

Multitalent für Spurengase

Entwicklung und Anwendungen der Spektroskopie-Methode DOAS für Messungen in der Atmosphäre

Ulrich Platt

Flächendeckende Messungen der Konzentrationen von Spurengasen sind nötig, um die komplexen Prozesse in der Erdatmosphäre zu verstehen und die Luftqualität zu überwachen. Diese erfordert bisher ein dichtes Messnetz und für jedes Gas ein spezielles Messinstrument. Dagegen erlaubt die differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS), die meisten relevanten Stoffe mit einem einzigen Gerät räumlich aufgelöst nachzuweisen.

Unsere Atmosphäre besteht normalerweise zu 99,9999 % ihres Volumens aus nur zehn verschiedenen Gasen: N_2 , O_2 , Edelgase, CO_2 , Methan sowie variablen Anteilen von Wasserdampf. Eine große Zahl anderer „Spezies“ machen das restliche Millionstel aus: molekularer Wasserstoff, Treibhausgase wie N_2O , CCl_2F_2 und SF_6 , zudem die bekannten Smogkomponenten wie Kohlenmonoxid, Ozon, Stickoxide und Kohlenwasserstoffe. Insgesamt kommen mit Anteilen von 10^{-15} bis 10^{-9} vermutlich tausend bis hunderttausend verschiedene Molekülararten in der Atmosphäre vor – natürlich mit regionalen Schwankungen. Ihre Häufigkeit tatsächlich untersuchen zu wollen, erscheint zunächst als rein akademisches Vorhaben.

Allerdings gibt es zahlreiche sehr seltene Spurengase (Mischungsverhältnis $< 10^{-11}$), z. B. die freien Radikale OH, HO_2 , NO_3 , Cl, die den Abbau wesentlich häufiger vorkommender Spurengase wie CH_4 , weiterer Kohlenwasserstoffe oder CO katalysieren. Damit bewirken sie nicht nur die Selbstreinigung der Atmosphäre, sondern begrenzen auch (etwa über CH_4 und die HFCKW) den Treibhauseffekt. Messungen des Spurengasgehalts in der Atmosphäre sind auch wichtig, um den Zustand unserer Lufthülle und mögliche Veränderungen über lange Zeiten zu überwachen – etwa die stratosphärische Ozonschicht im Rahmen der „Network for Detection of Atmospheric Composition Change“- oder „Global Atmospheric Watch“-Programme –, oder um regionale Phänomene wie Smog oder das Ozonloch zu untersuchen. Dass auch extrem seltenen Spezies am unteren Ende der Häufigkeitsskala große Bedeutung beizumessen ist, illustrieren die radioaktiven Edelgase ^{222}Rn und ^{85}Kr mit Mischungsverhältnissen von etwa 10^{-20} bis 10^{-17} . Insbesondere Radon kann bereits in diesen Mengen nachteilige Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben.

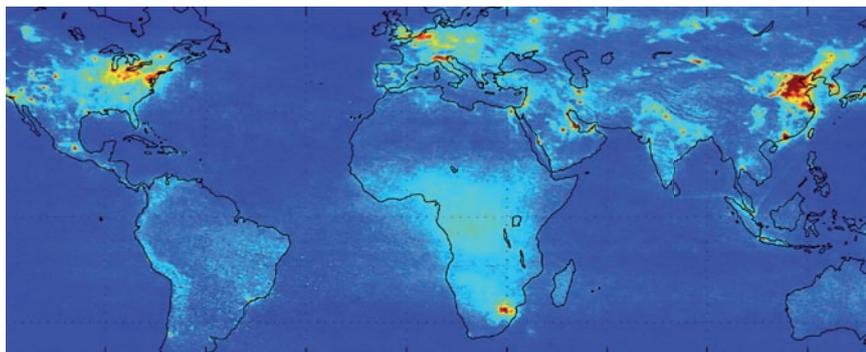


Abb. 1 Mit DOAS lässt sich z. B. die mittlere globale Verteilung von Stickstoffdioxid messen [1]. Die Farbskala gibt die vertikale troposphärische Säulendichte von 10^{14} (dunkelblau) bis 10^{21} Molekülen pro Kubikzentimeter (dunkelrot) an.

Da die interessierenden Spezies in der Regel nur in äußerst geringen Mengen vorkommen, müssen die Messverfahren höchst empfindlich sein. Noch wichtiger ist aber häufig eine geringe Querempfindlichkeit, also die Fähigkeit eines Messverfahrens, eine ganz bestimmte Substanz, etwa NO_2 , in Gegenwart anderer Gase mit tausend- bis millionenfachem Überschuss korrekt zu erfassen (Abb. 1).

Weitere entscheidende Charakteristika guter Messverfahren sind die räumliche Erfassung (in-situ Verfahren, Fernerkundungsverfahren), die Fähigkeit zur Echtzeitmessung und einfache Kalibrierbarkeit. Naturgemäß sind heute eine große Zahl von verschiedenen Messprinzipien für Spurengase im Gebrauch, die sich grob einteilen lassen in: universelle Verfahren, die sich für viele verschiedene Spezies eignen, z. B. optische Spektroskopie, Massenspektroskopie, Gaschromatographie, und spezielle Methoden, die eine

KOMPAKT

- Die differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) nutzt spezifische Linienstrukturen der zu untersuchenden Moleküle, um eine große Zahl von Spurenstoffen berührungsfrei, hochspezifisch und sehr empfindlich zu erfassen.
- Das Verfahren hat heute ein breites Spektrum von Anwendungen, die von der Grundlagenforschung und der Überwachung von Vulkanemissionen bis zur Bestimmung der urbanen Luftqualität reichen.
- Die Anwendung von DOAS auf Satelliten, um die globale Verteilung von Spurenstoffen zu bestimmen, revolutionierte die Entwicklung von Atmosphärenmodellen.

Prof. Dr. Ulrich Platt, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Robert-Wichard-Pohl-Preises 2010 auf der Frühjahrstagung der DPG in Hannover.

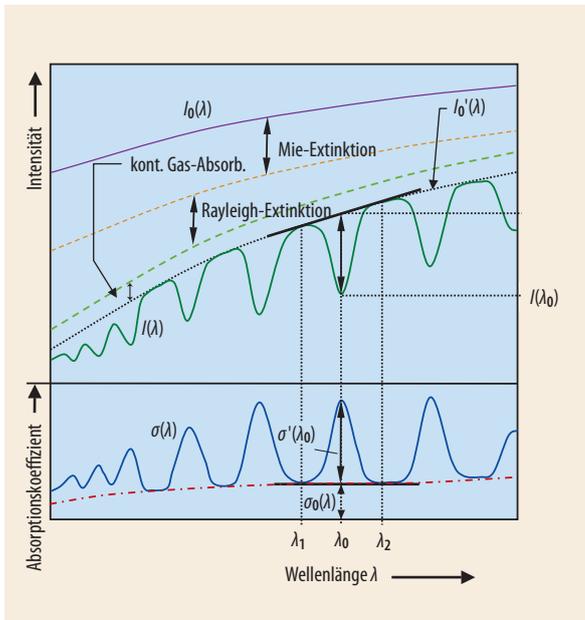


Abb. 2 Von der ursprünglichen Lichtintensität $I_0(\lambda)$ geht ein Teil durch schwach frequenzabhängige Effekte verloren. Die resultierende Intensität $I'(\lambda)$ dient als neuer Ausgangspunkt, um durch Berücksichtigung der schmalbandigen Absorption die gemessene Kurve für $I(\lambda)$ zu erhalten (oben). Analog lässt sich der totale Absorptionskoeffizient $\sigma(\lambda)$ in einen rasch und einen nur schwach mit der Wellenlänge variierenden Anteil $\sigma'(\lambda)$ bzw. $\sigma_0(\lambda)$ zerlegen (unten).

oder wenige Spezies erfassen, wie Chemolumineszenzverfahren. Daneben hat sich die differentielle optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS) als wichtiges und universelles Messverfahren für Spurengase in der Atmosphäre etabliert.

Das DOAS-Prinzip

Schickt man einen Lichtstrahl durch die Atmosphäre, so reduzieren eine Reihe von Prozessen die ursprüngliche Strahlungsintensität I_0 . Die wichtigsten sind normalerweise Streuung und Absorption durch Aerosolteilchen (Mie-Streuung) und elastische Streuung an Luftmolekülen (Rayleigh-Streuung), die inelastische Raman-Streuung wollen wir hier nicht weiter betrachten. Zudem absorbieren Moleküle vieler Spurengase Strahlung.

Wie alle Verfahren in der Absorptionsspektroskopie beruht DOAS im Prinzip auf dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz (BLB-Gesetz, siehe z. B. [2]):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-L \cdot \sigma(\lambda) \cdot c) \quad (1)$$

Es beschreibt die Abschwächung von I_0 als Funktion der Wellenlänge λ (bzw. die Intensität in Abwesenheit des absorbierenden Spurenstoffs) durch einen Absorber der Konzentration c und der Schichtdicke L . $\sigma(\lambda)$ ist eine stoffspezifische Größe. Als interessant erweist sich oft das Produkt aus mittlerer Spurenstoffkonzentration und Lichtweglänge, die Säulendichte $S = L \cdot \bar{c}$. In dieser einfachen Form ist das BLB-Gesetz jedoch aufgrund der vielen Prozesse, die eine Abschwächung

von Strahlung bewirken, in der Atmosphäre normalerweise nicht anwendbar.

Der erste Schritt zur Lösung dieser Probleme besteht darin, zwischen breitbandiger Abschwächung durch Rayleigh- und Mie-Extinktion, breitbandigen Gasabsorptionen und Einflüssen der Apparatur einerseits und schmalbandigen Spurenstoff-Absorptionsbanden andererseits zu unterscheiden (Abb. 2). Insbesondere teilt man den Absorptionsquerschnitt $\sigma_j(\lambda)$ des Spurenstoffs mit Index „j“ in einen Anteil $\sigma_{j0}(\lambda)$, der den breitbandigen Verlauf von $I(\lambda)$ bewirkt, und einen schmalbandigen, stark mit der Wellenlänge variierenden Anteil $\sigma'_j(\lambda)$ auf:

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_j(\lambda) \quad (2)$$

Die Bedeutung von „schwacher“ bzw. „starker“ Variation des Absorptionsquerschnittes mit der Wellenlänge hängt natürlich vom betrachteten Wellenlängenintervall und der Breite der Banden ab. Der differentielle Absorptionsquerschnitt $\sigma'_j(\lambda)$ lässt sich z. B. durch geeignete Hochpassfilterung aus $\sigma_j(\lambda)$ berechnen. Die Beiträge der vorhandenen Spezies summieren sich, damit wird $I'_0(\lambda)$ als Intensität in Abwesenheit differentieller Absorption definiert:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-(\sum_j S_j \cdot \sigma_{j0}(\lambda) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))] \quad (3)$$

Die Extinktionskoeffizienten $\epsilon_R(\lambda) \approx \sigma_{R0} \cdot \lambda^{-4} \cdot c_L$ und $\epsilon_M(\lambda)$ beschreiben Rayleigh- bzw. Mie-Extinktion, wobei c_L für die Zahl der Luftmoleküle pro Kubikzentimeter steht.

Der zweite Schritt besteht darin, das BLB-Gesetz zu erweitern. Mit den Konzentrationen c_j und den Säulendichten $S_j = L \cdot \bar{c}_j$ der verschiedenen Gase erhalten wir:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-(\sum_j S_j \cdot \sigma'_j(\lambda))] \cdot \exp[-(\sum_j S_j \cdot \sigma_{j0}(\lambda) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))] \quad (4)$$

Die erste Exponentialfunktion beschreibt die strukturierten „differentiellen“ Absorptionen der Spurenstoffe, die zweite deren breitbandige Anteile sowie die Rayleigh- und Mie-Extinktion.

Das breitbandige Spektrum betrachtet man nun als neues Anfangsspektrum $I'_0(\lambda)$ und wendet das BLB-Gesetz nur auf die schmalbandigen Spurenstoff-Absorptionsbanden an (Abb. 2). Die differentielle optische Dichte $D'(\lambda)$ wird als der Logarithmus des Quotienten der Intensitäten $I'_0(\lambda)$ und $I(\lambda)$ – wie in den Gl. (3) bzw. (1) definiert – berechnet. Sie ist mit der gesuchten Säulendichte der Spurenstoffe bzw. ihrer mittleren Konzentration entlang des Lichtweges über den differentiellen Absorptionsquerschnitt verknüpft:

$$D'(\lambda) = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_j (S_j \cdot \sigma'_j(\lambda)) = \sum_j (L \cdot \bar{c}_j \cdot \sigma'_j(\lambda)) \quad (5)$$

Die einzelnen Koeffizienten S_j (und damit bei bekanntem Lichtweg die mittleren Konzentrationen) ergeben sich aus dem gemessenen Spektrum durch eine Art „Mustervergleich“ der Absorptionsstrukturen. In der Praxis geschieht dies durch Anpassen der einzelnen Terme $S_j \cdot \sigma'_j(\lambda)$ an $D'(\lambda)$ nach der Methode der kleinsten Quadrate.

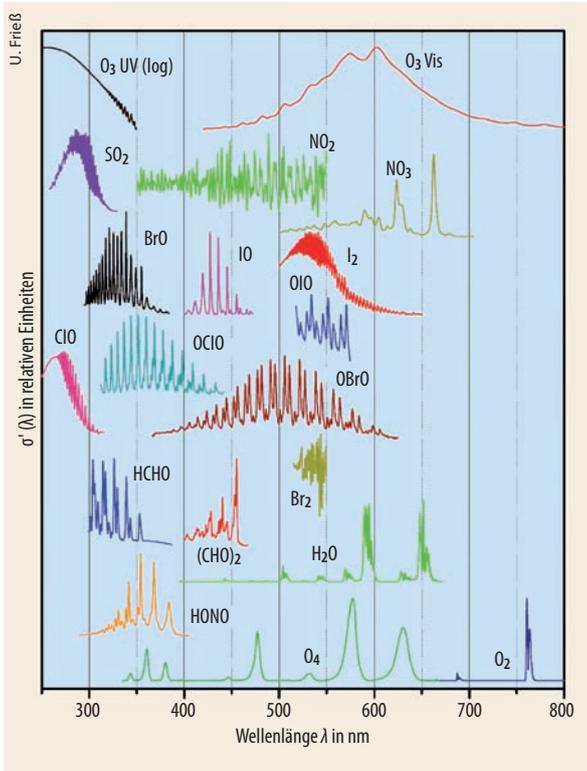


Abb. 3 Beispiele für die strukturierte Absorption mit dem „differentialen Absorptionsquerschnitt“ $\sigma'(\lambda)$ einiger Spurenstoffe, die sich mit DOAS vermessen lassen. Die Strukturen im nahen Ultraviolett (UV) und sichtbaren Spektralbereich (Vis) bilden den „Fingerabdruck“ der jeweiligen Spezies.

Die DOAS nutzt also die charakteristische Lichtabsorption von Spurengasmolekülen, um ihre Konzentration in der Atmosphäre quantitativ zu bestimmen. Sie beruht auf Absorptionsspektroskopie im optischen Bereich, also etwa vom nahen Infrarot bis zum nahen Ultraviolett. Das entspricht Photonenenergien von rund 0,5 bis 5 eV, dementsprechend beruht hier der Einfang von Strahlung in aller Regel auf elektronischen Übergängen in Molekülen und gegebenenfalls Atomen. Eine Reihe spezieller Merkmale erlaubt dabei einen spezifischen und empfindlichen Nachweis vieler Spurengase:

- Messung der Lichtintensität mit hoher spektraler Auflösung (0,1 – 1 nm) über einen größeren Spektralbereich, der in der Regel mehrere Vibrationsbanden eines elektronischen Übergangs des fraglichen Moleküls enthält.
- Die charakteristische Absorptionsstruktur jedes Spurenstoffes (gleichsam sein Fingerabdruck, Abb. 3) lässt sich auswerten, um die Spezies zu identifizieren. Daher lassen sich in der Regel auch überlagerte Absorptionsstrukturen mehrerer Spurenstoffe gut trennen.
- Die absolute Kalibration der Messungen beruht nur auf der Lichtweglänge und den Absorptionsquerschnitten $\sigma(\lambda)$ bzw. $\sigma'(\lambda)$, die für die relevanten Spezies aus Labormessungen gut bekannt sind.
- Durch die Auswertung der strukturierten Absorption sind außerordentlich geringe optische Dichten (typisch: 10^{-4}) noch nachweisbar. In Verbindung mit langen Lichtwegen in der freien Atmosphäre ergeben

sich extrem niedrige Nachweisgrenzen, häufig im Bereich von Teilen pro Billion.

- Quasi-kontinuierliche Absorptionen, wie sie praktisch alle Lichtabschwächungsprozesse in Festkörpern und Flüssigkeiten zeigen (also etwa durch Aerosolstreuung oder nachlassende Transmission der Optik, siehe oben), bleiben damit praktisch ohne Einfluss auf das Ergebnis.
- Die Messung in offenen Luftvolumina und damit der wandfreie Aufbau eliminiert mögliche Interferenz der Messung mit Oberflächen.

Spektroskopische Messungen in der Atmosphäre

Die DOAS wurde seit Ende der 1970er-Jahre mit Erfolg von der Laboranalysemethode zu einem vielseitig einsetzbaren Fernmessverfahren für Spurengase in der Atmosphäre weiterentwickelt. Dabei nutzt man eine ganze Reihe von Messgeometrien (Abb. 4).

Grundsätzlich kann man zwei Anwendungsmodi unterscheiden: aktive Messungen mit künstlichen Lichtquellen (Glühlampe, Bogenlampen, neuerdings zunehmend LEDs) oder passive Messungen mit natürlichen Strahlungsquellen (Sonne, Himmelsstreulicht, Mond, Sterne).

Anfänglich dominierten aktive Anwendungen mit offenen Messstrecken zwischen einem Scheinwerfer und einem Empfangsteleskop mit Spektrometer zur Messung der mittlere Konzentration über dem Lichtweg (Abb. 4a). Später kamen Varianten mit gefalteter Messstrecke hinzu, die einen kompakten Aufbau langer Lichtwege (typisch ein Kilometer) z. B. in Atmosphären-Simulationskammern erlauben. In jüngster Zeit

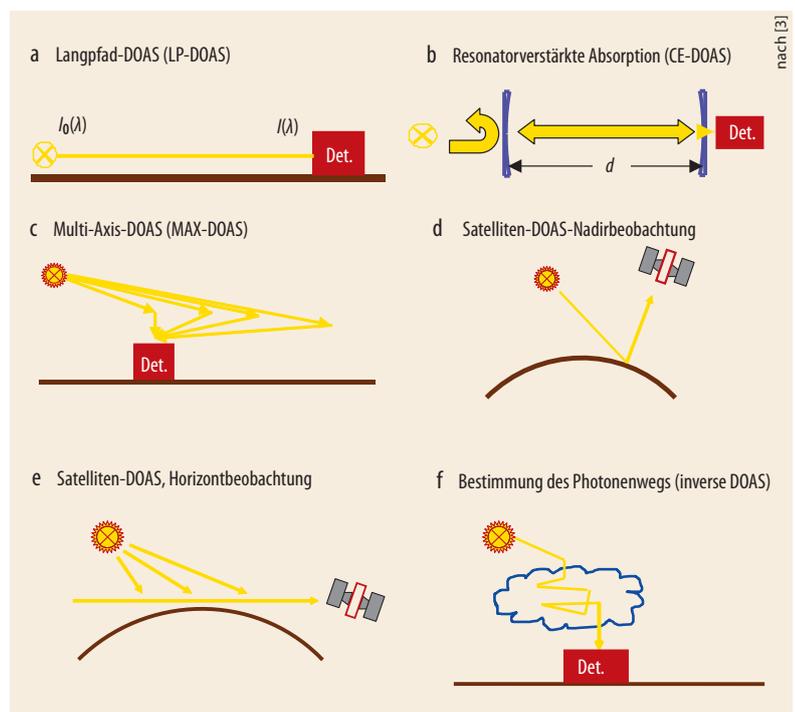


Abb. 4 Die wichtigsten bisher praktisch genutzten Messgeometrien und Anwendungsschemata aktiver und passiver DOAS (Det. = Detektor).

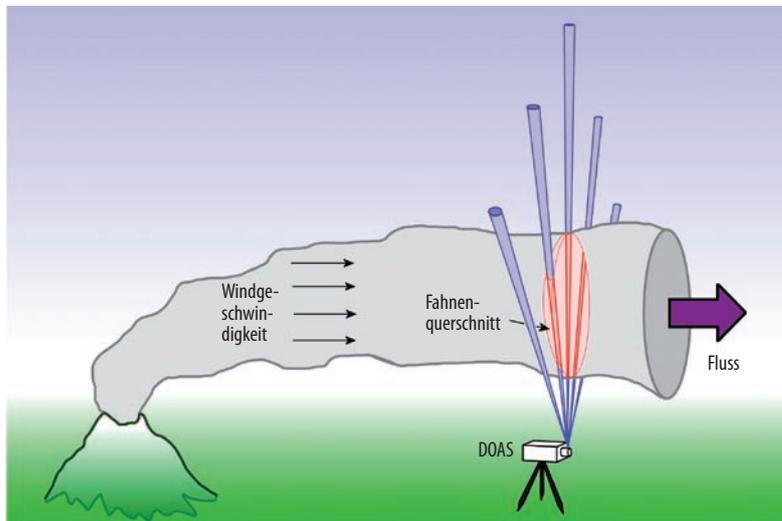


Abb. 5 Messanordnung zur Quantifizierung der Spurengasemission von Punktquellen, hier ein Vulkan [3]. Das Instrument misst die Abschwächung von Streulicht entlang mehrerer Achsen (Multi-Axis-DOAS).

ermöglicht die resonatorverstärkte DOAS (Cavity-enhanced, CE-DOAS, Abb. 4b) noch handlichere Instrumente.

Die Stärke passiver DOAS-Techniken mit direktem oder gestreutem Sonnenlicht (Abb. 4c) ist die Fernerkundung der Spurenstoffzusammensetzung der unteren Atmosphäre bzw. der Stratosphäre, vom Boden oder von Flugzeugen und Ballonplattformen aus. Ein spektakuläres und wissenschaftlich höchst fruchtbares Einsatzgebiet ist die Analyse der Atmosphärenzusammensetzung von Satelliten aus (Abb. 4d, e). Eine weitere interessante Anwendung beruht auf der Umkehrung des DOAS-Prinzips: Nicht die Spurenstoffkonzentration ist unbekannt, sondern die Länge des Lichtweges (Abb. 4f). Die Messung der Absorption an sich „bekanntere“ Gase wie O_2 oder O_4 (O_2 -Dimere) erlaubt es, Lichtwege in Wolken zu bestimmen oder die Vielfachstreuung durch Aerosole zu berechnen.

Den Anwendungen sind kaum Grenzen gesetzt

Das resonatorverstärkte Verfahren (CE-DOAS, Abb. 4b) erreicht lange Absorptionswege durch einen optischen Resonator, dieser besteht aus zwei hochreflektiven Spiegeln mit Reflektivitäten R von 0,999 bis 0,99999. Strahlung einer geeigneten Quelle, häufig einer LED, bleibt zwar zu einem großen Teil ausgesperrt, der Anteil $1 - R$, der in den Resonator gelangt, verbleibt dort jedoch für eine große Zahl von Spiegelungen. Die mittlere Wegstrecke, die ein Photon im Resonator zurücklegt, bevor es den Detektor erreicht, kann damit das tausend- bis hunderttausendfache der Resonatorlänge d betragen. Für $R = 0,99999$ und $d = 0,5$ m wären dies 50 km.

Einerseits gibt es offene Ausführungen für den Resonator, in diesem Fall bleibt der Vorteil der DOAS der wandfreien Messung weitgehend erhalten. Andererseits lässt er sich auch geschlossen betreiben, beispielsweise in der Kabine eines Messflugzeuges. Momentan

werden optimale Lösungen für eine Reihe technischer Probleme untersucht, wie die genaue Bestimmung der Absorptionsstrecke, die unter anderem leicht von den Absorbieren im Resonator abhängt [4]. Derzeit setzt man CE-DOAS für die Messung zahlreicher Spezies ein (NO_3 - und BrO -Radikale, NO_2 , salpetrige Säure, Ozon, etc.), in naher Zukunft werden wohl alle mit DOAS erfassbaren Moleküle mit dieser Methode gemessen werden (Abb. 3).

Vulkanausbrüche zählen zu den spektakulärsten Naturphänomenen unserer Erde, sie gefährden Mensch und Umwelt – wie der Eyjafjalla-Ausbruch im April 2010 eindrucksvoll zeigte. Die Suche nach Zeichen zur Vorhersage eines solchen Ereignisses ist so alt wie die Menschheit selbst. Hier spielt neuerdings die DOAS eine wichtige Rolle, um Vulkangase aus sicherem Abstand zum Krater zu detektieren. Unter anderem sollen entsprechende Installationen Mexico City vor einer Katastrophe warnen, in El Salvador retteten sie bereits Leben.

Das Messverfahren beruht auf der passiven DOAS, wobei – vom Instrument aus gesehen – hinter der Vulkanfahne gestreutes Sonnenlicht als Strahlungsquelle dient (Abb. 4c, Abb. 5). Ein oder mehrere Geräte am Boden tasten den Himmel ab und können damit die Ausdehnung der Fahne und die Säulendichte von Spurengasen wie SO_2 und BrO bestimmen. Eine Erweiterung des Verfahrens erlaubt es auch, die Windgeschwindigkeit in der Fahne zu bestimmen und damit über den Fluss die Emission absolut zu quantifizieren. Zum Beispiel brach der Vulkan Popocatepetl (60 km von Mexico City entfernt) zwischen März 1996 und Januar 1998 wiederholt aus, wobei laut den DOAS-Messungen zeitweise über 5000 Tonnen Schwefel pro Tag in die Atmosphäre gelangten. Das entspricht in etwa einem Viertel der gesamten anthropogenen – also vom Menschen verursachten – täglichen Schwefelemission Europas.

Im Rahmen des EU-Projekts „Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change“ (NOVAC, [5]) entwickelten wir zusammen mit Kollegen aus Göteborg die DOAS-Technologie für den dauerhaften Einsatz in extremen Umweltbedingungen am Vulkan weiter. Mehr als 50 dieser Geräte sind mittlerweile an 25 Vulkanen auf der ganzen Welt installiert. Die gemessenen Daten werden als weitere unabhängige Kenngrößen für Risikobewertungen und Ausbruchsvorhersage genutzt. Zudem ermöglichen die kontinuierlichen Flussmessungen eine bessere Bestimmung des Beitrages von Vulkanen zum globalen Schwefelhaushalt der Atmosphäre.

Eine weitere wichtige Anwendung ist die Beobachtung der globalen Verteilung von Spurenstoffen von Satelliten aus. Beginnend 1995 mit dem „Global Ozone Monitoring Experiment“ (GOME) auf dem Erderkundungssatelliten ERS-2 wurden mittlerweile mehr als ein halbes Dutzend DOAS-Instrumente in die Umlaufbahn gebracht. Sie beobachten den „Erdschein“, d. h. die von der Erde reflektierte Sonnenstrahlung. Dieses Licht hat die Atmosphäre im Idealfall zweimal

durchquert und führt somit die spektrale Signatur der atmosphärischen Spurenstoffe mit sich. Die Instrumente haben räumliche Auflösungen in der Größenordnung von zehn bis hundert Kilometern und können die globale Spurenstoffverteilung demnach in einer Karte mit insgesamt etwa $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ Pixel darstellen. Ein Beispiel dafür ist die globale Verteilung von Stickstoffdioxid (Abb. 1). Somit ist es erstmals möglich, Beobachtungsdaten für die Verteilung von Spurengasen bereitzustellen, deren räumliche Auflösung etwa der moderner Atmosphärenmodelle entspricht und den direkten Vergleich erlaubt. Damit hat die DOAS-Technologie mit den damit erhaltenen Messdaten die weitere Entwicklung von Atmosphärenmodellen revolutioniert.

Es ist abzusehen, dass zukünftige Entwicklungen auf dem Gebiet der DOAS weitere Anwendungsbereiche erschließen, etwa die Bestimmung der Quellenstärke urbaner Regionen, also der von ihnen ausgehenden Gasmengen. Ein wichtiger Trend ist die zwei- und dreidimensionale Bestimmung der Verteilungen von Spurenstoffen, die unter anderem helfen, ihr Verhalten immer genauer zu modellieren.

Literatur

- [1] S. Beirle, Estimating Source Strengths and Lifetime of Nitrogen Oxides from Satellite Data, Doktorarbeit, Universität Heidelberg (2004)
- [2] U. Platt und J. Stutz, Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications, Springer, Heidelberg (2008)
- [3] C. Kern und U. Platt, Ruperto Carola 1/2010, www.uni-heidelberg.de/presse/ruca/2010-1/03tele.html
- [4] U. Platt, J. Meinen, D. Pöhler und T. Leisner, Atmos. Meas. Tech. 2, 713 (2009)
- [5] B. Galle et al., J. Geophys. Res. 115, D05304 (2010)

DER AUTOR

Ulrich Platt war schon früh fasziniert von chemischen und physikalischen Experimenten sowie von Elektronik und Datenverarbeitung. Ein autonomer Roboter (Schildkröte) brachte ihm einen Preis bei dem damals noch neuen Wettbewerb „Jugend forscht“ ein. Nach dem Physikstudium an der Universität Heidelberg arbeitete er am Forschungszentrum Jülich und am „Statewide Air Pollution Research Center“ (SAPRC) der University of California, Riverside, sowie seit 1989 an der Universität Heidelberg an der Erforschung chemischer Prozesse in der Atmosphäre und der spektroskopischen Messung von Spurengasen. Er entwickelte hierzu das Verfahren, das heute als DOAS weltweit bekannt ist.



Pressestelle Leibniz Universität Hannover