser • Reflektivität der Spiegel und des Gitters

Tabelle 6.5: Faktoren, die die Transmission der Einzelkomponenten beeinflussen.

Die Lichtbilanz der einzelnen Komponenten lassen sich für ein konventionelles Teleskop bzw. einen Lichtstrahl mit einem Emissionswinkel von 0° folgendermaßen abschätzen:

Geometrische Transmission des Sendeteleskop τ_1 : Der Strahlungsfluss Φ am Hauptspiegel kann als konstant angenommen werden. Mit der Annahme, dass die Lampe gleichmäßig über den gesamten Raumwinkel abstrahlt, berechnet sich der vom Teleskop ausgesendete Strahlungsfluss Φ_{Sende} zu:

$$\Phi_{Sende} = \Phi_{Lampe} \frac{(R_2^2 - R_1^2) \cdot \pi}{4 \cdot \pi \cdot f^2} R_{Spiegel}^n \quad (6.7)$$

R_2 ist der Außen- und R_1 der Innenradius des Senderings, f die Brennweite des Hauptspiegels, $R_{Spiegel}$ die Reflektivität der Spiegel, n ist die Anzahl der Spiegel im Strahlengang (konventionelles Teleskop $n = 2$; MBI $n = 3$) und Φ_{Lampe} der Strahlungsfluss der Lichtquelle. Die Lampe strahlt jedoch nicht gleichmäßig über den gesamten Raumwinkel ab, was ein Vergleich mit einer typischen Abstrahlcharakteristik einer Xenon-Kurzbogenlampe in Abbildung 6.8 verdeutlicht. Die tatsächliche Abstrahlcharakteristik kann mit Hilfe eines Faktors ε berücksichtigt werden.

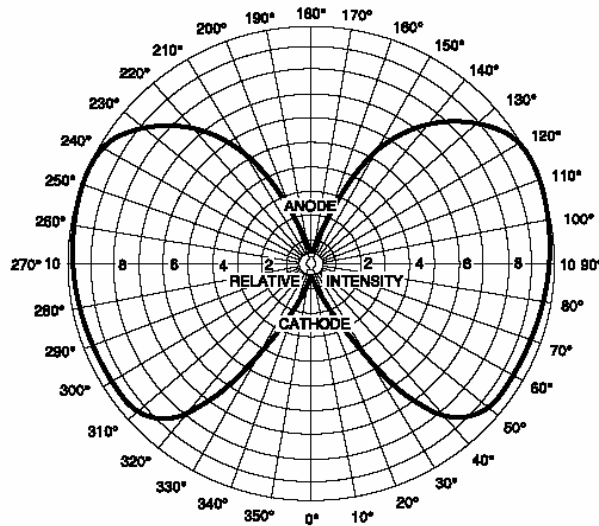


Abbildung 6.8: Abstrahlcharakteristik einer Xenon Kurzbogenlampe [Hamamatsu, 2002].

Für das MBI mit Außenradius des Senderings von $R_2 = 150$ mm, einem Innenradius von $R_1 = 100$ mm, einer Brennweite $f = 1500$ m, mit einer Spiegelreflektivität von $R_{\text{Spiegel}} = 0.85$, und $n = 3$ Spiegeln im Strahlengang berechnet sich der vom Teleskop emittierte Strahlungsfluss zu:

$$\Phi_{\text{Sende}} = \Phi_{\text{Lampe}} \cdot \varepsilon \cdot 1.3 \times 10^{-3} \quad (6.8)$$

Im Folgenden wird für eine einfachere Berechnung der Transmission $\varepsilon = 1$ gesetzt.

Atmosphärische Verluste $\tau_2 + \tau_4$: Bei atmosphärischen Messungen wird die Intensität des Lichtstrahls durch Rayleigh- und Mie-Extinktion verringert. Beide sind wellenlängenabhängig. Licht einer Wellenlänge von 335 nm wird über eine Strecke von 8 km durch Rayleigh-Extinktion um ca. 55% abgeschwächt. Die Mie-Extinktion kann, je nach Aerosolgehalt der Atmosphäre von 0.05% bis > 98% variieren. Für die Transmission der Atmosphäre kann im Wellenlängenintervall von 300-380 nm für eine Weglänge von 8 km ein mittlerer Wert von 0.2 angenommen werden.

$$(\tau_2 + \tau_4) \approx 0.2 \quad (6.9)$$

Transmission des Retroreflektorfeldes τ_3 : Aufgrund der endlichen Größe des Lichtbogens wird selbst bei optimaler Justage ein leicht divergenter Lichtstrahl ausgesandt. Die geometrische Aufweitung am Ort des Retroreflektors lässt folgendermaßen abschätzen [z. B. Stutz, 1996]:

$$R_{\text{geo}} = \frac{R_{Xe} \cdot L}{f} \quad (6.10)$$

R_{geo} ist der Radius des Lichtstrahls in einer Entfernung L , R_{Xe} der Radius des Lichtbogens und f die Brennweite des Hauptspiegels. Bei einem Lichtbogenradius $R_{Xe} = 0.3$ mm, einer Brenn-

weite $f = 1500$ mm und einer Entfernung $L = 4$ km ergibt sich ein Strahlradius von ca. 0.8 m. Zusätzlich wird der Strahl noch durch atmosphärische Turbulenzen und sphärische Aberration aufgeweitet. Bei einer Strecke von $L = 4$ km beträgt die zusätzliche Aufweitung ca. 0.2 m [Stutz, 1996]. Insgesamt ergibt sich eine Aufweitung des Strahls auf $R_{Retro} \approx 1$ m.

Die Strahlungsflussdichte $E_{Retr.}$ am Ort des Retroreflektorfeldes kann durch eine Gauß'sche Verteilung mit der Halbwertsbreite $2 R_{Retr}$ genähert werden.

$$E_{Retr}(r) = \frac{\Phi_{Sende}}{2 \cdot \sigma_{Retr}^2 \pi} \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{2 \cdot \sigma_{Retr}^2}\right), \text{ mit } \sigma_{Retr} = \frac{2 \cdot R_{Retr}}{\sqrt{8 \cdot \ln(2)}}. \quad (6.11)$$

Eine Integration der Strahlungsflussdichte E_{Retro} über die reflektierende Fläche des Retroreflektorfeldes

$$A_{Retr} = n \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_R}{2}\right)^2$$

D_R : Durchmesser eines Retroreflektors (6.12)
 n : Anzahl der Retroreflektoren pro Array

gewichtet mit der Transmission τ_{Retro} eines Retroreflektors ergibt den Strahlungsfluss $\Phi_{Rück}$ nach der Reflexion. Für eine Retroreflektorfeld mit einem Durchmesser von 40 cm in 4 km Entfernung zur Lichtquelle kann die Strahlungsflussdichte $E_{Retr}(r)$ des einfallenden Lichtstrahls auf dem Retroreflektorfeld als konstant angenommen werden und durch $E_{Retr}(r = 0)$ ersetzt werden. Der Fehler aufgrund obiger Abschätzung ist kleiner 5%.

$$\Phi_{Rück.} \approx E_{Retr}(0) \cdot A_{Retr} \cdot \tau_{Retro}^2 \quad (6.13)$$

Verluste bei der Lichtreflexion durch einen Retroreflektor treten an der Luft-Quarzglas-Grenze auf, diese sind etwa 4%. Für den reflektierten Anteil des Strahlungsflusses $\Phi_{Rück}$ folgt mit obigen Angaben und Gleichung 6.11:

$$\Phi_{Rück} = \Phi_{Sende} \tau_3 \approx \Phi_{Sende} \cdot 0.014 \quad (6.14)$$

Die Transmission des Retroreflektorfeldes τ_3 beträgt 0.014.

Transmission des Empfangsteleskop τ_5 : Die Strahlungsflussdichte E_{Empf} des am Teleskop ankommenden Lichtstrahls lässt sich analog zu Gleichung 6.9 mit den gleichen Einschränkungen wie bereits oben erwähnt durch eine Gauß'sche Verteilung der Halbwertsbreite D_{Empf} beschreiben. Bei einer Entfernung von 4 km und einem Durchmesser des Retroreflektorfeldes von 40 cm ist $D_{Empf} \approx 60$ cm [Stutz, 1996]. Die auf den Spiegel fallende Strahlungsflussdichte kann mit $E_{Empf} = 0.95 E_{Empf}(0 \text{ cm})$ abgeschätzt werden. Der Fehler aufgrund dieser Abschätzung beträgt ca. 10%.

$$\begin{aligned} \Phi_{Empf} &\approx E_{Empf}(5\text{ cm}) \cdot \pi \cdot (R_I^2 - R_S^2) \cdot R_{Spiegel}^n \\ &= \Phi_{Rück} \cdot \frac{0.95 \cdot 8 \cdot \ln(2)}{2 \cdot D_{Empf}^2} (R_I^2 - R_S^2) \cdot R_{Spiegel}^n \end{aligned} \quad (6.15)$$

Der empfangene Anteil des Strahlungsflusses Φ_{Empf} berechnet sich für drei reflektierende Flächen im Strahlengang ($R_{Spiegel} = 0.9$) zu:

$$\Phi_{Empf} \approx \Phi_{Rück} \cdot 0.025 \quad (6.16)$$

Die Transmission des Empfangsteleskops τ_5 beträgt somit 0.025.

Transmission Faser-Spektrograph-Detektor-Einheit τ_6 : Zur Bestimmung der Transmission τ_6 wurden die Fasern mit Modenmischer, der Spektrograph und die CCD Kamera des MBIs mit einem Aufbau, wie man ihn bei einen konventionellen Teleskop verwendet, verglichen. Die Unterschiede sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

	Konventionelles LP DOAS	MBI
Spektrograph	Model : ACTON 500 Prinzip: Czerny-Turner F/# = 1:6.9 Dispersion: 3.18 nm/mm	Model: ACTON 500 I Prinzip: Czerny-Turner F/# = 1:6.5 Dispersion: 3.24 nm/mm
Multimode Quarzfaser	Kerndurchmesser: 200 μm NA: 0.14 entspricht F/# \approx 1:3.6 Länge: 3 m	Kerndurchmesser: 200 μm NA: 0.108 entspricht F/# \approx 1:4.6 Länge: 10 m
Detektor	Photodiodenzeile (PDZ) 1024 Pixel ca. 10^9 e ⁻ pro Kanal	CCD – Kamera 2048×512 Pixels ² ca. $8 \cdot 10^5$ e ⁻ pro Pixel

Tabelle 6.6: Verwendete Fasern, Spektrographen und Detektoren bei einem konventionellen LP DOAS Instrument und einem MBI.

Zum Vergleich wurde die gleiche Lichtintensität (Einkoppeloptik $F/\# = 1:7.5$) in die jeweilige Faser-Spektrographen-Detektor-Einheit eingekoppelt. Hierzu wurde nacheinander der gleiche reflektierte Lichtstrahl in die betreffende Faser eingekoppelt. Im Wellenlängenintervall von 300-380 nm wurde die mittlere Anzahl der Counts/s gemessen. Bei der CCD Kamera wurde die ganze von einer Faser auf den CCD Chip beleuchtete Fläche berücksichtigt. Die Detektoren verwenden beide eine 16-bit Digitalisierung, bei Kenntnis der maximalen Anzahl der Photoelektronen pro Pixel kann dann die Anzahl der pro Sekunde und Pixel erzeugten Photoelektronen berechnet werden. Die Transmission der Faser-Spektrographen-Detektor-Einheit des MBI ist um ca. 70% geringer, als die des konventionellen DOAS Instrumentes.

Die Transmission der Faser-Spektrographen-Detektor-Einheit ergibt sich als:

$$\tau_6 = R_{Al}^3 \cdot Q_{Gitter} \cdot Q_{Det} \cdot \tau_{QL} \cdot \tau_{Faser} \quad (6.17)$$

Hierbei ist R_{Al} die Reflektivität der drei Spiegel im Czerny-Turner Spektrographen [Czerny und Turner, 1930], Q_{Gitter} die Effizienz des Gitters, Q_{Det} die Quantenausbeute des Detektors, τ_{Faser} die Transmission der Faser und τ_{QL} die Verluste durch die Quarzscheibe vor dem Detektor. Die Transmission der Faser-Spektrograph-Detektor-Einheit des MBI ist (vgl. Tabelle 6.7):

$$\tau_6 = 0.3 \cdot \tau_{6,konv.} \approx 0.05. \quad (6.18)$$

Sie ist 30% der Transmission eines konventionellen Systems. Sie lässt sich durch eine deutlich schlechtere Transmission der Faser (0.2-0.4) erklären.

Gesamttransmission τ_{ges} und Transmission pro Pixel: Für die Gesamttransmission des MBI ergibt sich daraus ein Wert von:

$$\tau_{ges} \approx 3 \times 10^{-9} \quad (6.19)$$

Da beim MBI ein weiterer externer Spiegel verwendet wird, um die Retroreflektorfelder anzustrahlen, ist die Gesamttransmission des MBI noch um 30% geringer.

Der pro Pixel des Detektors gemessene Strahlungsfluss ist jedoch geringer, da ein Pixel nur Licht aus einem Spektralintervall der Breite 0.4 nm aufnimmt. Wird angenommen, dass eine 500 W Xenonlampe ca. 1% ihrer Leistung im Wellenlängenintervall zwischen 300 nm - 380 nm abstrahlt, kann ein Fluss von $1.7 \cdot 10^{18}$ Photonen/s angenommen werden. In einem Wellenlängenintervall von 0.4 nm sind dies ca. $8.5 \cdot 10^{15}$ Photonen/s. Werden von einer Faser beim MBI 20 Zeilen beleuchtet, ergibt dies im Mittel ca. $1.3 \cdot 10^5$ Photonen/(Pixel s). Dies entspricht einer Belichtungszeit von 80 ms bis zur Sättigung. Eine typische Belichtungszeit beträgt beim MBI zwischen 40–1000 ms/Scan. Für verschiedene LP DOAS Geräte sind die Transmissionen in Tabelle 6.1 zusammengefasst:

	HMT-DOAS	GTi-DOAS	MBI
Sendeteleskop τ_1	$3.1 \times 10^{-3} (\times 2)$	$1 \times 10^{-3} (\times 2)$	8.5×10^{-4}
Atmosphäre $\tau_2 + \tau_4$	0.2	0.2	0.2
Retroreflektorfeld τ_3	2.9×10^{-3}	0.014	0.014
Empfangsteleskop τ_5	0.025	0.048	0.025
Faser-Spektrograph-Detektor τ_6	0.16	0.16	0.05
Gesamttransmission τ_{ges}	$7.2 \times 10^{-9} (\times 2)$	$2.2 \times 10^{-8} (\times 2)$	3×10^{-9}

Tabelle 6.7: Transmissionen für drei LP Instrumente. Beim MBI wird nur ein Strahl mit einem Emissionswinkel von 0° betrachtet. Es wurde vorausgesetzt, dass jeweils der gleiche Lampentyp von den Teleskopen verwendet wird. Beim HMT – und GTi – DOAS befindet sich ein sphärischer Spiegel hinter der Lampe, so dass der doppelte Raumwinkel bei der Lichtemission genutzt werden kann. Dies wurde bei obiger Berechnung nicht berücksichtigt. Beim MBI treten zusätzliche Verluste von ca. 30% an den externen Spiegeln auf.

Aufgrund obiger Abschätzung sollte das MBI ca. 5% der Transmission des GTi DOAS haben. Ein Vergleich des GTi-DOAS mit dem MBI (mit externen Spiegeln) ergab eine doppelt so hohe Transmission des MBI als oben abgeschätzt.

6.3.4 Änderung der Lichtbilanz bei schrägen Strahlen

Bis jetzt wurden nur Strahlen mit einem Emissionswinkel von 0° betrachtet. Vom MBI können Strahlen mit einem Emissionswinkel von 0 bis 2° ausgesendet werden. Für solche „schrägen“ Strahlen ist die Blendenwirkung von Ein- und Auskoppelspiegel unterschiedlich. Auch treten bei schrägem Einfall eines Lichtbündels auf einen sphärischen Spiegel Abbildungsfehler wie Astigmatismus und Koma auf. Wie dadurch die Lichtbilanz beeinflusst wird, wird im Folgenden betrachtet.

6.3.4.1 Blendenwirkung

Wie in Abschnitt 6.3.3 gezeigt, sind die Transmissionen des Sende- und Empfangsteleskops proportional zur Fläche des Hauptspiegels, die zur Emission bzw. zum Empfang genutzt wird. Die Größe der genutzten Flächen wurde in Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ und Elevationswinkel ν , gemessen zur optischen Achse, berechnet und durch das Flächenverhältnis für einen Strahl mit einem Emissionswinkel von 0° ($\varphi = 0^\circ$, $\nu = 0^\circ$) geteilt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.9 gezeigt.

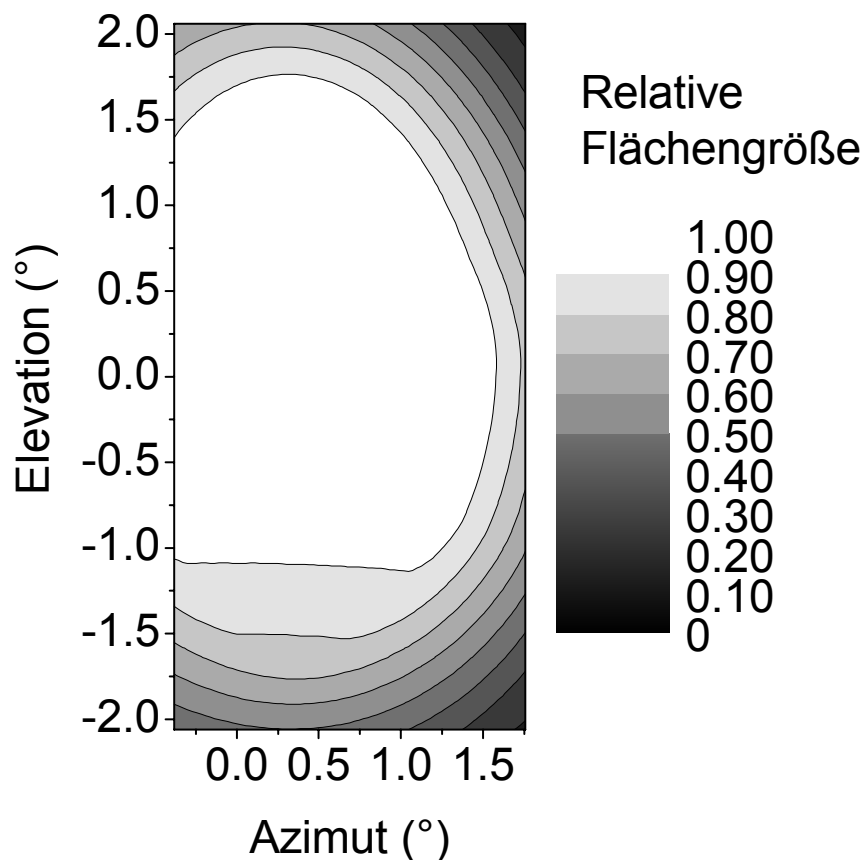


Abbildung 6.9: Änderung der vom Sende- und Empfangsteleskop genutzten Flächen relativ zu der eines Lichtstrahls mit einem Azimut- und Elevationswinkel von 0° .

Die genaue Position und Anordnung der Spiegel kann Anhang A entnommen werden. Der Fehler der numerischen Berechnung beträgt ca. 10%. Aufgrund der Größe des Ein- und Auskoppelspiegels können Strahlen mit einem Azimutwinkel von -0.4° bis 1.5° und einem Elevationswinkel von -1 bis 1.6° das gleiche Flächenverhältnis nutzen.

Während die Fläche des Empfangsteleskops für die in Abbildung 6.9 betrachteten Strahlen bzw. Strahlenbündel nahezu konstant ist, ist die vom Sendeteleskop genutzte Fläche für Strahlen mit einem großen Emissionswinkel (größer 1° bzw. 1.5°) geringer. Für Azimut- und Elevationswinkel $> 1.5^\circ$ wird der Lichtstrahl einer virtuellen Lichtquelle nicht immer komplett auf den Hauptspiegel gelenkt.

Treten keine weiteren Verluste durch Abbildungsfehler auf, muss für die Berechnung des Strahlungsflusses Φ bei „schrägen“ Strahlen nur die in Abschnitt 6.3.3 berechnete Transmission des MBI mit dem entsprechenden Wert aus Abbildung 6.9 gewichtet werden.

Da der Strahlungsfluss aufgrund der Flächenverhältnisse für Winkel $> 1.5^\circ$ drastisch abnimmt werden im Folgenden nur Lichtstrahlen bzw. Strahlenbündel mit kleineren Emissionswinkeln betrachtet.

6.3.4.2 Sphärische Aberration, Astigmatismus und Koma

Im Allgemeinen erzeugen sphärische Hohlspiegel keine verzerrungsfreien Abbildungen. Selbst bei parallelem Einfall eines Lichtbündels zur Symmetrieachse des Spiegels tritt sphärische Aberration auf. Bei schrägem Einfall eines Lichtstrahls kommt es zusätzlich zu Astigmatismus und Koma. Das Auftreten dieser Abbildungsfehler lässt sich an Hand des Strahlenganges bei einem sphärischen Hohlspiegel (Abbildung 6.10) verdeutlichen.

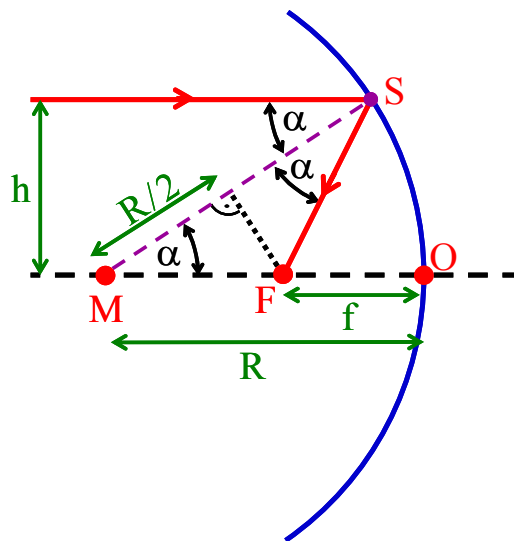


Abbildung 6.10: Sphärischer Hohlspiegel mit Brennpunkt F, Kugelmittelpunkt M und Brennweite $f = OF \approx R/2$.

Zwei parallel zur Achse einfallende Strahlen werden an der Kugelfläche nach dem Reflexionsgesetz reflektiert und schneiden sich im Punkt F (Brennpunkt) auf der Achse. Der Schnittpunkt F der reflektierten Strahlen mit der optischen Achse \overline{OM} hängt vom Achsenabstand h der einfallenden Strahlen ab. Mit den in Abbildung 6.10 definierten Größen folgt:

$$\overline{OF} = f = R(1 - 1/(2 \cos \alpha)) = R \left[1 - \frac{R}{2\sqrt{R^2 - h^2}} \right] \quad (6.20)$$

Die Brennweite f wird kleiner bei größerem Abstand h der Strahlen von der Symmetrieachse bzw. optischen Achse, dies bewirkt ein „Ausschmieren“ des Brennpunktes. Dies wird als sphärische Aberration bezeichnet. Üblicherweise wird als Brennweite f einer Linse oder eines sphärischen Spiegels die Entfernung des paraxialen Brennpunkts angegeben. Für einen sphärischen Spiegel gilt:

$$f = R/2 \quad (6.21)$$

Wie sich die Brennweite eines sphärischen Spiegels mit einem Krümmungsradius von 3000 mm mit der Entfernung der Strahlen von der Symmetrieachse ändert, ist in Abbildung 6.11 gezeigt.

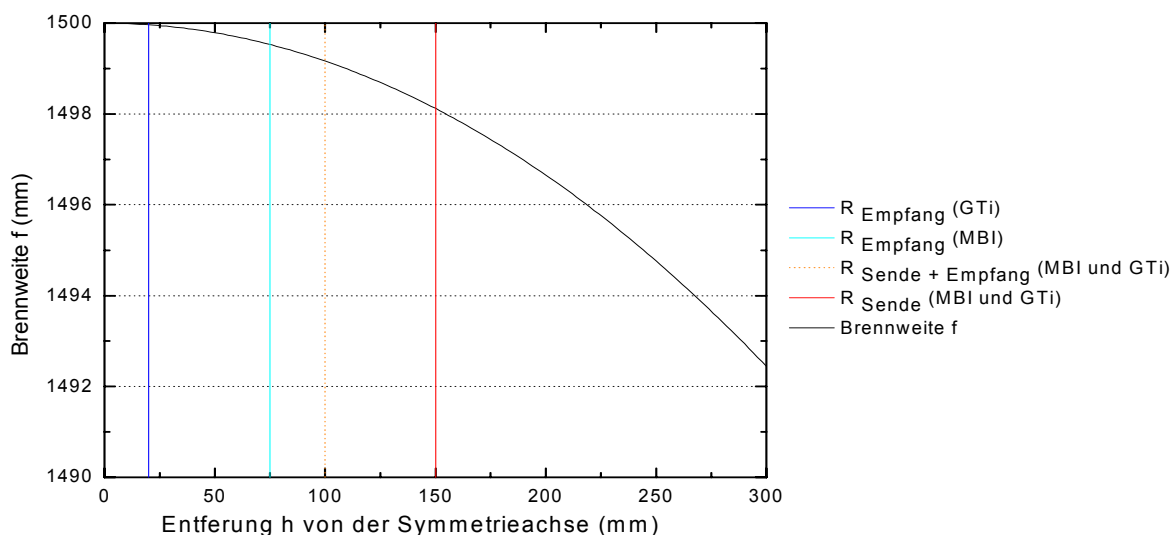


Abbildung 6.11: Brennweite des sphärischen Spiegels für verschiedene Entfernungen der Lichtstrahlen von der Symmetrieachse. Als vertikale Linien sind die Radien R der Sende- und Empfangsflächen bzw. -ringe des MBI und des GTi-DOAS eingezeichnet.

Bei schrägem Einfall eines Lichtstrahls auf einen sphärischen Spiegel ist die sphärische Aberration die Ursache für das Auftreten von Astigmatismus. Trifft ein Strahlbündel schräg auf einen Spiegel, so ist die Schnittebene des Lichtbündels mit dem Spiegel nicht mehr kreisrund, sondern elliptisch. Die längere (meridionale) Schnittebene unterliegt daher einer stärkeren sphärischen Aberration als die kürzere (sagittale). Damit ergeben sich für die Ebenen unterschiedliche Brennpunkte. Ein heller Punkt am Bildrand wird daher als tangentialer (im sagittalen Brennpunkt) oder radialer Strich (im meridionalen Brennpunkt) abgebildet (siehe auch Abbildung 6.12).

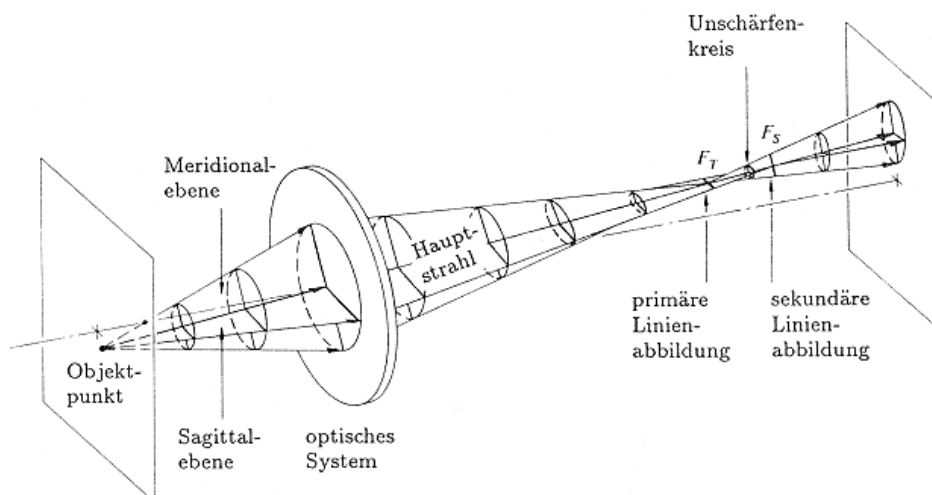


Abbildung 6.12: Astigmatismus bei schrägem Einfall eines Lichtbündels auf eine Linse. Gezeigt sind der Strahlengang und die Positionen des sagittalen und meridionalen Brennpunktes [www.fernrohrland.de, 2005]. Ein sphärischer Spiegel hat einen ähnlichen Strahlengang.

Bei schrägem Einfall eines parallelen Lichtbündels auf einen sphärischen Spiegel bzw. Linse bewirkt die sphärische Aberration, dass ein ovaler Lichtpunkt mit unscharf verlaufender Seite (kometenartig) in der Brennebene entsteht. Dies wird als Koma bezeichnet.

Die betrachteten Abbildungsfehler können mit Hilfe zusätzlicher Linsen korrigiert werden oder mit Hilfe einer Blende minimiert werden. Sphärische Aberration tritt bei einem LP DOAS Instrument, das einen sphärischen Spiegel als Hauptspiegel verwendet, immer auf. Der Astigmatismus lässt sich durch eine elliptische Blendenöffnung verringern. Meridional- und Sagittalebene der Blende müssen hierbei um 90° zu denen des Strahls gedreht sein. Bei der Korrektur von Abbildungsfehlern durch Blenden kommt es immer zu einem Lichtverlust.

6.3.4.3 Einfluss der Abbildungsfehler auf die Lichtbilanz:

Durch Abbildungsfehler (siehe oben) kann nur die Lichtbilanz bzw. die Transmission am Ort des Retroreflektorfeldes, beim Empfangsteleskop und beim Einkoppeln in die Quarzfasern beeinflusst werden.

Empfangsteleskop und Einkoppeln in die Faser:

Der empfangene Strahlungsfluss Φ lässt sich analog zu Gleichung 6.15 abschätzen. Es kann angenommen werden, dass für schräge Strahlen die Strahlungsflussdichte am Mittelpunkt des Spiegels maximal ist. Dadurch, dass nicht der gesamte empfangene Strahlungsfluss Φ_{Empf} bei „schrägen“ Lichtstrahlen in die Faser eingekoppelt wird, können zusätzliche Verluste auftreten. Aufgrund des geringen Divergenzwinkels des Lichtstrahls, kann der Lichtstrahl durch ein paralleles Strahlenbündel beschrieben werden. Der schräge Einfall eines Strahlenbündels auf den Hauptspiegel lässt sich durch die Reflexion der Lichtstrahlen an einem virtuellen Spiegel mit einem größeren Durchmesser d' , der nur zum Teil beleuchtet ist (siehe Abbildung 6.13), beschreiben.

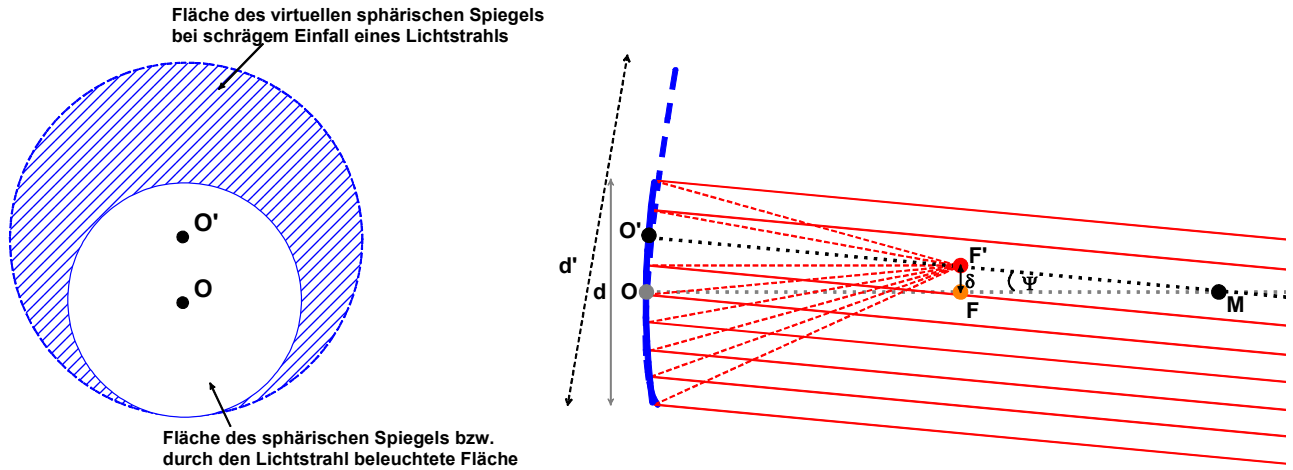


Abbildung 6.13: Änderung der Lage der Symmetrieachse bei „schräger“ Emission. Die Lichtquelle befindet sich an der Stelle F' auf der Geraden $\overline{O'M}$ in einer Entfernung δ von der Symmetrieachse \overline{OM} . Die Punkte O und O' sind die Auftreffpunkte der Mittelpunktsstrahlen auf den Spiegel bzw. eines virtuellen Spiegels mit dem Durchmesser d' . Der Lichtstrahl wird mit einem Emissionswinkel Ψ zur Symmetrieachse emittiert. Links ist eine Draufsicht auf den Spiegel dargestellt und rechts eine Seitenansicht des Strahlengangs.

Durch den schrägen Einfall nimmt der maximale Abstand h_{max} der Lichtstrahlen von der Symmetrieachse $\overline{O'M}$ zu. Dieser Abstand bzw. der Durchmesser d' berechnet sich zu:

$$\frac{d'}{2} = h_{max}(\Psi) = \frac{d}{2} \cos(\Psi) + \Delta h_{max} \approx \frac{d}{2} + R \cdot \tan(\Psi); \text{ für } \Psi \leq 2^\circ. \quad (6.22)$$

Hierbei ist d der Durchmesser und R der Krümmungsradius des Hauptspiegels und Ψ der Emissionswinkel des Lichtstrahls, gemessen zur optischen Achse \overline{OM} . Bei einem Emissionswinkel $\Psi = 1.5^\circ$ und einem Krümmungsradius des Spiegels von 3000 mm beträgt die Änderung $\Delta h_{max} \approx 80$ mm. Wegen des Durchmessers der Teleskopöffnung sind Lichtstrahlen mit einem Emissionswinkel $> 2.0^\circ$ nicht sinnvoll (siehe Abschnitt 6.3.2).

Der Abstand eines Lichtstrahls von der Symmetrieachse \overline{OM} bzw. $\overline{O'M}$ und somit die Größe des Lichtflecks lässt sich bei bekannter Brennweite $f(h)$ leicht berechnen.

$$\rho = (f(h) - x) \frac{h}{f(h)} \quad (6.23)$$

Der Parameter x ist der Abstand von O bzw. O' .

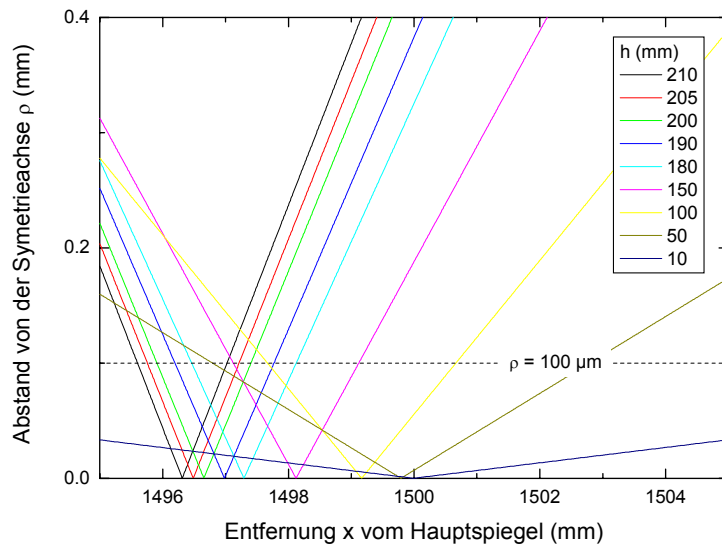


Abbildung 6.14: Einfluss der sphärischen Aberration bzw. des Astigmatismus auf den Abstand ρ eines Lichtstrahls von der Symmetrieachse \overline{OM} in Abhängigkeit von der Entfernung vom Hauptspiegel und dem Abstand des Auftreffpunkts auf den Spiegel von der Symmetrieachse. Der Radius der Faser $100\mu\text{m}$ ist als waagerechte gestrichelte Linie eingezeichnet. Wird die Faser in einer Entfernung x vom Spiegel positioniert, werden die Lichtstrahlen, die einen geringeren Abstand von der Symmetrieachse haben als der Faserradius, in die Faser eingekoppelt.

Strahlen mit einem Abstand h des Auftreffpunktes auf den Hauptspiegel von der Symmetrieachse kleiner als 190 mm können noch in eine $200\ \mu\text{m}$ Faser eingekoppelt werden. Für einen Winkel $\Psi \leq 1.3^\circ$ ist der maximale Abstand der Strahlen, die durch den Auskoppelspiegel in die Bildebene des Einkoppelteleskops gelenkt werden $\leq 190\text{ mm}$. Für Lichtstrahlen mit einem Emissionswinkel $\Psi > 1.3^\circ$ kann nicht mehr die komplette Empfangsfläche genutzt werden. Bei einem Emissionswinkel $\Psi = 1.5^\circ$ kommt es daher zu einem Verlust von ca. 15%. Der Verlust entspricht dem Anteil der Fläche des Empfangsteleskops, die nicht mehr genutzt werden kann. Die abgeschätzten Verluste für schräge Strahlen sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst.

Emissionswinkel Ψ	Zusätzliche Verluste Faser
0° bis 1.3°	0%
1.3° bis 1.5°	0% bis 15%

Tabelle 6.8: Zusätzliche Verluste bei „schrägen“ Lichtstrahlen.

Sendeteleskop und Transmission des Retroreflektorfeldes:

Die geometrische Strahlaufweitung lässt sich mit Hilfe von Gleichung 6.10 abschätzen. Aufgrund des bereits beschriebenen Astigmatismus wird eine punktförmige Lichtquelle auf der Symmetrieachse $\overline{O'M}$ am Ort des Retroreflektorfeldes auf eine größere, elliptische Fläche abgebildet als eine Lichtquelle auf der Symmetrieachse \overline{OM} . Für einen „schrägen“ Strahl ist

die Energieflussdichte am Ort des Retroreflektors nicht mehr symmetrisch und kann deshalb nicht mehr durch eine Gaußfunktion (siehe Gleichung 6.11) beschrieben werden.

Um den Einfluss der „schrägen“ Emission abzuschätzen, wird ausgenutzt, dass sich ein Lichtweg immer umkehren lässt. Ein Retroreflektorfeld mit einem Durchmesser von 40 cm wird durch einen Lichtstrahl bzw. Strahlenbündel mit einem Winkel $\Psi < 1.5^\circ$ zur Achse \overline{OM} auf eine kleinere Fläche als die des Leuchtflecks ($0.6 \times 0.7 \text{ mm}^2$ [Osram, 1994]) abgebildet. Aufgrund der Abstrahlcharakteristik der Lampe (Abbildung 6.6) und des Öffnungsverhältnisses des Sendeteleskops kann der Leuchtfleck hierbei als homogen angenommen werden. Solange die geometrische Aufweitung groß ist gegenüber dem Durchmesser des Retroreflektorfeldes und der Aufweitung durch Astigmatismus treten deshalb nur geringe zusätzliche Verluste bei „schräger“ Emission ($\Psi < 1.5^\circ$) auf.

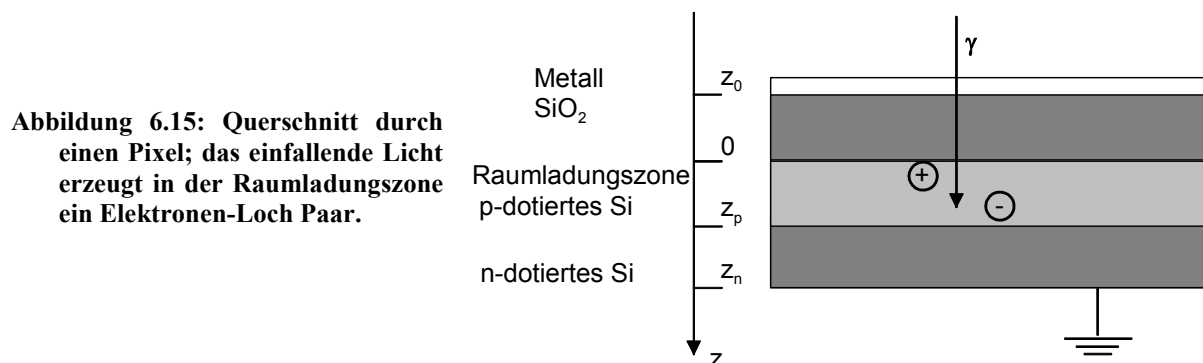
Ein experimenteller Vergleich der Lichtintensität für verschiedene Emissionswinkel ist schwierig, da diese sehr stark von der genauen Positionierung der Spiegel, der Lampe, der Faser und dem Überlapp zwischen Retroreflektorfeld und Lichtstrahl abhängt.

6.4 Charakterisierung des Multibeam Instrumentes

Neben der Lichtbilanz (siehe Abschnitt 6.3) sind noch weitere Charakteristika wie z. B. Streulicht, Ausleserauschen des Detektors und die Charakteristika weiterer Komponenten für eine DOAS-Messung von Interesse. Die durch die einzelnen Komponenten verursachten Strukturen tragen zur Größe des Residuums einer spektralen Auswertung bei und bestimmen somit maßgeblich den Fehler einer Messung und die Nachweisgrenze. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des MBIs beschrieben und ihr Einfluss auf das Residuum erläutert.

6.4.1 Die CCD Kamera

Die Abkürzung CCD bedeutet Charge-Coupled-Device und weist damit auf die Arbeitsweise eines CCD Chips hin, Ladungsträger elektronisch zu sammeln und zu transportieren. Die meisten CCD Chips werden auf Siliziumbasis hergestellt. Wegen der starken Absorption von Silizium unterhalb einer Wellenlänge von 200 nm und der Transparenz oberhalb von 1100 nm ist der maximal nutzbare Spektralbereich auf dieses Intervall begrenzt. Die Funktionsweise der einzelnen Bildelemente eines CCD Chips, der Pixel, lässt sich anhand einer MOS-Struktur („Metal-Oxid-Semiconductor“) beschreiben. Der Aufbau einer MOS-Struktur ist in Abbildung 6.15 skizziert.



Auf eine Metallschicht und eine Isolatorschicht aus SiO₂ folgt ein p- und danach ein n-dotiertes Siliziumgebiet. An die Metallschicht können variable Spannungen V_R angelegt werden, wodurch im p-dotierten Bereich ein Potentialminimum (Raumladungszone) entsteht.

Treffen Photonen auf einen Pixel, werden dadurch Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Das entstandene Loch wird aus der n-dotierten Schicht aufgefüllt. Das Elektron verbleibt in der Raumladungszone. Je mehr Photonen auf einen Pixel auftreffen, desto mehr Elektronen werden erzeugt und gespeichert. Die Anzahl der Elektronen, die pro Pixel gespeichert werden können, wird als „Full-Well“-Kapazität bezeichnet.

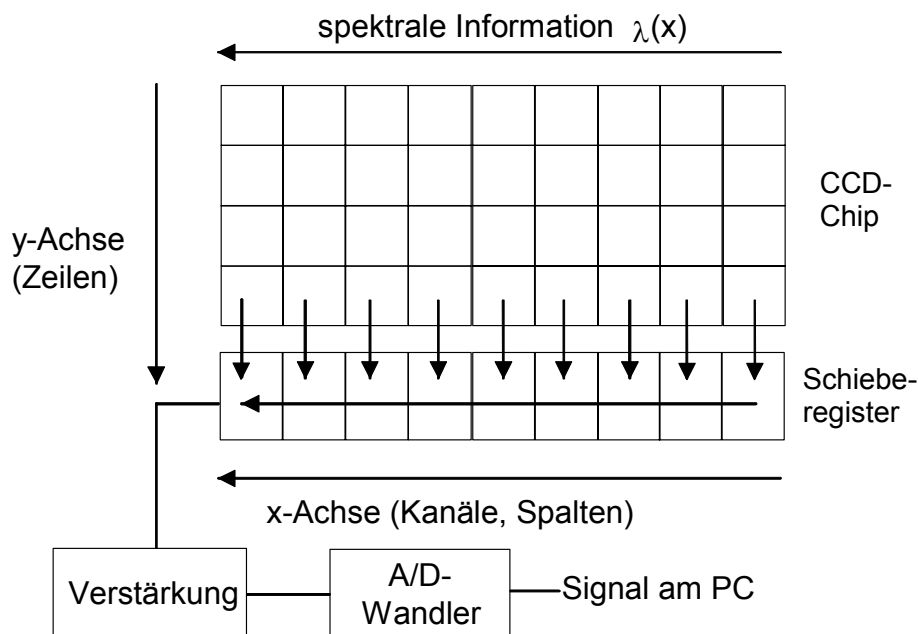


Abbildung 6.16: Schematischer Aufbau des CCD Chips und Verdeutlichung des Informationsflusses beim Ausleseprozess.

Der Auslesevorgang bei einem CCD Chips ist in Abbildung 6.16 verdeutlicht. Die einzelnen Zeilen einer CCD werden sukzessive in ein Schieberegister bzw. Ausleseregister verschoben. Zunächst gelangen die Elektronen der untersten Zeile in dieses Register, die der anderen Zeilen rücken nach. Ist das Schieberegister mit der Ladungsinformation einer Zeile gefüllt, so geschieht ein ähnlicher Transportprozess innerhalb des Registers, bevor die nächste Zeile eingelesen wird. Nach der Verstärkung wird das analoge Signal in ein digitales umgewandelt, welches zusammen mit der Koordinateninformation von einem PC abgespeichert wird.

Die Kapazität der Pixel des Ausleseregisters hat bei den meisten CCD Kameras eine größere Kapazität als ein einzelner Pixel. Die verwendete CCD Kamera (Modell Spec-10-2 k-BUV-TE der Fa. Roper Scientific, 2048×512 Pixel) besitzt zwei Ausleseregister mit der ca. drei- bis vierfachen („Low-Noise“ Modus) und der ca. sechzehnfachen Kapazität („High-Capacity Modus“) eines Pixels. Alle Messungen wurden mit dem Low-Noise Modus durchgeführt. Bei diesem Modus ist das Ausleserauschen geringer als beim „High-Capacity Modus“.

Wie bei jedem Detektor sind Offset, Dunkelstrom, Ausleserauschen und Größe des linearen Bereichs von Interesse. Im Rahmen einer Staatsexamensarbeit [Kunz, 2003] wurden diese Größen gemessen und mit den Herstellerangaben verglichen. Der Vergleich ergab eine gute Übereinstimmung zwischen der Messung und den Herstellerangaben (Anhang B).

Linearitätsbereich

Der Linearitätsbereich der Kamera, gemessen in Counts, ist abhängig von der Verstärkung und der Anzahl der auf den Chip zusammengefassten Pixel („binning“). Der komplette dynamische Bereich des Analog-Digitalwandler (2^{16} bit) entspricht dem Signal bzw. der „Full-Well“ Kapazität eines Pixels des Ausleseregisters bei minimaler Verstärkung.

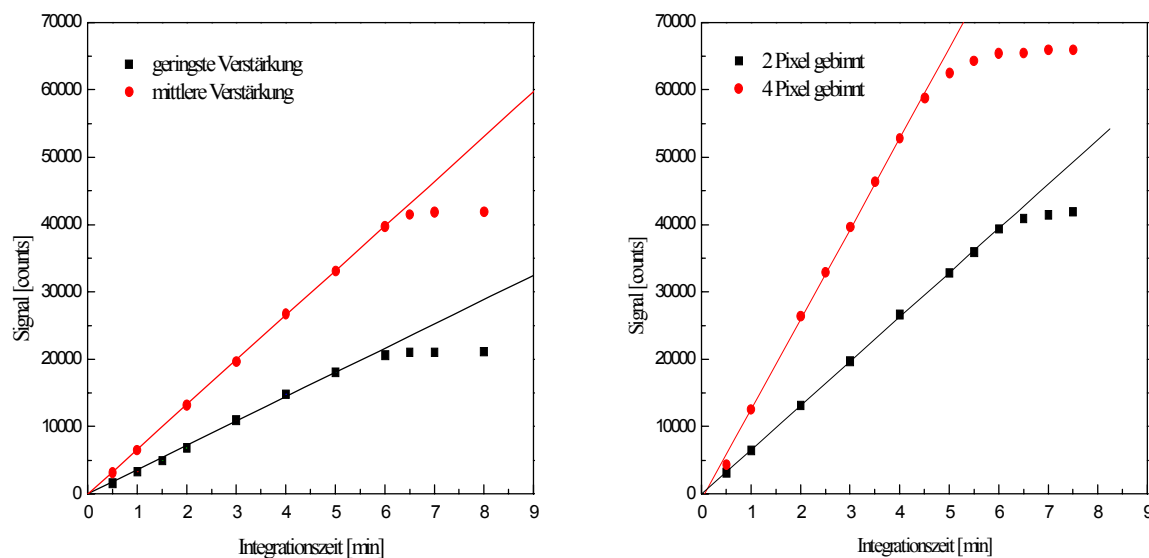


Abbildung 6.17: Linearitätsbereich des CCD Detektors. Bei der Messung war die auf den Detektor treffende Intensität konstant. Die Integrationszeit pro Scan wurde variiert. Der lineare Anstieg des Signals wurde gefittet und als Linien in die Graphen eingezeichnet.

Links: Linearitätsbereich bei verschiedenen Verstärkungen.

Rechts: Linearitätsbereich beim Zusammenfassen mehrerer Pixel auf dem Chip („binning“) bei geringster Verstärkung.

Zur Messung des Linearitätsbereiches der CCD Kamera wurde der Chip während der kompletten Messdauer mit einer konstanten Intensität beleuchtet. Bei geringster und mittlerer Verstärkung wurde zur gleichen Zeit, die Grenze des Linearitätsbereichs erreicht (siehe Abbildung 6.17). Das von einem Pixel empfangene Signal bei geringster Verstärkung („einfache Verstärkung“) ist linear von 0 bis ca. 19 000 Counts. Entsprechend der verwendeten Verstärkung („zweifacher“ Verstärkung und „vierfacher“ Verstärkung) vergrößert sich der Linearitätsbereich, gemessen in Counts. Die Anzahl der primär erzeugten Photoelektronen ändert sich nicht.

Ein analoges Verhalten zeigt sich auch beim Zusammenfassen mehrerer Pixel auf dem Chip („binning“). Werden vier Pixel auf dem Chip zusammengefasst, kann fast der komplette dynamische Bereich des Analog-Digitalwandlers, selbst bei geringster Verstärkung, genutzt werden (siehe auch Abbildung 6.17, links).

Auslesezeit

Werden keine Pixel auf dem CCD Chip (2048×512 Pixel²) zusammengefasst, beträgt die Zeit zum Auslesen und Abspeichern eines kompletten Bildes 1.1 s, aufgrund der Digitalisierungsgeschwindigkeit von 1MHz. Werden vier Pixel auf dem CCD Chip zusammengefasst, verkürzt sich diese Zeit auf ca. 0.26 s. Bei typischen Integrationszeiten von 0.05 s bis 1s pro Scan wird die Zeitauflösung einer atmosphärischen Messung auch durch die Auslesezeit des CCD Chips begrenzt.

Wie im Folgenden gezeigt wird lässt sich das Signal-Zu-Rausch Verhältnis SNR dadurch verbessern, dass in möglichst kurzer Zeit möglichst viele Photonen detektiert werden. Aus diesem Grund werden bei einer Messung vier Pixel zu einem zusammengefasst.

Quantenausbeute

Die Quantenausbeute (QE) eines Detektors beschreibt seinen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von einfallenden Photonen S_{ph} in zählbare Elektronen S_{ph}^{el}

$$\eta = \frac{S_{ph}^{el}}{S_{ph}} \quad (6.24)$$

Einige der eintreffenden Photonen werden vom Detektor reflektiert, andere durchdringen ihn, ohne ein Ladungsträgerpaar zu erzeugen. Selbst dann, wenn ein Elektronen-Loch-Paar generiert wurde, kann das Elektron wieder rekombinieren oder anderweitig absorbiert werden. All dies führt dazu, dass die QE oft deutlich unter eins liegt. In Abbildung 6.18 ist die QE des verwendeten CCD Chips als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

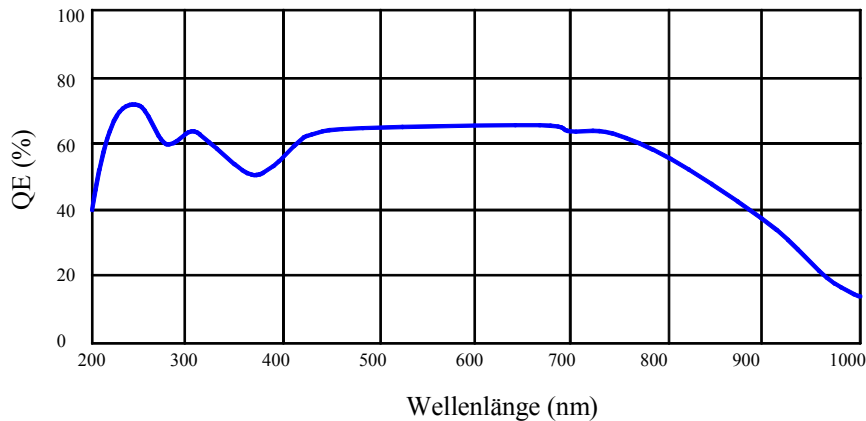


Abbildung 6.18: Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute des verwendeten CCD Chips.

Photonenrauschen

Als Photonenrauschen N_{ph}^{el} wird der Rauschanteil bezeichnet, dessen Ursprung im Messsignal S_{ph}^{el} gemessen in Elektronen selbst liegt. Das Messsignal unterliegt der Poisson-Statistik. Dies führt zu:

$$N_{ph}^{el} = \sqrt{\eta \cdot S_{ph}} = \sqrt{S_{ph}^{el}} \quad (6.25)$$

Hierbei ist η die Quanteneffizienz des Detektors, S_{ph} die Anzahl der detektierten Photonen, N_{ph}^{el} das Photonenrauschen in Elektronen und S_{ph}^{el} das Signal ebenfalls in Elektronen.

Thermisches Rauschen

Bei einer CCD bzw. einem Detektor auf Halbleiterbasis entsteht durch die zufällige Generierung von Ladungsträgerpaaren ein thermischer Dunkelstrom S_{dk}^{el} . Der Dunkelstrom ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu. Aufgrund seiner statistischen Natur ist der Dunkelstrom mit einem Rauschen – dem thermischen oder Dunkelstromrauschen – verbunden, das der Poisson-Verteilung gehorcht:

$$N_{dk}^{el} \approx \sqrt{S_{dk}^{el}} \quad (6.26)$$

Hierbei ist S_{dk}^{el} das Dunkelstromsignal und N_{dk}^{el} das Dunkelstromrauschen jeweils gemessen in Elektronen. Durch Kühlung des CCD Chips kann der Dunkelstrom verringert werden. Für eine der verwendeten CCD Kameras ist die Abnahme des Dunkelstromsignals mit der Temperatur in Abbildung 6.19 gezeigt.

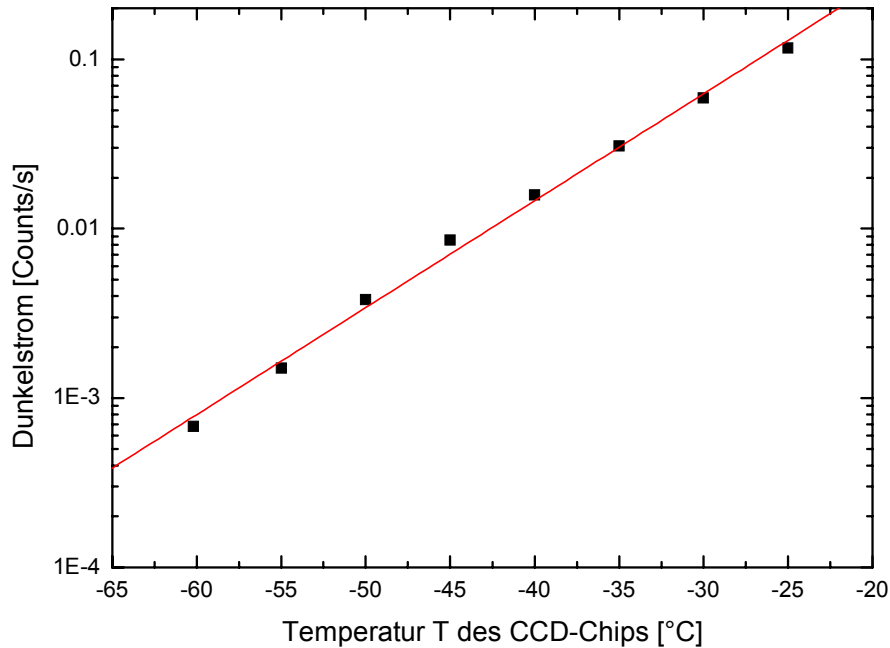


Abbildung 6.19: Abnahme des Dunkelstromsignals mit der Temperatur. Ein Count entspricht aufgrund der Verstärkung ca. 4 thermischen Elektronen. Eine Exponentialfunktion (rote Linie) wurde an die Messungen angefitet.

Bei einer Messung wird der CCD Chip auf -40°C gekühlt. Das Dunkelstromsignal beträgt dann ca. 0.04 Elektronen/s.

Ausleserauschen

Das Ausleserauschen wird durch die Detektorelektronik (z. B. Verstärker, Analog-Digitalwandler) verursacht. Es lässt sich durch Messung des Rauschens des Offsetsignals in Abhängigkeit von der Anzahl der aufaddierten Scans bestimmen. Das Ausleserauschen variiert bei den drei verwendeten Kameras zwischen 7.6 und 27 Elektronen bei einer Digitalisierungsgeschwindigkeit von 1 MHz (siehe Anhang B). Dies entspricht je nach gewählter Verstärkung 1 bis 15 Counts.

Gesamtrauschen und Signal zu Rauschverhältnis

Das Gesamtrauschen N_{ges}^{el} , gemessen in Elektronen, setzt sich aus den beschriebenen Rauschanteilen zusammen. Es gilt:

$$N_{ges}^{el} = \sqrt{\left(N_{ph}^{el}\right)^2 + \left(N_{ausl}^{el}\right)^2 + \left(N_{dk}^{el}\right)^2} \quad (6.26)$$

Hierbei sind N_{ph}^{el} das Photonenrauschen, N_{ausl}^{el} das Ausleserauschen und N_{dk}^{el} das Dunkelstromrauschen jeweils gemessen in Elektronen. Um das Rauschsignal in Counts zu erhalten, muss Gleichung 6.26 noch durch einen Faktor κ , der das Verhältnis zwischen „Photoelektronen“ und Counts angibt, geteilt werden. Dieser Faktor ist abhängig von der Verstärkung. Da das Ausleserauschen und Dunkelstromrauschen bei einer gekühlten CCD Kamera im Vergleich zum Photonenrauschen sehr gering ist, ist eine Messung mit einem CCD Detektor meistens limitiert durch das Photonenrauschen [Jobin Yvon, 2000]. In Abbildung 6.20 ist das Photonen- und Gesamtrauschen als Funktion des Messsignals für einen Detektor mit einem Ausleserauschen von 10 Elektronen gezeigt.

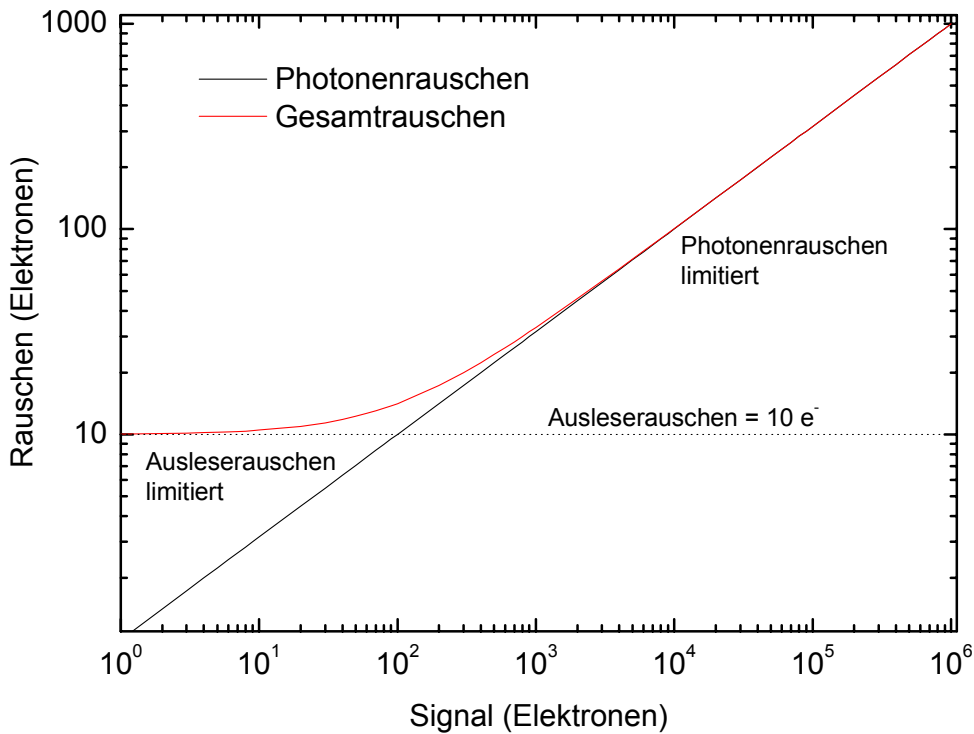


Abbildung 6.20: Photonenrauschen und Gesamtrauschen als Funktion des gemessenen Signals bei Vernachlässigung des Dunkelstroms. Bei einem Signal von 10000 Elektronen unterscheiden sich das Photonenrauschen und das Ausleserauschen um eine Größenordnung.

Das Signal-Zu-Rausch Verhältnis SNR

$$SNR = \sqrt{n} \frac{S_{ph}^{el} + S_{dk}^{el}}{\sqrt{(N_{ph}^{el})^2 + (N_{ausl}^{el})^2 + (N_{dk}^{el})^2}} = \sqrt{n} \frac{S_{ph}^{el} + S_{dk}^{el}}{\sqrt{S_{ph}^{el} + S_{dk}^{el} + (N_{ausl}^{el})^2}} \quad (6.27)$$

kann dann durch das Aufaddieren von mehreren Scans verbessert werden. Bei obiger Gleichung ist S_{ph}^{el} die Anzahl der Photoelektronen, S_{dk}^{el} die Anzahl der Dunkelstromelektronen,

N_{ph}^{el} das Photonenrauschen, N_{ausl}^{el} das Ausleserauschen, N_{dk}^{el} das Dunkelstromrauschen jeweils gemessen in Elektronen und n die Anzahl der Scans.

6.4.2 Spektrograph

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden im Wellenlängenintervall zwischen 295 nm bis 380 nm durchgeführt. In diesem Wellenlängenintervall finden sich Absorptionsstrukturen von O_3 , SO_2 , H_2CO , NO_2 , $HONO$ und O_4 . Dispersion, Auflösung und Streulicht des Spektrographen wurden deshalb in diesem Wellenlängenbereich untersucht.

Zur spektralen Analyse des empfangenen Lichts werden bei den Multibeam Instrumenten Imagingspektrographen verwendet. Zwei verschiedene Spektrographenmodelle der Fa. Roper Scientific werden eingesetzt, der Acton 500i und der Acton 300i. Bei den Spektrographen handelt es sich um Czerny-Turner Spektrographen [Czerny und Turner, 1930]. Der prinzipielle Aufbau eines Czerny-Turner Spektrographen ist in Abbildung 6.21 gezeigt.

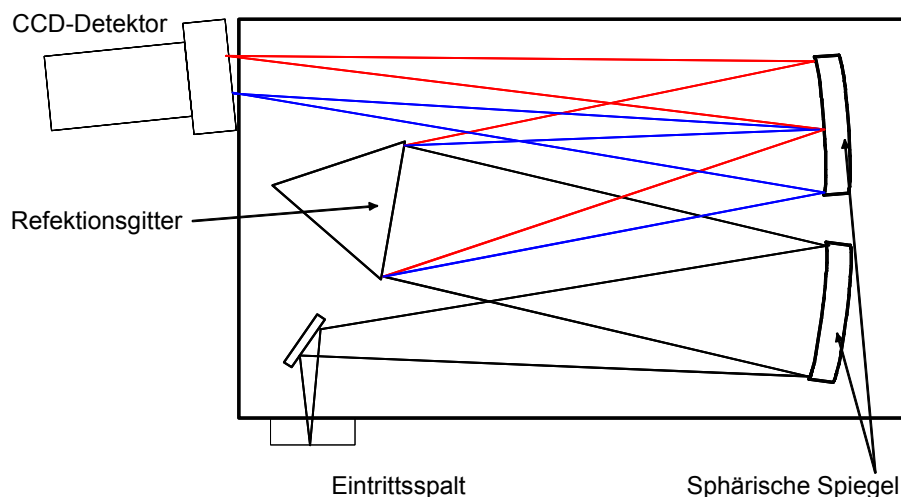


Abbildung 6.21: Prinzipieller Aufbau eines Czerny-Turner Spektrographen.

Bei hinreichend guten Justagen sind die abbildenden Eigenschaften der beiden Spektrographenmodelle vergleichbar und es kann eine vergleichbare Abbildung des Eintrittsspalts bzw. der Faserenden erzielt werden. Beim MBI wird der Eintrittsspalt durch die Faserenden gebildet. Die Größe des Eintrittsspalts entspricht somit dem Durchmesser der Faser also 200 μm . Der Abstand zwischen den Fasern beträgt 150 μm .

Die Dispersion eines Spektrographen ist abhängig vom verwendeten Reflektionsgitter. Wird beim Acton 500i ein Gitter mit 600 Linien pro mm und beim Acton 300i eines mit 900 Linien pro mm benutzt, beträgt die Dispersion ca. 0.04 nm/Pixel bzw. ca. 3 nm/mm und das Auflösungsvermögen, ca. 0.5 nm. Für eine konstante Dispersion und Auflösung des Spektrographen muss dieser temperaturstabilisiert werden. Die Temperaturstabilisierung durch einen Universalregler der Fa. Elotech ist besser als $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

6.4.3 Streulicht im Spektrographen

Streulicht führt bei DOAS Messungen zu einem systematischen Fehler. Absorptionsstrukturen können durch Streulicht aufgefüllt werden. Es ist deshalb wichtig, Streulicht bei einer DOAS-Messung zu vermeiden. Ist dies nicht möglich, muss es gemessen werden, um seinen Einfluss auf die Messung beurteilen zu können.

Für eine genaue Messung des Streulichts wird Licht eines schmalen Wellenlängenintervalls (einige nm) in den Spektrographen eingekoppelt und das Streulicht bei anderen Wellenlängen gemessen. Wird diese Analyse für viele Wellenlängen wiederholt, kann daraus eine Matrix erstellt werden, die das Streulichtverhalten beschreibt [z. B. Janssen, 1994]. Diese Methode ist sehr zeitaufwendig und wird deshalb bei den meisten DOAS-Messungen nicht angewendet.

Eine einfachere Methode zur Bestimmung des Streulichts wird z. B. in Kreher [1991] beschrieben. Zur Messung des Streulichts wird eine Weislichtquelle benutzt. Das Licht bestimmter Wellenlängenbereiche wird durch Kantenfilter ausgeblendet. Die hierfür verwendeten Kantenfilter haben im Bereich minimaler Transmission einen Transmissionsgrad $\tau < 10^{-4}$. Das detektierte Signal im Bereich minimaler Transmission wird mit dem eingestrahlenen Spektrum der Lampe verglichen. Unter der Voraussetzung, dass das Streulicht proportional zur eingestrahlenen Intensität ist, lässt sich so der prozentuale Anteil des Streulichts bestimmen.

Beim MBI wird das Licht unterschiedlicher Lichtstrahlen jeweils in eine Faser eingekoppelt und zum Spektrographen geleitet. Im Spektrograph wird das Licht jeder Faser spektral zerlegt und wie in Abbildung 6.22 gezeigt, jeweils als eine Linie auf den CCD Chip abgebildet.

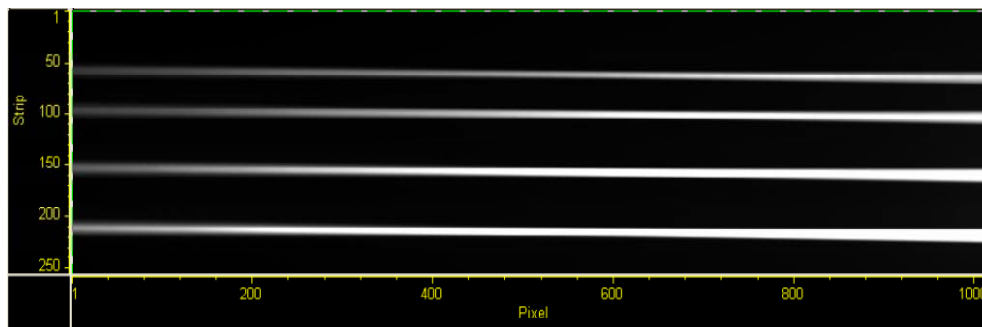


Abbildung 6.22: Bild des beleuchteten CCD Chips: Zu sehen ist das CCD Bild einer gleichzeitigen Kurzschlussmessung von vier Strahlen am 8.10.2003 11:14. Als Lichtquelle wurde eine OSRAM XBO 500 W R/C Xenon Kurzbogenlampe verwendet. Detektiert wurde ein Wellenlängenintervall von 78 nm mit einer Zentralwellenlänge von 335 nm. Bei der Messung wurden jeweils 2 Pixel in x- sowie in y-Richtung auf den Chip zusammengefasst („binning“). Deutlich zu sehen sind die weiß gefärbten direkt beleuchteten Bereiche und die nicht direkt beleuchteten schwarz eingefärbten Bereiche.

Zur Messung des Streulichts und des Übersprechens kann das Signal in einem direkt beleuchteten Bereich auf dem CCD Chip (weiße Linien in Abbildung 6.22) mit dem Signal in einem nicht direkt beleuchteten Bereich auf dem Chip (schwarze Flächen in Abbildung 6.22) verglichen werden. Bei dieser Methode erhält man den prozentualen Anteil des Streulichts pro Faser in Abhängigkeit von der eingestrahlenen Intensität. Zur Messung des Streulichts im Wellenlängenbereich zwischen 290 nm – 380 nm wurden eine Xenonkurzbogenlampe und eine Quecksilberdampfampe verwendet.

Das Licht einer Quecksilberdampfampe wurde über eine Faser in den Spektrographen eingekoppelt. Das Bild einer Quecksilberlinie auf dem CCD Chip ist dem einer zweidimensionalen Gaußfunktion (Abbildung 6.23) ähnlich.

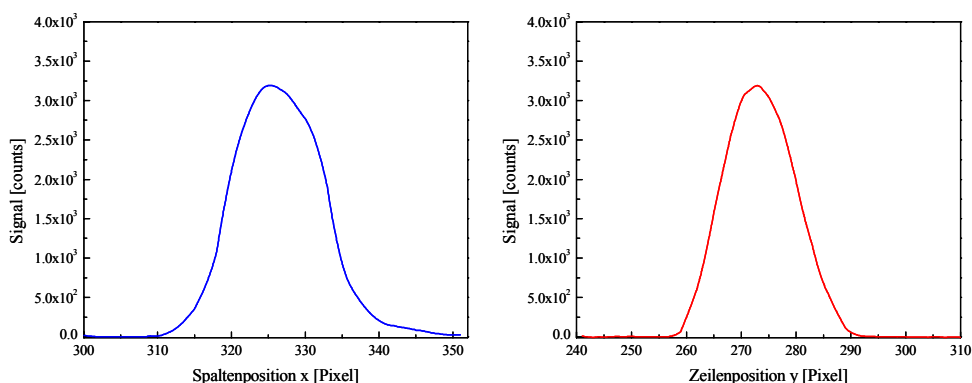


Abbildung 6.23: Schnitt durch das detektierte Signal einer Quecksilberlinie. Die Messung ist Offset und Dunkelstrom korrigiert. (Links: Spaltenrichtung, Rechts: Zeilenrichtung)

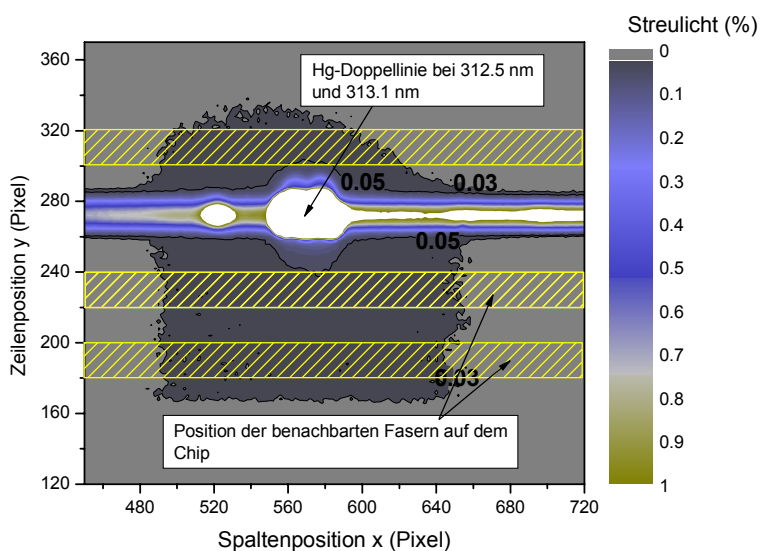


Abbildung 6.24: Bild der Quecksilberdoppellinie bei 312.5 nm und 313.1 nm auf dem CCD Chip. Dargestellt ist das mit dem Maximum der Doppellinie normierte Signal in Prozent. Der Bereich des Streulichtsockels ist dunkelgrau. Das Signal innerhalb des Bereichs des Streulichtsockels liegt zwischen 0.05 % und 0.025 %. Gelb schraffierte sind die Positionen der benachbarten Fasern auf dem CCD Chip. Die direkt benachbarten Fasern werden für gewöhnlich bei einer Messung nicht verwendet. In weißen Bereichen ist das Signal größer als 1%.

Dem Bild bzw. der Intensitätsverteilung einer Quecksilberlinie auf dem CCD Chip ist ein Streulichtsockel überlagert. Die Größe des Streulichtsockels wurde bei verschiedenen Quecksilberlinien gemessen. Die Position der Quecksilberlinien auf dem CCD Chip war bei den Messungen konstant. In Tabelle 6.9 ist das Ergebnis dieser Messung zusammengefasst.

Halbwertsbreite (Pixel)	Breite des Streulichtsockels y (Pixel)	Breite des Streulichtsockels x (Pixel)	Streulicht (% des maximalen Signals)
13	140/50	100/100	0.04

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Streulichtmessungen mit einer Quecksilberdampflampe.

Der prozentuale Anteil des Streulichtsockels am maximalen Signal ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge, jedoch, wie im Weiteren gezeigt, abhängig von der Position des Signals einer Faser auf den CCD Chip. Um zu das Streulicht bei einer DOAS Messung abschätzen zu können, wurde das Streulicht auch mit einer Xenonlampe gemessen.

Da die Breite des Streulichtsockels in y-Richtung größer als 190 Pixel ist, kann Streulicht von einer Faser in eine benachbarte Faser auf dem CCD Chip gelangen. In Abbildung 6.25 ist dargestellt, wie das Streulicht mit der Entfernung von dem durch die betrachtete Faser beleuchteten Bereich (um Zeile 234) abnimmt.

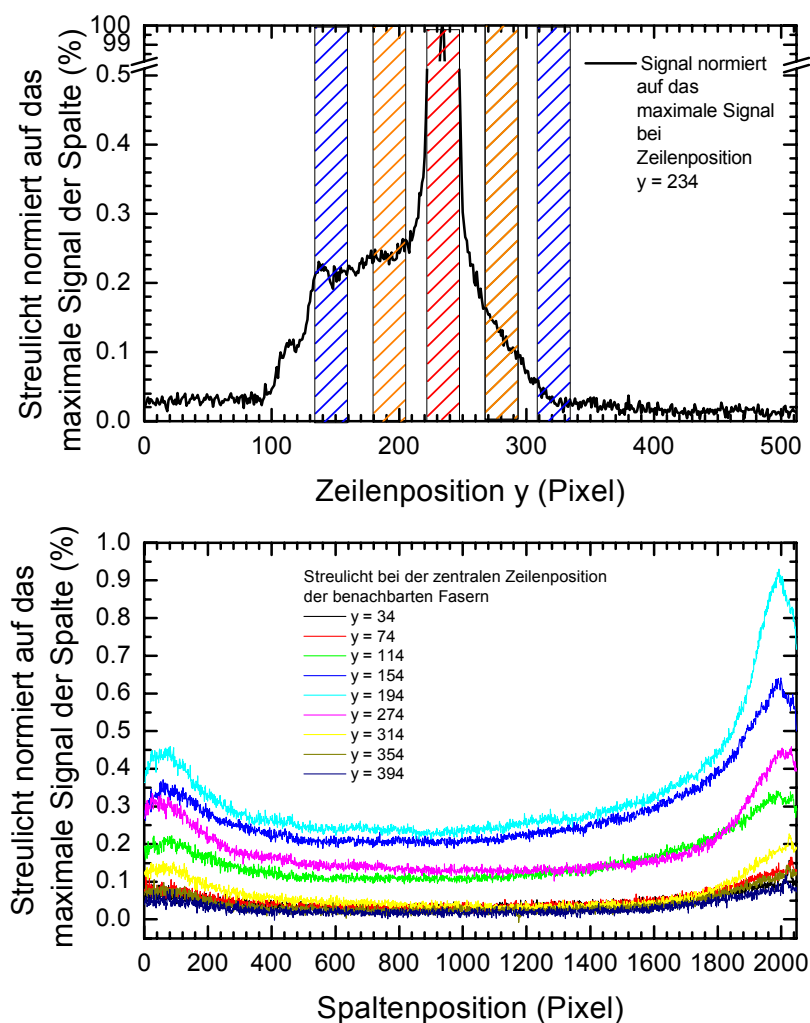


Abbildung 6.25: Schnitte durch das mit einer CCD Kamera aufgenommene Bild einer Xenon-Kurzbogenlampe (OSRAM 500 W R/C). Das Maximum des von der Faser beleuchteten Bereichs lag bei Zeile 234. Die gemessenen Signale einer Spalte wurden mit dem maximalen Signal dieser Spalte normiert. Im oberen Graphen ist der Verlauf des Streulichtsignals entlang der Zeilenachse y für die Spalte $x = 1012$ gezeigt. Die Bereiche, die bei einer Messung durch verschiedene Fasern beleuchtet werden können, sind schraffiert. Rot schraffiert sind die von der Faser beleuchteten Zeilen. Blau schraffiert sind die bei einer Messung mit mehreren Lichtwegen zusätzlich zum rot schraffierten Bereich beleuchteten Zeilen. Die orange schraffierten Bereiche werden für gewöhnlich nicht genutzt. Im unteren Graphen ist das prozentuale Streulicht entlang der Spaltenachse x im Bereich der Zentren der benachbarten Fasern aufgetragen. Am Rand des CCD Chips ist das Streulichtsignal größer als in der Mitte.

Zur Bestimmung des prozentualen Streulichtanteils $\Sigma(x_i, y)$ pro Pixel wurden das von einem Pixel (x_i, y) detektierte Signal $S(x_i, y)$ durch das maximale Signal $S(x_i, y_{max})$ in der Spalte x_i geteilt.

$$\Sigma(x_i, y) = \frac{S(x_i, y)}{S(x_i, y_{max})} \quad (6.28)$$

Im Bereich der benachbarten Faser beträgt in der Mitte des Chips das Streulicht ca. 0.25% und am Rand über 0.9%. In der Mitte des CCD Chips werden Fasern innerhalb der Breite des Streulichtsockels beeinflusst. Am Rand des CCD Chips verbreitert sich der Einflussbereich. Der höhere Streulichtanteil am Rand des Chips ist auf schlechteren Abbildungseigenschaften der Spektrographenoptik zurückzuführen (vgl. Abbildung 6.26).

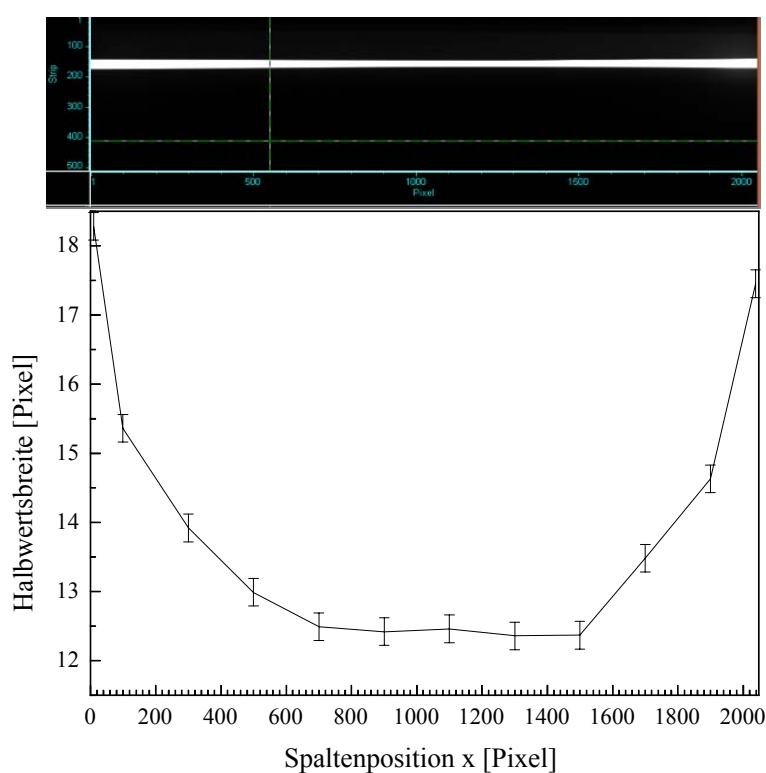


Abbildung 6.26:

Oben: Bild des gemessenen Xenonlampenspektrums auf dem CCD Chip. Weiß schraffiert sind Bereiche mit einem Signal $\geq 5\%$ des maximalen Signals. Zu erkennen ist, dass die Breite des weiß schraffierten Bereichs bei kleinen und großen Spaltenpositionen zunimmt.

Unten: Halbwegsweite in Zeilenrichtung y für verschiedene Spaltenpositionen x.

Die Halbwegsweite der von einer Faser beleuchteten Fläche auf dem CCD Chip ist am Rand des Chips größer als in der Mitte. Das Streulicht beträgt bei Verwendung von 12 Fasern, die alle die gleiche Intensität in den Spektrographen einkoppeln, zwischen ca. 1.5 – 2.5 % des detektierten Signals. Koppelt eine Faser nur 30% der Intensität der benachbarten Fasern in den Spektrographen ein, beträgt der Streulichtanteil zwischen 3.5 - 8 %, bei einer Intensität von 10% zwischen ca. 11-26%. Werden nur 6 Fasern mit dem doppelten minimalen Faserabstand verwendet, verringert sich das Streulicht um ca. einen Faktor 2/3. Zur Verminderung

des Streulichtanteils am detektierten Signal sollte eine spektrale Auswertung der Spektren nur im Bereich zwischen Spaltenpositionen > 300 und < 1700 durchgeführt werden.

Wird ein relativer Streulichtanteil von 1% und eine 1σ Struktur mit einer Größe von 3% in diesem Streulicht angenommen entsprechend der differentiellen Absorption in den benachbarten Lichtstrahlen, führt dies zu einer zusätzlichen 1σ Struktur von ca. 0.3% im Residuum. Aufgrund des Streulichts wird die Konzentration der Spurengase gleichzeitig um ca. 1% unterschätzt.

6.4.4 Streulicht im Teleskop

Zur Messung des Anteils des Streulichts, das von einem Strahl in eine Faser, welche einem anderen Strahl zugeordnet ist, gelangt, wurde ein Lichtstrahl A auf ein Retroreflektorfeld in einer Entfernung von 500 m ausgerichtet. Ein zweiter Lichtstrahl B wurde zur gleichen Zeit emittiert, jedoch nicht durch ein Retroreflektorfeld zum Teleskop zurückreflektiert. Zwei Fasern A' und B' wurden in der Brennebene des Empfangsteleskops an den Stellen positioniert, wo das Licht der beiden Strahlen fokussiert wird.

Das Signal eines Pixels auf dem CCD Chip, der zur Messung des mit Faser B' in den Spektrographen eingekuppelten Lichts genutzt wird, war kleiner 1 Count/s. Bei einem Signal von 30 000 Counts/s ist der Streulichtanteil kleiner 0.03%. Die Messung wurde für verschiedene Positionen der beiden Fasern wiederholt. Dieses Streulicht kann selbst, wenn eine Faser nur 10% der Intensität der benachbarten Fasern in den Spektrographen einkoppelt, vernachlässigt werden.

6.4.5 Gitter- und Detektorstrukturen

Wie aus Gleichung 6.27 ersichtlich, nimmt das Signal-zu-Rausch Verhältnis mit der Wurzel der Anzahl der aufaddierten Scans zu. Die Größe der Residuumsstruktur bei der Division zweier Spektren sollte kontinuierlich abnehmen.

Die Größe des Residuums lässt sich jedoch nicht beliebig minimieren (siehe Abbildung 6.27), ab ca. 300 Scans ist die Größe des Residuums konstant. Diese minimale Größe ist gewöhnlich durch Gitter-, Detektor- und Lampenstrukturen begrenzt. Lampenstrukturen können bei der in Abbildung 6.27 gezeigten Messung vernachlässigt werden, da als Lichtquelle eine Halogenlampe verwendet wurde. Die Empfindlichkeit des Detektors variiert geringfügig von Pixel zu Pixel. Die resultierende Struktur sollte theoretisch bei der Division durch ein Lampenreferenzspektrum (siehe 6.4.7), das mit dem gleichen Instrument aufgenommen wurde, eliminiert werden. Kleine Partikel auf dem Quarzfenster der Kamera können jedoch zu einer unterschiedlichen Beleuchtung des CCD Chips führen. Dies führt zu Detektorstrukturen. Gitterstrukturen entstehen bei einer nicht konstanten gleichmäßigen Beleuchtung des Reflektionsgitters im Spektrographen [Stutz und Platt, 1997]. Bei der Division zweier Spektren können dadurch hochfrequente Strukturen auftreten. Durch den Einsatz eines von Stutz und Platt [1997] entwickelten Modenmischers kann eine konstante und gleichmäßige Ausleuchtung des Gitters erreicht werden. Die oben beschriebenen Strukturen werden dadurch bis zu dem in Abbildung 6.27 gezeigten Wert verringert.

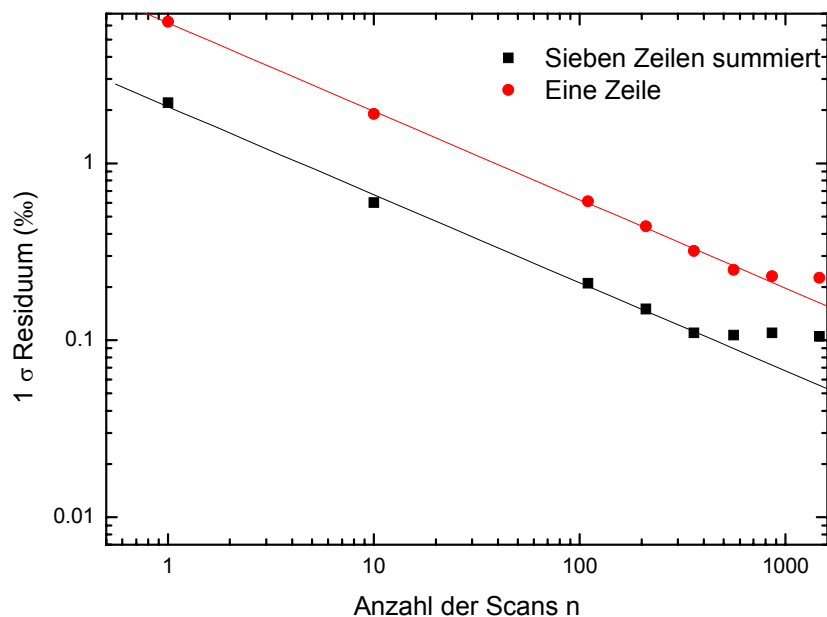


Abbildung 6.27: Dargestellt ist die Abnahme der Residuumsstruktur bei Division zweier Spektren in Abhängigkeit von der Anzahl der aufaddierten Scans. Zur Messung wurde eine Halogenlampe verwendet. Lampenstrukturen können daher vernachlässigt werden. Bei der Messung wurden 2×2 Pixel auf den Chip zusammengefasst („binning“). Das Signal einer Zeile (rot) und das Signal bei Addition von sieben Zeilen (schwarz) wurden untersucht. Bei atmosphärischen Messungen werden gewöhnlich sieben Zeilen addiert. Dies entspricht der Halbwertbreite der durch eine Faser beleuchteten Fläche entlang der Zeilenachse. Als Linien sind jeweils die erwarteten Verläufe der Abnahme der Residuumsstruktur gezeigt.

Werden 2×2 Pixel auf dem Chip zu einem Pixel zusammengefasst (siehe Abbildung 6.28) und sieben Zeilen beim Auslesen aufaddiert (also insgesamt 14 Zeilen ungebint) beträgt die minimale 1σ Strukturen beim MBI 0.1% .

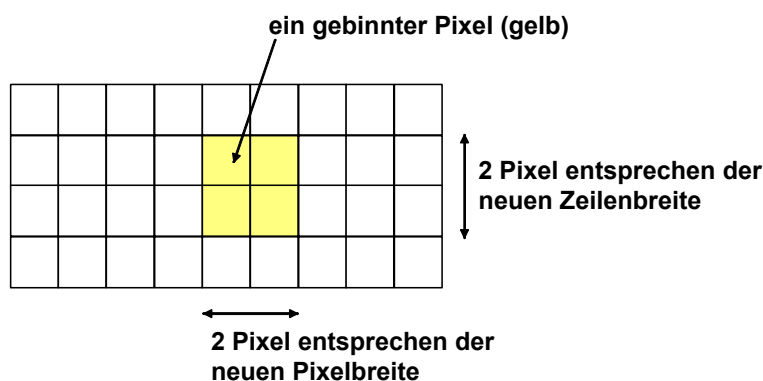


Abbildung 6.28: Ausschnitt des CCD-Chips; durch das Zusammenfassen von 2×2 Pixel auf dem Chip wird ein neuer größere Pixel (gelb) auf dem Chip definiert.

6.4.6 Externe Umlenkspiegel

Zur weiteren Aufspaltung und variablen Ausrichtung der Lichtstrahlen auf die Retroreflektorfelder werden externe Umlenkspiegel benutzt, wie in Abbildung 6.29 dargestellt.

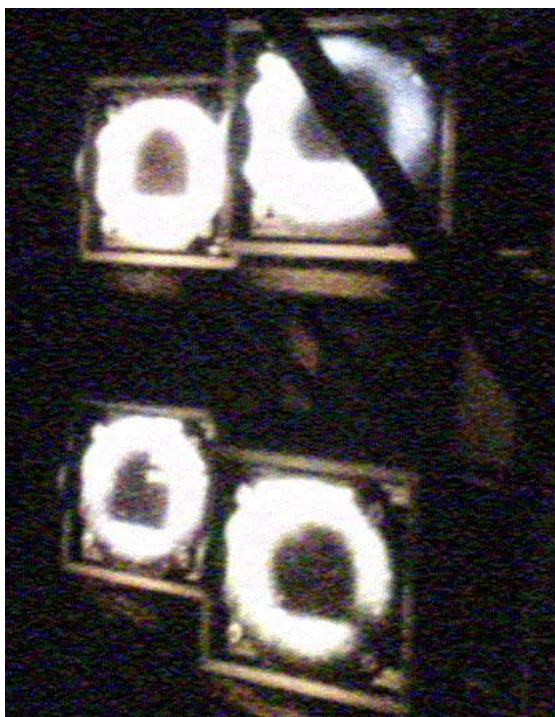


Abbildung 6.29: Halterung mit vier externen Umlenkspiegeln. Die Lichtstrahlen auf den Spiegeln sind deutlich zu erkennen.

Die Richtung der Lichtstrahlen kann durch die externen Umlenkspiegel $\pm 60^\circ$ in der Horizontalen und $\pm 15^\circ$ in der Vertikalen variiert werden. Die Schrittgröße beträgt hierbei $50 \mu\text{rad}$, dies entspricht einer Änderung der Position des Lichtstrahls um 0.1 m auf 2 km . Durch eine Schrittmotorsteuerung mit USB Anschluss können alle Motoren simultan verfahren werden. Zur Steuerung der Spiegel und automatisierten Messung wurde eine Programm (COS) entwickelt (siehe Anhang C).

Mit einer Halogenlampe als Lichtquelle und mit dem drehenden Retroreflektorfeld (vgl. Abbildung 6.2 und Abbildung 6.30) in einer Entfernung von 10 m wurde überprüft, ob in Abhängigkeit von Einfallswinkel eines Lichtstrahls auf den externen Umlenkspiegel hochfrequente spektrale Strukturen auftreten. Die Strukturen haben eine 1σ Größe kleiner als 0.1% .

Damit die Lichtstrahlen von den externen Spiegeln zu unterschiedlichen Retroreflektorfeldern gelenkt werden können, müssen sie auf den Spiegeln räumlich getrennt sein. Da die minimale Entfernung zwischen zwei Spiegelmittelpunkten 50 cm beträgt, müssen die Spiegel mindestens 12 m von Teleskop entfernt sein.

6.4.7 Kurzschlussystem

Zur Korrektur spektraler Strukturen der Lampe und der Optik muss regelmäßig ein Referenzspektrum der Xenonlampe aufgenommen werden. Zur gleichzeitigen Messung der Lampenreferenzen aller ausgesendeten Lichtstrahlen wurde ein neues Kurzschlussystem entwickelt,

welches nahezu identische optische Eigenschaften aufweist, wie sie bei atmosphärischen Messungen über mehrere hundert Meter auftreten. Drei Retroreflektoren sind auf einer Metallplatte angeordnet, die über einen Motor in Rotation versetzt wird. Durch das drehende Retroreflektorfeld wird der ausgesendete Lichtstrahl komplett zurück auf den Hauptspiegel reflektiert und von dort in eine Faser eingekoppelt.



Abbildung 6.30: Bild des drehbaren Kurzschluss-Retroreflektorfeldes. Durch die gezeigte Anordnung der Retroreflektoren wird eine komplette Abdeckung des Strahlquerschnitts erreicht. Dies ist wichtig, da bei schräger Emission eines Lichtstrahls die Positionen der Schatten von Ein- und Auskoppelspiegel innerhalb des Strahlquerschnitts abhängig vom Emissionswinkel sind.

Das drehende Retroreflektorfeld wird in der Nähe des Teleskops aufgestellt. Durch ein regelmäßiges automatisches Ausrichten der Lichtstrahlen auf das Retroreflektorfeld kann eine automatisierte Kurzschlussmessung durchgeführt werden.

Die sich bei der Division einer atmosphärischen Messung durch ein Kurzschlusspektrum ergebenden Strukturen sind hauptsächlich auf nicht korrigierte Lampenstrukturen zurückzuführen. Die Größe der Struktur ist abhängig von der Betriebsdauer der Lampe, dem Lampentyp und der Zeit zwischen der Messung des Lampen- und des Atmosphärenspektrums.

Ein Kurzschlusspektrum sollte bei einer OSRAM XBO 500 W R/C Lampe, wie bei den Messungen verwendet, mindestens alle 4-6 Stunden aufgenommen werden. Werden 2×2 Pixel auf dem CCD Chip zusammengefasst, sieben Zeilen je Scan und 100 Scans insgesamt aufaddiert, ist die 1σ Größe der Lampenstrukturen 0.1-1%.

6.4.8 Nachweisgrenzen

Bei einer atmosphärischen Messung sind dem Absorptionssignal der Spurenstoffe die oben beschriebenen Strukturen überlagert. Sie tragen maßgeblich zur Größe des Residuums bei und bestimmen somit den Fehler der Messung und die Nachweisgrenzen. Die Größe der wichtigsten Strukturen ist in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

Ursache der Struktur	Struktur 1σ [10^{-3}]	Nachweis- grenzen			
		NO ₂ [ppb]	SO ₂ [ppb]	O ₃ [ppb]	H ₂ CO [ppb]
Ausleserauschen und Dunkelstrom (a)	< 0.01	< 0.003	< 0.001	< 0.04	< 0.005
Photonenrauschen (a)	0.16	0.05	0.02	0.60	0.08
Streulicht Spektrograph (b,c)	<0.1-0.3	0.10-0.31	0.03-0.10	1.1-3.4	0.15-0.46
Optische Strukturen(d)	0.1-1	0.10-1.02	0.03-0.33	1.1-11.2	0.15-1.53
Streulicht Teleskop (c)	< 0.03	< 0.03	< 0.01	< 0.34	< 0.05
Total	0.2-1	0.20-1.02	0.07-0.33	2.2-11.2	0.3-1.5

- a.) Rauschspektren mit der angegebenen 1σ Struktur wurden zur Berechnung verwendet.
b.) Dieser Beitrag ist abhängig von der Intensität des betrachteten Lichtstrahls, verglichen mit allen anderen in den Spektrographen eingekoppelten Lichtstrahlen.
c.) Geglättete Rauschspektren mit einer angegebenen 1σ Struktur, damit sie den Residuumsstrukturen gleichen, wurde zur Berechnung verwendet.
d.) Strukturen von Lampe, Gitter und Detektor.

Tabelle 6.10: Wichtige Beiträge der einzelnen Komponenten des MBI zur Residuumsstruktur und die sich daraus ergebenden Nachweisgrenzen im Wellenlängenbereich zwischen 295 – 365 nm für einen Lichtweg von 5 km. Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden 100 Scans und sieben Zeilen pro Scan aufaddiert. Jeder Scans war zu 70% ausgesteuert.

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen wurde die von Stutz und Platt [1996] beschriebene Methode verwendet.

6.5 Atmosphärische Messungen mit einem Multibeam Instrument

Erste atmosphärische Messungen mit einem Multibeam Instrument wurden im Rahmen der FORMAT (formaldehyde as a tracer of photooxidation in the troposphere) Kampagne am Flugplatz Bresso in nördlich von Mailand durchgeführt [z. B. Hak et al., 2005]. Während der Kampagne wurde simultan mit drei bis vier Lichtstrahlen gemessen. Eine automatisierte Messroutine wurde verwendet, die abwechselnd ein atmosphärisches Spektrum und Hintergrundspektrum aufzeichnete. Nach zehn atmosphärischen Messungen wurde automatisch die Justage des Teleskops geprüft und falls nötig optimiert. Die externen Spiegel wurden von der Messroutine so ausgerichtet, dass alle Lichtstrahlen möglichst die gleiche Intensität in den Spektrographen einkoppelten. Weiterhin wurde von der Routine sichergestellt, dass kein Strahl eine geringere mittlere Intensität pro direkt beleuchteter und aufaddierter Zeile als 10 000 Counts/s hatte. Lampenreferenzen wurde alle 12-24 Stunden aufgenommen.

6.5.1 Stabilität der Justage

Die Stabilität der Justage des Multibeam Instrumentes hängt maßgeblich von der Stabilität der externen Spiegel und der Entfernungen zwischen Teleskop und Retroreflektorfeld ab. Zur

Verbesserung der Stabilität und Korrektur auftretender Dejustage dient eine automatische Optimierungsroutine. Diese Routine richtet bei einer Dejustage der externen Spiegel den Lichtstrahl wieder auf die Retroreflektorfelder. Es ist mit der Routine möglich, bei einer Dejustage von 500 μ rad, bei einem einfachen Lichtweg von 2 km innerhalb von 30 s zu korrigieren. Hierzu wird zuerst das Maximum der Intensität in horizontaler und dann vertikaler Richtung gesucht. Die Schrittgröße bei der Justage kann für jeden Lichtstrahl separat in der Geo-Datei festgelegt werden (siehe Anhang C). Im Mittel benötigt die automatische Justageroutine weniger als 60 s zur Optimierung von vier Lichtstrahlen. Während Testmessungen in Heidelberg und späteren Messungen in Heidelberg [Rippel, 2005] konnte somit eine stabile automatische Messung über einen Zeitraum von mehr als 24 Stunden durchgeführt werden.

Da während den Messungen in Bresso kein ausreichender Windschutz der externen Spiegel bzw. des Gerüsts, auf dem diese befestigt waren, erreicht werden konnte, waren bei üblichen Windgeschwindigkeiten (< 5 m/s) nur automatische Messungen - ohne manuelle Korrektur der Justage über einen Zeitraum von 4-12 Stunden möglich. Hierbei war die Entfernung zwischen Teleskop und Retroreflektorfeld größer als 1.5 km.

6.5.2 Auswertung der Spektren

Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm WinDOAS [Fayt und van Roozendaal, 2001] durchgeführt. Die Absorptionsquerschnitte von NO_2 , SO_2 , O_3 , H_2CO , HONO und O_4 wurden der Literatur entnommen (siehe Tabelle 3.1). Durch Faltung mit der Instrumentenfunktion wurden diese an die Auflösung des Spektrographen angepasst. Nach Division mit einer Lampenreferenz, die regelmäßig alle 12 bis 24 Stunden aufgenommen wurden, wurde das Atmosphärenspektrum hochpassgefiltert. Der gleiche Filter wurde auf die angepassten Absorptionsquerschnitte angewendet. Die Absorptionsquerschnitte, Lampenkorrekturspektren, ein Fraunhoferspektrum, und ein Polynom von Grad 5 wurden im Bereich zwischen 295-365 nm an das Spektrum angefitet. Zur Korrektur der Lampenstrukturen war es teilweise notwendig, neben dem Polynom zwei zueinander orthogonalisierte hochpassgefilterte Lampenreferenzen an das Spektrum anzufitten. Eine der Lampenreferenzen war hierbei zeitlich vor und die andere nach der Aufnahme des Spektrums aufgezeichnet worden. Abbildung 6.31 zeigt ein Beispiel für einen typischen Fit.

6.5.3 Vergleich zwischen verschiedenen Lichtstrahlen

Abbildung 6.32 zeigt eine Zeitreihe der NO_2 -Mischungsverhältnisse gleichzeitig gemessen mit verschiedenen Lichtstrahlen entlang desselben Lichtwegs. Bei der Messung wurden die Lichtstrahlen auf das gleiche Retroreflektorfeld gerichtet. Das Retroreflektorfeld war 1625 m vom Teleskop entfernt. Von den drei Lichtstrahlen wurde deshalb gleichzeitig die mittlere Konzentration verschiedener Spurengase entlang des gleichen Lichtweges gemessen.

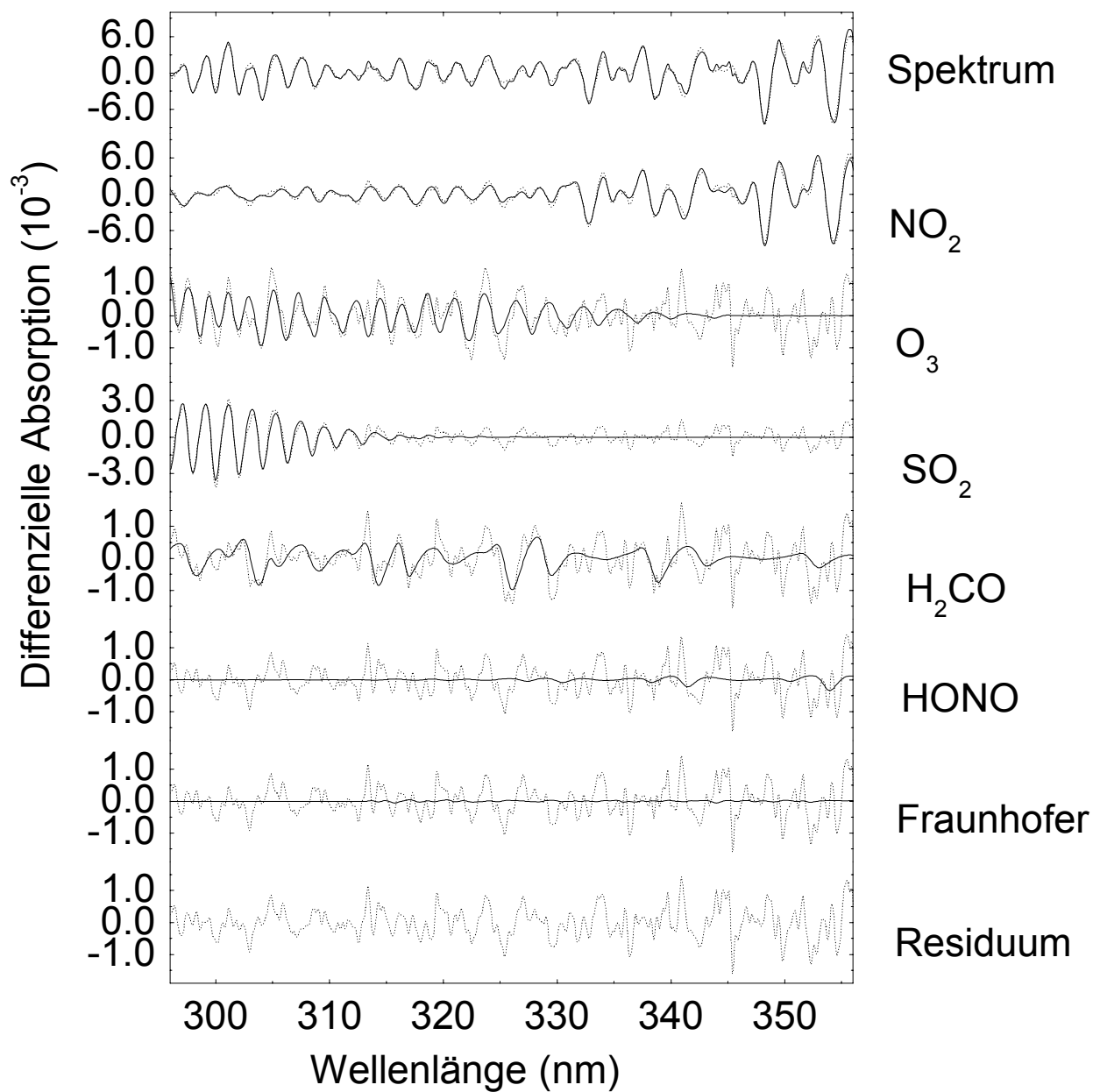


Abbildung 6.31: Beispiel für das Resultat eines spektralen Fits. Die an das Spektrum angepassten differenziellen Wirkungsquerschnitte sind als Linien dargestellt. Als punktierte Linien sind die Summen aus Residuum und des jeweiligen differenziellen Wirkungsquerschnitts dargestellt.

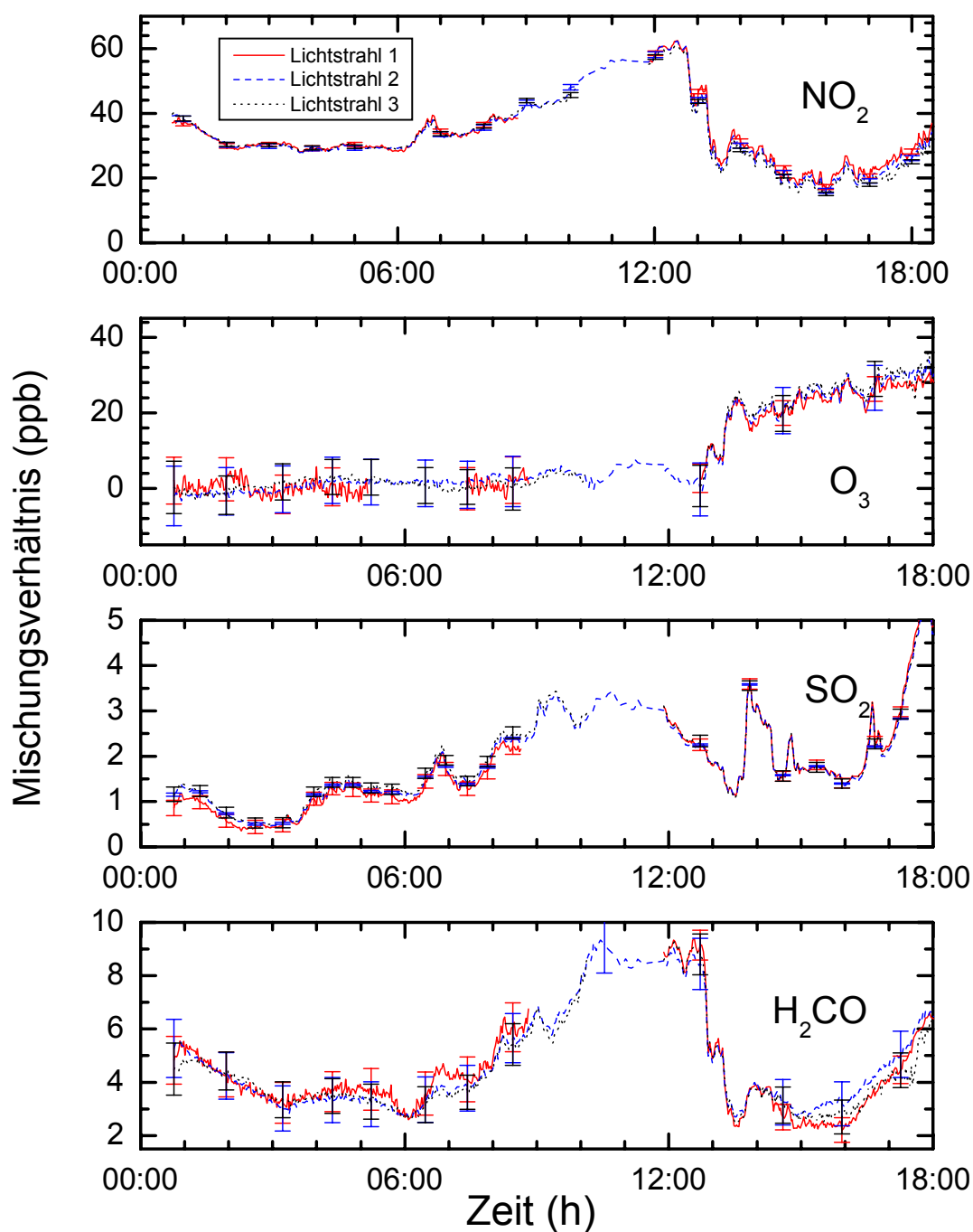


Abbildung 6.32: Mischungsverhältnisse von NO₂, O₃, SO₂ und H₂CO gemessen zwischen 0:00-18:00 am 07.10. 2003 in Bresso bei Mailand. Die drei Lichtstrahlen waren auf dasselbe Retroreflektorfeld gerichtet. Exemplarisch sind an einigen Stellen die Fehlerbalken eingezeichnet. Aufgrund des geringen Signals bei Lichtstrahl 1 und Lichtstrahl 3 zwischen 9:00 und 12:00 war eine Auswertung der Spektren nicht möglich (siehe Abbildung 6.35).

Die Zeitreihen der drei Lichtstrahlen in Abbildung 6.32 zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Für einen weiteren Vergleich wurden die Mischungsverhältnisse jedes Strahls gegen den Mittelwert der Mischungsverhältnisse der drei Lichtstrahlen aufgetragen (Abbildung 6.33).

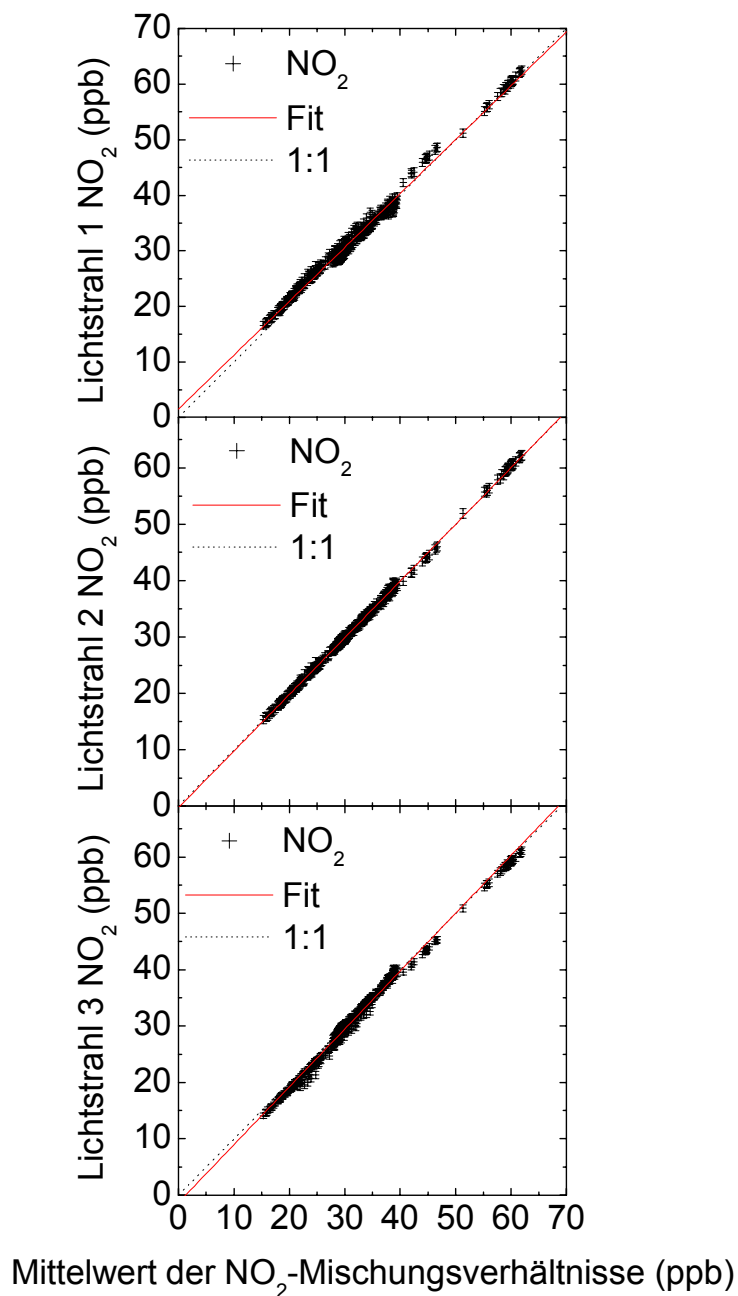


Abbildung 6.33: Vergleich der NO₂-Mischungsverhältnisse aus Abbildung 6.32. Die Werte eines jeden Lichtstrahls wurden gegen den Mittelwert der drei Lichtstrahlen aufgetragen. Ein linearer Fit (rote Linie) wurde durchgeführt. Die Ergebnisse der Fits für NO₂ und für weitere Spurengase sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst.

Ein linearer Fit der Datensätze wurde durchgeführt. Tabelle 6.13 fasst die Ergebnisse der Fits für NO₂ und weitere Spurenstoffe zusammen.

Spurengas	Achsenabschnitt (ppb)	Steigung	Mittleres Residuum 1σ (10^{-3})	Nachweisgrenze (ppb)
Lichtstrahl 1				
NO ₂	1.54	0.97	0.55	0.86
SO ₂	-0.04	0.96	0.55	0.28
O ₃	-2.16	0.97	0.55	9.48
H ₂ CO	-0.006	0.97	0.55	1.27
Lichtstrahl 2				
NO ₂	-0.28	1.01	0.75	1.18
SO ₂	0.02	0.99	0.75	0.38
O ₃	0.53	1.02	0.75	12.95
H ₂ CO	-0.002	0.98	0.75	1.73
Lichtstrahl 3				
NO ₂	-1.29	1.03	0.56	0.88
SO ₂	0.01	1.05	0.56	0.28
O ₃	1.59	1.01	0.56	9.65
H ₂ CO	0.007	1.04	0.56	1.29

Tabelle 6.11: Überblick über die Parameter eines linearen Fits zwischen den Mischungsverhältnissen eines Lichtstrahls und den Mittelwerten berechnet aus drei Lichtstrahlen für verschiedene Spurengase. Das mittlere Residuum bei der Messung und die sich daraus ergebenden Nachweisgrenzen sind auch aufgeführt.

Die Messungen zeigen eine gute Korrelation für NO₂, SO₂, O₃ und H₂CO. Für die betrachteten Spurenstoffe ist die Abweichung der Steigung der Fitgeraden von Eins $\leq 5\%$. Vergleichbare Abweichungen zwischen verschiedenen Langpfad DOAS Instrumenten wurden auch während anderen Vergleichsmessungen beobachtet [Camy-Peryret et al., 1996]

Zur Bestimmung der prozentualen Abweichung A_i der Messungen m_i vom Mittelwert m_{Av} wurde die Differenz zwischen den Messungen und dem jeweiligen Mittelwert berechnet und durch den Mittelwert geteilt.

$$A_i = \frac{m_i - m_{Av}}{m_{Av}}$$

Die mittleren Abweichungen getrennt nach Spurengasen sind in Tabelle 6.12 und die dazugehörigen Histogramme in Abbildung 6.34 aufgeführt.

Strahl	Mittlere Abweichung vom Mittelwert (%)			
	NO ₂	O ₃	SO ₂	H ₂ CO
1	2.3	-5.2	-4.0	-2.9
2	-0.4	1.1	3.6	-1.6
3	-2.0	4.1	3.7	4.6

Tabelle 6.12: Mittlere Abweichung vom Mittelwert der Mischungsverhältnisse der drei Lichtstrahlen für verschiedene Spurengase.

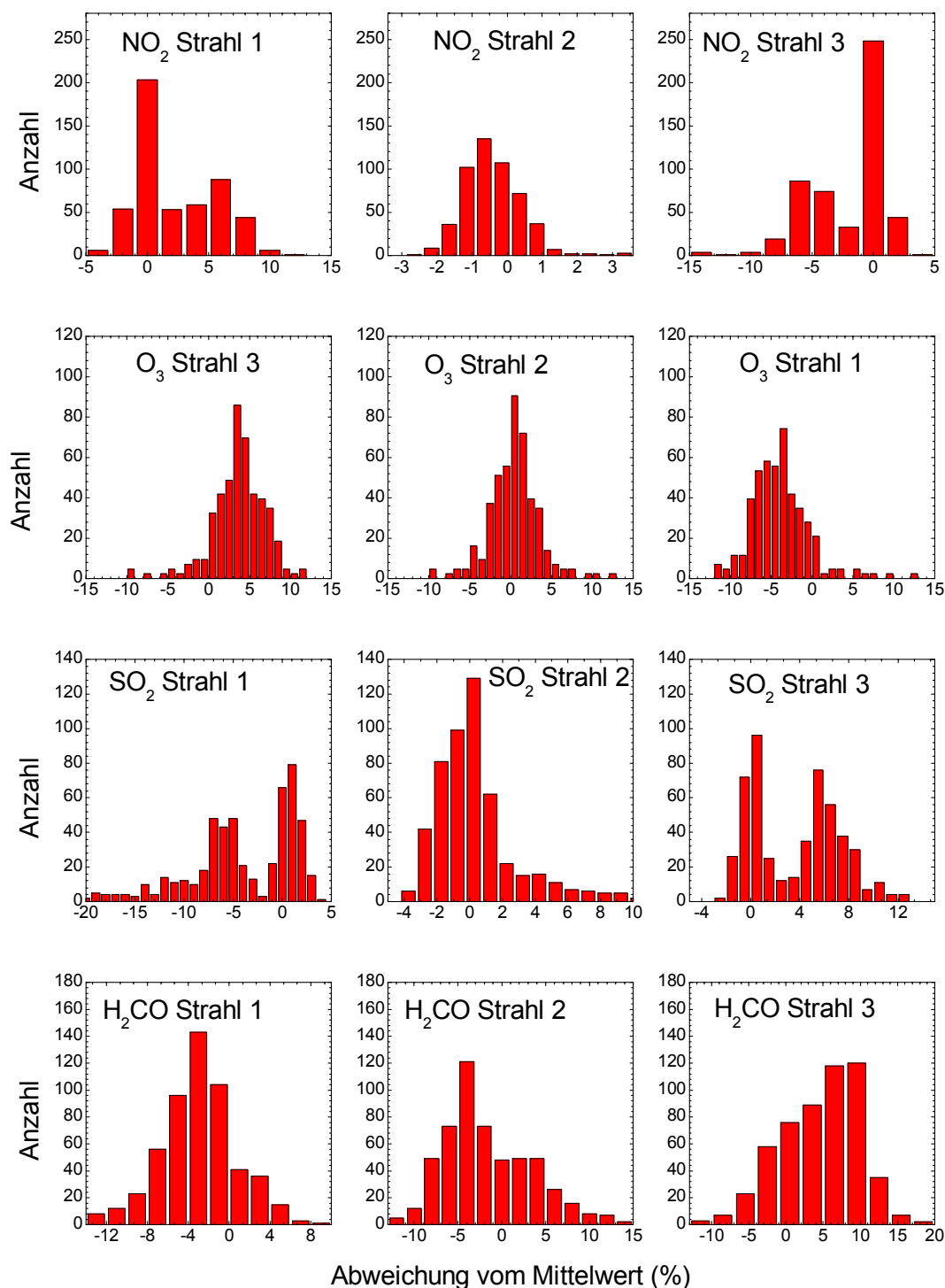


Abbildung 6.34: Histogramme der Abweichung vom mittleren Mischungsverhältnis der drei Lichtstrahlen. In der ersten Spalte ist Strahl 1 gezeigt, in der zweiten Spalte Strahl 2 und in der dritten Spalte Strahl 3. Von oben nach unten sind die Werte für NO₂, O₃, SO₂ und H₂CO dargestellt.

Bei NO_2 und SO_2 sind bei Strahl 1 und Strahl 3 zwei Maxima zu erkennen. Eines der Maxima ist jeweils bei Null. Das zweite Maximum bei NO_2 entsteht dadurch, dass es nach 14:00 zu einer Abweichung zwischen den Messungen kommt (siehe Abbildung 6.33). Beim SO_2 ist eine Abweichung zwischen den Lichtstrahlen von 1:00 bis 10:00 zu sehen (siehe auch Abbildung 6.33). Die Abweichungen können durch Streulichte effekte (siehe Abschnitt 6.4.3), durch sprunghafte Änderungen der Intensitätsverteilung des Spektrums der Lampe, durch eine manuelle Justage der Fasern und durch die geringe Intensität einiger Lichtstrahlen erklärt werden.

Die Zeitreihen der mittleren Anzahl der Counts pro gemessenem Spektrum ist in Abbildung 6.35 gezeigt. Von 1:00-10:00 war die Intensität der Lichtstrahlen stark unterschiedlich und somit auch der Streulichtanteil am Signal. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Abweichungen der gemessenen SO_2 -Mischungsverhältnisse am Morgen. Um ca. 11:00 musste aufgrund der in Abschnitt 6.5.1 beschriebenen Probleme bei der automatischen Justage eine manuelle Justage der Faserpositionen durchgeführt werden. Danach weichen die gemessenen NO_2 -Mischungsverhältnisse voneinander ab. Auch wurden in den Spektren gemessen mit dem dritten Lichtstrahl starke hochfrequente Strukturen bei einer Wellenlänge größer 340 nm beobachtet, weshalb bei diesem Lichtstrahl die Größe des Fitintervalls eingeschränkt werden musste. Dies könnte die Abweichungen der NO_2 -Mischungsverhältnisse am Nachmittag erklären.

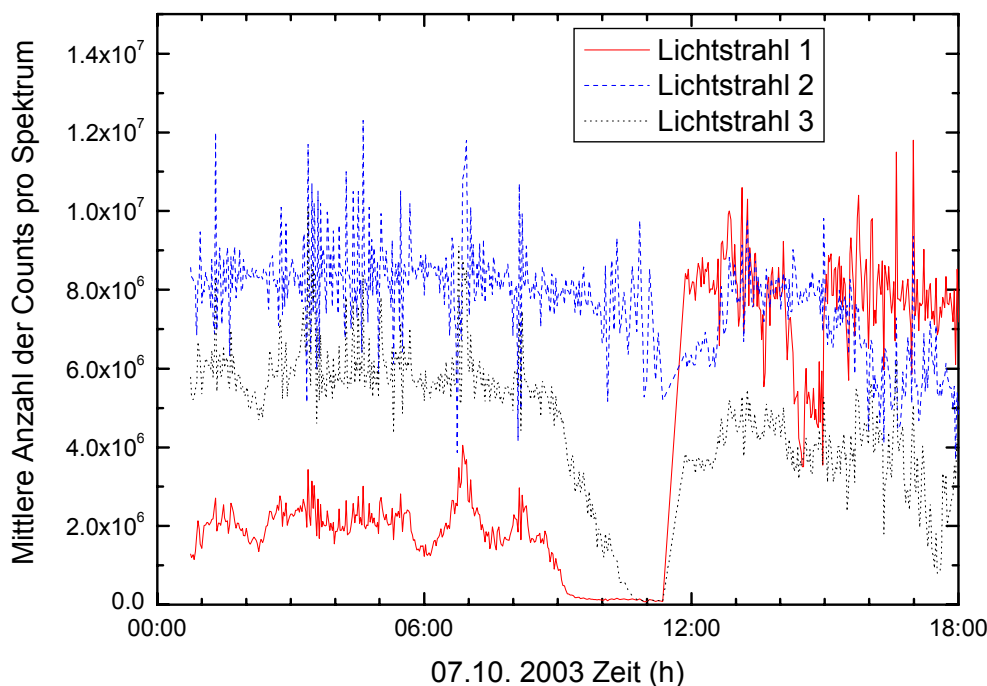


Abbildung 6.35: Zeitreihe der mittleren Anzahl der Counts pro Spektrum für die drei Lichtstrahlen während der Vergleichsmessung.

Der Mittelwert der Abweichungen ist immer ungleich Null. Der maximale relative systematische Fehler zwischen zwei Lichtstrahlen ist bei NO_2 4,5%, bei O_3 9,3%, bei SO_2 7,5% und bei H_2CO 7,7%. Durch eine gleichzeitige Messung mit den emittierten Strahlen zu einem Retro-

reflektor kann bei einem Multibeam Instrument der systematische Fehler zwischen den einzelnen Lichtstrahlen mit obiger Methode leicht abgeschätzt werden und gegebenenfalls korrigiert werden.

6.5.4 Vergleich der räumlichen und zeitlichen Auflösung eines Multibeam Instrumentes mit einem konventionellen Langpfad DOAS Instrumentes

Das Multibeam DOAS Instrument wurde gebaut zur besseren Unterscheidung zwischen räumlichen und zeitlichen Fluktuationen bei einer tomographischen LP DOAS Messung. Mit einem Multibeam DOAS Instrument können bis zu sechs Lichtstrahlen gleichzeitig emittiert werden. Werden 2×2 Pixel auf dem Chip zusammengefasst („binning“), sieben Zeilen pro Scan aufaddiert und insgesamt 300 Scans aufgenommen kann eine minimale 1σ Reststruktur von 0.1% erreicht werden (vergleiche Abschnitt 6.4.5). Bei optimaler Justage, d.h. einer Integrationszeit von 40 ms pro Scan, dauert eine solche Messung inklusive Auslesezeit ca. 90 s. Bei durchschnittlichen Bedingungen (Integrationszeit ca. 500 ms) dauert eine Messung 3.5 Minuten. Hierbei kann bei Benutzung der externen Umlenkspiegel innerhalb eines Winkelintervalls von 120° in der Horizontalen und 60° in der Vertikalen gemessen werden.

Eine vergleichbare Größe der Reststruktur wird bei einem konventionellen DOAS Instrument mit Photodiodenzeile als Detektor bei Addition von 30 Scans erreicht. Die Messdauer inklusive der Ausrichtung und Justage beträgt pro Retroreflektorfeld 4 bis 10 Minuten, abhängig von der Winkeldifferenz zwischen den einzelnen Retroreflektorfeldern (siehe Tabelle 6.13).

Optimale Justage	Multibeam	Konventionelles LP DOAS mit Diodenzeile
Integrationszeit pro Spektrum:	40 ms/Scan+ 250ms Auslesezeit = 290 ms/Scan 300 Scans = 87 Sekunden ergibt 0.1% 1σ Reststruktur	200 ms/Scans + Auslesezeit vernachlässigbar 30 Scans= 6 Sekunden ergibt 0.1% 1σ Reststruktur
Scannen auf 6 Retroreflektorfeldern		6 s Messzeit + 5 s verfahren(0.5° /s) + 30 s justieren = $41 \text{ s} \times 6$
Gesamtzeit	= 87 s	= 246 s

Tabelle 6.13: Abschätzung der Messdauer entlang von sechs Lichtwegen für ein Multibeam DOAS Instrument und ein konventionelles DOAS Instrument mit einer Diodenzeile als Detektor. Eine Winkeldifferenz von 10° zwischen den Retroreflektoren wurde angenommen. Die Zeiten für die Justage und das Verfahren des Teleskops basieren auf den während der BAB II Kampagne gesammelten Erfahrungen (siehe Kapitel 5).

Bei einem konventionellen LP DOAS Instrument ist die Zeitauflösung durch die Zeit, die zum Ausrichten des Lichtstrahls auf das Retroreflektorfeld benötigt wird, limitiert. Beim MBI sind die größere Anzahl der aufaddierten Scans und die Auslesezeit des CCD Chip die Gründe, die eine schnellere Messung verhindern. Die Messdauer zum Abtasten eines Gebietes mit vier bis sechs Strahlen ist bei einem konventionellen Langpfad DOAS Instrument deutlich größer als bei einem MBI. Bei obigem Beispiel ist das MBI um ca. einen Faktor 3 schneller.

Das MBI misst fast kontinuierlich die Konzentrationsverteilung entlang aller Lichtwege. Bei einer Messung, entsprechend dem Beispiel oben, ist die reale Messzeit entlang eines Lichtwe-

ges beim MBI um ca. einen Faktor 6 größer. Schon aus diesen Grund ist ein MBI für tomographische DOAS Messungen besser geeignet als ein konventionelles Langpfad DOAS Instrument.

7 Die DOAS Tomographie Validationskampagne

Die Testkampagne fand im Juli/August 2003 in einer Fabrikhalle in Heidelberg statt. Im Rahmen der Kampagne konnten die drei Multibeam Instrumente getestet werden und eine experimentelle Validation der numerischen Studien zur verwendeten Messgeometrie durchgeführt werden.

7.1 Experimenteller Aufbau

7.1.1 Die Messgeometrie

Die Anzahl der möglichen Messgeometrien war aufgrund der Größe des Messfeldes und der sich daraus ergebenden instrumentellen Limitierungen begrenzt. Die Lichtstrahlen mussten das Messfeld kreuzen, damit sie soweit voneinander getrennt waren, dass sie durch die externen Spiegel zu den unterschiedlichen Retroreflektoren gelenkt werden konnten. Die Distanz zwischen externen Spiegeln und dem Teleskop ist bei Messungen im Freien kein limitierender Faktor bei der Wahl der Messgeometrie. Diese Strecke (12 m-50 m) kann dort gegenüber der Entfernung zwischen Teleskop und Retroreflektorfeld (ca. 1 km - 4 km) vernachlässigt werden.

Basierend auf numerischen Untersuchungen unterschiedlicher, realisierbarer Messgeometrien [Hartl, 2005 persönliche Mitteilung] wurde die in Abbildung 7.1 gezeigte gewählt. Mit dieser ist es möglich, bis zu vier schmale Konzentrationspeaks (Ausdehnung (1σ Breite) eines Peaks ca. 2% der Fläche des gesamten Messfeldes) im Messfeld aus den gemessenen Säulendichten zu rekonstruieren [Hartl et al., 2005].

Das Messfeld war $10\text{ m} \times 15\text{ m}$ groß. Die Gerüste mit den externen Spiegeln standen in drei Ecken des Messfeldes. In der vierten Ecke des Messfeldes stand eines der drei Multibeam Instrumente (Teleskop 3). Die beiden anderen Instrumente (Teleskop 1 und 2) waren in der Mitte der beiden langen Seiten des Messfeldes positioniert. Alle Halterungen mit Retroreflektoren standen am Rand des Messfeldes. Die Messgeometrie bestand aus insgesamt 39 verschiedenen Lichtwegen. Jedes der verwendeten Multibeam Instrumente emittierte gleichzeitig vier Lichtstrahlen. Somit könnte zur gleichen Zeit entlang von 12 Lichtwegen gemessen werden. Zur Realisierung der Messungen entlang von 39 Lichtwegen war es notwendig, die gesamte Messgeometrie in vier Blöcke oder Teilgeometrien aufzuteilen (siehe Abbildung 7.2).

Alle realisierten Konzentrationsverteilungen wurden zuerst mit einer Teilgeometrie gemessen. Danach wurde die nächste Teilgeometrie aufgebaut und wiederum alle Konzentrationsverteilungen gemessen. Dies hatte zur Folge, dass zwischen den ersten und letzten Messungen zu einer Konzentrationsverteilung eine Zeitdifferenz von bis zu 100 Stunden lagen.

Jeder Lichtstrahl wurde auf einen Retroreflektor mit einem Durchmesser von 6 cm fokussiert. Der Durchmesser des Lichtstrahls variierte daher zwischen 6 und 30 cm im Messfeld. Die Retroreflektoren wurden mit einer Lage Polyethylenfolie abgedeckt. Die Folie ist im Wellenlängenbereich, in dem die Messungen durchgeführt wurden, transparent. Durch die Polyethylenfolie wird das von Retroreflektor reflektierte Licht stark gestreut. Dadurch und aufgrund der Parallelverschiebung des Lichtstrahls bei der Reflexion an dem Retroreflektor trifft Licht in den Empfangsring des Teleskops.

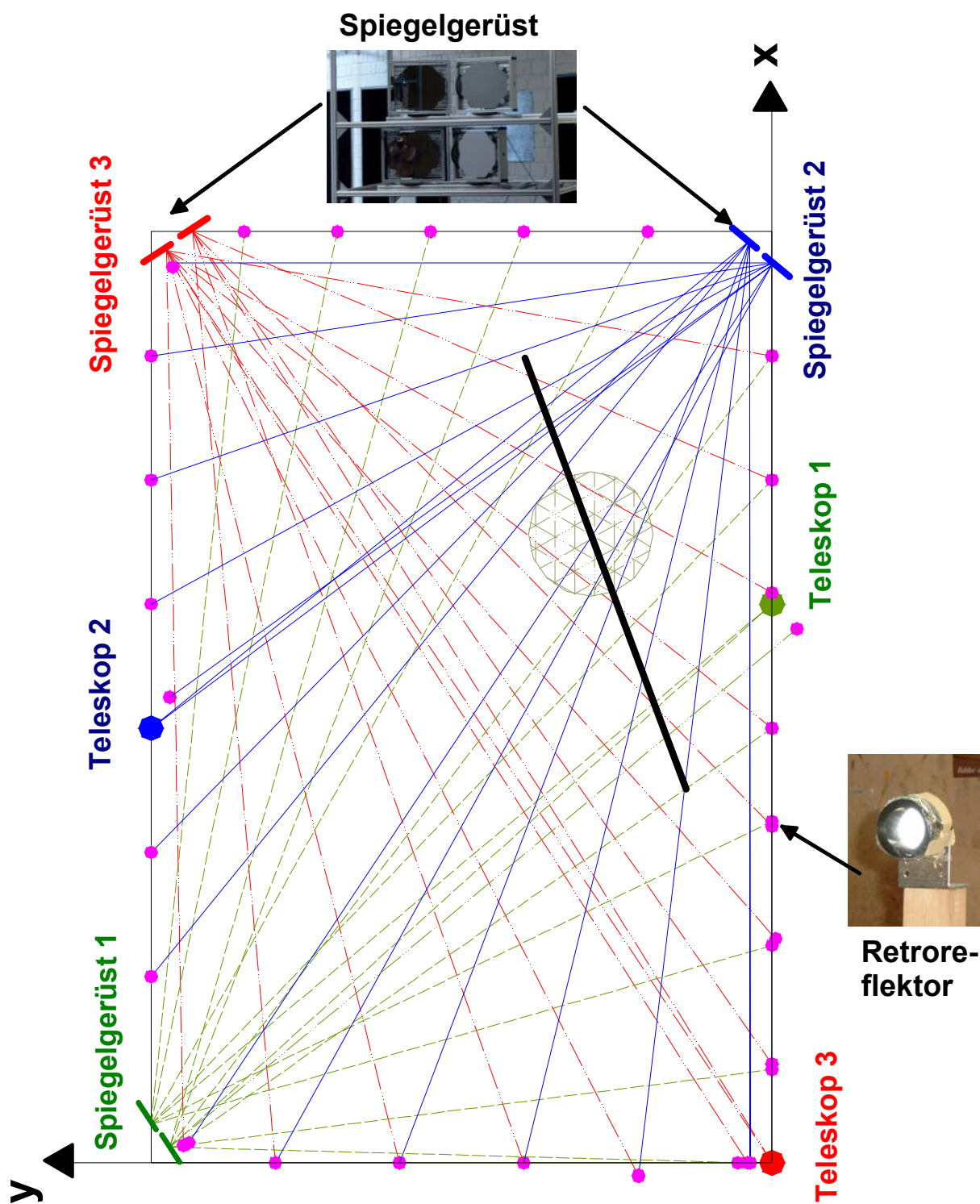


Abbildung 7.1: Skizze des gesamten experimentellen Aufbaus. Um die Lichtstrahlen soweit voneinander zu trennen, dass sie von dem externen Umlenkspiegel zu den einzelnen Retroreflektoren gelenkt werden konnten, mussten die Lichtstrahlen vor der Reflexion an den Spiegeln das Messfeld einmal kreuzen. Bei einer Entfernung von 12 m-18 m zwischen Teleskop und externen Spiegeln - aufgrund der Größe des Messfeldes - konnten nur vier Lichtstrahlen pro Instrument realisiert werden. Eingezeichnet in grau ist ein mit NO_2 gefüllter Behälter und als schwarze Linie der Weg entlang dem er verschoben wurde. Der Nullpunkt des Koordinatensystems liegt bei Teleskop 3. In grün sind die Lichtwege von Teleskop 1 dargestellt, in blau die des zweiten Teleskops und in rot die des dritten Teleskops.

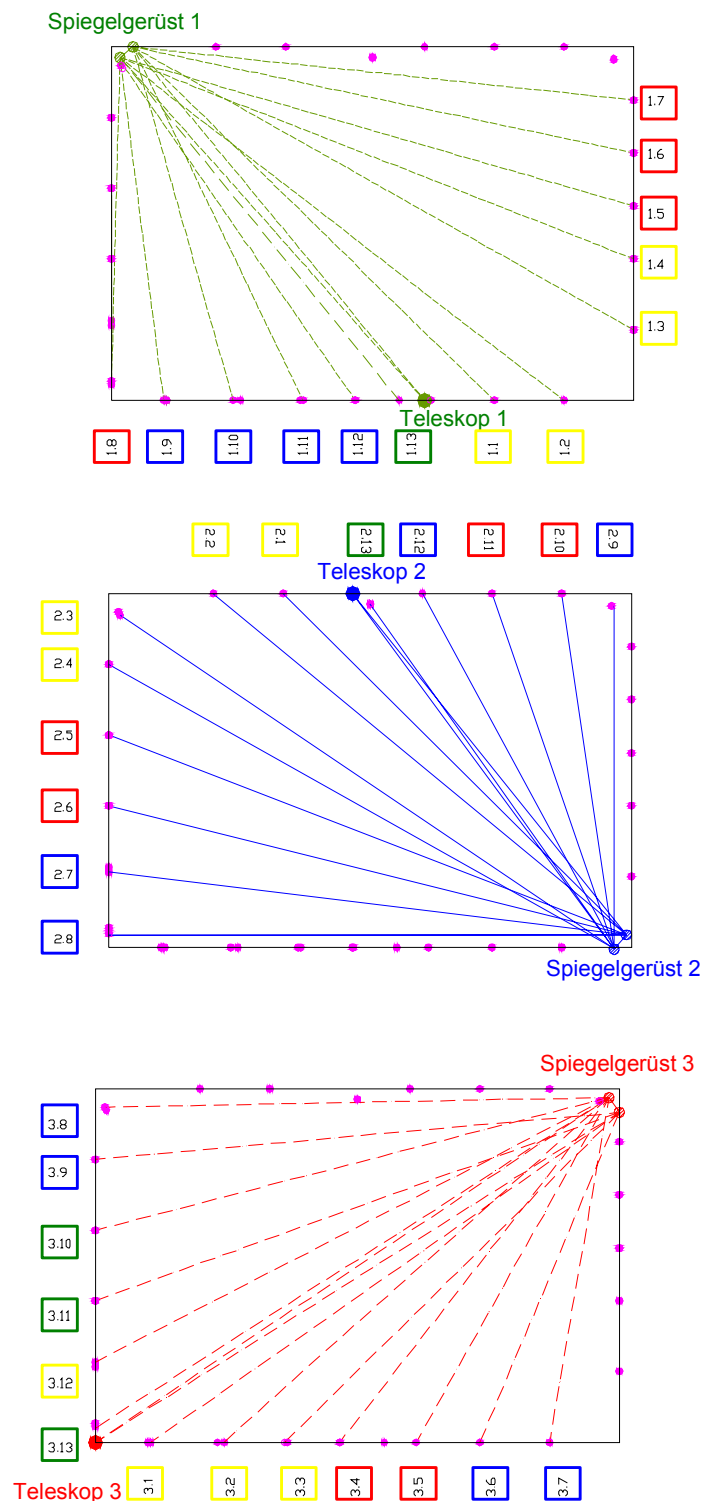


Abbildung 7.2: Gezeigt sind die Lichtwege pro Teleskop und die Nummerierung der Lichtwege. Die Retroreflektornummerierungen sind farbig umrandet. Alle gelb umrandeten Retroreflektoren wurden bei der Teilgeometrie 1 verwendet, die blau umrandeten Retroreflektoren bei der zweiten Teilgeometrie, bei der dritten die rot umrandeten Retroreflektoren und bei der vierten die grün umrandeten Retroreflektoren.

Aufgrund der kurzen Distanz zwischen Retroreflektor und Teleskop war eine gleichmäßige Ausleuchtung des Empfangsrings und somit eine zeitlich annähernd konstante Intensitätsverteilung beim Einkoppeln in die Faser nicht gegeben. Es traten störende optische Strukturen

auf. Diese Strukturen konnten durch Anbringen von fünf Schichten Polyethylenfolie vor den Fasern minimiert werden. Die Folien vor der Faser haben den gleichen Effekt wie eine Streuscheibe und führen dazu, dass beim Einkoppeln in die Faser eine nahezu konstante Intensitätsverteilung vorliegt. Mit diesen Modifikationen konnten vergleichbare Residuumsgrößen wie bei atmosphärischen Messungen erreicht werden und somit vergleichbare Messfehler und Nachweisgrenzen. Die Integrationszeit pro Scan war jedoch deutlich länger, ca. 5 s/Scan für eine Lampenreferenz.

Korrekturspektren für Dunkelstrom und Offset wurden während der Dauer der Messkampagne regelmäßig gemessen. Die Lampenreferenzen wurden entlang derselben Lichtwege wie die späteren Messungen mit der künstlich erzeugten Konzentrationsverteilung aufgenommen. Zur Messung der Lampenreferenzen wurde der in Abbildung 7.3 gezeigte Behälter aus dem Messfeld entfernt.

7.1.2 Die Konzentrationsverteilungen

Die verschiedenen Konzentrationsverteilungen im Testfeld wurden mit Hilfe von zwei mit NO_2 und Luft gefüllten zylindrischen Behältern aus 2 mm dicken Polycarbonatplatten realisiert.



Abbildung 7.3: Bild eines der Behälter aus Polycarbonat, welche bei der Testmessung in der Fabrikhalle zur Simulation von NO_2 -Konzentrationsverteilungen verwendet wurden. Der Behälter hat einen Durchmesser von 2 m und eine Höhe von 1 m.

Die Zylinder hatten einen Durchmesser von 2 m und eine Höhe von 1 m und waren auf Rolltischen befestigt. Dadurch konnte die Position der Zylinder im Feld bequem variiert werden. Ein Foto eines solchen Behälters ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Polycarbonat wurde für die Behälter verwendet, da es im Wellenlängenbereich zwischen 380 – 460 nm, in dem starke Absorptionsbanden von NO_2 liegen, transparent ist und aufgrund seiner glatten Oberfläche und Beschaffenheit Licht weniger stark streut als Polyethylen oder Teflon. Im Vergleich zu Teflon lässt sich Polycarbonat auch sehr viel leichter verarbeiten.

Verschiedene Konzentrationsverteilungen mit einem und zwei Behältern im Messfeld wurden realisiert. Die Messungen lassen sich in zwei Gruppen aufteilen:

- Messungen mit einem Behälter:

Ein Behälter wurde entlang einer Linie, die bei dem Teleskop 1 begann und am Spiegelgerüst 3 endete, positioniert. Es wurde so eine Abgasfahne simuliert, die durch das Messfeld zieht.

7. Die DOAS Tomographie Validationskampagne

- Messungen mit zwei Behältern:

Zwei Zylinder mit unterschiedlichen NO₂-Konzentrationen wurden für eine Simulation von zwei Abgasfahnen in das Testfeld gestellt.

Die jeweiligen Positionen der Zylinder im Messfeld sind in Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 zusammengefasst. Die Positionsangaben beziehen sich auf ein Koordinatensystem, dessen Ursprung in der linken unteren Ecke des Testfeldes liegt (vgl. Abbildung 7.1). Die Lichtstrahlen wurden für jedes Instrument gegen den Uhrzeigersinn, startend rechts vom jeweiligen Teleskop nummeriert (z. B. Instrument 1: Lichtstrahl 1.1-1.13).

Konzentrationsverteilung	x Koordinate von Behälter 1 [cm]	y Koordinate von Behälter 1 [cm]	x Koordinate von Behälter 2 [cm]	y Koordinate von Behälter 2 [cm]
16	602	138	930	450
17	754	195	930	450
18	860	235	930	450

Tabelle 7.1 : Positionen der zwei Behälter im Messfeld. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt in der unteren linken Ecke des Testfeldes (siehe Abbildung 7.1).

Konzentrationsverteilung	Abstand von Position (603,138) [cm]	x Koordinate von Behälter 1 [cm]	y Koordinate von Behälter 1 [cm]	Peak Location Error [cm]
1	0	602	138	--
2	162	754	195	17
3	276	860	235	18
4	439	1013	292	15
5	459	1032	299	7
6	486	1057	309	5
7	506	1076	316	12
8	526	1095	323	10
9	546	1113	330	14
10	579	1144	342	24
11	599	1164	344	15
12	640	1201	363	18
13	691	1240	377	15
14	701	1258	384	10
15	741	1296	398	--

Tabelle 7.2: Positionen des Behälters im Messfeld. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt in der unteren linken Ecke des Testfeldes (siehe Abbildung 7.1). Der Behälter wurde entlang einer Geraden von Position (603,138) nach (1296/398) bewegt. Der Positionsfehler des Maximums bzw. der Peak Location Error ist ebenfalls angegeben. Der Peak Location Error wird in Abschnitt 7.4 betrachtet.

Zur Überprüfung der NO₂-Konzentration in den Behältern wurde diese regelmäßig mit Hilfe der DOAS Methode unter gleichen Bedingungen gemessen. Hierzu wurde der Behälter immer

an dieselbe Stelle im Messfeld gestellt und mit ein und demselben Instrument und Lichtstrahl die NO_2 -Absorption gemessen. Der Lichtstrahl ging hierbei durch den Mittelpunkt des zylindrischen Behälters. Es kann vorausgesetzt werden, dass die NO_2 -Konzentration innerhalb des Zylinders homogen ist.

7.2 Auswertung, Messfehler und Korrektur der Daten

7.2.1 DOAS Auswertung

Die Spektren wurden mit Hilfe des Programms MFC [Gomer et al., 1996] spektral ausgewertet. Nach Offset- und Dunkelstromkorrektur wurden die Spektren durch eine Lampenreferenz geteilt und hochpassgefiltert, um breitbandige Strukturen zu entfernen. Hierzu wurde das Spektrum vor dem Logarithmieren zweimal durch ein 1000-fach geglättetes Spektrum geteilt. Der gleiche Hochpassfilter wurde für die Referenzen verwendet. Der hochaufgelöste Absorptionsquerschnitt von NO_2 wurde der Literatur entnommen [Voigt et al., 2002] und der Auflösung des Spektrographen angepasst. Der Wirkungsquerschnitt, eine hochpassgefilterte Lampenreferenz und ein Polynom von Grad 5 wurden im Wellenlängenintervall von 425 – 455 nm an das Messspektrum angefitet. Zur besseren Korrektur der Lampenstruktur war das Polynom notwendig. Hochfrequente Strukturen aufgrund des Polycarbonat Behälters wurden nicht beobachtet. Abbildung 7.4 zeigt ein typisches Beispiel für eine spektrale Auswertung. Im Residuum ist noch deutlich die nicht komplett entfernte Lampenstruktur zu erkennen. Diese Struktur bestimmt maßgeblich die Größe des Residuums.

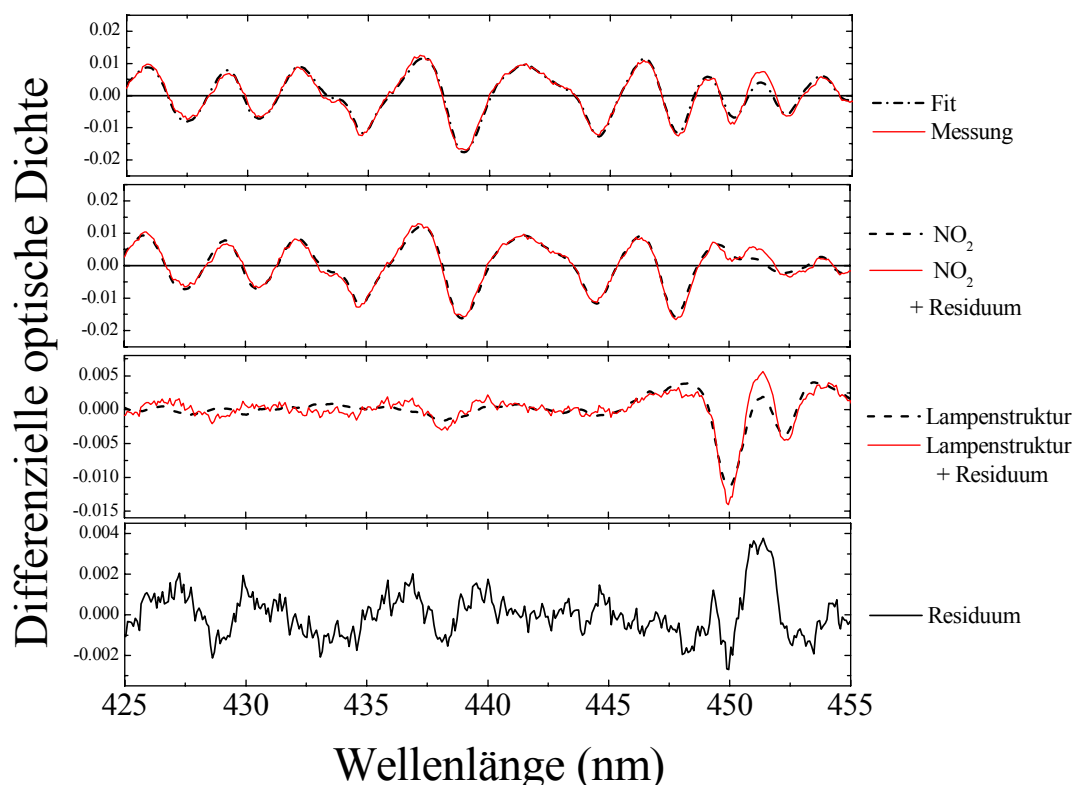


Abbildung 7.4: Beispiel einer spektralen Auswertung seines Spektrums, aufgenommen mit MBI1. Die Optik wird durch den Behälter aus Polycarbonat im Lichtweg leicht verändert. Die Lampenstrukturen können daher nicht mehr vollständig korrigiert werden.

7.2.2 Messfehler

Der Messfehler einer Langpfad DOAS Messung wurde bereits in Kapitel 2 behandelt. Bei der Testkampagne ist der mittlere Fehler annähernd gleich für alle Instrumente. Für Messungen mit einem Behälter im Lichtweg ist er $5.2 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm² und $2.6 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm² für Messungen ohne Behälter (vergleiche Tabelle 7.3). Beim Durchgang durch den Polycarbonat Behälter verändert sich die Messoptik. Die Lampenstrukturen können daher schlechter korrigiert werden. Das Residuum und somit der Fehler der spektralen Auswertung werden dadurch größer.

Instrument	Mittlerer Fehler der spektralen Auswertung mit Zylinder (10 ¹⁴ Moleküle/cm ²)	Mittlerer Fehler der spektralen Auswertung ohne Zylinder (10 ¹⁴ Moleküle/cm ²)
MBI 1	55.9	26.9
MBI 2	49.9	26.8
MBI 3	50.2	24.5

Tabelle 7.3: Mittlere Fehler bei Messungen ohne und mit einem Behälter aus Polycarbonat in Strahlengang. Im Wellenlängenintervall von 425 nm - 455 nm entspricht eine Säulendichte von 10^{16} Moleküle/cm² einer mittleren differentiellen optischen Dichte von ca. 2%.

7.2.3 Korrektur der NO₂-Konzentrationsabnahme im Behälter

Die Polycarbonat Behälter, die während des Experimentes benutzt wurden, waren nicht luftdicht. Die NO₂-Anfangskonzentration von ca. 14 ppm im Behälter nahm daher um 0.5 % pro Stunde ab. Der Behälter war mit Luft und NO₂ gefüllt. Da Messungen entlang der 39 Lichtwege nicht gleichzeitig durchgeführt wurden, lagen bis zu 100 Stunden zwischen den ersten und letzten Messungen für eine Konzentrationsverteilung. Die NO₂-Konzentrationsabnahme im Behälter muss deshalb berücksichtigt werden.

Mit Hilfe der Messungen, die durchgeführt wurden, um die NO₂-Konzentration im Behälter zu überprüfen (siehe auch Abschnitt 7.1.1) und allen weiteren Messungen, die einen Fehler kleiner als 10% hatten (siehe Abschnitt 7.3.2), wurde der Konzentrationsverlust im Behälter bestimmt. Hierzu wurden diese Werte gegen die Zeit aufgetragen.

Unter der Annahme einer konstanten Leckrate lässt sich die Abnahme der Konzentration im Zylinder mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschreiben. Aus einem Fit der Daten lässt sich die Anfangskonzentration und die Größe der zeitlichen Konzentrationsabnahme bestimmen. Mit Hilfe dieser Werte wurde ein Korrekturfaktor $q(t)$ berechnet:

$$q(t) = \frac{c_{NO_2}^*(t_r)}{c_{NO_2}(t)}. \quad (7.1)$$

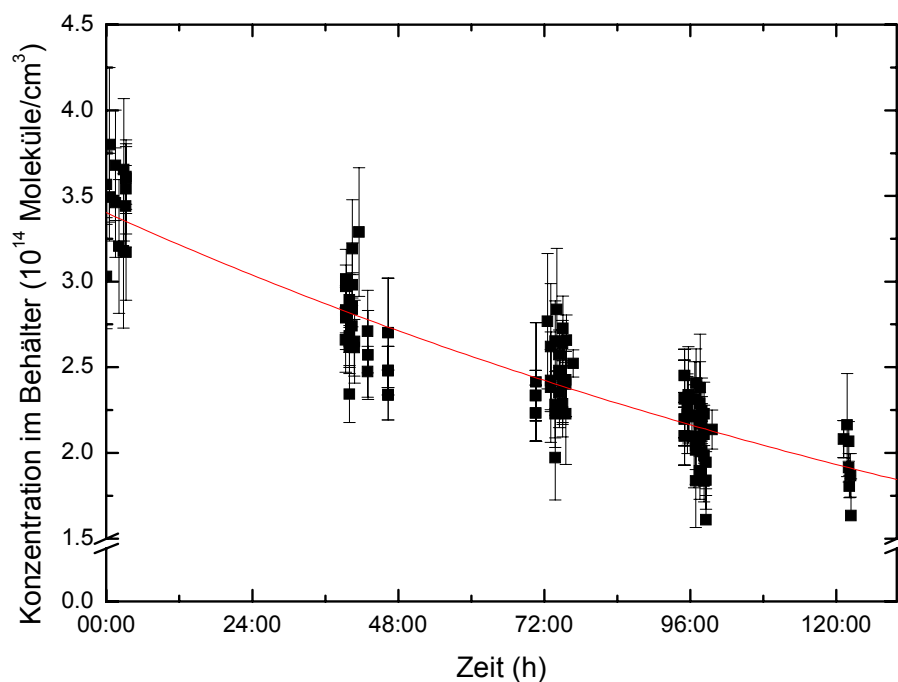


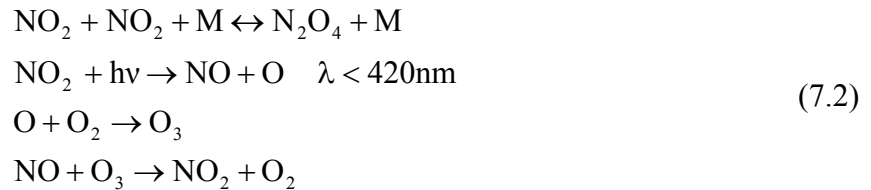
Abbildung 7.5: Dargestellt ist die zeitliche Abnahme der Konzentration im Behälter während der Messung. In rot ist der exponentielle Fit der Konzentrationsabnahme gezeigt.

Hierbei ist $c_{NO_2}(t)$ der aus dem Fit berechnete Konzentrationswert zum Zeitpunkt t , an dem die Messung stattfand. Die Konzentration $c^*_{NO_2}(t_r)$ ist die NO_2 -Konzentration im Behälter zum Zeitpunkt t_r , an dem der Vergleich zwischen den verschiedenen Messungen durchgeführt wurde. Die Konzentrationen $c^*_{NO_2}(t_r)$ für die Behälter stehen in Tabelle 7.4. Der Fehler der korrigierten Säulendichten wurde mit Hilfe gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet.

Messung	Behälter 1 [10^{14} Moleküle/ cm^3]	Behälter 2 [10^{14} Moleküle/ cm^3]
Mit einem Behälter	2.75 ± 0.13	-
Mit zwei Behältern	1.95 ± 0.15	3.35 ± 0.1

Tabelle 7.4: Konzentration $c^*_{NO_2}(t_r)$ in den Behältern.

Zusätzlich zur Konzentrationsabnahme im Zylinder wurde ein Tagesgang der NO_2 -Konzentration beobachtet. Der Konzentrationsunterschied aufgrund des Tagesganges ist am Anfang der Messungen ca. doppelt so groß wie der Messfehler (siehe Tabelle 7.3). Der Tagesgang ist wahrscheinlich auf folgende chemischen Reaktionen zurückzuführen:



Die erste Reaktion ist aufgrund der NO_2 -Konzentration im Behälter von 7-14 ppm nur von geringer Bedeutung. Die zweite, dritte und vierte Reaktion sind wahrscheinlich maßgeblich für den Tagesgang verantwortlich, da das Tagesminimum der NO_2 -Konzentration mit der maximalen Sonneneinstrahlung in die Halle zusammenfällt. Der genaue Verlauf des Tagesganges wurde nicht simuliert. Der Tagesgang bewirkt nach der Korrektur der Konzentrationsabnahme mit Hilfe von Gleichung 7.1 eine größere Streuung der Messungen um den Konzentrationswert $c^*_{\text{NO}_2}(t_r)$, als man aufgrund des Messfehlers erwarten würde. Um dies zu berücksichtigen wurde ein Fehler von der Größe der mittleren Konzentrationsänderung aufgrund des Tagesganges als zusätzliche „Fehlerquelle“ bei der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt. Für die Rekonstruktion der Konzentrationsverteilungen mit einem Behälter im Messfeld wurden die gemessenen Säulendichten mit Hilfe von Gleichung 7.1 korrigiert.

Die Messungen, bei denen ein Strahl zwei Behälter passierte wurden am Schluss der Messkampagne innerhalb von sechs Stunden durchgeführt. Diese Messungen wurden deshalb nicht mit Gleichung 7.1 korrigiert. Für eine Korrektur der Messungen hätte man den jeweiligen Korrekturfaktor noch mit der Länge des Lichtweges durch den jeweiligen Behälter gewichten müssen. Dies würde bedeuten, zusätzliche Informationen über die Position der Maxima bzw. Abgasfahnen zu verwenden.

7.3 Vorwärtsmodellierung der Säulendichten

7.3.1 Beschreibung des Modells

Zum Vergleich mit den Messungen wurden modellierte Säulendichten S_{mod} für die realisierten Konzentrationsverteilungen (siehe Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2) berechnet. Die modellierten Säulendichten $S_{mod}(i)$ berechnen sich mit Hilfe des Linienintegrals entlang des Lichtweges i :

$$S_{mod}(i) = \int_{LP_i} c(\mathbf{x}) dl \tag{7.3}$$

Hierbei ist $c(\mathbf{x})$ die Konzentrationsverteilung. Die Konzentrationsverteilung lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$c(\mathbf{x}) = \begin{cases} c_0 & ; \text{ falls } \|\boldsymbol{\chi} - \mathbf{x}\| < r \\ 0 & ; \text{ falls } \|\boldsymbol{\chi} - \mathbf{x}\| > r \end{cases} \quad (7.4)$$

$\boldsymbol{\chi}$ = Koordinaten des Zentrums des Behälters

\mathbf{x} = Koordinaten eines Punktes im Messfeld

Hierbei ist c_0 die NO_2 -Konzentration innerhalb des Behälters, $\boldsymbol{\chi}$ die Position des Zentrums des Behälters und r der Radius der Grundfläche (siehe Abbildung 7.6). Bei Konzentrationen mit mehreren Zylindern im Testfeld lassen sich weitere Behälter auf die gleiche Weise beschreiben (c_{01}, c_{02}, \dots).

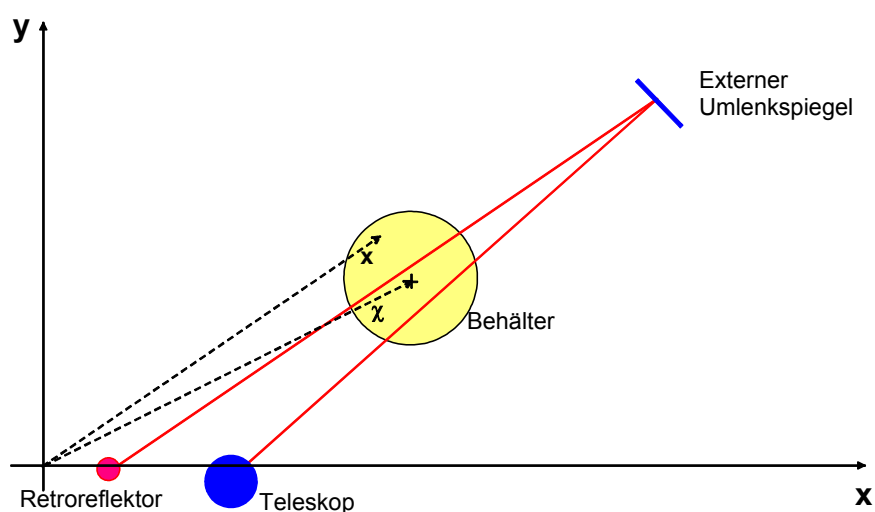


Abbildung 7.6: Skizze zur Berechnung der Konzentrationsverteilung und der Säulendichten. Der Vektor $\boldsymbol{\chi}$ zur Mitte des Behälters, ein beliebiger Vektor \mathbf{x} zu einem Punkt im Messfeld und ein typischer Lichtweg (rot) sind eingezeichnet.

7.3.2 Fehler des Modells

Positionsfehler

Der Abstand zwischen den Lichtstrahlen und dem Zentrum des Behälters ist aufgrund des Fehlers bei der Messung der Position des Teleskops, der externen Umlenkspiegel, der Retroreflektoren und des Behälters nicht exakt bekannt. Bei der Berechnung der modellierten Säulendichte muss dies berücksichtigt werden, um diese mit den Messungen vergleichen zu können. Zur Abschätzung des Einflusses dieses Positionsfehlers wurde eine Verschiebung des Zentrums des Zylinders von bis zu 5 cm in eine beliebige Richtung vorgenommen. Keine Richtung wurde hierbei bevorzugt. Für 100 verschiedene Positionen des Behälters pro Konzentrationsverteilung wurden die Säulendichten für alle 39 Lichtstrahlen berechnet. Der Mittelwert der Säulendichten pro Lichtweg ist dann der Erwartungswert der Säulendichte für die Messung. Als Fehler dieser Säulendichte wurde die Varianz der modellierten Säulendichten verwendet.

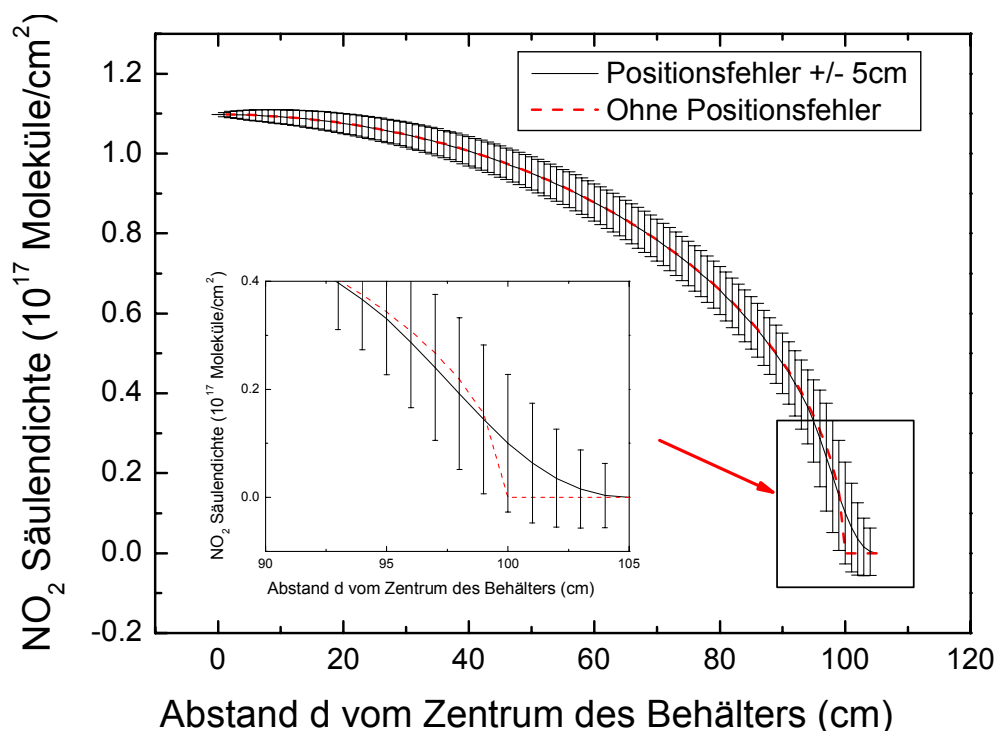


Abbildung 7.7: Modellierte Säulendichten; in Schwarz ist der Erwartungswert der Säulendichten und die Standardabweichung aufgetragen für einen Positionsfehler von 5 cm. In Rot der Wert der Säulendichten für einen Positionsfehler von 0 cm.

Für eine NO_2 -Konzentration von $2.75 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² ist der Erwartungswert der Säulendichten und deren Varianz in Abbildung 7.7 über dem Abstand zwischen dem Lichtstrahl und dem Mittelpunkt des zylindrischen Behälters aufgetragen. Am Rand des Behälters ist der Fehler aufgrund der Positionsunsicherheit fünfmal größer als der Messfehler.

Strahldurchmesserfehler

Wie bereits zu Beginn des Kapitels beschrieben, wurden die Lichtstrahlen auf einen Retroreflektor fokussiert. Der Durchmesser des Lichtstrahls variiert deshalb zwischen 6 cm und 30 cm. Da der Durchmesser des Strahls bei der Berechnung der modellierten Säulendichten nicht berücksichtigt wird, kommt es aufgrund der Krümmung des Behälters zu einer systematischen Abweichung zwischen Modell und Messung. Diese Abweichung wird im Folgenden als Strahldurchmesserfehler bezeichnet.

Zur Abschätzung des Strahldurchmesserfehlers wurde in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Behälters und dem Lichtstrahl die mittlere Weglänge l durch den Behälter für einen Strahldurchmesser von 30 cm und 0 cm berechnet. Die Differenz Δl_{Durch} zwischen beiden Längen ist proportional zum maximalen Strahldurchmesserfehler. Es gilt:

$$\Delta l_{\text{Durch}} = |l(30\text{cm}) - l(0\text{cm})| \quad (7.5)$$

Der Strahldurchmesserfehler lässt sich somit auch als ein Fehler der Weglänge des Lichtstrahls durch den Behälter beschreiben.

Zusammenfassung der Fehler

In Abbildung 7.8 sind der Lichtweg durch den Zylinder und die Fehler bei den modellierten und gemessenen Säulendichten als Fehler des Lichtwegs durch den Zylinder dargestellt. Um die Größe der einzelnen Fehler miteinander vergleichen zu können, wurden die entsprechenden Fehler der Säulendichten durch eine NO_2 -Konzentration von $2.75 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm³ geteilt. Bei Messungen mit einem Behälter im Messfeld entspricht dies der NO_2 -Konzentration im Behälter

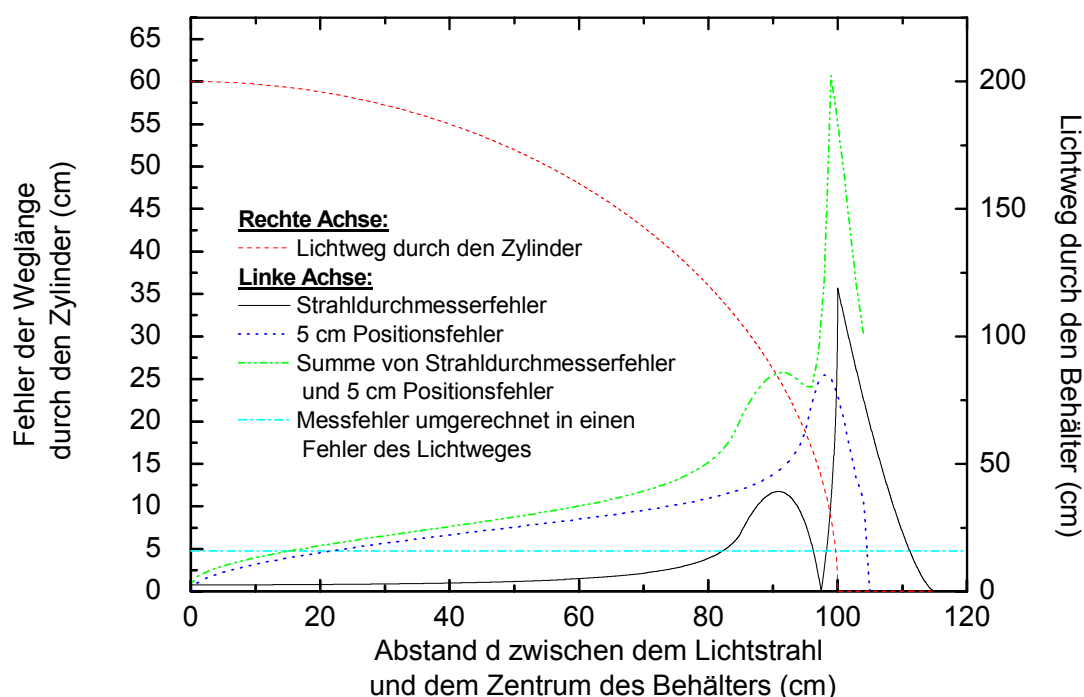


Abbildung 7.8: Positions-, Strahldurchmesser- und Messfehler, dargestellt als Unsicherheit der Weglänge durch den Behälter in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Lichtstrahl und Zentrum des Behälters (linke Achse). In rot ist die Weglänge durch den Behälter (rechte Achse) aufgetragen.

Für Abstände d kleiner als der Radius r des Behälters ist der Positionsfehler (± 5 cm) größer als der Durchmesserfehler. Für einen Abstand des Lichtstrahls von 0 cm bis 15 cm ist die Summe aus Strahldurchmesser- und Positionsfehler kleiner als der Messfehler. Der Gesamtfehler der modellierten Säulendichten ist die Summe aus Positions- und Strahldurchmesserfehler. Strahldurchmesser- und Positionsfehler stellen eine Unsicherheit bei der Messung dar, die vergleichbar sind mit dem Stepping Fehler (siehe Abschnitt 5.9.1). Im Fall der Testkampagne stellen die modellierten Säulendichten ohne Positions- und Strahldurchmesserfehler die mit der Messgeometrie ideale Messung der Konzentrationsverteilung dar.

7.3.3 Vergleich der gemessenen und modellierten Säulendichten

Für einen Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Säulendichten wurden bei letzteren mit Hilfe von Gleichung 7.1 die Abnahme der NO_2 -Konzentration korrigiert.

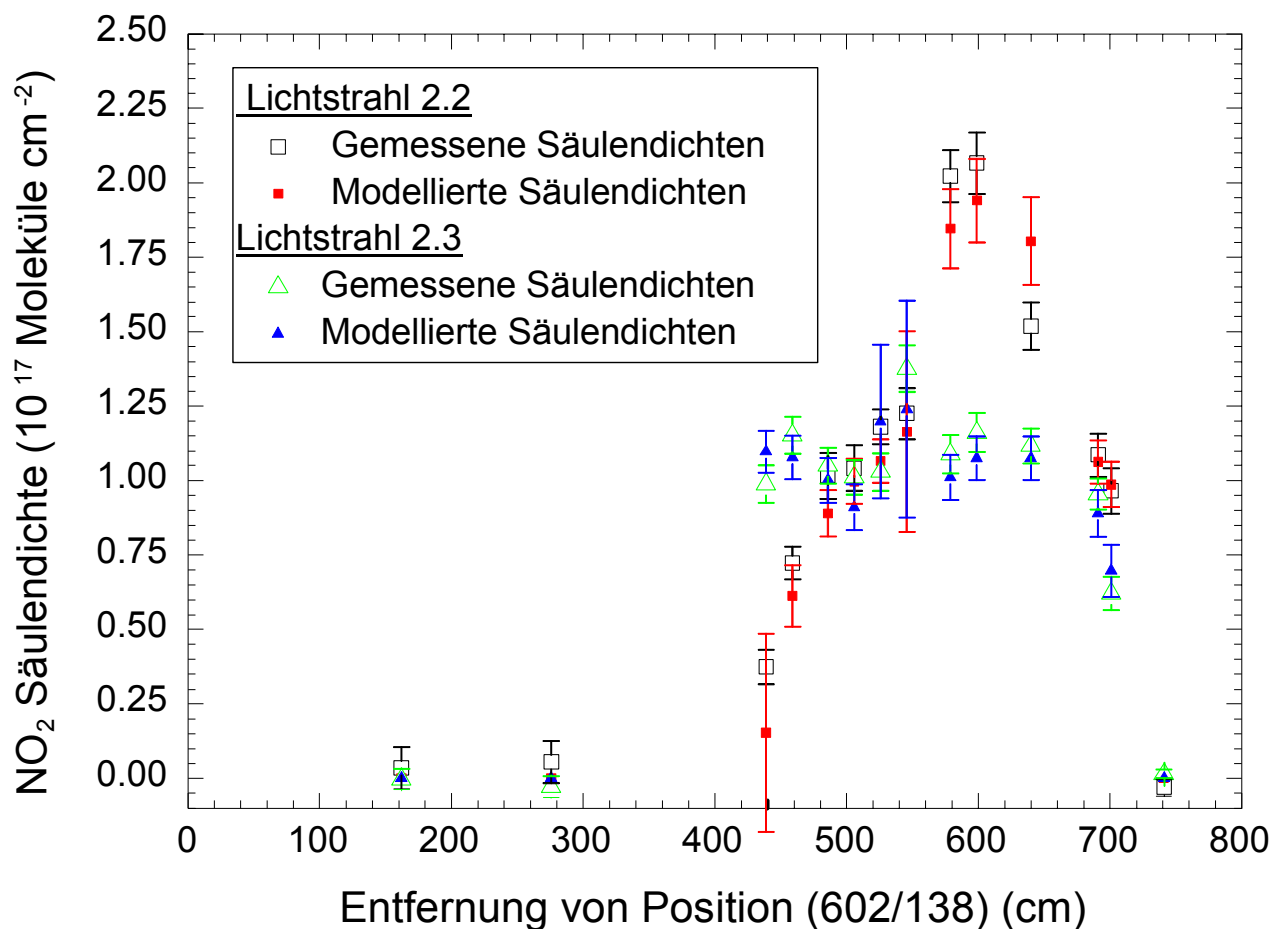


Abbildung 7.9: Modellerte und gemessene Säulendichten für verschiedene Positionen des Behälters im Messfeld. Der Behälter wurde entlang der in Abbildung 7.1 schwarz eingezeichneten Linie bewegt.

In Abbildung 7.9 sind die gemessenen und modellierten Säulendichten für zwei Lichtstrahlen über der Position des Behälters im Testfeld aufgetragen. Der Behälter wurde entlang einer Geraden von Teleskop 1 zum Spiegelgerüst 3 bewegt. Die x-Achse gibt den Abstand zum Punkt (603/138) an (vergleiche Tabelle 7.2). Für einen genauen Vergleich wurden die gemessenen Säulendichten gegen die modellierten Säulendichten aufgetragen (Abbildung 7.10). Orthogonale Fits der Datensätze wurden durchgeführt.

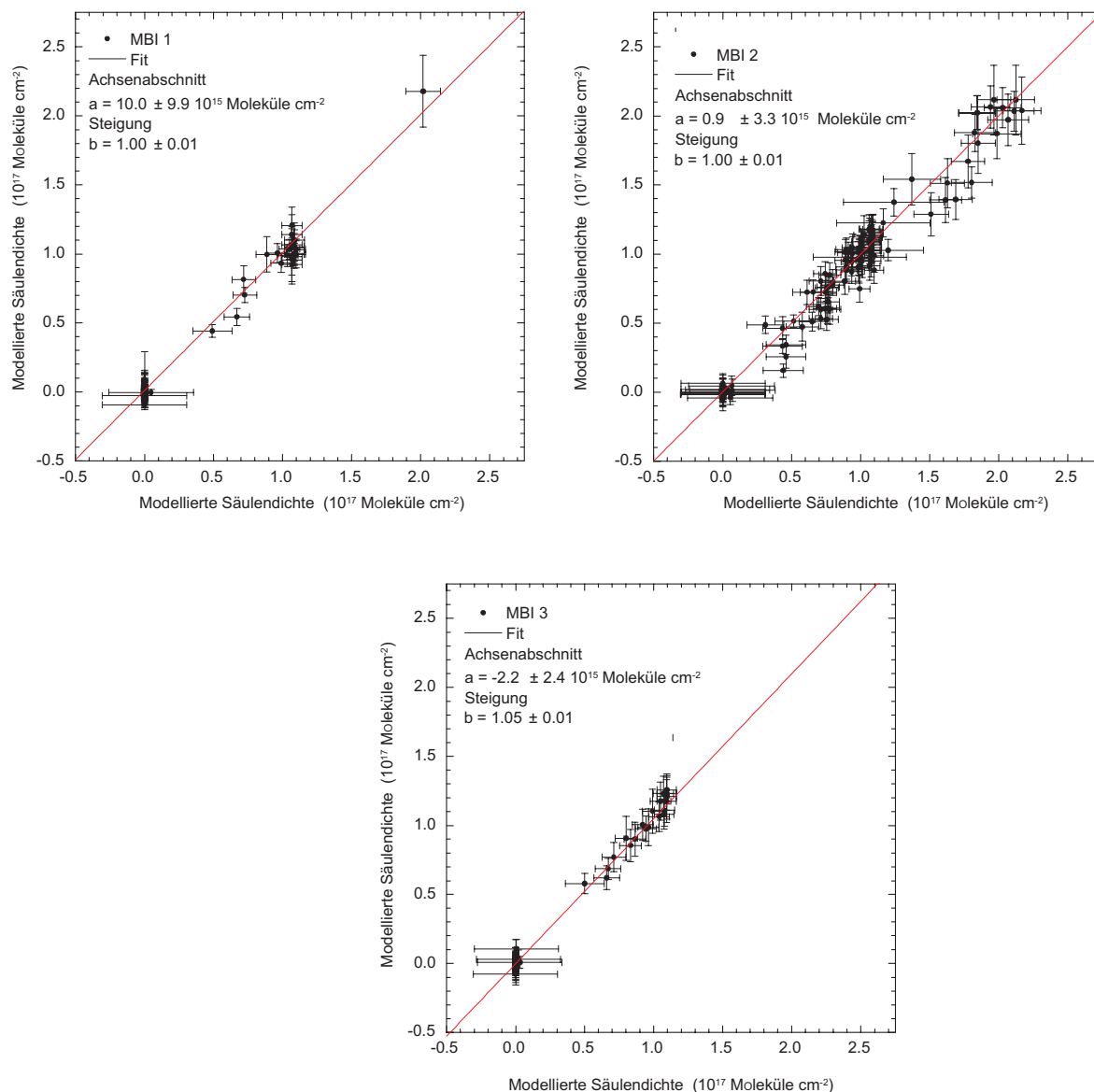


Abbildung 7.10: Vergleich zwischen den gemessenen Säulendichten und modellierten Säulendichten. Die gemessenen Säulendichten wurden mit Hilfe von Gleichung 7.1 korrigiert. Das Ergebnis eines orthogonalen Fits der Daten ist als rote Linie eingezeichnet. Als Fehler der modellierten Säulendichten wurde die Summe aus dem Strahldurchmesser und dem Positionsfehler eingezeichnet.

Die Steigung der Fitgeraden liegt zwischen 1 und 1.05. Die Geraden schneiden die x-Achse zwischen $-2.2 \cdot 10^{15}$ und $1 \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm². Modellerte und gemessene Säulendichten zeigen somit eine sehr gute Übereinstimmung. Modellerte Säulendichten von Lichtstrahlen, die nicht durch den Zylinder gehen aber weniger als 15 cm von ihm entfernt sind, haben einen sehr großen Fehler (siehe auch Abbildung 7.8).

7.4 Zweidimensionale Rekonstruktionen

Mit den modellierten und gemessenen Säulendichten wurde eine Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung durchgeführt. Es wurden modellerte Säulendichten ohne Positions- und Strahldurchmesserfehler und mit Gleichung 7.1 korrigierte gemessene Säulendichten verwen-

7. Die DOAS Tomographie Validationskampagne

det. Für die Rekonstruktion wurde die Simultane Iterative Rekonstruktions-Technik (SIRT) mit bilinearen Basisfunktionen verwendet. Die Rekonstruktion wurde auf einem 12×12 Gitter durchgeführt. Zusätzlich wurde die „Grid-Translation“ Methode [Verkuse und Todd, 2004] angewendet. Hierzu wurde das Gitter fünfmal in jede Richtung verschoben und über alle Rekonstruktionen gemittelt [Hartl, 2005 persönliche Mitteilung]. Bei der Rekonstruktion wurden keine Konzentrationswerte kleiner Null zugelassen. Als Anfangskonzentrationsvektor für die Rekonstruktion wurde der Nullvektor verwendet. Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 zeigen Ergebnisse einer solchen Rekonstruktion.

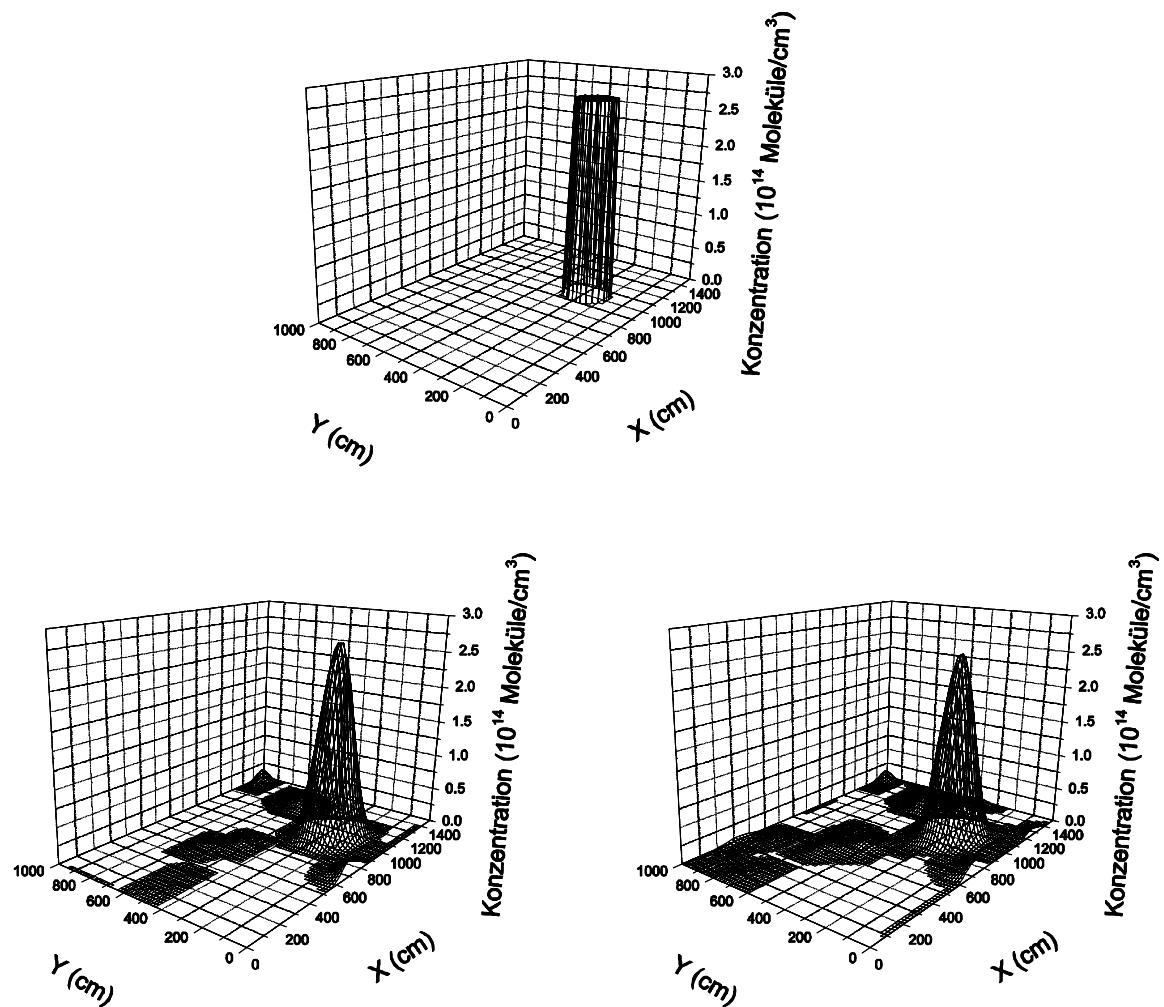


Abbildung 7.11: Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung 4 mit SIRT und „Grid-Translation“. (Oben: Originalverteilung; unten links: Rekonstruktion aus modellierten Säulendichten, unten rechts: Rekonstruktion aus gemessenen Säulendichten).

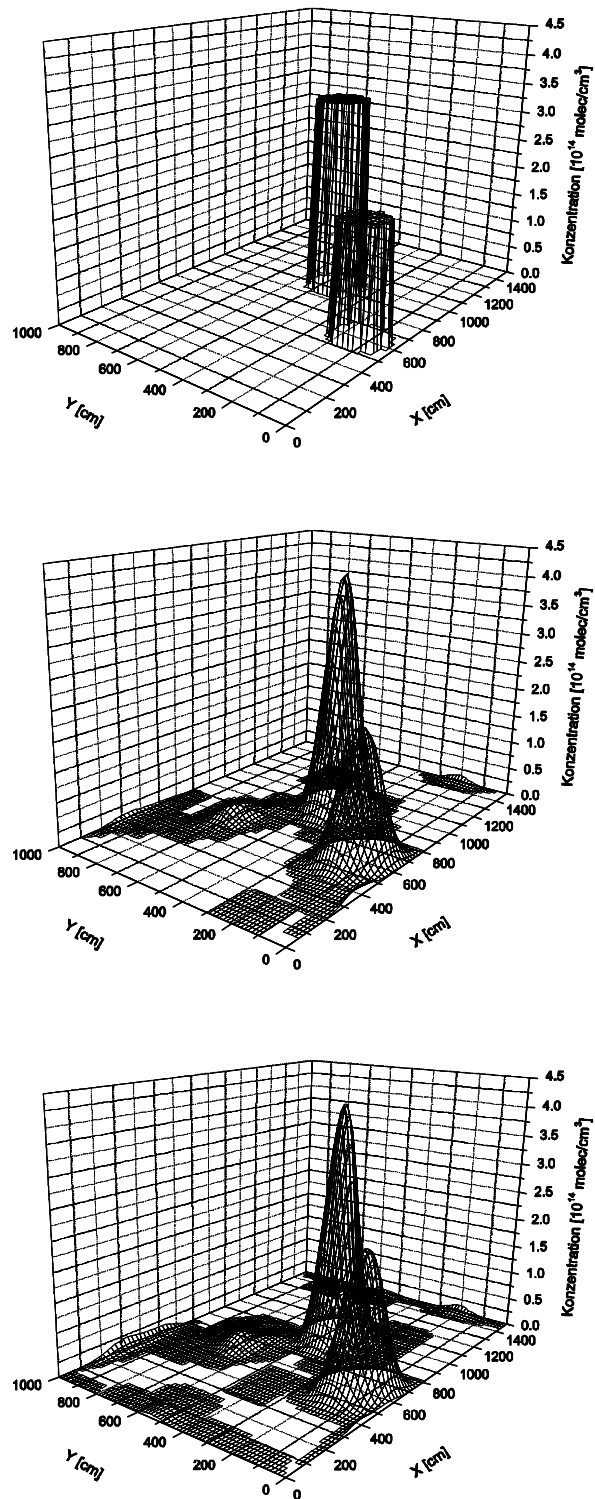


Abbildung 7.12: Die Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung 16 wurde analog zu Abbildung 7.11 durchgeführt. Bei dieser Konzentrationsverteilung befanden sich zwei Behälter mit unterschiedlichen NO₂-Konzentrationen im Messfeld. (Oben: Originalverteilung; Mitte: Rekonstruktion aus simulierten Säulendichten; Unten: Rekonstruktion aus gemessenen Säulendichten).

7. Die DOAS Tomographie Validationskampagne

Aufgrund der bilinearen Basisfunktionen ist es nicht möglich die genaue Form der Konzentrationsverteilung zu rekonstruieren. Bei den Rekonstruktionen aus den gemessenen Säulendichten treten mehrere zusätzliche Konzentrationsmaxima bzw. Artefakte außerhalb des Bereichs, der dem Behälter zugeordnet ist, auf.

Für die realisierten Konzentrationsverteilungen wird die mittlere Konzentration im Messfeld, wie in Abbildung 7.13 gezeigt, mit einer Abweichung von 15% aus den modellierten und 20 % aus den gemessenen Säulendichten rekonstruiert. Die mittlere Konzentration im Bereich des Behälters, geteilt durch die Fläche des Messfeldes, wird mit einer Abweichung von $\pm 10\%$ rekonstruiert.

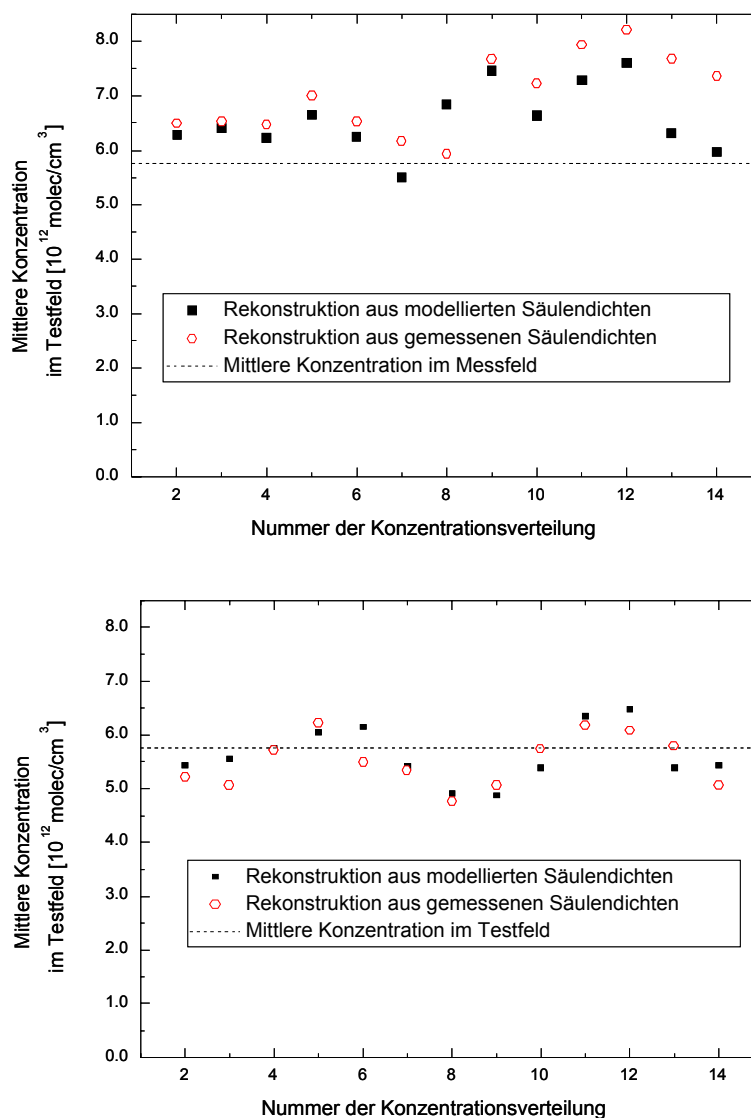


Abbildung 7.13: Mittlere Konzentration im Messfeld, berechnet aus den Rekonstruktionen aus modellierter und gemessenen Säulendichten, aufgetragen gegen die Nummer der Konzentrationsverteilung (siehe Tabelle 7.2). Als gestrichelte Linie ist die tatsächliche mittlere Konzentration im Messfeld eingezeichnet.

Oben: Die gesamte Konzentration im Messfeld wurde bei der Berechnung berücksichtigt.

Unten: Nur die Konzentration im Bereich des Behälters wurde zur Berechnung der mittleren Konzentration verwendet und durch die Fläche gesamten Messfeldes geteilt.

Der mittlere Konzentrationswert im Bereich des Behälters ist bei der Rekonstruktion mit den modellierten und gemessenen Säulendichten annähernd gleich. Bei den Rekonstruktionen aus den gemessenen Säulendichten wird die mittlere Konzentration im Testfeld mehr überschätzt als bei den Rekonstruktionen mit den modellierten Säulendichten. Dies ist auf den Fehler der gemessenen Säulendichten zurückzuführen. Durch den größeren Fehler treten mehr Artefakte auf.

Der Wert der gemessenen Säulendichte hängt von der Länge des Lichtweges durch den Behälter bzw. die Abgasfahne ab und somit auch der relative Fehler der Messung. Das Verhältnis zwischen dem Messfehler ΔS und der Säulendichte S_{max} , gemessen mit einem Lichtstrahl, der durch das Zentrum des Behälters geht, ist jedoch eine Größe mit der sich die Qualität einer Messung beschreiben lässt. Der Quotient wird im Folgenden als Datenfehler ε bezeichnet.

$$\varepsilon = \frac{\Delta S}{S_{max}} \quad (7.6)$$

Numerische Experimente wurden durchgeführt, um abschätzen zu können bis zu welcher Größe des Datenfehlers ε eine sinnvolle Rekonstruktion möglich ist. Rekonstruktionen mit 400 verschiedenen Konzentrationsverteilungen wurden durchgeführt. Für jede Konzentrationsverteilung und Datenfehler wurden 50 komplette Messungen entlang der 39 Lichtstrahlen berechnet. Zur Berechnung der verschiedenen Datensätze pro Konzentrationsverteilung wurden die berechneten Säulendichten zufällig mit Hilfe von Gleichung 7.7 verändert.

$$S^*(i) = S(i) + \alpha_i \cdot \varepsilon \quad (7.7)$$

Hierbei ist $S^*(i)$ die modellierte Säulendichte entlang des Lichtweges i mit einem zufälligen Fehler ($\alpha_i \cdot \varepsilon$), ε der Datenfehler, α_i eine zufällige Gaußverteilte Zahl und $S(i)$ ist die modellierte Säulendichte ohne Fehler. Die Konzentrationsverteilung wurde aus den so berechneten Säulendichten rekonstruiert. Abbildung 7.14 und Abbildung 7.15 zeigen, wie sich die Rekonstruktion bei größer werdendem Datenfehler verschlechtert.

Entlang der x Achse ist in den Graphen die Größe des Datenfehlers ε aufgetragen. Die über alle Rekonstruktion gemittelte prozentuale Abweichung der rekonstruierten Konzentration im Bereich des Behälters bzw. im gesamten Messfeld gegenüber der realen mittleren Konzentration ist entlang der y Achse aufgetragen. Als Fehler wurde die Standardabweichung der Konzentrationsabweichung vom Mittelwert aufgetragen.

Bei größerem Datenfehler nimmt der Fehler der mittleren Konzentration im Bereich des Behälters nur leicht zu. Ohne Datenfehler beträgt der mittlere Rekonstruktionsfehler der Konzentration im Bereich des Behälter 10 % mit einer Standardabweichung von 8.5%, mit einem Datenfehler von 20 % ist er ca. 13% mit einer Standardabweichung von 9%.

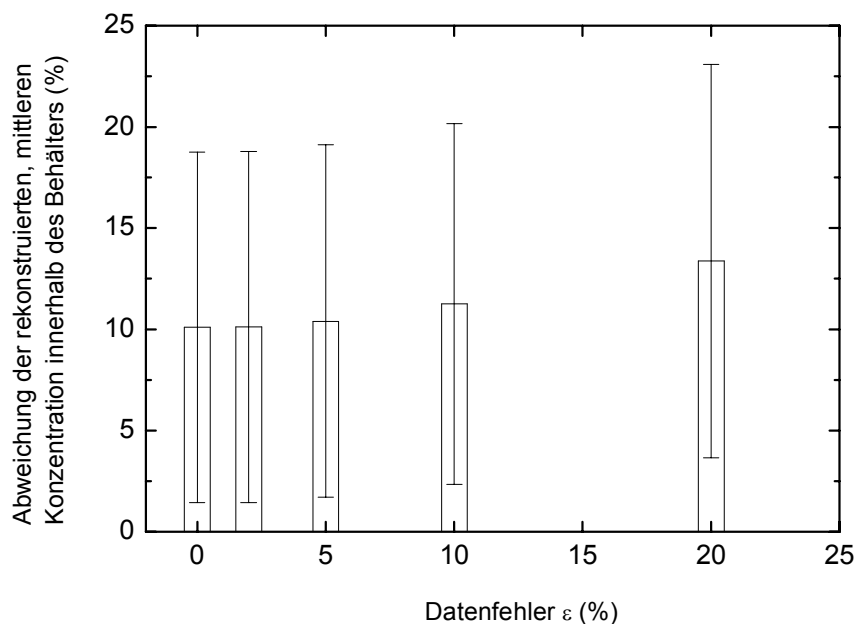


Abbildung 7.14: Mittlere relative Abweichung der rekonstruierten Konzentration im Bereich des Behälters von der tatsächlichen Konzentration für verschiedene Datenfehler ε . Als Fehler des mittleren relativen Fehlers ist dessen Standardabweichung angegeben.

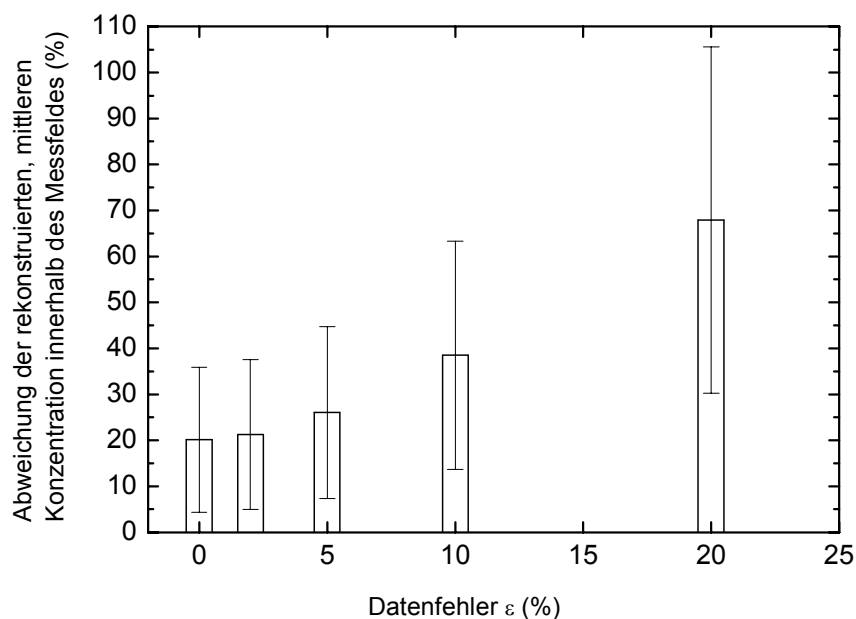


Abbildung 7.15: Wie Abbildung 7.11, jedoch wird hier nur die durch die Fläche des Messfeldes geteilte Konzentration im Bereich des Behälters betrachtet.

Der Fehler der mittleren Konzentration im Testfeld steigt jedoch drastisch mit dem Datenfehler ε an. Ohne Datenfehler beträgt die mittlere prozentuale Abweichung 20% mit einer Unsicherheit von $\pm 16\%$. Mit einem Datenfehler von 10 % ist die Abweichung 39 % $\pm 25\%$ und bei einem Datenfehler von 20 % ist sie 67% $\pm 38\%$. Basierend auf den Ergebnissen der numerischen Experimente sind Rekonstruktionen mit der Messgeometrie der Testkampagne bei einem Datenfehler von bis zu 10% sinnvoll.

Der mittlere Fehler bei den gemessenen Säulendichten beträgt zwischen 5% - 10%. Zusätzlich tritt aufgrund des Positions- und Strahldurchmesserfehlers eine mittlere Abweichung von ca. 5% zwischen Modell und Messung auf. Diese Abweichung ist vergleichbar dem in Abschnitt 5.9.1 beschriebenen Stepping Fehler. Der Datenfehler ε der Messung beträgt daher zwischen 10% -15%. Die Abweichungen der realen mittleren Konzentrationen (Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12) stimmen mit denen der numerischen Experimente überein. Die Messungen bestätigen das Ergebnis der numerischen Experimente, dass eine sinnvolle Rekonstruktion bis zu einem Datenfehler ε von ca. 10% möglich ist. Der mittlere Stepping Fehler kann hierbei bis zu 5% betragen.

Die Abweichung zwischen dem Maximum der rekonstruierten Konzentrationsverteilung und der Position des Behälters im Testfeld ist kleiner als 25 cm (siehe Tabelle 7.2).

7.5 Schlußfolgerung für Atmosphärische Messungen

Die räumliche Auflösung und die Genauigkeit, mit der Konzentrationsverteilungen mittels DOAS Tomographie gemessen werden können, sind für Messungen in der freien Atmosphäre von großem Interesse. Beides ist abhängig von der verwendeten Messgeometrie. Mit der bei der Testkampagne verwendeten Messgeometrie und einem Messfeld von $3 \times 4.5 \text{ km}^2$ kann eine Abgasfahne, ähnlich der während der Testkampagne realisierten, mit einem Durchmesser von 600 m bei stabilen meteorologischen Bedingungen, d. h. die Form des Konzentrationsmaxima verändert sich nur geringfügig während der Dauer der Messung, detektiert werden. Die Größe des Messfeldes entspricht bei obigem Beispiel in etwa dem Stadtzentrum von Heidelberg, wo tomographische Langpfad DOAS Messungen mit einer ähnlichen Messgeometrie aber weniger Lichtstrahlen stattfinden werden (Ende Sommer/ Herbst 2005).

Basierend auf den in Abschnitt 7.4 beschriebenen numerischen Experimenten und den Ergebnissen der Messungen der Testkampagne kann eine Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung mit der Messgeometrie der Testkampagne bis zu einem Datenfehler ε von 10 % durchgeführt werden (siehe Abschnitt 7.4). Der Positions- und Strahldurchmesserfehler ist vergleichbar dem in Abschnitt 5.9.1 beschriebenen Stepping Fehler bei atmosphärischen Messungen.

Kann der Stepping Fehler vernachlässigt werden, entspricht der minimale relative Fehler der Säulendichten, die für eine Rekonstruktion verwendet werden, dem simulierten Datenfehler ε .

Für einen Datenfehler von 10%, bekanntem Durchmesser der Abgasfahne und bekanntem Messfehler kann berechnet werden, welche Konzentrationsdifferenz Δc zwischen der Abgasfahne und dem Hintergrund vorliegen muss, damit die Abgasfahne mit Hilfe tomographischer LP DOAS Messungen detektiert werden kann. Es gilt:

$$\Delta c \geq \frac{\Delta S}{\varepsilon \cdot l} \quad (7.7)$$

mit

$$\Delta S = \frac{L \cdot c_{Luft} \cdot m_{Nachw.}}{10^9 \cdot 2} \quad (7.8)$$

7. Die DOAS Tomographie Validationskampagne

Der Fehler der Messung entspricht der halben Nachweisgrenze m_{Nachw} angegeben als Mischungsverhältnis in ppb, ε ist der oben beschriebene Datenfehler ($\Delta S/S_{max}$), l die Länge des Lichtweges durch die Abgasfahne ($l = 1200m$), ΔS der Fehler der Messung, und c_{Luft} die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter Luft ($\approx 2.5 \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm³).

Stickstoffdioxid Säulendichtendifferenzen $\Delta S(NO_2)$ von $1.25 \cdot 10^{15}$ Molekülen/cm² können mit einem Multibeam Instrument gemessen werden.

$$\Delta S(NO_2) \approx 6.25 \cdot 10^{15} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ppbv}} m_{Nachw.}(NO_2) = 1.25 \cdot 10^{15} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2} \quad (7.9)$$

Für einen Datenfehler ε von 10% und einem maximalen Lichtweg l durch die Abgasfahne von 1200 m beträgt die minimal mit LP-DOAS Tomographie messbare Konzentrationsdifferenz für NO₂:

$$\Delta c \approx 5.21 \times 10^{11} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3 \cdot \text{ppbv}} m_{Nachw.} \approx 5 \cdot 10^{10} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3} \quad (7.10)$$

Dies entspricht einer minimalen Differenz der Mischungsverhältnisse Δm :

$$\Delta m = \frac{L}{2 \cdot \varepsilon \cdot l} \cdot m_{Nachw.} \approx 2l \cdot m_{Nachw.} \quad (7.11)$$

Mit Hilfe der Messgeometrie der Testkampagne können die in Tabelle 7.5 zusammengefassten Konzentrationsdifferenzen gemessen werden.

	Nachweisgrenze für einen Lichtweg von 5 km (ppbv)	Messbare Konzentrationsunterschiede (ppb)
NO ₂	0.2	4.2
O ₃	2.2	46.2
SO ₂	0.07	1.5
H ₂ CO	0.3	6.3
HONO	0.15	3.2

Tabelle 7.5: Minimale Konzentrationserhöhung, die mit Hilfe von LP-DOAS-Tomographie unter Verwendung der Messgeometrie der Testkampagne gemessen werden kann. Die Form des Konzentrationsmaximums muss dem der Testkampagne ähnlich sein. Der Durchmesser des Konzentrationsmaximums beträgt 600m.

Aufgrund obiger Überlegungen und den zu erwartenden Konzentrationsunterschieden erscheinen LP DOAS Tomographie Messungen von NO₂ und SO₂ möglich. LP DOAS Tomographie Messungen von H₂CO und HONO nur in Ausnahmefällen.

8. Diskussion und Ausblick

Erste tomographische LP DOAS Messungen wurden während der BAB II Kampagne an der A656 zwischen Heidelberg und Mannheim durchgeführt. Es wurde mit zwei konventionellen DOAS Instrumenten entlang von 16 Lichtwegen gemessen. Da jedes Teleskop nur einen Lichtstrahl emittiert, wurden entlang der Lichtwege nicht gleichzeitig gemessen.

Aus den Messungen vom 10.05. 2001 konnten zweidimensionale Konzentrationsverteilungen von NO_2 , SO_2 und O_3 senkrecht zur Autobahn für vier Zeiträume rekonstruiert werden. Für eine Rekonstruktion musste über einen Zeitraum von fünf bis sieben Stunden gemittelt werden. Die Konzentrationsverteilung der emittierten Spurengase fluktuierte, aufgrund sich ändernder meteorologischer Bedingungen und Emissionen, z. B. bei sich ändernder Verkehrsdichte. Dies führt zu einem zusätzlichen Fehler des Datensatzes („Stepping“-Fehler) bzw. zu einem inkonsistenten Datensatz. Durch eine Mittelung der Messungen über einen Zeitraum von mehreren Stunden ließ sich dieser Fehler verringern. Bei meist nördlicher Anströmung und einer mittleren Windgeschwindigkeit von 2 m/s bildete sich eine Abgasfahne in südlicher Richtung aus. In den Zeiträumen, die die Hauptverkehrszeit am Morgen bzw. am Nachmittag enthalten, ist die Abgasfahne deutlich zu sehen. Während der Nacht trat eine Inversionswetterlage auf und die Windgeschwindigkeit senkrecht zur Autobahn war annähernd Null. Dies führte zu einer hohen Konzentration von NO_2 und SO_2 am Boden bzw. einer geringen Konzentration von O_3 sowohl im Luv, als auch im Lee der Autobahn. Die sich daraus ergebenden unterschiedlichen Konzentrationsverteilungen sind deutlich in den Rekonstruktionen zu erkennen. Die zu den Hauptverkehrszeiten rekonstruierten NO_2 -Konzentrationsverteilungen stimmen sowohl in der Form der Abgasfahne, als auch in den Konzentrationswerten gut mit CTM Ergebnissen [Bäumer, 2001] überein. Zusätzlich zu den zweidimensionalen Rekonstruktionen konnten vertikale Konzentrationsprofile von NO_2 , SO_2 und O_3 im Luv und Lee der Autobahn aus den Messungen berechnet werden. Mit Hilfe dieser Profile und den vom IMK gemessenen Windgeschwindigkeitsprofilen wurden Zweistundenmittelwerte der SO_2 -Emission und der „ NO_2 -Emission“ bestimmt. Aus den in situ Messungen von NO_x und NO an den Krantürmen wurde der Anteil von NO am emittierten NO_x in einer Entfernung von ca. 80m von der Autobahn berechnet. In dieser Entfernung zur Quelle beträgt der Anteil von NO bzw. NO_2 an der gesamten NO_x -Emission ca. 50%. Durch Gewichtung der gemessenen NO_2 -Emission mit dem Verhältnis von NO_2 zu NO_x konnten so die NO_x -Emissionen berechnet werden. Formaldehyd lag zwar während des gezeigten Messzeitraums zumeist unter der Nachweisgrenze. Mit der Annahme, dass kein systematischer Fehler vorliegt, wurden die Messungen über einen Zeitraum von 19 Stunden gemittelt und Profile im Luv und Lee berechnet. Mit Hilfe der ermittelten Nachweisgrenzen und der berechneten Profile wurde die Formaldehydemission abgeschätzt. Folgende Werte ergaben sich für die Emission von NO_x , SO_2 und H_2CO pro Kraftfahrzeug:

Spurengas	Emissionen pro Kraftfahrzeug
NO_x	$559 \pm 226 \text{ mg N/km}$
SO_2	$46 \pm 18 \text{ mg/km}$
H_2CO	$90 \pm 20 \text{ mg/km}$

Tabelle 8.1: Aus den DOAS Messungen ermittelte Emissionen pro Kraftfahrzeug für verschiedene Spurengase. Die NO_x -Emission ist in mg N/km angegeben.

Ein Anstieg der Ozonkonzentration oberhalb der Autobahn konnte anhand der Messungen nachgewiesen werden. Die genaue Ursache dieses Anstiegs ist noch nicht eindeutig geklärt. Zwar ist bekannt, dass es in einer größeren Entfernung (einige hundert Meter) zu einer Zunahme der Ozonkonzentration kommen kann, die Entfernung von der Quelle und die Zeit zwischen Emission und Zunahme sind jedoch typischerweise deutlich größer [Bäumer, 2003]. Weiterhin ist bekannt, dass es durch den Kraftfahrzeugverkehr zu einer stärkeren turbulenten Durchmischung über der Autobahn kommt [Bäumer, 2003]. Dies könnte auch das Entstehen eines Ozonmaximums oberhalb der Autobahn begünstigen. Ein dadurch entstehender Anstieg der O_x -Konzentration ($NO_2 + O_3$) oberhalb der Autobahn könnte dort zu einer Zunahme der O_3 -Konzentration führen, insbesondere bei starker Sonneneinstrahlung bzw. Photolyse von NO_2 .

Zur Minimierung des „Stepping“ Fehlers bei einer Messung wie an der A656 ist es notwendig entlang möglichst vieler Lichtstrahlen simultan zu messen. Gleichzeitig kann durch eine geschickte Anordnung von mehr Lichtwegen, als bei den Messungen an der A656 verwendet wurden, der Fehler der rekonstruierten Konzentrationsverteilung und die Ortsauflösung verbessert werden. Um mit Hilfe von konventionellen LP DOAS Instrumenten (ein Lichtstrahl pro Instrument) entlang von 16 Lichtwegen zu messen, würde man 16 konventionelle LP DOAS Instrumente benötigen. Aufgrund des Platzbedarfs (9 m^2 pro Instrument) und des benötigten Personals (mindestens eine Person für drei DOAS Instrumente) sind solche Messungen nicht durchführbar.

Um LP DOAS Messungen mit möglichst vielen simultan gemessenen Lichtwegen durchführen zu können, wurde ein neues LP DOAS Instrument entwickelt. Dieses Instrument erlaubt die simultane Messung entlang von mehreren Lichtwegen. Aufgrund dieser Eigenschaft wird es als Multibeam DOAS Instrument bezeichnet. Für die Emission mehrerer Lichtstrahlen werden im Lampenhaus mit Hilfe von planen Spiegeln virtuelle Lichtquellen in der Brennebene des Teleskops abseits von der optischen Achse erzeugt. Diese Strahlen werden unter verschiedenen Winkeln zur optischen Achse bzw. Symmetrieachse des sphärischen Hauptspiegels emittiert. Der Winkel, der von der optischen Achse und dem Lichtstrahl eingeschlossen wird, wird als Emissionswinkel bezeichnet. Ein maximaler Emissionswinkel der Lichtstrahlen von bis zu 2° ist möglich. Die Lichtstrahlen treffen nach der Reflexion an einem Retroreflektorfeld wiederum unter unterschiedlichen Winkeln auf den Hauptspiegel und werden an verschiedenen Stellen in der Brennebene des Empfangsteleskops fokussiert. Für eine variabelere Aufspaltung und Justage der Lichtstrahlen werden diese zusätzlich durch externe Spiegel umgelenkt. Diese können mit Hilfe computergesteuerter Schrittmotoren in der Horizontalen und in der Vertikalen gedreht werden. Zur automatischen Justage und Aufnahme von Spektren wurde eine Programm (Camera Operation Software, COS) entwickelt. Bei schrägen Lichtstrahlen (Emissionswinkel $\neq 0^\circ$) treten zusätzliche Verluste durch die sich verändernde Blendenwirkung von Ein- und Auskoppelspiegel und der sich ändernden optischen Eigenschaften des sphärischen Hauptspiegels für schrägen Lichteinfall auf. Die Lichtbilanz für einen Lichtstrahl mit einem Emissionswinkel von 0° wurde abgeschätzt und es wurde gezeigt, wie und wodurch sich die Lichtbilanz bei schrägen Strahlen verringert. Die Transmission eines MBI Systems mit externen Spiegeln ist deutlich geringer als die eines konventionellen LP DOAS Instrumentes mit einem Hauptspiegel gleicher Brennweite und gleichem Durchmesser. Berücksichtigt man die schlechte Transmission der verwendeten Fasern nicht, so ist die Lichttransmission des MBI, aufgrund der größeren Ein- und Auskoppelspiegel, den drei zusätzlichen Spiegel im Strahlengang, ca. 30% der eines vergleichbaren konventionellen LP DOAS Instrumentes. Für „schräge“ Lichtstrahlen mit einem Emissionswinkel $\Psi = 1.5^\circ$ nimmt die Transmission bzw. Lichtbilanz zusätzlich um ca. 15% ab. Für größere Emissionswinkel verringert sich die Lichtbilanz stark, da nicht mehr der komplette Hauptspiegel ausge-

leuchtet wird und sich dadurch der vom Teleskop ausgesendete Strahlungsfluss drastisch verringert. Die anhand des Strahlungsflusses abgeschätzten Integrationszeiten bis zur Sättigung (60 - 100 ms) bei üblichen Winkeln stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Integrationszeiten überein. Aufgrund der geringen Anzahl von Photoelektronen pro Scan und vor allem der Auslesezeit des CCD Chips ist die Zeitauflösung bei einem MBI geringer als bei einem konventionellen LP DOAS Instrument. Für eine Messung entlang von vier bis sechs Lichtwegen ist die Zeitauflösung beim MBI jedoch besser als die eines konventionellen LP DOAS Instrumentes, da keine Zeit zum Ausrichten des Lichtstrahls auf die Retroreflektorfelder benötigt wird. Auch wird bei einer solchen Messung beim MBI nahezu kontinuierlich und gleichzeitig entlang aller Lichtwege gemessen. Bei einem konventionellen LP DOAS Instrument kann unter Bedingungen, wie sie während der BAB II Kampagne vorlagen, die Messzeit im Vergleich zur automatischen Justagezeit praktisch vernachlässigt werden, wenn entlang mehrerer Lichtwege gemessen wird.

Der Einfluss der einzelnen Komponenten des MBI auf die Größe der Residuumsstruktur und somit auf den Fehler einer DOAS Messung und die Nachweisgrenze wurde untersucht. Neben dem bei der Aufzeichnung eines einzigen Lichtstrahls mit einer Photodiodenzeile auftretenden Streulichts tritt bei der simultanen Messung mehrerer Lichtstrahlen mit einer CCD Kamera zusätzliches Streulicht auf. Licht einer Faser kann in den Bereich, der einer anderen Faser auf dem CCD Chip zugeordnet ist, gestreut werden. Der Anteil des Streulichts am Gesamtsignal ist abhängig vom Intensitätsverhältnis der Fasern untereinander und dem Abstand der Signale der Fasern auf dem CCD Chip. Das Streulicht beträgt bei Verwendung von 12 Fasern, die alle die gleiche Intensität in den Spektrographen einkoppeln, ca. 1.5-2.5% pro Faser des detektierten Signals. Koppelt eine Faser nur 30% der Intensität der benachbarten Fasern in den Spektrographen ein, beträgt der Streulichtanteil 3.5-8%, bei einer Intensität von ca. 10% zwischen 11-26%. Zur Minimierung der spektralen Strukturen der Lampe und der Optik bei einer LP DOAS Messung und der gleichzeitigen Messung von Lampenreferenzen für alle emittierten Strahlen beim MBI wurde ein neuartiges Kurzschlussystem entwickelt. Dieses besteht aus einem drehbaren Retroreflektorfeld, das die Lichtstrahlen zum Teleskop zurück reflektiert. Dieses Kurzschlussystem hat nahezu identische optische Eigenschaften wie sie bei atmosphärischen Messungen entlang mehrerer hundert Meter und einem konventionellen Retroreflektorfeld auftreten. Die Nachweisgrenzen, die mit einem Multibeam Instrument erreicht werden können, sind vergleichbar mit denen eines konventionellen DOAS Instrumentes.

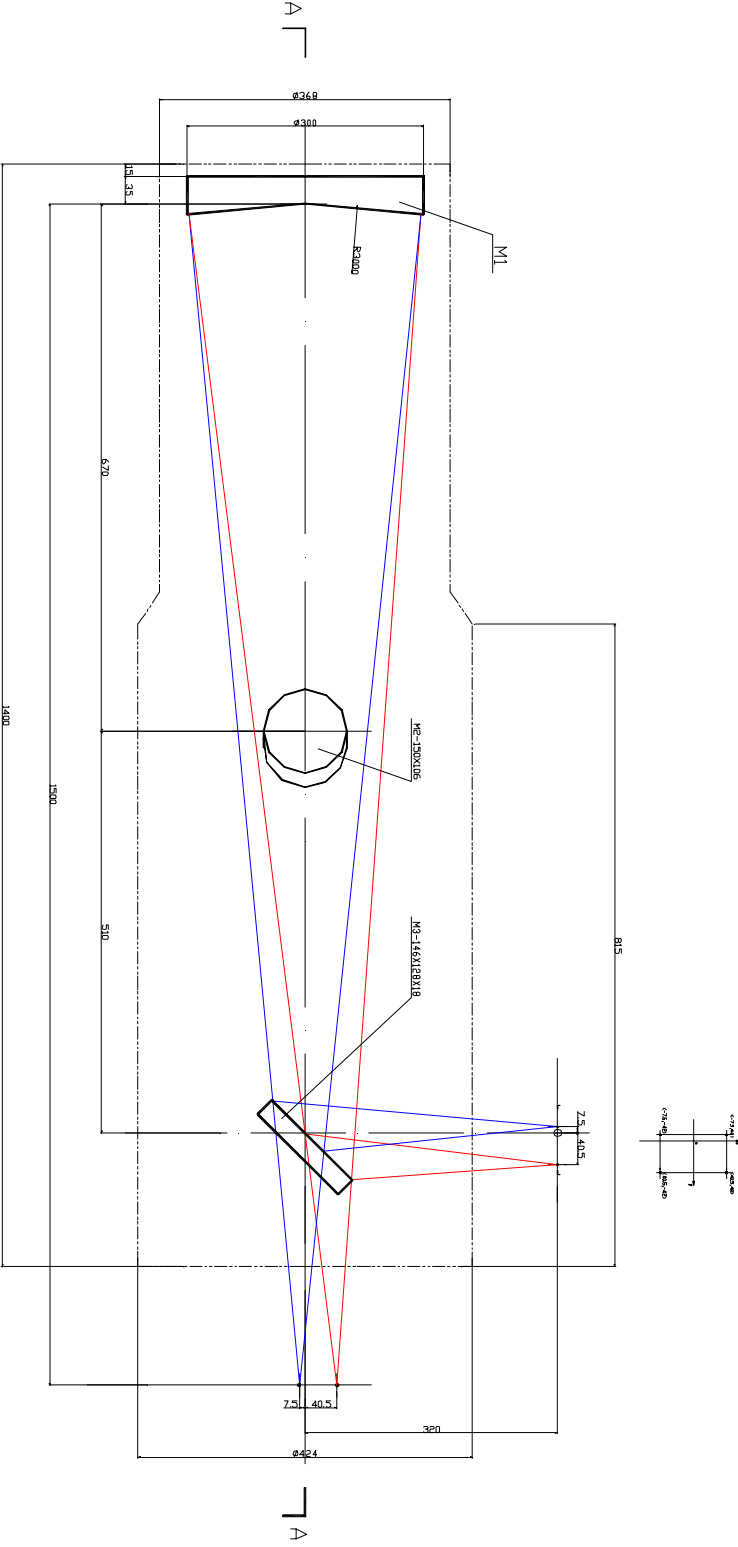
Für den Einsatz bei LP DOAS Tomographie Messungen wurden drei MBI Instrumente gebaut. Während der FORMAT II Kampagne konnte gezeigt werden, dass sich Multibeam Instrumente für die Messung von Spurengasen in der freien Atmosphäre eignen.

Zum Test der gebauten Multibeam Instrumente und zur experimentellen Validation von Ergebnissen aus numerischen Untersuchungen [Hartl et al., 2005] wurde eine Testkampagne in einer Fabrikhalle in Heidelberg durchgeführt [Mettendorf et al., 2005]. Innerhalb eines Messfeldes von 10 m × 15 m wurden mit einem bzw. zwei mit NO₂ gefüllten zylindrischen Behältern aus Polycarbonat, die einen Durchmesser von 2 m und eine Höhe von 1 m hatten, künstliche Konzentrationsverteilungen erzeugt. Die tomographischen Messungen wurden mit drei Multibeam Instrumenten durchgeführt. Der Messaufbau bzw. die Messgeometrie bestand aus 39 Lichtwegen. Simultan wurde entlang von bis zu zwölf Lichtwegen gemessen. Die gemessenen Säulendichten wurden mit modellierten Säulendichten verglichen. Berücksichtigt man alle Fehlerquellen bei der Messung und der Modellierung, wie z. B. die Konzentrationsabnahme aufgrund von undichten Behältern, den Positions- und Strahldurchmesserfehler, so stimmen gemessene und modellierte Säulendichten und die Rekonstruktionen der Konzentrationsverteilung aus modellierten und gemessenen Säulendichten gut überein. Für die Rekon-

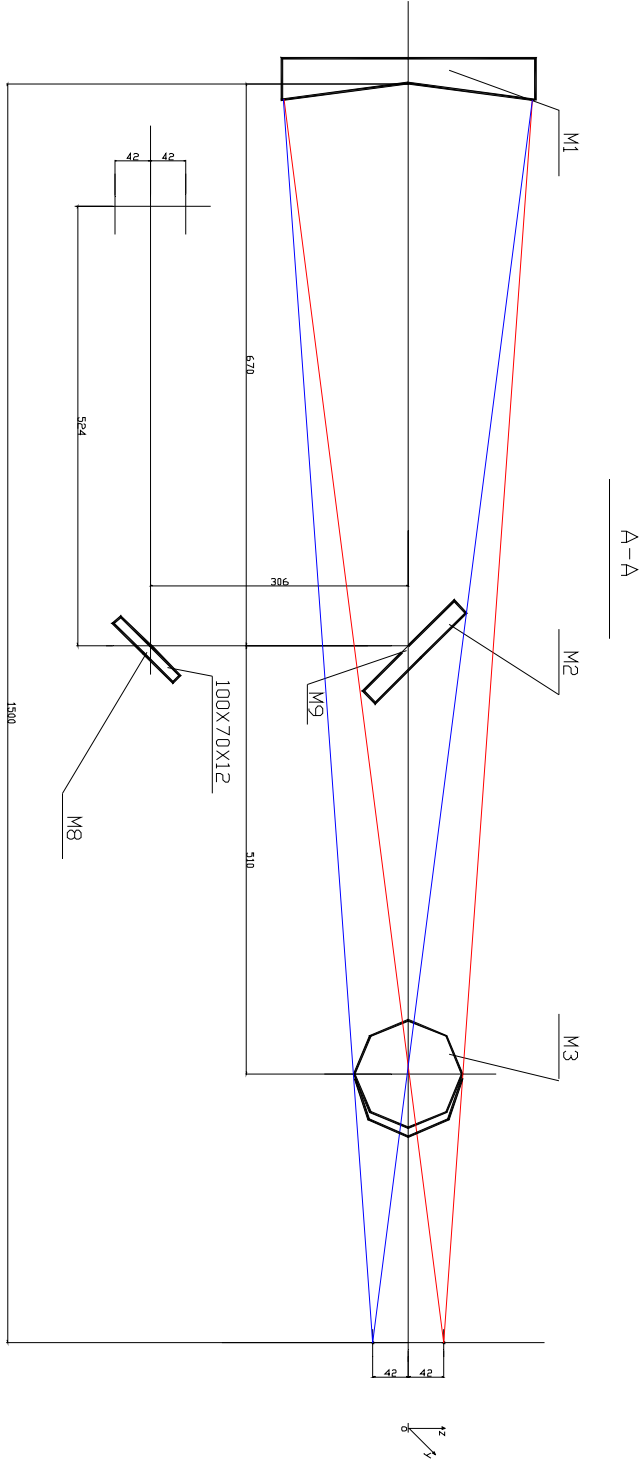
struktion wurde der iterative Algorithmus SIRT mit bilinearen Basisfunktionen und ein 12×12 Gitter verwendet [Hartl, 2005 persönliche Mitteilung]. Die mittlere Konzentration im Messfeld konnte aus den modellierten Säulendichten mit einem Fehler von kleiner als 15% und aus den Messungen mit einem Fehler kleiner als 20% rekonstruiert werden. Die mittlere Konzentration im Bereich des Zylinders wird mit einer Abweichung kleiner als 10% rekonstruiert. Die Messergebnisse der Testkampagne und zusätzliche numerische Studien zeigen, dass eine sinnvolle Rekonstruktion einer Konzentrationsverteilung (ähnlich der Konzentrationsverteilungen der Testkampagne) bis zu einem relativen Datenfehler (siehe Kapitel 7) von 10% durchgeführt werden können. Dieser Wert und die folgenden Abschätzungen sind nur für die Messgeometrie der Testkampagne gültig. Für einen relativen Datenfehler ε von 10% , einen maximalen Lichtweg durch die Abgasfahne von 1200 m (die Größe des Messfeldes beträgt in diesem Fall $3 \text{ km} \times 4.5 \text{ km}$) und die in Kapitel 6 beschriebenen Nachweisgrenzen des MBI wurde abgeschätzt, welche minimale Konzentrationsdifferenz mit LP-DOAS-Tomographie und der Messgeometrie der Testkampagne noch gemessen werden kann. Abgasfahnen mit einem Durchmesser von 600 m und einer Konzentrationsdifferenz zwischen Abgasfahne und Hintergrund von $\text{NO}_2 > 4.2 \text{ ppb}$, $\text{SO}_2 > 1.5 \text{ ppb}$, $\text{H}_2\text{CO} > 6.3 \text{ ppb}$, $\text{HONO} > 3.2 \text{ ppb}$ und Ozon $> 46.2 \text{ ppb}$ können gemessen werden. Ist der Durchmesser der Abgasfahne größer als oben angenommen, können auch geringere Konzentrationsunterschiede gemessen werden. Eine ähnliche Messgeometrie, wie sie bei der Testkampagne verwendet wurde, soll zur Messung der zweidimensionalen Konzentrationsverteilung verschiedener Spurengase über dem Stadtzentrum von Heidelberg eingesetzt werden. Über dem Stadtzentrum sollten Messungen der Konzentrationsverteilungen von NO_2 und SO_2 möglich sein.

A Konstruktionszeichnungen

A.1 Sendeteleskop: Seitenansicht



A.2 Empfangsteleskop: Draufsicht



B Daten der CCD Detektoren

Im Folgenden sind die wichtigsten Herstellerangaben zu den drei verwendeten CCD Detektoren tabellarisch zusammengefasst:

Detektor Seriennummer		060202/0001	
CCD Seriennummer		2003020013	
Pixelkapazität [Ke ⁻]	Ausleseregisterkapazität [Ke ⁻]	Ausleserauschen bei 1 MHz [e ⁻]	Dunkelstrom bei -70°C [e ⁻ /s]
82	330	7.61	1 10 ⁻⁵

Detektor Seriennummer		1604020008	
CCD Seriennummer		1604020009	
Pixelkapazität [Ke ⁻]	Ausleseregisterkapazität [Ke ⁻]	Ausleserauschen bei 1 MHz [e ⁻]	Dunkelstrom bei -70°C [e ⁻ /s]
90	318	27.09	1 10 ⁻⁶

Detektor Seriennummer		2403030009	
CCD Seriennummer		2403030010	
Pixelkapazität [Ke ⁻]	Ausleseregisterkapazität [Ke ⁻]	Ausleserauschen bei 1 MHz [e ⁻]	Dunkelstrom bei -70°C [e ⁻ /s]
107	316	3.38	4 10 ⁻⁵

C Die Messsoftware

Die gesamte Messung lässt sich über die Software COS (Camera Operation Software) steuern. Die Software ist in Visual Basic geschrieben und speziell für Multibeam Langpfad DOAS Messungen entwickelt worden (siehe Abbildung C.1).

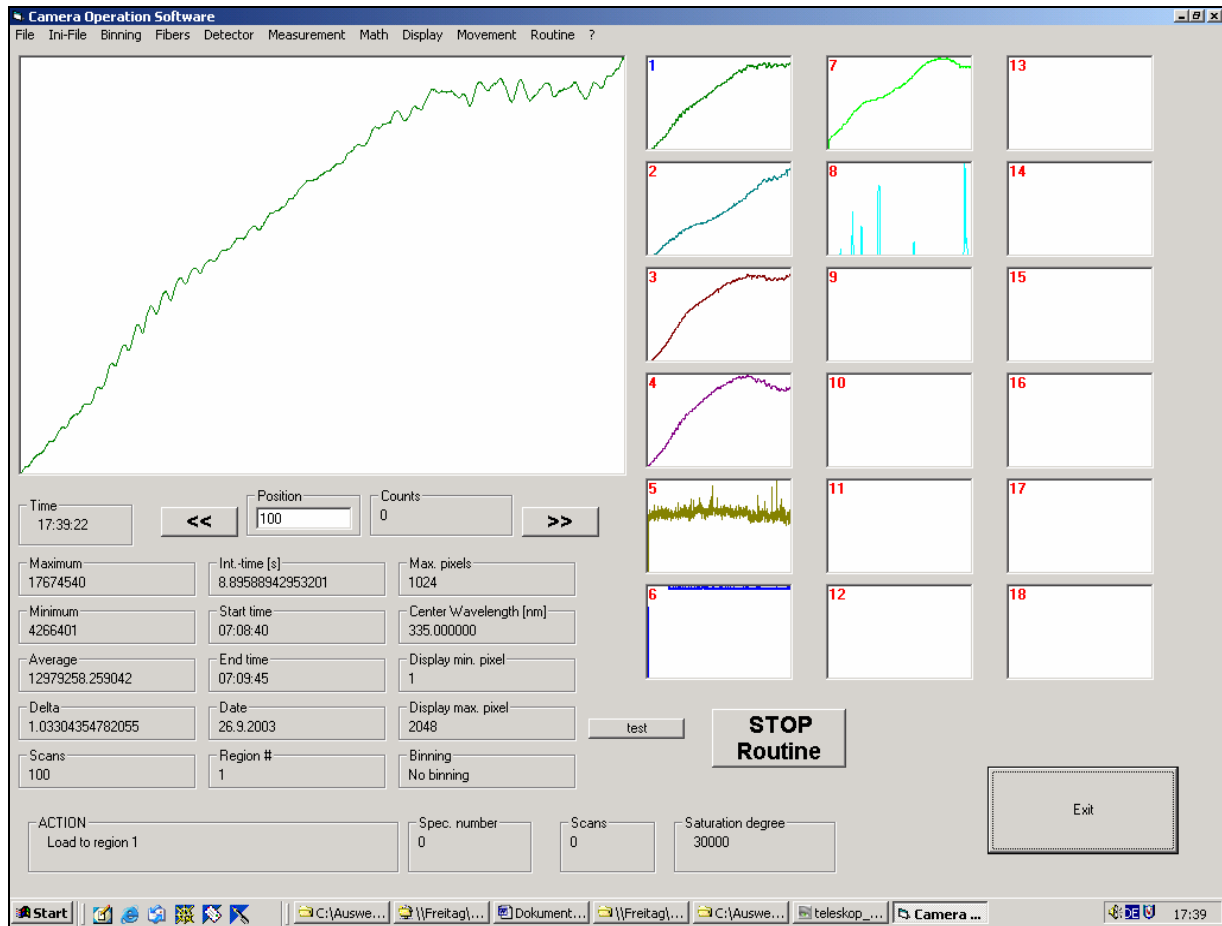


Abbildung C.1: Bildschirmansicht des Programms COS.

COS bietet die Möglichkeit, alle für die Messung relevanten Parameter in einer *Ini-Datei* (siehe C.3) festzulegen, wie z. B. Scanzahl, Speicherverzeichnis und Faserposition auf dem CCD-Chip. Das Programm kommuniziert mit dem USB- Multistepper-Kontroller, der sowohl den Blocker vor der Lampe, als auch die Schrittmotoren der externen Spiegel ansteuert. Alternativ kann der Blocker auch über den Kontroller der CCD Kamera angesteuert werden.

Eine fest im Programm integrierte Autojustageroutine variiert die Position der externen Spiegel (horizontale und vertikale Neigung der Spiegel), um das Retroreflektorfeld optimal zu treffen. Bei einer Messung kann diese Routine aufgerufen werden, sobald der am stärksten belichtete Pixel auf dem CCD-Chip eine minimale Aussteuerung (10 000 Counts) unterschreitet oder ein Lichtstrahl nur ein Drittel der Intensität des lichtstärksten Strahls in den Spektrographen einkoppelt. Wird hingegen die maximale Aussteuerung (ca. 45 000 Counts) von einem Pixel überschritten, so wird der Integrationszeit verkürzt, um eine Sättigung zu verhindern. Um sofort die Messung überprüfen zu können, sind in COS diverse mathematische Funktionen vorhanden. Beispielsweise erlaubt ein sofortiges Dividieren, Hochpassfiltern und anschließendes Logarithmieren einen schnellen Überblick über die Qualität der gemessenen

nen Spektren. Selbstgeschriebene Routinen können unter den Menüpunkten Routine3 - Routine5 in das Programm eingebunden werden.

C.1 Eigene Routinen

Folgende Funktionen können bei der Programmierung eigener Routinen verwendet werden. Der Aufruf einer Funktion erfolgt im Programmtext folgendermaßen:

```
CALL Measurementfkts.*Funktionsname*( *Parameterliste* )
```

bzw.

```
Variable = Measurementfkts.*Funktionsname* *Parameterliste*
```

Beispielprogramm zum Aufnehmen eines Spektrums:

```
Public Sub Routine3( )  
Dim blnTest as Boolean  
Call Measurementfkts.TakeSpec( )  
blnTest = Measurementfkts.TakeSpec  
IF blnTest = True THEN  
    MsgBox "Messung erfolgreich !"  
ELSE  
    MsgBox "Fehler !!"  
End IF  
EndSub
```

Im Folgenden sind die wichtigsten Funktionen zur Programmierung einer eigenen Messroutine aufgeführt.

Public Function Fog(dblFogOccurenceTime As Double) As Boolean

Ist die Integrationszeit eines Scans größer als der im *Ini-File* angegebene Wert der Variablen *fogtime* wartet die Messung 5 Minuten und bestimmt dann die Integrationszeit neu. Ist diese kleiner als der Wert der Variablen *fogtime* wird die Messung fortgesetzt, sonst wird wiederum 5 Minuten gewartet. Bevor die Messung fortgesetzt wird werden die Positionen der externen Spiegel optimiert.

Public Function getMeasSettings() As Boolean

Soll eine Messung mit den im *Ini-File* angegebenen Parametern durchgeführt werden, muss am Anfang der Messroutine diese Funktion aufgerufen werden.

ACHTUNG: Eine manuelle Bestätigung der Parameter ist erforderlich.

Public Function GeoMeasurement(intNumberOfFiles As Integer, Optional dblparameter As Double = 0.6, Optional intNumberOfMeasurements = 3) As Boolean

Diese Funktion startet eine Messung, bei der $i = intNumberOfFiles$ vorhandene Geo-Files (geo00001.geo-geo0000i.geo) nacheinander eingeladen werden. In einem Geo-File sind die Position der Spiegel und weitere Parameter gespeichert (siehe C.3). Die Geo-Files werden automatisch geladen. Die Spiegel werden entsprechend den Angaben im Geo-File bewegt und optimiert. Es werden bei jeder Position der Spiegel bzw. bei jedem Geo-File $j = intNumberOfMeasurements$ Spektren aufgenommen. Der Parameter *dblparameter* wird bei der Intensitätsregulierung zwischen den einzelnen Fasern verwendet.

Public Function TakeSpec(Optional blnScanSet As Boolean = False, Optional numscans As Integer = 1, Optional intShutterControll As Integer = 1, Optional blnSaveImage As Boolean = False, Optional blnsaveSTD As Boolean = True) As Boolean :

Dies ist eine allgemeine Funktion zur Aufnahme und zum Abspeichern von Spektren. Bei *TakeSpec* handelt es sich um eine Funktion von Typ Boolean. Bei einer erfolgreicher Aufnahme liefert die Funktion Wahr als Antwort auf ihren Aufruf. Diese wird folgendermaßen aufgerufen:

TakeSpec: Nimmt ein Spektrum mit den im *Ini-File* definierten Parametern auf. Die Aussteuerung wird automatisch optimiert. Es werden nur *std-Files* abgespeichert. Eine automatische Nummerierung der Spektren wird beim Abspeichern durchgeführt

TakeSpec(true, 'x'): Nimmt ein Spektrum mit x Scans auf.

TakeSpec(.,2) -> Der Shutter am Spektrographen ist bei der Messung geschlossen. Eine solche Messung ist nicht sinnvoll, da die Integrationszeit sehr groß wird. Bevor eine weitere Messung gestartet werden kann, muss der Shutter am Spektrographen wieder geöffnet werden(TakeSpec(.,1)).

Allgemein: (1: normaler Shutter Modus, 2: Shutter geschlossen).

TakeSpec(.,,True) -> Es werden zusätzlich noch *CCD Image Files* abgespeichert.

Public Sub TakeBackground()

Der Blocker vor der Lampe wird bei der Messung geschlossen und nach der Messung wieder geöffnet. Die Ansteuerung des Blockers erfolgt über den USB – Multistepper-Kontroller.

Public Sub TakeBackgroundTTL()

Analog zu *TakeBackground()*, die Ansteuerung des Blockers vor der Lampe erfolgt über den Kontroller der CCD Kamera.

Public Sub Shutter(Status As String)

Shutter ("close") -> Schließt den Blocker vor der Lampe. Die Ansteuerung des Blockers erfolgt über den USB-Kontroller.

Shutter("open") -> Öffnet den Blocker vor der Lampe.

Bemerkung: „Close“ und „Open“ sind keine Platzhalter. Zum aktivieren der Funktion muss der komplette String mit Anführungszeichen eingegeben werden!

Public Sub ShutterTTL(Status As String)

Analog zu *shutter()*, die Ansteuerung des Blockers vor der Lampe erfolgt über den Kontroller der CCD Kamera.

Public Sub ShortcutMotorTTL (Status As String)

ShortcutMotorTTL("start") -> Startet das drehbare Retroreflektorfeld. Die Ansteuerung erfolgt über den Kamera-Kontroller

ShortcutMotorTTL("stop") -> Stoppt das drehbare Retroreflektorfeld.

Bemerkung: „start“ und „stop“ sind auch hier keine Platzhalter. Zum aktivieren der Funktion muss der komplette String mit Anführungszeichen eingegeben werden!

Public Sub wait(pause As Double)

Die Messung macht eine Pause von $i = \text{pause}$ Sekunden.

MeasureSpec(exptime As Double, Optional intscans As Integer = 1, Optional intShutterControll As Integer = 1)

MeasureSpec(x') -> Nimmt ein Spektrum mit der angegebenen Integrationszeit $x = \text{exptime}$ und einem Scan auf.

MeasureSpec(x', 'i', 2) -> Nimmt ein Spektrum mit der angegebenen Integrationszeit $x = \text{exptime}$ und $i = \text{intscans}$ Scans auf. Der Shuter am Spektrographen ist geschlossen.

C.2 Die GEO-Datei

Ein Geo.File enthält die Nummern der Motoren einer externen Spiegelhalterung (1-12), die Positionen der Motoren, um mit einem Lichtstrahl ein Retroreflektorfeld zu beleuchten, die Nummer der Faser, die dem Spiegel zugeordnet ist und weitere Parameter die in Tabelle C.1 erläutert werden.

Bedeutung des Parameter	Typ der Variablen	Wertebereich
Spiegelname	String	Beliebiger Text
Motornummer (horizontale Bewegung)	Integer	1-12
Motornummer (vertikale Bewegung)	Integer	1-12
Motorposition (horizontal)	Long	ca. -80000 - 80000
Motorposition (vertikal)	Long	ca. -40000 - 40000
Faser	Integer	1-6
Position anfahren?	Boolean	True, False
Spiegelposition optimieren?	Boolean	True, False
Schrittgröße bei einer Optimierung	Integer	1-10
Ruhezeit nach dem Bewegen des Spiegels	Integer	≥ 0

Tabelle C.1 : Erklärung der Einträge in einem Geo-File. Die Reihenfolge der Parameter in der Tabelle entspricht der Reihenfolge der Parameter in einer Zeile im Geofile.

VOSICHT: FASERNUMMER UND SPIEGELNUMMER MÜSSEN GLEICH SEIN!

Beispiel für ein Geo-File:

```
Mirror1;1;2;0;0;1;True;True;1;1;1  
Mirror2;4;5;0;0;2;True;True;1;1;1  
Mirror3;5;6;0;0;3;True;True;1;1;1
```

C.3 Die INI-Datei

Ein Beispiel für ein typisches *Ini-File* ist im Folgenden aufgeführt

```
@begin ini()  
Startnumber 1  
Scans 25  
Name test  
Path d:\mess\  
geofolder d:\test\geo\  
BackTime 10  
Backscans 1  
Fiber 1 229  
Fiber 2 191  
Fiber 3 134  
Fiber 4 96  
maxcounts 30000  
width 3  
binning 2,2  
wavelength 335  
Spectrograph Acton  
Detector Princeton  
Gain 1  
Longitude  
Latitude  
percentmin 0.7  
percentmax 1.1  
@End ini
```

C.3.1 Erklärung der Parameter in einer Ini-Datei

STARTNUMBER:

Nummer der Datei i mit der bei die automatische Abspeicherung der Spektren beginnt, z. B. A0000i.std

SCANS:

Anzahl der Scans die zu einem Spektrum aufaddiert werden.

NAME:

Bezeichnung des Spektrums in der Std-Datei [Gomer et al, 1996].

SPECTROGRAPH:

Bezeichnung des verwendeten Spektrographen in der Std-Datei.

DETECTOR:

Bezeichnung des verwendeten Detektors in der Std-Datei.

LONGITUDE:

Längengrad des Messortes.

LATITUDE:

Breitengrad des Messortes.

WAVELENGTH:

Zentralwellenlänge bei der Messung in der Std-Datei.

GAIN:

Verwendete Verstärkung des Signals der CCD Kamera. Messungen sollten mit Gain = 1 durchgeführt werden.

PATH:

Pfad zum automatischen Abspeichern der gemessenen Spektren (ACHTUNG: \ nicht vergessen).

GEOFOLDER:

Pfad zum automatischen Einlesen der geo-Dateien (geo0000i.geo) (ACHTUNG: \ am ENDE nicht vergessen).

BACKSCANS:

Anzahl der Scans bei den Messungen des atmosphärischen Hintergrunds.

BACKTIME

Integrationszeit bei den Messungen des atmosphärischen Hintergrunds.

FIBER „i“ „j“:

Der Parameter „i“ ist eine Zahl von 1 bis 6. Die Zahl „j“ ist die Zeilenposition des Maximums des durch die Faser „i“ auf dem CCD-Chip beleuchteten Bereichs (ACHTUNG: Faser und die Nummer des zur Faser „i“ gehörenden Spiegels müssen gleich sein).

MAXCOUNTS „i“:

Parameter bei der Berechnung der Integrationszeit. Der Parameter „i“ ist abhängig von der Countzahl bei der eine Sättigung erreicht wird. Diese ist abhängig von der Anzahl der Pixel die auf dem CCD-Chip zusammengefasst werden („binning“) und der Verstärkung. Gewöhnlich ist „i“ eine Zahl zwischen 15000-45000.

WITH „i“:

Anzahl der Zeilen auf den Chip, die addiert werden. Es werden $2(i + 1)$ Zeile aufaddiert. Ist „n“ die Zeilenposition des Maximums des Bildes einer Faser auf dem CCD-Chip dann wird von Zeile n-i bis Zeile n+1 aufaddiert.

BINNING „i,j“:

Gibt an wie viele Pixel in Zeilenrichtung „j“ und Spaltenrichtung „i“ zu einem Pixel auf dem CCD-Chip zusammengefasst werden. Folgende Einstellungen sind möglich:

- 1,1
- 2,2
- 1,2
- 1,4

PERCENTMIN:

Die Aussteuerung der Scans bzw. Spektren unterliegt Schwankungen. Ist die Schwankung größer als $(\text{PERCENTMIN} * \text{MAXCOUNTS} - \text{MAXCOUNTS})$ wird eine neue Integrationszeit bestimmt.

PERCENTMAX:

Die Aussteuerung der Scans bzw. Spektren unterliegt Schwankungen. Ist die Schwankung größer als $(\text{PERCENTMAX} * \text{MAXCOUNTS} - \text{MAXCOUNTS})$ wird eine neue Integrationszeit bestimmt.

FOLDERSIZE:

Anzahl der Spektren pro Verzeichnis.

FOG:

Maximale Integrationszeit bis zum Aufruf der Nebelroutine

- Anderson, L. G., Lanning, J. A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R. H. and Wolfe P., *Sources and sinks of Formaldehyde and Acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data*, Atmos. Environ., 30, 2113-2123, **1996**.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. und Troe, J., *Evaluated kinetic and photochemical data for O_x, HO_x, NO_x and SO_x*, Atmos. Chem. Phys., 4, 1461-1738, **2004**.
- Axelsson, H., Galle, B., Gustavsson, K., Regnarsson, P. und Rudin, M., *A transmitting/receiving telescope for DOAS-measurements using retroreflector technique*, Dig. Top. Meet. Opt. Remote Sens. Atmos., OSA, 4, 641-644, **1990**.
- Bäumer, D., Institut für Meteorologie und Klimaforschung Karlsruhe, persönliche Mitteilungen, **2001**.
- Bäumer, D., Transport und chemische Umwandlung von Luftschadstoffen im Nahbereich von Autobahnen – Numerische Simulationen, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2003**.
- Censor, Y., Eggermont, P. P. G. und Gordon, D., *Strong underrelaxtion in Karzmarz's method of inconsistent systems*, Numerische Mathematik, 41, 83-92, **1983**.
- Chin, M. and Davis, D.D., *Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distribution*, Global Bioecochem. Cycl., Vol. 7, 321–337, **1993**.
- Blobel, V. und Lohrman, E., *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*, Teubner Stuttgart Leipzig, **1998**.
- Beirle, S., *Estimating source strength and lifetime of Nitrogen Oxides from satellite data*, Dissertation, Institut für Umweltphysik Heidelberg, **2004**.
- Camy-Peyret, C., Bergqvist, B., Galle, B., Carleer, M., Clerbaux, C., Colin, R., Fayt, C., Goutail, F., Nunes-Pinharanda, M., Pommereau, J. P., Hausmann, M., Platt, U., Pundt, I. Rudolph, T., Hermans, C. Simon, P. C., Vandaele, A. C., Plane, J. M. C. and Smith, N., *Intercomparison of instruments for tropospheric measurements using Differential Optical Absorption Spectroscopy*, J. Atmos. Chem., 23,51-80, **1996**.
- Corsmeier, U., Kohler, M., Vogel, B. Vogel H. und Fiedler F., *BAB II: A Project to Evaluate the Accuracy of Real World Traffic Emissions for a Motorway*, Atmos. Environ., 39, 5627-5641, **2005**.

- Czerny, M. und Turner, A. F., *Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern*, Z. Phys., 61, 792 - 797, **1930**.
- Drescher, A. C., Gadgil, A. J. Price, P. N. und Nazaroff, W. W., *Novel approach for tomographic reconstruction of gas concentration distributions in air: use of smooth basis functions and simulated annealing*, Atmos. Environ., (6), 929–940, **1996**.
- Fayt, C. und van Roozendael, M., *WinDOAS 2.1 software user manual*, IASB/BIRA, Uccle, Belgien, **2001**.
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts, Jr., J. N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere, theory, experiments and applications*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- Geyer, A., *The role of the Nitrate radical in the boundary layer - observations and Modeling studies, Dissertation*, Institut für Umweltphysik Heidelberg, **2000**.
- Gomer, T, Brauers, T. Heintz, F. Stutz, J. und Platt U., *MFC Manual*, Universität Heidelberg, **1996**.
- Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommen, J., Ordóñez, C., Prévôt, A. S. H., Junkermann, W., Astorga-Lloréns, C., Larsen, B. R., Mellqvist, J., Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lörzer, J. C., Braathen, G. O., and Volkamer R., *Inter-comparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air*, Atmos. Chem. Phys., 5, 2881-2900, **2005**.
- Hak, C., Insitut für Umweltphysik Heidelberg, persönliche Mitteilungen, **2005**.
- Hamamatsu, *Super-quiet xenon lamps, Produktkatalog*, 14 Seiten, Hamamatsu Photonics K.K. Electron Tube Center, Japan, **2002**.
- Hartl, A., Song, B.-C. und Pundt I., *Reconstruction of local 2D trace gas distributions from LP-DOAS measurements*, eingereicht bei Atmos. Chem. Phys. Discuss, **2005**.
- Hartl, A., Institut für Umweltphysik, Heidelberg, persönliche Mitteilungen, **2005**.
- Hashmonay, R. A., Yost, M. G. und Wu, C.-F., *Computed tomography of air pollutants using radial scanning path-integrated optical remote sensing*, Atmos. Environ., 33, 267-274, **1999**.
- Hausmann, M., and Platt U., *Spectroscopic Measurements of Bromine Oxide and Ozone in the High Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992*, J. Geophys. Res., 99, 25399-25413, **1994**.

- Hermans C., Vandaele, A.C., Carleer, M., Fally, S., Colin, R., Jenouvier, A., Coquart, B., and Merienne, M.-F. *Absorption cross-sections of atmospheric Constituents: NO₂, O₂, and H₂O*, Environ. Sci. & Pollut. Res, 6 (3), 151-158, **1999**.
- Heue, K.-P., *Airborne Multi AXis DOAS instrument and measurement of two dimensional trace gas distributions*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2005**.
- Hoffmann, A., Hoffmann Messtechnik GmbH, persönliche Mitteilungen, **2001**
- Hübler, G., Perner, D., Platt, U. und. Ehhalt, D. H., *Groundlevel OH radical concentration: New Measurements by optical absorption*, J. Geophys. Res., 1309 – 1319, **1984**.
- Jähne, B., *Digitale Bildverarbeitung*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1997**.
- Janssen, J. C., *Langzeitmessungen atmosphärischer Spurenstoffe mittels DOAS in Heidelberg*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **1994**.
- Jobin Yvon, *CCD-Detektoren, Produktionformation* 36 Seiten, Grasbrunn, **2000**.
- Kah, O., *Spektroskopische Langzeitmessung von NO₂, SO₂, O₃, HCHO und HNO₂ in Heidelberg*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik Heidelberg, **1998**.
- Kalisch, H.-J., Esso Deutschland GmbH, Hamburg, persönliche Mitteilungen, **2001**.
- Kern, C., *Light emitting diodes as light sources for active DOAS measurements: a feasibility study*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik Heidelberg, **2004**.
- Knab, V., *Basic theory on DOAS tomography, Reconstruction of 2D trace gas distributions by discrete linear inversion techniques*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2003**.
- Kreher, K., *Messung der Breitbandverteilung (50°N-70°S) von stratosphärischem Ozon und Stickstoffdioxiden mittels optischer Absorptionsspektroskopie*, Diplomarbeit Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **1991**.
- Kunz, C., *Charakterisierung eines Multi-Strahl-Langpfad DOAS Systems zur Messung atmosphärischer Spurengase*, Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2003**.
- Laeppe T., Knab, V., Mettendorf, K. U., und Pundt, I., *Longpath DOAS tomography on a motorway exhaust plume: Numerical studies and application to data form BABII campaign*, Atmos. Chem. Phys., Vol. 4, 1323-1342, **2004**.

- Lee, D. S., Köhler, I., Grobler, E., Rohrer, F., Sausen, R., Gallardo-Klenner, L., Olivier, J. G. J., Dentener, F. J. and Bouwman, A. F., *Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties*, Atmos. Environ., 31, 1735-1749, **1997**.
- Lösch, J., Bestimmung von NO_2 - und SO_2 -Emissionen von Kraftfahrzeugen mittels DOAS-Tomographie, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2001**.
- Köhler, M., Institut für Meteorologie und Klimaforschung Karlsruhe, persönliche Mitteilungen, **2004**.
- Kühlwein, J., und Friedrich, R., *Endbericht zur Durchführung eines Teilvorhabens: Verkehrsmessungen Emissionsmodellierung und Datenauswertung*, Institute für Energie-wirtschaft und Rationale Energieanwendung Stuttgart, **2002**.
- Kühlwein, J., und Friedrich, R., *Traffic measurements and high performance modelling of motorway emission data*, Atmos. Environ, 39, 5722-5736, **2005**.
- Meller, R. and Moortgat, G. K., *Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225 – 375 nm*, J. Geophys. Res., 201 (D6), 7089 – 7101, **2000**.
- Mettendorf, K. U., Hartl, A., und Pundt, I., *An indoor test campaign of the Tomography Long Path Differential Absorption Spectroscopy (DOAS)*, eingereicht bei J. Environ. Monit., **2005**.
- Morgan, J. J., *Factors Governing the pH, Availability of H^+ , and Oxidation Capacity of Rain*, In Atmospheric Chemistry, Hrsg. Goldberg E. D., Dahlem Konferenzen 1982, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 17-40, **1982**.
- Natterer, F., *The mathematics of computerized tomography*, Stuttgart: Teubner; New York: Wiley, **1986**.
- Osram, *XBO Kino Lampen – Technik und Anwendung*, Datenblatt, Augsburg, **1994**.
- Platt, U., and Perner, D., *An instrument for the spectroscopic measurement of trace substances in the atmosphere*, Z. Anal. Chem., 317, 309-313, **1984**.
- Platt, U., *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)*, In: Air Monitoring by Spectroscopic Techniques (Chemical Analysis Series vol. 127), M. W. Sigrist, Hrg. John Wiley & Sons, Toronto, Inc., 27-84, **1994**.

- Pundt, I., and Mettendorf, K. U., *Multibeam long-path differential optical absorption spectroscopy instrument: a device for simultaneous measurements along multiple light paths*, Appl. Opt., 44, 23, 4985-4994, **2005**.
- Pundt, I., Mettendorf, K. U., Laepple, T., Knap, V., Xie, P., Lösch, J., v. Friedeburg, C., Platt, U. und Wagner, T., *Measurement of trace gas distributions by Long Path DOAS Tomography: 2D Mapping of NO₂ during the motorway campaign BAB II*, Atmos. Environ., 39, 967-975, **2005**.
- Rippel, B., *Vorarbeiten zu tomographischen Langzeit-Spurenstoffmessungen in Heidelberg*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2005**.
- Rityn, N. E., *Theory And Experiment: Optics of Corner Cube Reflectors.*, Sov. J. Opt. Tech., 34, 198-201, **1967**.
- Rozanov, A., Rozanov, V. und Burrows, J. P., *A numerical radiative transfer model for a spherical planetary atmospheric: Combined differential-integral approach involving the picard iterative approximation*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 69, 491-512, **2001**.
- Rudolf, T., *Beschreibung und Charakterisierung einer Lang-Pfad-DOAS-Apparatur und eine Analyse des Auswerteverfahrens*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik Heidelberg, **1993**.
- Samanta, A., und Todd L. A., *Mapping chemicals in air using an environmental CAT scanning system: evaluation of algorithms*, Atmos. Environ., 34, 699-709, **2000**.
- Schurath, U., Heinrich, K., Lippmann, H. and Wendler, W., *Untersuchungen zur Entwicklung eines chemischen Reaktionsmodells atmosphärischer Spurengas-Umsetzungen (Teil I)*, pp. Forschungsbericht 81-10402 511/02, Umweltforschungsplan des BMI, Luftreinhaltung, **1983**
- Sebastian, O., *The relative contribution of free radicals to the oxidation of Dimethylsulphid in the marine boundary layer*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2004**.
- Sillmann, S., Logan, J. A. und Wofsy, S. C., *The Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Hydrocarbons in Regional Ozone Episodes*, J. Geophys. Res., 95, D2 1837-1851, **1990**.
- Soltic, P. und Weilenmann M., *NO₂/NO emissions of gasoline passenger cars and light-duty trucks with Euro-2 emission standard*, Atmos. Environ., 37, 5207-5216, **2003**.

- Stutz, J., *Messung der Konzentration troposphärischer Spurenstoffe mittels Differentieller-Optischer-Absorptionsspektroskopie: Eine neue Generation von Geräten und Algorithmen*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **1996**.
- Stutz, J., Kim, E. S., Platt, U., Bruno, P., Perrino, C. und Febo, A., *UV-visible absorption cross section of nitrous acid*, J. Geophys. Res., 105 (D11), 14585 – 14592, **2000**.
- Stutz, J. und Platt, U., *Numerical analysis and estimation of statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods*, Appl. Opt., 35, 6041 – 6053, **1996**.
- Stutz, J. and Platt, U., *Improving long-path differential optical absorption spectroscopy (DOAS) with a quartz-fiber mode-mixer*, Appl. Opt., 36, 1105 – 1115, **1997**.
- Todd, L. A., and Bhattacharyya, R., *Tomographic reconstruction of air pollutants: evaluation of measurement geometries*, Appl. Opt., 36, 7678-7688, **1997**.
- Todd, L. A. und Ramachandran G., *Evaluation of algorithms for tomographic reconstruction of chemical concentration in indoor air*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 55, 403-417, **1994**.
- Trick, S., *Formation of Nitrous Acid in urban surfaces A physical-chemical perspective*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2004**.
- Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/rechtrahm/schadstoffimmiss/bisg/hohenheim2.htm>, **2005**.
- Vandaele, A. C., Simon, P. C., Guilmot, J. M., Carleer, M. und Colin, R., *SO₂ Absorption Cross Section Measurements in the UV Using a Fourier Transform Spectrometer (295 K)*, J. Geophys. Res., 99, 25599-25605, **1995**.
- Veitel, H.-J., *Vertical Profiles of NO₂ and HONO in the boundary layer*, Dissertation Institut für Umweltphysik Heidelberg, **2002**.
- Verkruyssen, W. and Todd, L. A., *Improved method "grid translation" for mapping environmental pollutants using a two-dimensional CAT scanning system*, Atmos. Environ., 38, 1801-1809, **2004**.
- V. Friedeburg, C., Pundt, I., Mettendorf, K. U., Wagner, T. and Platt, U., *Multi AXis-(MAX) DOAS Measurements of NO₂ during the BAB II Motorway Emission Campaign*, Atmos. Environ., 39, 977-985, **2005**.

- V. Friedeburg, C., *Derivation of Trace Gas Information combining Differential Optical Absorption Spectroscopy with Radiative Transfer Modelling*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Heidelberg, **2004**.
- Voigt S., Orphal, J. und Burrows, J. P., *The temperature- and pressure-dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250-800 nm region measured by Fouriertransform spectroscopy*, J. Photochem. and Photobiol. A, 149, 1-7, **2002**.
- Voigt, S., Orphal, J., Bogumil, K. und Burrows, J. P., *The temperature dependence (203-293 K) of the absorption cross sections of O₃ in the 230-850 nm region measured by Fourier transform spectroscopy*, J. Photochem and Photobiol. A, 143, 1-9, **2001**.
- Vogel, B., Corsmeier, U., Vogel, H., Fiedler, F., Friederich, R., Obermeier, A., Weppner, J., Kalthoff, N., Bäumer, D., Bitzer, A. and Jay, K., *Comparison of measured and calculated motorway emission data*, Atmos. Environ., 34, 2437-2450, **2000**.

Zum Schluss dieser Arbeit möchte ich noch meine Dankbarkeit gegenüber den Personen zum Ausdruck bringen die mich während dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

- Herrn Professor Ulrich Platt danke dafür, dass ich am Institut für Umweltphysik diese interessante Arbeit durchführen konnte. Seine Kommentare und Anregungen haben mir während meiner Arbeit sehr geholfen.
- Herrn Professor Jähne und Herrn Professor Platt möchte ich für die Begutachtung der hier vorliegenden Arbeit danken.
- Frau Dr. Irene Pundt möchte ich für die lehrreiche Zeit in der Tomographiegruppe danken und für ihre Unterstützung während meiner Arbeit.
- Alexander Hoffmann möchte ich für die produktive und erfolgreiche Zusammenarbeit beim Bau des Multibeam Teleskops danken.
- Ebenso möchte ich mich bei dem IUP-Werkstattteam bedanken, besonders bedanken möchte ich mich bei Ralf Pfeifer und Rainer Fletterer.
- Bei Dr. Pinhua Xie und Dr. Liu. Wen-Qing vom Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken.
- Bedanken möchte ich mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Tomo-Gruppe: Claudia Hak, Klaus-Peter Heue, Andreas Hartl, Achim Bäuerle, Volker Knab, Thomas Laepple, Bernhard Rippel, Christian Kunz, Jörg Lösch, Mark Bangert, Bin Chao Song und Irene Pundt.
- Auch möchte ich allen bei Mitgliedern der Arbeitsgruppe Luftchemie bedanken, insbesondere bei Thomas Wagner.
- Danken möchte ich auch Andreas Geyer von dem ich zu Beginn meiner Arbeit viel lernen konnte.
- Danken möchte ich allen die meine Arbeit ganz oder teilweise Korrektur gelesen haben.
- Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Elter, die mich während meiner Arbeit immer unterstützt haben.

