

DIN EN 16253

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.20 Einsprüche bis 2011-05-21

Entwurf**Luftqualität –****Messungen in der bodennahen Atmosphäre mit der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) – Immissionsmessungen und Messungen von diffusen Emissionen; Deutsche Fassung prEN 16253:2011**

Air quality –

Atmospheric measurements near ground with Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) –

Ambient air and diffuse emission measurements;
German version prEN 16253:2011

Qualité de l'air –

Mesurages atmosphériques à proximité du sol par Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS) –

Mesurages de l'air ambiant et des émissions diffuses;
Version allemande prEN 16253:2011**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2011-03-14 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39 (Hausanschrift: VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 83 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Dieser Europäische Norm-Entwurf (prEN 16253:2011) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 18 „Fernmessverfahren“ (Sekretariat und Obmannschaft: DIN, Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt worden sind, erarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

VDI 4212 Blatt 1, *Fernmessverfahren — Messungen in der bodennahen Atmosphäre nach dem DOAS-Prinzip — Messen gasförmiger Emissionen und Immissionen — Grundlagen*

Luftqualität — Messungen in der bodennahen Atmosphäre mit der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) — Immissionsmessungen und Messungen von diffusen Emissionen

Qualité de l'air — Mesurages atmosphériques à proximité du sol par Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS) — Mesurages de l'air ambiant et des émissions diffuses

Air quality — Atmospheric measurements near ground with Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) — Ambient air and diffuse emission measurements

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Begriffe	5
3 Symbole und Abkürzungen	6
3.1 Symbole	6
3.2 Abkürzungen	7
4 Kurzbeschreibung	7
4.1 Allgemeines	7
4.2 Konfiguration der Messeinrichtung	8
4.3 Das Lambert-Beersche Gesetz	9
4.4 Das erweiterte Lambert-Beersche Gesetz	10
4.5 Differentielle optische Dicht	11
5 Durchführung der Messung	14
5.1 Allgemeines	14
5.2 Prinzip	15
5.3 Scheinbare Sättigung von Absorptionsbanden	17
6 Messplanung	17
6.1 Definition der Messaufgabe	17
6.2 Auswahl der Messparameter des DOAS-Systems	17
7 Durchführung im Feld	18
7.1 Aufbau und Inbetriebnahme des Geräts	18
7.2 Überprüfung der optischen und spektralen Eigenschaften	19
7.3 Sichtverhältnisse	19
8 Kalibrierverfahren	20
8.1 Allgemeines	20
8.2 Kalibrierung mit Küvetten	20
9 Qualitätssicherung	21
9.1 Kalibrierung	21
9.2 Messdurchführung	21
Anhang A (informativ) Komponenten der Messeinrichtung	23
Anhang B (informativ) Einfluss von gestreuter Sonnenstrahlung	30
Anhang C (informativ) Beispiele für die Umsetzung der DOAS-Technik	31
Anhang D (informativ) Leistungskenngrößen	39
Anhang E (informativ) SI- und gebräuchliche Symbole und Einheiten in der Spektroskopie	44
Anhang F (informativ) Anwendungsbeispiele	46
Anhang G (informativ) Kalibrierung mit vollständiger Spektrenmodellierung	74
Anhang H (informativ) Musterformular für ein Messprotokoll	76
Literaturhinweise	80

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16253:2011) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

zurückgezogen - withdrawn

Einleitung

Die Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS) wurde seit Ende der siebziger Jahre mit Erfolg von einem Labor-Analysenverfahren zu einem vielseitig einsetzbaren Fernmessverfahren für atmosphärische Spurengase entwickelt. Beim DOAS-Messverfahren wird die Strahlungsabsorption im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Spektralbereich durch gasförmige Komponenten auf einer offenen Messstrecke zwischen einer Strahlungsquelle und einem Spektrometer gemessen und daraus die integrale Konzentration über die Messstrecke ermittelt.

Mit DOAS-Systemen sind direkte Mehrkomponentenmessungen möglich. Sie ergänzen die konventionelle Messtechnik, da sie für eine große Anzahl von Messaufgaben geeignet sind, die mit punktförmig messenden In-situ-Verfahren nicht adäquat gelöst werden können. Hierzu gehört z. B. die Überwachung von diffusen Emissionen aus Flächenquellen, wie z. B. Stadtgebieten, Verkehrsstrecken, Kläranlagen sowie industriell oder landwirtschaftlich genutzten Arealen, ferner die Minimierung von Produktionsverlusten durch das Aufspüren von Leckagen in Anlagenbereichen oder Leitungssystemen sowie die Überwachung der Immissionssituation in den genannten Bereichen.

Bei geeigneter Messanordnung lässt sich in der Regel in kurzer Zeit vor Ort ein Überblick über die lokale Luftverunreinigung gewinnen. Dies schließt auch Messungen in Gebieten ein, zu denen der Zugang erschwert oder unmöglich bzw. der direkte Aufenthalt von Personal oder Geräten gefährlich ist. Bei Messungen in der offenen Atmosphäre sind keine Verluste durch Probenhandhabung möglich.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt die Funktion von *aktiven* DOAS-Messsystemen mit kontinuierlicher Strahlungsquelle sowie deren Kalibrierung und Anwendung für die Ermittlung von gasförmigen Komponenten (z. B. NO₂, SO₂, O₃, BTX, Hg) bei Immissionsmessungen oder in diffusen Emissionen.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

2.1

Aktiv-DOAS

DOAS mit künstlicher Strahlungsquelle

2.2

Hintergrundspektrum

vom DOAS-System bei ausgeschalteter Lampe aufgenommenes Spektrum

ANMERKUNG Das Hintergrundspektrum wird hauptsächlich durch gestreute Sonnenstrahlung hervorgerufen.

2.3

vollständige Spektrenmodellierung

Verfahren, synthetischen Spektren an beobachtete experimentelle Spektren anzupassen

2.4

Dunkelstromspektrum

Spektrum, das die thermischen Einflüsse des Detektors kennzeichnet, wenn keine Strahlung auf den Detektor fällt

2.5

elektronisches Offsetspektrum

Spektrum, das die elektronischen Einflüsse des Detektors kennzeichnet, wenn keine Strahlung auf den Detektor fällt

2.6

instrumentelles Linienprofil

ILS

mathematische Funktion, die den Einfluss des Ansprechverhaltens des Messgeräts auf eine monochromatische Linie beschreibt

2.7

Intensität

Strahlungsleistung je Einheitsraumwinkel (nicht-kollimierter Strahl) oder je Einheitsfläche (kollimierter Strahl)

2.8

Lampenspektrum

Spektrum, das bei direkter Aufgabe von Lampenlicht auf das Spektrometer erhalten wird

2.9

Messstrecke

tatsächliche Strecke im Raum, über die die Schadstoffkonzentration gemessen und gemittelt wird

2.10

Messung mit offener Messstrecke

Messung, die in der offenen Atmosphäre durchgeführt wird

2.11

Weglänge

in der offenen Atmosphäre von der Strahlung zurückgelegte Strecke

2.12

Referenzspektrum

Spektrum der Absorbanz gegen die Wellenzahl für eine reine gasförmige Probe unter definierten Messbedingungen bei bekannter und rückführbarer Konzentration

2.13

Signal-Rausch-Verhältnis

Verhältnis zwischen der Signalstärke und dem RMS-Rauschen (root mean square = quadratischer Mittelwert)

3 Symbole und Abkürzungen

3.1 Symbole

$a(\lambda)$	spezifischer Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge λ ;
$a_i(\lambda)$	spezifischer Absorptionskoeffizient der Komponente i bei der Wellenlänge λ ;
$a_{0i}(\lambda)$	sich wenig mit der Wellenlänge ändernder Anteil des spezifischen Absorptionskoeffizienten;
$a'_i(\lambda)$	sich stark mit der Wellenlänge ändernder Anteil des spezifischen Absorptionskoeffizienten;
a_M	Mie-Streukoeffizient;
a_R	Rayleigh-Streukoeffizient;
c	Massenkonzentration;
c_{AE}	Aerosol-Massenkonzentration;
c_i	Massenkonzentration der Komponente i ;
c_{LM}	Dichte der Luft;
d_j	Koeffizient j eines Polynoms;
$D(\lambda)$	optische Dichte;
$D'(\lambda)$	differentielle optische Dichte;
i	Laufzahl;
$I(\lambda, l)$	Intensität der empfangenen Strahlung der Wellenlänge λ nach der Weglänge l ;
$I_0(\lambda)$	Intensität der emittierten Strahlung der Wellenlänge λ ;
$I'_0(\lambda, l)$	differentielle Anfangsintensität;
$I_{mod}(\lambda)$	modellierte Intensität;
l	Länge der Messstrecke;

M_i	molare Masse der Komponente i ;
p	Luftdruck;
R	molare Gaskonstante (= 8,3145 J/(mol·K));
$S(\lambda)$	Intensität der gestreuten Sonnenstrahlung der Wellenlänge λ ;
T	Umgebungstemperatur;
x_i	Mischungsverhältnis der Komponente i ;
$\tau(\lambda)$	Schwächungsfaktor des optischen Systems.

3.2 Abkürzungen

DOAS	Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie
IR	Infrarot
UV	Ultraviolett
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar

4 Kurzbeschreibung

4.1 Allgemeines

Bei DOAS-Messungen wird die charakteristische Strahlungsabsorption von gasförmigen Komponenten zur quantitativen Bestimmung ihrer Konzentration in der Atmosphäre eingesetzt. Das benutzte Strahlungsspektrum reicht vom nahen Ultraviolett zum nahen Infrarot (ca. 250 nm bis 2500 nm). Dementsprechend beruht die ausgewertete Strahlungsabsorption in der Regel auf elektronischen Übergängen in Molekülen und gegebenenfalls auch Atomen und im nahen Infrarot auf Schwingungsübergängen in Molekülen.

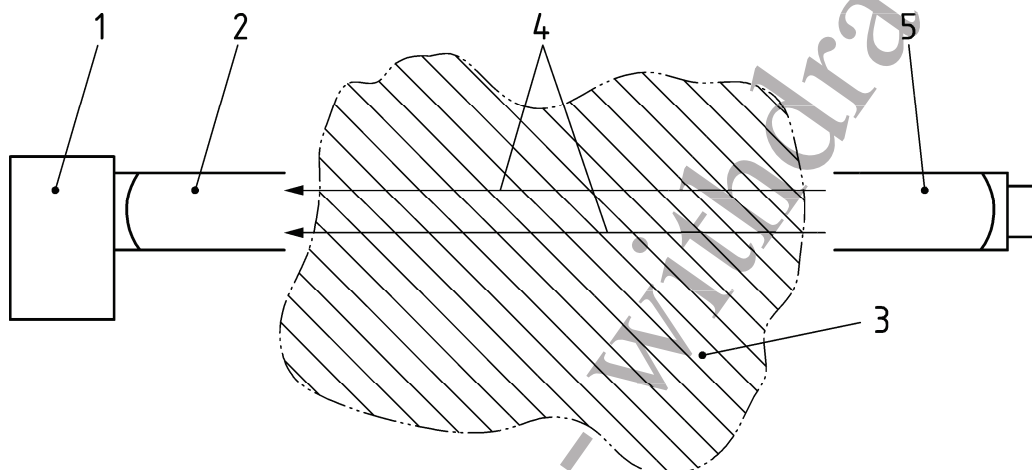
Das Verfahren ist durch hohe Selektivität und Empfindlichkeit gekennzeichnet. Dies wird durch Kombination folgender Merkmale erreicht:

- Die Messung der Strahlungsintensität erfolgt mit hoher spektraler Auflösung (0,1 nm bis 1 nm) über einen größeren Spektralbereich, der zahlreiche Schwingungsbanden eines oder mehrerer elektronischer Übergänge enthält.
- Die Referenzspektren werden rechnerisch nach der Methode der kleinsten Quadrate an die gemessenen Spektren angepasst. Damit werden die charakteristischen Absorptionsstrukturen der Zielkomponenten zur Identifizierung der Messkomponenten herangezogen. Überlagerte Absorptionsstrukturen anderer Komponenten können getrennt werden.
- Durch die Auswertung der strukturierten Absorption sind noch außerordentlich geringe optische Dichten (in einigen Fällen unter 10^{-3}) nachweisbar. In Verbindung mit langen Messstrecken in der freien Atmosphäre (üblicherweise von ca. 100 m bis ca. 800 m, je nach Messkomponente) ergeben sich damit niedrige Nachweisgrenzen.
- Quasi-kontinuierliche Absorptionen, wie sie von Absorptionsprozessen in Partikeln und Tröpfchen hervorgerufen werden (z. B. Strahlungsabschwächung durch Aerosolstreuung oder nachlassende Transmission der Optik) sowie geringfügige Schwankungen der Strahlungsintensität bleiben über einen weiten Messbereich ohne Einfluss auf das Ergebnis, da bei dieser Technik die differentielle und nicht die absolute Absorption ausgewertet wird.

4.2 Konfiguration der Messeinrichtung

Fernmessverfahren mit offener Messstrecke bestimmen das Produkt „Konzentration $\times$ Weglänge“ für eine oder mehrere Komponenten in der Atmosphäre in einer definierten, langgestreckten optischen Messstrecke. Die Konzentration der Komponenten wird von diesem Messwert abgeleitet. Zwei grundsätzliche Konfigurationen für solch eine Fernmesseinrichtung sind in den Bildern 1 und 2 dargestellt.

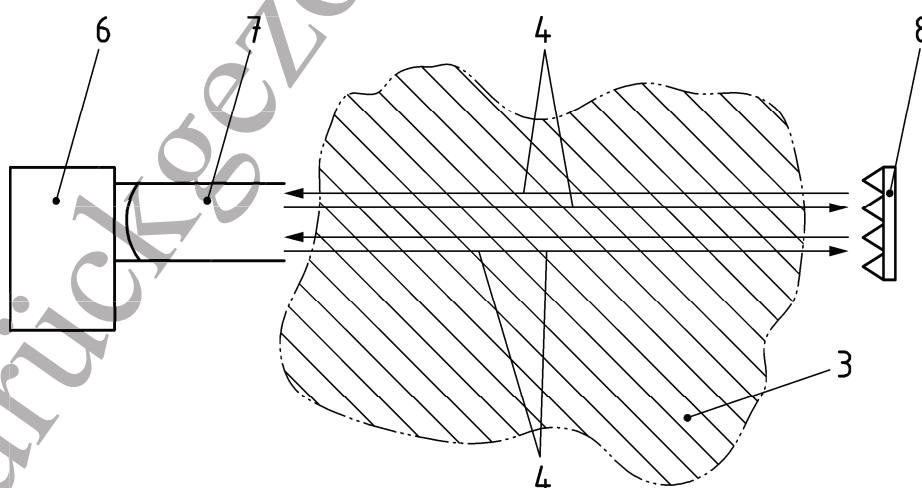
Beim bistatischen System (Bild 1) sind Sender und Detektor an den beiden Enden der optischen Messstrecke getrennt angeordnet. Beim monostatischen System (Bild 2) wird der Messstrahl in die Atmosphäre zu einem passiven Retroreflektor gesendet, der ihn auf den Detektor zurückwirft.



Legende

- 1 DOAS-Spektrometer
- 2 Teleskop zum Empfang der Strahlung
- 3 Umgebungsluft
- 4 Messstrecke
- 5 Strahlungsquelle mit Kollimator-Optik

Bild 1 — Bistatische Anordnung zur DOAS-Fernerkundung



Legende

- 3 Umgebungsluft
- 4 Messstrecke
- 6 DOAS-Spektrometer mit Strahlungsquelle
- 7 Teleskop zur Aussendung und zum Empfang der Strahlung
- 8 Retroreflektor

Bild 2 — Monostatische Anordnung zur DOAS-Fernerkundung

Bei der bistatischen Anordnung sind Strahlungsquelle (5) und DOAS-Spektrometer (1) räumlich voneinander getrennt. Dabei wird die von der Strahlungsquelle ausgesandte und von einem Parabolspiegel parallel gerichtete Strahlung von dem Teleskop des DOAS-Spektrometers (2) empfangen. Die Messstrecke ist die Entfernung zwischen Kollimator- und Empfänger-Optik.

Bei einer monostatischen Anordnung sind Sender und Empfänger Bestandteil des DOAS-Spektrometers (6), das auch die Strahlungsquelle und den Strahlteiler zur Trennung der ausgesandten und empfangenen Strahlen enthält. Durch den Retroreflektor (8) wird der Strahl zweimal durch das Messvolumen geleitet. Die Messstrecke ist in diesem Fall zweimal die Entfernung zwischen Sender/Empfänger und der Retroreflektor-Optik.

4.3 Das Lambert-Beersche Gesetz

Die Änderung der Intensität beim Durchgang von Strahlung durch ein Medium, z. B. die Atmosphäre, wird mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz beschrieben:

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-a(\lambda) \cdot c \cdot l) \quad (1)$$

Dabei ist

$I(\lambda, l)$ die Intensität der auf den Empfänger fallenden Strahlung der Wellenlänge λ nach Durchlauf der Messstrecke l in der Atmosphäre;

$I_0(\lambda)$ die Intensität der von der Strahlungsquelle emittierten Strahlung der Wellenlänge λ ;

$a(\lambda)$ der spezifische Absorptionskoeffizient des Mediums bei der Wellenlänge λ in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c die Konzentration der Messkomponente in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

l die Länge der Messstrecke in m.

Die Strahlungsabsorption führt zu Änderungen des molekularen Energiezustands der absorbierenden gasförmigen Spezies. Im hier betrachteten UV/VIS-Bereich bedeutet dies neben der Änderung des elektronischen Zustands auch eine Änderung des Rotations- und Schwingungszustandes der absorbierenden Moleküle. In der Regel werden die Rotationsbanden nicht aufgelöst, so dass überwiegend die Schwingungsstruktur der elektronischen Übergänge gemessen wird [1].

Durch Einführen der optischen Dichte $D(\lambda)$

$$D(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (2)$$

ergibt sich mit Gleichung (1) die Konzentration c des absorbierenden Gases zu

$$c = \frac{D(\lambda)}{a(\lambda) \cdot l} \quad (3)$$

ANMERKUNG Für $D(\lambda)$ ist auch der Begriff *Extinktion* gebräuchlich. Der Quotient $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ ist als Transmission definiert.

4.4 Das erweiterte Lambert-Beersche Gesetz

Bei Messungen in der Atmosphäre wird die Strahlung nicht nur durch die molekularen Absorptionseffekte geschwächt. Sie wird auch durch Streuung an Luftmolekülen (Rayleigh-Streuung) und durch Absorption und Streuung an Aerosolteilchen (Mie-Streuung) aus dem Strahlengang entfernt. Neben diesen abschwächenden Einflüssen führt die Rayleigh-Streuung der Sonnenstrahlung dagegen zu einer Erhöhung der Strahlungsintensität, die auf den Detektor fällt. Dieser zusätzliche Beitrag muss bestimmt und ggf. in die Berechnung einbezogen werden (siehe Anhang B). Unter Berücksichtigung all dieser Einflüsse nimmt das Absorptionsgesetz (1) folgende Form an:

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left((-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE}) \cdot l + \sum_i -a_i(\lambda) \cdot c_i \cdot l \right) + S(\lambda) \quad (4)$$

Dabei ist

$I(\lambda, l)$ die Intensität der auf den Empfänger fallenden Strahlung der Wellenlänge λ nach Durchlauf der Messstrecke l in der Atmosphäre;

$I_0(\lambda)$ die Intensität der von der Strahlungsquelle emittierten Strahlung der Wellenlänge λ ;

$a_R(\lambda)$ der Rayleigh-Streukoeffizient in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c_{LM} die Luftdichte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$a_M(\lambda)$ der Mie-Streukoeffizient in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c_{AE} die Aerosolkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

l die Länge der Messstrecke in m;

$a_i(\lambda)$ der spezifische Absorptionskoeffizient der Komponente i bei der Wellenlänge λ in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c_i die Konzentration der Komponente i in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$S(\lambda)$ die Intensität der gestreuten Sonnenstrahlung.

ANMERKUNG Die Konzentration der Komponente i in einem Gemisch wird als Massenkonzentration ($c_i = m_i/V$) angegeben. Sie kann mit folgender Gleichung in das als Mischungsverhältnis $x_i = n_i/n_{\text{tot}} = V_i/V_{\text{tot}}$, angegeben in ppm oder ppb, umgerechnet werden:

$$c_i = x_i \cdot \frac{p \cdot M_i}{T \cdot R}$$

Dabei ist

c_i die Massenkonzentration der Komponente i in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (oder mg/m^3);

x_i das Mischungsverhältnis der Komponente i in ppb (oder ppm);

p der Luftdruck in Pa;

T die Lufttemperatur in K;

M_i die molare Masse der Komponente i in kg/mol ;

R die molare Gaskonstante ($= 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$).

Bezugsbedingungen (Druck, Temperatur) für Immissionsmessungen sind üblicherweise 1013 hPa und 20 °C.

Mit Gleichung (4) ist es jedoch nicht möglich, einen auswertbaren Zusammenhang zwischen $I(\lambda, l)$ und $I_0(\lambda)$ herzustellen, also die über die Messstrecke gemittelte Konzentration der Komponente zu bestimmen. Dies liegt einerseits an der Schwierigkeit, die den Absorber treffende Intensität $I_0(\lambda)$ zu bestimmen, andererseits an der Variabilität der Lichtstreuung in der Atmosphäre, die durch $a_R(\lambda)$ und $a_M(\lambda)$ beschrieben wird.

4.5 Differentielle optische Dicht

Beim DOAS-Messverfahren wird nur auf den hochfrequenten (engbandigen) Teil der Absorptionsstruktur zurückgegriffen. Hierzu wird der Absorptionskoeffizient $a_i(\lambda)$ als Summe zweier Komponenten betrachtet, siehe Bild 3:

$$a_i(\lambda) = a_{0i}(\lambda) + a'_i(\lambda) \quad (5)$$

Dabei ist

$a_{0i}(\lambda)$ der Anteil des spezifischen Absorptionskoeffizienten, der sich nur wenig mit der Wellenlänge ändert;

$a'_i(\lambda)$ der Anteil des spezifischen Absorptionskoeffizienten, der sich stark mit der Wellenlänge ändert.

Die Parameter $a_{0i}(\lambda)$ und $a'_i(\lambda)$ bezeichnen den niederfrequenten bzw. hochfrequenten Anteil des Absorptionskoeffizienten der Komponente i (siehe Bild 3).

Gleichung (4) kann damit folgendermaßen formuliert werden:

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE}\right) \cdot l + \sum_i -a_{0i}(\lambda) \cdot c_i \cdot l \cdot \exp\left(\sum_i -a'_i(\lambda) \cdot c_i \cdot l\right) + S(\lambda) \quad (6)$$

Die Differenzierung bezüglich des Absorptionskoeffizienten $a_i(\lambda)$ ermöglicht die Definition der differentiellen Anfangsintensität $I'_0(\lambda)$, die der Anfangsintensität $I_0(\lambda)$ nach Abschwächung durch die Rayleigh- und Mie-Streuung sowie durch den kontinuierlichen Anteil der Spurengasabsorption entspricht. Weiterhin wird angenommen, dass die Intensität der gestreuten Sonnenstrahlung $S(\lambda)$ (siehe Gleichung (4)) bestimmt und subtrahiert wird. Zusätzlich wird der Abschwächungsfaktor $\tau(\lambda)$ eingeführt, der die breite wellenlängenabhängige Transmission der gesamten optischen Einrichtung (Strahlungsquelle, Teleskope, Spektrometer (vgl. Anhang A)), einschließlich der spektralen Empfindlichkeit des Detektors, berücksichtigt. Damit lässt sich Gleichung (6) folgendermaßen ändern:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE}\right) \cdot l + \sum_i -a_{0i}(\lambda) \cdot c_i \cdot l \cdot \tau(\lambda) \quad (7)$$

Dabei ist

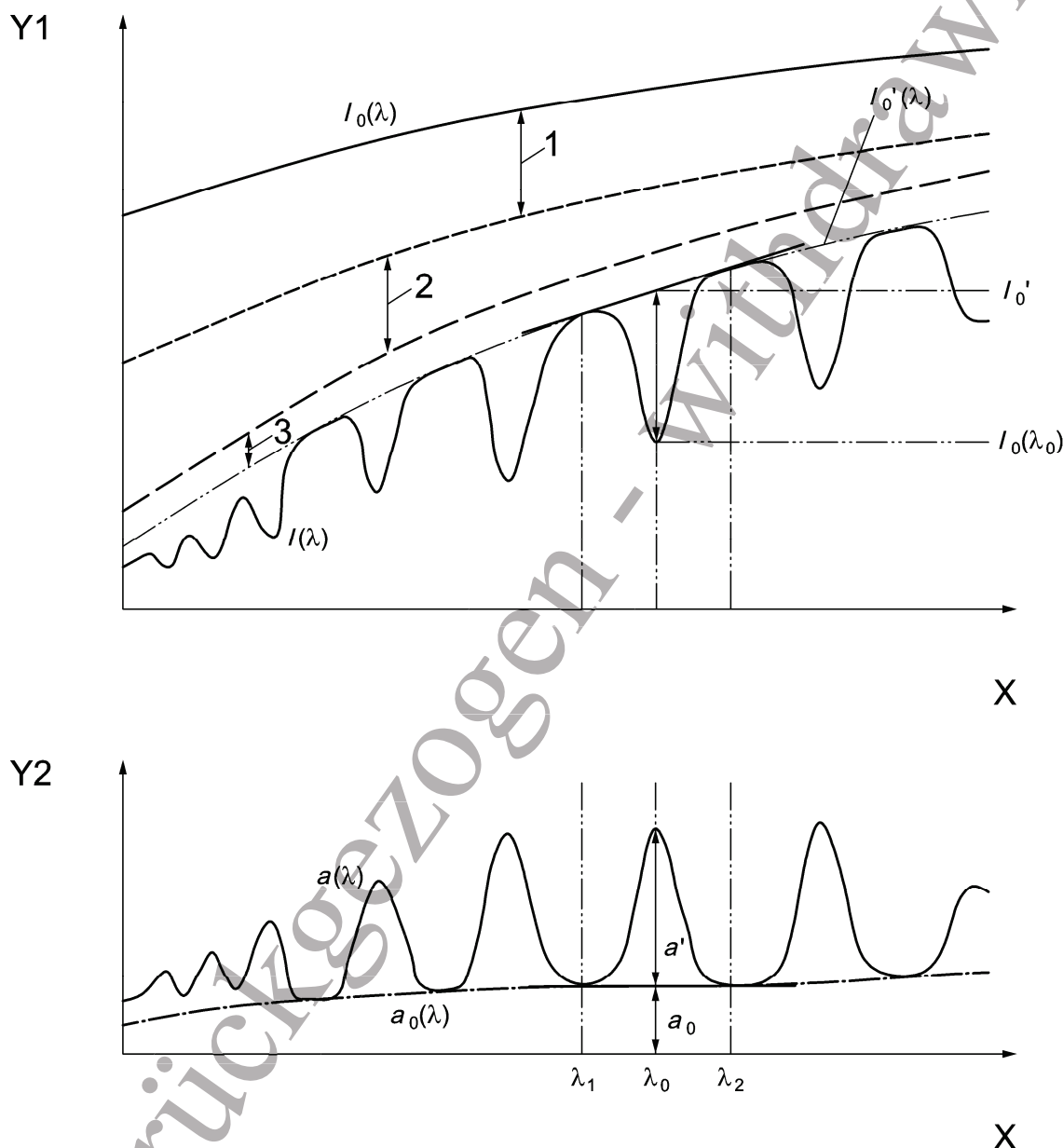
$I'_0(\lambda)$ die differentielle Anfangsintensität;

$\tau(\lambda)$ der Abschwächungsfaktor der optischen Einrichtung.

Die mit dieser differentiellen Anfangsintensität $I'_0(\lambda)$ bestimmte optische Dichte wird als differentielle optische Dichte $D'(\lambda)$ bezeichnet:

$$D'(\lambda) = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum a'_i(\lambda) \cdot c_i \cdot l \quad (8)$$

Dieses Verfahren stellt die Auswertbarkeit der DOAS-Spektren sicher, da die optische Dichte um den Einfluss der kontinuierlichen, d. h. der nur wenig von der Wellenlänge abhängigen Absorptionsstrukturen erweitert wird. Durch Einführen der differentiellen Anfangsintensität $I'_0(\lambda)$ löst DOAS das Problem, dass die Intensität der von einer Strahlungsquelle emittierten Strahlung $I_0(\lambda)$ aufgrund von Absorption und Streuung aus einem gemessenen Spektrum nicht mehr bestimmbar ist. Bild 3 verdeutlicht den Unterschied zwischen den Intensitäten $I(\lambda)$, $I_0(\lambda)$ und $I'_0(\lambda)$.



Legende

- 1 Mie-Extinktion
- 2 Rayleigh-Extinktion
- 3 kontinuierliche Absorptionskomponente
- X Wellenlänge
- Y1 Intensität
- Y2 Absorptionskoeffizient

Bild 3 — Intensitäten $I(\lambda)$, $I_0(\lambda)$ und $I'_0(\lambda)$ in einem Absorptionsspektrum (oben) und zugehörige Absorptionskoeffizienten $a(\lambda)$, $a_0(\lambda)$ und $a'(\lambda)$ (unten)

$I'_0(\lambda)$ kann durch Interpolation zwischen den Schulterwerten $I(\lambda_1)$ und $I(\lambda_2)$ bestimmt werden. $D'(\lambda)$ ergibt sich dann als Quotient der Intensitäten $I'_0(\lambda)$ (Bandenmitte) und $I(\lambda)$ nach Gleichung (9).

$$D'(\lambda) = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \ln \left(I(\lambda_1) + (I(\lambda_2) - I(\lambda_1)) \cdot \frac{\lambda_0 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) - \ln I(\lambda_0) \quad (9)$$

Dieses Vorgehen wird jedoch nur in einfachen Fällen (ein einzelner starker, dominierender Absorber) angewandt. In der Regel erfolgt die Auswertung durch mathematische Modellierung von $I(\lambda)$ mit dem Ziel, die Abweichung zwischen $I(\lambda)$ und $I_{\text{mod}}(\lambda)$ zu minimieren, wobei $I_{\text{mod}}(\lambda)$ die modellierte Intensität als eine Funktion der Wellenlänge ist, d. h. ein modelliertes Spektrum.

$$I_{\text{mod}}(\lambda) = P(\lambda) \cdot \exp - \left(\sum_i a'_i(\lambda) \cdot c_i \cdot l \right) \quad (10)$$

$P(\lambda)$ beschreibt die kombinierten Einflüsse aller wenig mit der Wellenlänge variierenden Einflussgrößen, wie $\tau(\lambda)$ oder breitbandige Absorber (vgl. Gleichung (7)), wobei die Bestimmung aller Koeffizienten nicht erforderlich ist. Es genügt, $P(\lambda)$ durch eine geeignete glatte Funktion der Wellenlänge anzunähern, beispielsweise durch ein Polynom höherer Ordnung

$$P(\lambda) \approx \sum_{j=0}^k d_j \cdot \lambda^j \quad (11)$$

z. B. ein Polynom 5. Ordnung, oder durch ein tiefpassgefiltertes Spektrum $I(\lambda)$ (z. B. durch Bessel-Filter [2]), siehe Bild 4.

Die Minimierung der Abweichung zwischen $I(\lambda)$ und $I_{\text{mod}}(\lambda)$ erfolgt in der Regel durch die Methode der kleinsten Quadrate:

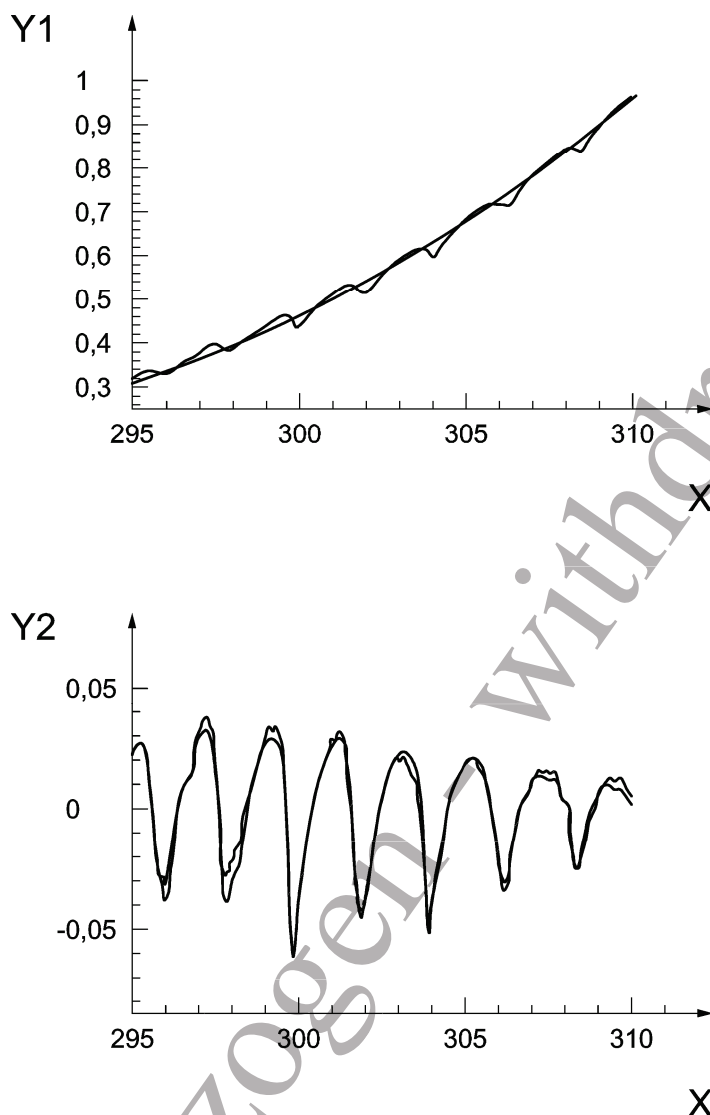
$$\chi^2 = (I_{\text{mod}}(\lambda) - I(\lambda))^2 = \text{minimal} \quad (12)$$

Ergebnis des Verfahrens sind die gesuchten, über die Messstrecke gemittelten Konzentrationen c_i der absorbierenden Komponenten, die $P(\lambda)$ bestimmenden Koeffizienten (z. B. Koeffizienten d_j eines Polynoms) sowie gegebenenfalls weitere Koeffizienten (z. B. solche, die Wellenlängenverschiebungen) beschreiben.

ANMERKUNG Die Polynomkoeffizienten d_j (Gleichung (11)) können bei der Qualitätskontrolle hilfreich sein. Starke Änderungen dieser Koeffizienten während der Messung deuten auf starke Änderungen der Atmosphäre oder der Messeinrichtung hin.

Vorteil dieses Auswerteverfahrens ist, dass die differentiellen optischen Dichten aller Banden der betreffenden Komponente im für die Auswertung ausgewählten Spektralbereich zur Bestimmung der mittleren Konzentration herangezogen werden.

Innerhalb eines ausgewählten Spektralbereichs können auch die Absorptionsstrukturen mehrerer Komponenten liegen. Diese können unterschieden und deren Konzentrationen c_i unabhängig bestimmt werden. Zudem ist eine Korrektur von eventuellen Verschiebungen der Wellenlängenskala möglich. Das Verfahren ist in [3] detailliert beschrieben.



Legende

X Wellenlänge λ in nm

Y1 Intensität I in relativen Einheiten

Y2 $\log I_1/I_2$

**Bild 4 — Oben: Gemessenes Rohspektrum und angepasstes Polynom 5. Ordnung (geglättete Linie).
Unten: Der Quotient aus Rohspektrum und angepasstem Spektrum ergibt das hochpassgefilterte
Spektrum, zum Vergleich angepasstes SO₂-Referenzspektrum (dünnere Linie)**

5 Durchführung der Messung

5.1 Allgemeines

DOAS-Messungen beruhen auf der Aufnahme und Auswertung von Absorptionsspektren der gesuchten Komponenten (siehe Abschnitt 4). Zusätzlich sind folgende Größen zu messen und aufzuzeichnen:

- Länge der Messstrecke, ermittelt z. B. unter Verwendung einer geographischen Karte, eines Entfernungsmessers, von GPS-Daten oder eines Maßbands (kurze Strecken);

- Dichte (Temperatur und Druck) der Luftsäule, falls die Messaufgabe die Angabe der Ergebnisse unter Bezug auf Normbedingungen verlangt;
- Statusdaten des Geräts (z. B. empfangene relative Strahlungsintensität (z. B. um Sättigung zu vermeiden), Detektortemperatur (nur bei Diodenlasergeräten relevant)).

Insbesondere bei automatischem Betrieb sind Systeme zur Strahljustierung, zum Abblocken bzw. Umlenken des Strahlungspfades notwendig und ggf. zu überwachen.

Die Durchführung von DOAS-Messungen ist vom Gerätetyp abhängig. Außer dem atmosphärischen Rohspektrum muss das Gerät grundsätzlich Hintergrund-, Dunkelstrom-, elektronisches Offset- und Lampenspektrum sowie Referenzspektren der Messkomponenten aufnehmen, in manchen Fällen auch das Spektrum der gestreuten Sonnenstrahlung [8].

5.2 Prinzip

Das allgemeine Schema für Aktiv-DOAS-Messungen ist in Bild 5 dargestellt. Je nach Gerätetechnik sind nicht alle Schritte und nicht alle Spektren erforderlich.

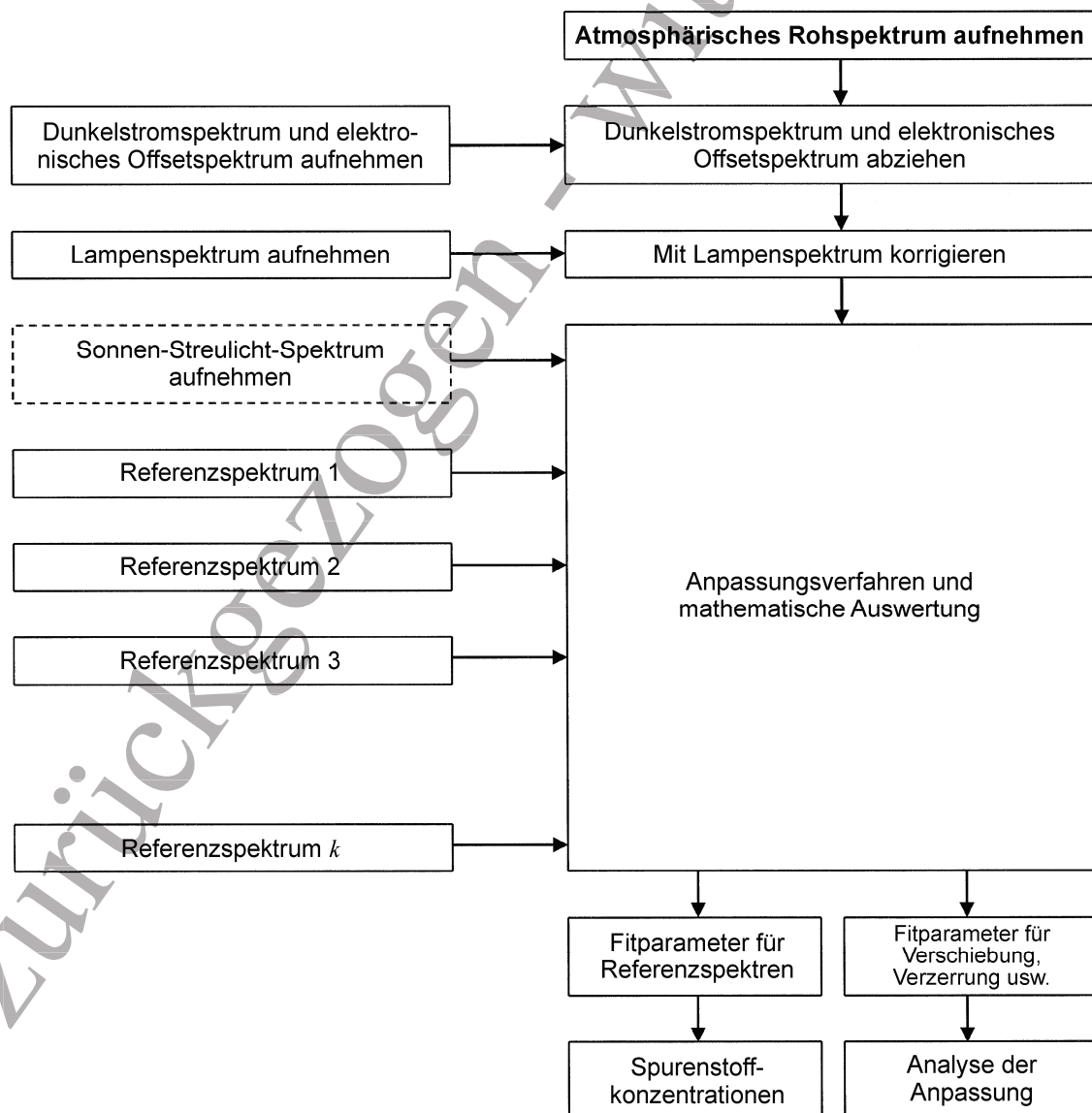


Bild 5 — Flussdiagramm einer DOAS-Messung und deren Auswertung

Die wahre optische Dichte $D'(k)$ wird durch Aufnahme folgender Spektren ermittelt:

- das atmosphärische Rohspektrum $I(k)$ – k benummt das spektrale Intervall, das durch die Detektorpixelzahl oder die Kanäle überspannt wird – als Summenspektrum aus Lampen-, Sonnenstreustrahlungs- und Absorptionsspektrum der Spurengase (üblicherweise werden mehrere (N_M) Einzelspektren mit jeweils der Integrationszeit (t_M) aufaddiert);
- das Lampenspektrum $I_L(k)$ durch direkte Aufnahme der Lampenstrahlung unter Ausschluss der Atmosphäre;
- optional: bei einem CCD-Array als Detektor das Dunkelstromspektrum (einschließlich elektronischem Offset) $I_D(k)$, wobei sich I_{D1} durch Mittelung der Summe von N_D aufaddierten Spektren ergibt ($I_{D1}(k) = I_D(k)/N_D$);
- optional: das Hintergrundspektrum $I_B(k)$ mit Integrationszeit t_B , da gestreute Sonnenstrahlung die Messung stören kann.

BEISPIEL Bei einer bestimmten DOAS-Technik wird die wahre optische Dichte $D'(k)$ folgendermaßen berechnet:

$$D'(k) = -\ln \left[\frac{(I_M(k) - N_M \cdot I_{D1}(k)) - \frac{t_M}{t_B} (I_B(k) - N_B \cdot I_{D1}(k))}{(I_L(k) - N_L \cdot I_{D1}(k))} \right] \quad (13)$$

(N_B und N_L bezeichnen die Anzahl der aufaddierten Hintergrund- und Lampenspektren).

Da $I_{D1}(k)$ ein gemitteltetes Dunkelstromspektrum ist, werden N_M , N_B , N_L eingeführt, um innerhalb dieses Algorithmus die korrekten Intensitäten für das atmosphärische Rohspektrum, das Lampenspektrum, das Dunkelstromspektrum und das Hintergrundspektrum zu korrelieren. Aus dem gleichen Grund wird das Verhältnis t_M/t_B eingeführt, da I_M und I_B mit unterschiedlichen Messzeiten hätten aufgenommen worden sein können.

Die wahre optische Dichte $D'(k)$ kann folgendermaßen ermittelt werden:

- 1) Ein nichtlinearer *least-squares-fit* wird mit einer Serie von Referenzspektren nach 4.5 durchgeführt.
- 2) Die resultierenden Fitparameter, die die optische Dichte der jeweiligen Spurengasanteile liefern, dienen zum Berechnen der Säulendichte dieses Spurengases (und der Standardabweichung).
- 3) Die Division der Säulendichte durch die Weglänge liefert die Spurengaskonzentration, die unter Verwendung von Druck und Temperatur der Luftsäule wiederum in Mischungsverhältnisse umgerechnet werden kann (siehe Anmerkung in 4.4).
- 4) In manchen Fällen ist zusätzlich die Anpassung von Parametern, die die Wellenlängenverschiebung und/oder die Dehnung der Wellenlängenskala beschreiben, erforderlich. Diese sind nicht unmittelbar für die Berechnung der Spurengaskonzentration notwendig, können aber zur Beurteilung der Qualität des Spektrometers herangezogen werden und liefern Hinweise auf Fehlergrenzen [3; 9]. In diesem Fall ist ebenfalls ein nicht-lineares Anpassungsverfahren erforderlich.

Die Aufnahme von Hintergrundspektren ist nicht notwendig bei Nacht oder bei Wellenlängen unter 290 nm, da hier kaum gestreute Sonnenstrahlung auftritt. Die oben genannten Lampenspektren müssen nicht unbedingt bei jedem atmosphärischen Rohspektrum aufgenommen werden, da sie sich je nach Bauart des Gerätes nur durch Alterung (über Tage/Wochen) ändern.

Referenzspektren der jeweiligen Komponenten werden entweder mit demselben Spektrometer aufgenommen, mit dem die Atmosphärenmessung ausgeführt wird, oder es wird das folgende Verfahren angewendet: Ein hochaufgelöstes (Literatur-)Spektrum wird mit der Apparatefunktion des aktuellen Spektrometers gefaltet, die wiederum sehr gut durch Aufnahme eines Atomlinienspektrums erhalten wird (meistens ein Hg-Dampf-Linienspektrum).

Kommerzielle Umsetzungen der DOAS-Technik werden in Anhang C vorgestellt.

5.3 Scheinbare Sättigung von Absorptionsbanden

Beim Vorliegen nicht aufgelöster spektraler Strukturen, i. Allg. von Atomlinien oder molekularen Rotationslinien, kann in niedrig aufgelösten Spektren eine scheinbare zu geringe optische Dichte gemessen werden. Die optische Dichte einer solchen (nicht aufgelösten) spektralen Struktur nimmt mit wachsender Spurenstoffsäulendichte nicht mehr proportional zu, in extremen Fällen erreicht die optische Dichte einen Sättigungswert.

Nach bisheriger Erfahrung kann scheinbare Sättigung bei den Spektren von NO, H₂O und O₂ auftreten.

In der Praxis kann Sättigung abgeschwächt werden durch Verkürzung der Weglänge oder Wahl eines anderen Spektralbereichs bei der Datenauswertung.

Abhilfe bringen auch höher auflösende Spektrometer oder (bei nur schwacher Sättigung) mathematische Korrektur. Diese erfolgt entweder durch eine empirisch bestimmte Korrekturfunktion oder durch eine aus hochaufgelösten Spurenstoffspektren berechnete Korrekturfunktion, die der gemessenen, scheinbaren Säulendichte (Konzentration $\times$ Weglänge) des Absorbers die (geringere) wahre Säulendichte zuordnet.

6 Messplanung

6.1 Definition der Messaufgabe

Zur Auswahl und Bewertung der Messparameter sind die durchzuführenden Messungen eindeutig zu definieren. Dies umfasst die Messkomponenten, die Messanordnung (Aufbau im Feld), mögliche Störkomponenten, die mögliche räumliche Verteilung der Messkomponenten und den geforderten Zeitplan. Diese Randbedingungen sind eindeutig zu definieren.

6.2 Auswahl der Messparameter des DOAS-Systems

6.2.1 Allgemeines

Vor Beginn der Messungen sind die im Hinblick auf das Messziel relevanten Messparameter festzulegen.

6.2.2 Messstrecke

Die Wahl der Messstrecke (vor allem deren Länge) erfolgt entsprechend den Herstellerangaben für die ausgewählten Messkomponenten, je nach optischer Konfiguration (monostatisch oder bistatisch). Die am Ende der Messstrecke erforderliche Mindeststrahlungsintensität kann je nach zu messender Komponente differieren. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Lichtschwächung durch Mie-Streuung zu berücksichtigen sowie gegebenenfalls verwendete optische Filter für bestimmte Schadstoffkomponenten, die die Nachweisgrenze herabsetzen könnten.

Bei der Einrichtung einer Messstrecke im öffentlichen Raum ist eine mögliche Blendwirkung durch die eingesetzten Strahlungsquellen zu beachten (z. B. Unfallgefahr bei verkehrsbezogenen Messungen, Gesundheitsschäden bei Passanten).

Bei der Einrichtung von Messstrecken ist darauf zu achten, dass nicht starke Streustrahlung (z. B. Sonnenstrahlung) direkt auf die Empfängeroptik fällt.

6.2.3 Zeitauflösung

Für jede Komponente sind geeignete Mittelungszeiträume zu wählen. Diese sind abhängig von den zu erreichenden Nachweisgrenzen und den spektralen Eigenschaften der Messstrecke. Eine hohe Zeitauflösung, d. h. kurze Zeitintervalle für Einzelmessungen, reduziert die Strahlungsdosis, die für eine Einzelmessung zur Verfügung steht und verschlechtert dadurch die Photoelektronen-Statistik. Als Folge erhöhen sich das Rauschen und die minimal nachweisbare optische Dichte proportional zur Wurzel aus der empfangenen Strahlungsdosis und damit entsprechend auch die Nachweisgrenze und der Messfehler einer DOAS-Messung. Eine Erhöhung der Zeitauflösung von 10 Minuten (600 s) auf 6 s würde damit den Messfehler und die Nachweisgrenze um einen Faktor 10 verschlechtern.

Für übliche Anwendungen wird entsprechend den zu bestimmenden Komponenten eine Zeitauflösung von wenigen Minuten (z. B. 0,5 min bis 3 min) gewählt. Dieser Parameter kann zur Optimierung spezieller Anwendungen variiert werden.

7 Durchführung im Feld

7.1 Aufbau und Inbetriebnahme des Geräts

Beim Aufbau der optischen Bauelemente und gegebenenfalls der getrennten Analysatoreinheit sowie bei der Einrichtung und Justierung der Messstrecken sind die Herstellerangaben zu beachten, insbesondere die folgenden Punkte:

- Eine ausreichende, unterbrechungsfreie Stromversorgung ist sicherzustellen.
- Es ist für einen verwindungssteifen Stand und eine stabile Befestigung (wegen Windlast) der optischen Baugruppen zu sorgen. Besonders bei Systemen, die keine automatisierbaren Justiervorrichtungen besitzen, ist eine ausreichende Langzeitstabilität des Messsignals sicherzustellen. Bei deutlichen Temperaturschwankungen der Umgebungsluft oder Änderungen der Sonneneinstrahlung ist eine mögliche Dejustierung (Veränderung der Ausrichtung) durch thermische Effekte zu berücksichtigen.
- Die Einhaltung der vom Hersteller vorgegebenen Betriebsbedingungen (thermischen Anforderungen) sowohl der Analysatoreinheit als auch der optischen Bauelemente ist sicherzustellen. Bei DOAS-Systemen, die die Empfangseinrichtung und die Analysatoreinheit in einer Baugruppe enthalten, kann die Einhaltung dieser Kriterien zusätzliche Maßnahmen erfordern, da das gesamte System den Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist. Bei getrenntem Aufbau von optischen Baugruppen und Analysatoreinheit muss die Einhaltung der vorgegebenen Betriebsbedingungen mit geeigneten Maßnahmen (z. B. Klimaanlage und Heizungen), insbesondere für das Spektrometer, sichergestellt werden. Zur Optimierung der Verfügbarkeit sind alle optischen Bauelemente vor Feuchtigkeitseinflüssen (z. B. Tau, Niederschlag) zu schützen.
- Bei der Justierung einer Messstrecke wird zunächst die Strahlungsquelle auf die Empfängeroptik fokussiert (bei monostatischer Anordnung auf den Retroreflektor bzw. das verwendete Spiegelement). Die Größe des "Fokuspunktes" ist hierbei so zu wählen, dass eine geringfügige Dejustierung (z. B. durch thermische Effekte) nicht unmittelbar zu einem totalen Signalverlust führt, sondern toleriert werden kann (typischerweise zwischen 0,5 m und 2 m). Diese Einstellungen sind abhängig von der gewählten Messstreckenlänge und der Größe der Empfängeroptik und sind hinsichtlich eines zu maximierenden Signalpegels bei jeder Neuinstallation vorzunehmen.
- Justierungen sind bevorzugt während Dunkelheit bzw. in der Dämmerung durchzuführen, da der sichtbare Spektralanteil bei der Justierung von z. B. Fokussierung und Transferoptiken hilfreich ist.
- Bei der Verwendung von Lichtwellenleitern ist deren Länge gering zu halten, um maximale Signalintensitäten zu erreichen.
- Bei der Verwendung Ozon produzierender Strahlungsquellen ist durch geeignete Maßnahmen (z. B. Belüftung) dafür zu sorgen, dass das Messergebnis nicht beeinflusst werden kann.

- Beim Neuaufbau des Systems ist eine Überprüfung der Wellenzahlgenauigkeit durchzuführen. Hierbei kann beispielsweise eine Quecksilberdampfspektrallampe eingesetzt werden.
- Vor Beginn der Messungen ist eine Funktionskontrolle des DOAS-Messsystems durchzuführen.
- Nach Einrichtung der Messstrecke und optischer Justierung sind alle Parameter des DOAS-Systems, die messstreckenspezifisch eingestellt bzw. erreicht wurden, zu dokumentieren, um gegebenenfalls Driften oder Dejustierungen identifizieren zu können. Bei verschiedenen Messstrecken müssen alle Parameter für die jeweiligen Messstrecken dokumentiert werden. Hierzu gehören u. a.:
 - erreichte Signalintensität des Gesamtsystems. Hierbei ist eine Verringerung der Signalintensität z. B. durch Bandpassfilterung zur Verringerung von Streulichtanteilen bei einzelnen Komponenten zu berücksichtigen;
 - Messstreckenlänge(n);
 - Mittelungszeiträume für die einzelnen Komponenten;
 - Kalibrierparameter für alle Komponenten (z. B. Span, Offset, Querempfindlichkeitskorrektur bei Küvettenkalibrierung; Apparatefunktion, Referenzspektren bei Kalibrierung über Spektrenmodellierung);
 - eingestellte Druck- und Temperaturkorrekturen.

7.2 Überprüfung der optischen und spektralen Eigenschaften

Bei der Überprüfung der optischen bzw. spektralen Eigenschaften des DOAS-Systems nach der Installation und vor Beginn der Messung sind die folgenden Punkte zu beachten:

- Optische Fenster und Spiegel in den verwendeten Transferoptiken sind regelmäßig auf mögliche Verschmutzungen und Beschädigungen zu überprüfen und gegebenenfalls zu reinigen oder zu ersetzen.
- Bei der Verwendung von externen Kalibrierküvetten in Verbindung mit Lichtwellenleitern ist darauf zu achten, dass möglichst dieselben Lichtwellenleiter eingesetzt werden wie bei der realen Messung, um die spektralen Eigenschaften des Gesamtsystems konstant zu halten. Änderungen sind zu dokumentieren.
- Bei der Durchführung von Langzeitmessungen ist die begrenzte Lebensdauer der Strahlungsquellen zu berücksichtigen (siehe auch A.2.1). Beim Austausch von Lampen oder optischer Teile sind die vom Hersteller genannten Vorsichtsmaßnahmen zu beachten.
- Alle Änderungen der Systemparameter und der optischen Justierung während des Betriebs sind zu dokumentieren.

7.3 Sichtverhältnisse

Da die Sichtbedingungen einen direkten Einfluss auf die Signalintensität haben, sind die Messwerte bei extremen Bedingungen (z. B. Nebel oder Schneefall) einer besonderen Plausibilitätsprüfung zu unterziehen.

Partikel verursachen erhöhte Streuung in der Atmosphäre. Aerosole (Dunst, Nebel) und Niederschlag (Regen, Hagel, Schnee, „Hydrometeore“) können DOAS-Messungen somit beeinträchtigen. Ursache sind zwei Prozesse:

- Abschwächung der Strahlungsintensität und damit Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses;
- Erhöhung des Anteils der gestreuten Sonnenstrahlung am Messsignal (abhängig von Tageszeit, Witterung und Wellenlängenbereich).

Art und Umfang der Beeinträchtigung der Messung durch erhöhte Streuung ergibt sich aus den Auswerteprozeduren. Reduzierte Signalintensitäten verschlechtern die Photoelektronen-Statistik, die Auswirkungen lassen sich aber durch verlängerte Messzeiten kompensieren. In extremen Fällen (starker Nebel) können Messungen über eine gegebene Weglänge allerdings unmöglich gemacht werden, Abhilfe können u. U. kürzere Messstrecken bringen. Die Einflüsse von gestreuter Sonnenstrahlung werden mit den in Anhang B beschriebenen Methoden weitgehend eliminiert.

8 Kalibrierverfahren

8.1 Allgemeines

Die Kalibrierung des Messsystems liefert den Zusammenhang zwischen Referenzmaterialien (Referenzgase oder Referenzspektren) und den Messwerten und sichert die Genauigkeit des Messverfahrens. Die als Referenzverfahren in Luftgütemessnetzen nach Richtlinie 2008/50/EC [36] eingesetzten Punktmessverfahren werden mit Prüfgasen kalibriert. Dementsprechend ist dieses Kalibrierverfahren in dieser Europäischen Norm auch als Standardkalibrierverfahren für Aktiv-DOAS-Systeme festgelegt, wenn diese für Luftgütemessungen nach Richtlinie 2008/50/EG eingesetzt werden.

Für andere Zwecke können alternative Kalibrierverfahren eingesetzt werden.

Für DOAS-Systeme stehen folgende, grundsätzlich unterschiedliche Kalibrierverfahren zur Verfügung:

- Kalibrierung mit Küvetten mit oder ohne Einbeziehung der Atmosphäre (siehe 8.2);
- Kalibrierung mit vollständiger Spektrenmodellierung (siehe Anhang G).

8.2 Kalibrierung mit Küvetten

8.2.1 Kalibrierung mit Küvetten unter Ausschluss der Atmosphäre

Dieses Labor-Kalibrierverfahren mit Küvetten (ggf. mit verschiedenen Absorptionsstrecken) wird unter Ausschluss der Atmosphäre durchgeführt. Die Strahlungsquelle muss die gleiche Emissionscharakteristik aufweisen wie diejenige, die in den späteren Messungen eingesetzt wird. Zur Kalibrierung wird der Strahlengang so durch die Küvetten geführt, dass Absorptionen durch relevante Komponenten der Umgebungsluft ausgeschlossen sind. Hierzu kann z. B. die Strahlung der Strahlungsquelle mit einem Lichtwellenleiter oder einer Transferoptik direkt durch die Küvetten geführt werden. Nach Durchstrahlen der Küvetten wird der Messstrahl direkt in das Spektrometer geleitet. Aufgrund der kurzen Absorptionsstrecken können sehr hohe Strahlungsintensitäten auftreten, die durch geeignete Maßnahmen denen der späteren Messungen anzupassen sind (z. B. Dejustierung oder Filter).

Dieses Kalibrierverfahren hat den Vorteil, dass atmosphärische Absorptionen keinen Einfluss auf das Kalibrierergebnis haben können. Zudem ist auch eine Kalibrierung unter Nullgasbedingungen möglich. Bei der Verwendung von mehreren, in Reihe angeordneten Küvetten können zudem relativ einfach Untersuchungen zur Querempfindlichkeit durchgeführt werden. Nachteilig kann sein, dass das während der späteren Messung verwendete Hintergrundspektrum nicht mehr ideal an die optischen Eigenschaften der Kalibrieranordnung angepasst ist und dass die Emissionscharakteristik der Kalibrierlampe sich von derjenigen, die während der späteren Messung verwendet wird, unterscheiden kann.

8.2.2 Kalibrierung mit Küvetten unter Einbeziehung der Atmosphäre

Bei diesem Feld-Kalibrierverfahren wird die gesamte Messstrecke in der Atmosphäre ausgenutzt. Weiterhin werden Küvetten eingesetzt. Die differentielle optische Dichte D' (siehe Gleichung (8)) ergibt sich als Produkt von Gaskonzentration c in der Atmosphäre, Weglänge l und differentiellem Absorptionskoeffizienten a' :

$$D' = a' \cdot c \cdot l \quad (14)$$

Somit ist die optische Dichte für eine niedrige Konzentration über eine lange Strecke äquivalent zur optischen Dichte einer hohen Konzentration über eine kurze Strecke.

Eine zusätzlich in die Messstrecke eingebrachte Küvette mit der Länge l_C , die das zu messende Gas mit der Konzentration c_C enthält, erhöht die gesamte differentielle optische Dichte D'_{tot} um den Beitrag D'_C :

$$D'_C = a' \cdot c_C \cdot l_C \quad (15)$$

$$D'_{\text{tot}} = D' + D'_C \quad (16)$$

Somit ist eine inkrementelle Kalibrierung, d. h. die Berechnung einer effektiven Konzentrationsänderung c_{eff} , möglich:

$$c_{\text{eff}} = c_C \cdot \frac{l_C}{l} \quad (17)$$

Die Anwendung des Küvettenverfahrens wird durch folgende Punkte eingeschränkt:

- Nicht alle mit DOAS messbaren Komponenten sind in Küvetten stabil (insbesondere bei UV-Strahlung), z. B. NO_3 und andere Radikale.

ANMERKUNG Stabile Verbindungen wie SO_2 können in dichten Gasküvetten gemessen werden, während für Verbindungen wie NO , O_3 und einige aromatische Kohlenwasserstoffe Durchflussküvetten verwendet werden. In vielen Fällen haben Durchflussküvetten bei der Kalibrierung Vorteile gegenüber Gasküvetten (Wandeffekte).

- Das inkrementelle Messverfahren setzt voraus, dass die Konzentration des Gases in der Atmosphäre während der Messung konstant ist.
- Die Kalibrierküvetten müssen über den Durchmesser des Messstrahls hinausreichen. Die Küvette (typischer Durchmesser 3 cm bis 15 cm, Länge 3 cm bis 10 cm) sind im parallelen Teil des Strahls zu positionieren.

9 Qualitätssicherung

9.1 Kalibrierung

Die Grundkalibrierung (siehe Abschnitt 8) wird vom Hersteller durchgeführt. Die regelmäßige Überprüfung der Kalibrierung (typischerweise ein- oder zweimal jährlich) wird vom Anwender entsprechend den Herstellerangaben durchgeführt.

9.2 Messdurchführung

9.2.1 Allgemeines

Grundsätzlich kann zwischen qualitätssichernden Maßnahmen unterschieden werden, die vor, während und nach den Messungen durchzuführen sind. Die Herstellerangaben sind zu beachten. Alle Qualitätssicherungsmaßnahmen und daraufhin erfolgte Änderungen sind angemessen zu dokumentieren.

9.2.2 Maßnahmen vor den Messungen

- Prüfung der Einhaltung der Betriebsbedingungen (siehe Abschnitt 8);
- Überprüfung der Wellenzahlkalibrierung;
- Wahl geeigneter substanzspezifischer Mittelungszeiten in Abhängigkeit vom Messziel;
- Justierung des Intensitätsniveaus der empfangenen Strahlung;
- Sicherstellung, dass alle Kenngrößen des Systems, die aus dem Auswertalgorithmus zusätzlich hervorgehen, mit dem Messergebnis abgespeichert bzw. dokumentiert werden, um nachträglich qualitätssichernde Maßnahmen durchführen zu können (z. B. allgemeine und substanzspezifische Signalintensitäten, Signal-Rausch-Verhältnisse, Residuen).

9.2.3 Maßnahmen während der Messungen

- Überprüfung der komponentenbezogenen Signalintensitäten in geeigneten Zeitabständen in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen (gegebenenfalls Nachjustierung);
- Regelmäßige Reinigung der im Strahlengang angeordneten optischen Bauteile.

9.2.4 Maßnahmen nach den Messungen

- Plausibilitätsprüfung der ermittelten Konzentrationswerte, z. B. über Zeitreihendarstellungen, in denen u. a. folgende Einflüsse überprüft werden können: Nullpunktdrift, Korrelationen von Konzentrationswerten und Signalintensitäten oder meteorologischen Parametern (z. B. Lufttemperatur, Feuchte, Niederschlag, Strahlung, Sichtweite);
- Prüfung der abgespeicherten Leistungskenngrößen des Systems bzw. des Auswertalgorithmus auf Auffälligkeiten (z. B. Tagesgänge direkter Sonneneinstrahlung oder Driften von Signal-Rausch-Verhältnissen oder Residuen).

Anhang A (informativ)

Komponenten der Messeinrichtung

A.1 Allgemeines

DOAS-Systeme mit offener Messstrecke gibt es in verschiedenen optischen Konfigurationen, die nach demselben Prinzip arbeiten. Bild A.1 zeigt eine schematische Darstellung. Strahlung aus einer geeigneten Strahlungsquelle erfährt auf ihrem Weg durch die Atmosphäre Absorptionsvorgänge. (a) zeigt die auf das Spektrometer auftreffende Strahlung, wobei angenommen wird, dass HCHO der einzige Absorber ist und die Strahlungsquelle gleichmäßige spektrale Eigenschaften aufweist. Das Absorptionsspektrum zeigt die Schwingungs-Rotations-Struktur der Absorptionsbanden. Dasselbe, von der Apparatefunktion des Spektrometers gefaltete Spektrum (b) erreicht den Detektor. Im Detektor wird die Wellenlänge in diskreten Pixels abgebildet. Das Spektrum (c) wird dann amplitudendigitalisiert und im Rechner zur numerischen Analyse abgespeichert.

Bei der *bistatischen* Variante stehen Sende- und Empfangseinrichtung an jeweils einem Ende der Absorptionsstrecke. Dadurch sind an beiden Enden der Messstrecke infrastrukturelle Einrichtungen wie z. B. Stromversorgung erforderlich. Alternativ kann die Messstrecke an einem Ende der Absorptionsstrecke mit einem Retroreflektor gefaltet werden. Diese *monostatische* Variante erleichtert den Betrieb der Geräte, da nur noch an einem Ort wesentliche infrastrukturelle Einrichtungen vorhanden sein müssen. Andererseits verursacht der monostatische Aufbau Verluste der Strahlungsintensität am Retroreflektor und die Intensität wird aufgrund der doppelten Weglänge abgeschwächt.