

Laboration

# Mi 5

DOAS-lab

Målsättning: att lära känna DOAS-tekniken fungerar samt i mätning få erfarenhet av aktuella halter av svaveldioxid och kväveoxider.

## INNEHÅLL

|  |   |
|--|---|
| 1. DOAS-tekniken .....                               | 2 |
| 2. Programmet.....                                   | 4 |
| 3. DOAS utvärderingsalgoritm .....                   | 4 |
| 4. Standardspektra som behövs vid laborationen. .... | 6 |
| 5. Referenser. ....                                  | 6 |

Namn: \_\_\_\_\_

Handledare: \_\_\_\_\_

Laborationen utförd den: \_\_\_\_\_

Inlämnad den: \_\_\_\_\_

Godkänd den: \_\_\_\_\_ av: \_\_\_\_\_

# DOAS-lab

Inst. för mikrovågsteknik

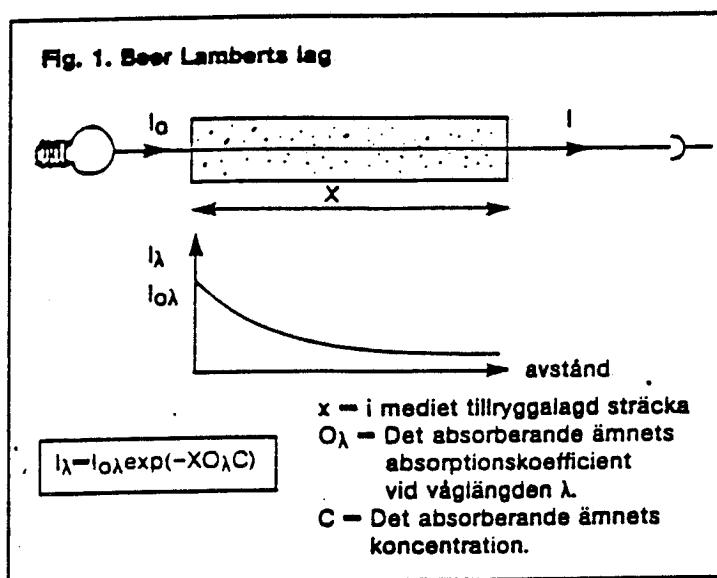
Björn Bergqvist

1993

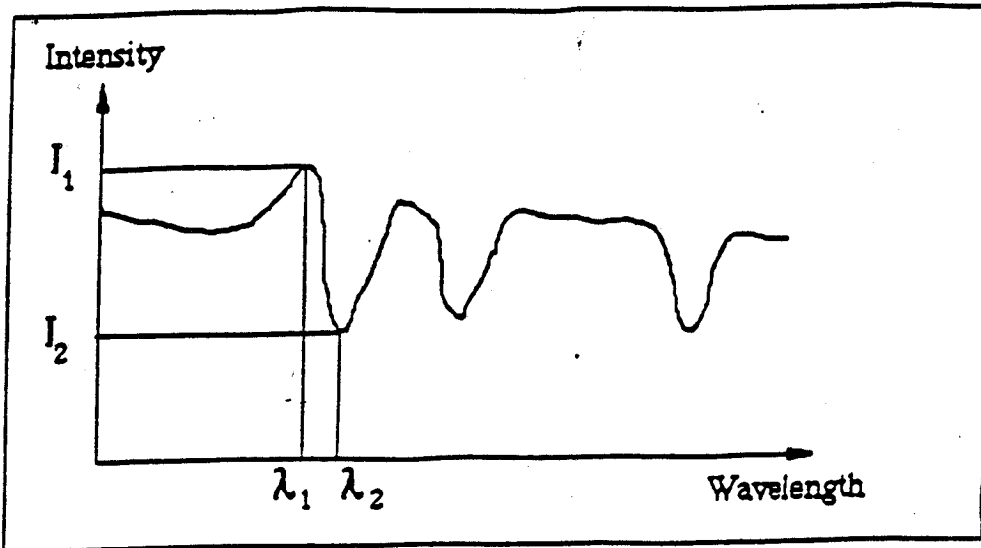
Mål med laborationen: Du skall förstå hur DOAS-tekniken fungerar.

## Doas-tekniken

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) är en optisk fjärranalysmetod för mätning av luftföroreningar. Metoden går ut på att man med en spektrometer mäter ljuset från en lampa placerad på 0.1-10 km avstånd. Ett absorptionsspektrum erhålles som efter analys ger medelhalten av de analyserade ämnena utefter mätsträckan. Den fysikaliska lag som ligger till grund för DOAS-tekniken är Beer-Lamberts lag.



I DOAS-tekniken är det inte den absoluta absorptionen som används utan i stället den differentiella absorptionen, dvs kvoten av ljusintensiteterna mellan två närliggande våglängder.



$$I_{\lambda_1} = I_0 \cdot \exp(-x\sigma_{\lambda_1}c) \quad I_{\lambda_2} = I_0 \cdot \exp(-x\sigma_{\lambda_2}c)$$

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{I_0 \cdot \exp(-x\sigma_{\lambda_1}c)}{I_0 \cdot \exp(-x\sigma_{\lambda_2}c)} = \exp(-x[\sigma_{\lambda_1} - \sigma_{\lambda_2}]c)$$

Fördelarna med den differentiella absorptionen är att man kraftigt reducerar inverkan från andra ämnen och instrumentfaktorer. Detta under förutsättning att de störande effekterna är lika vid de båda närliggande våglängderna.

Vid utvärderingen jämförs de spektra man tagit upp med lagrade kalibrerspektra. Kalibrerspektra har man tagit upp tidigare med en känd halt av den sökta gasen.

## Programmet

Programmet som används består av fyra delar.

1. Manuell mätning.
2. Manuell utvärdering.
3. Automatisk mätning.
4. Automatisk utvärdering.

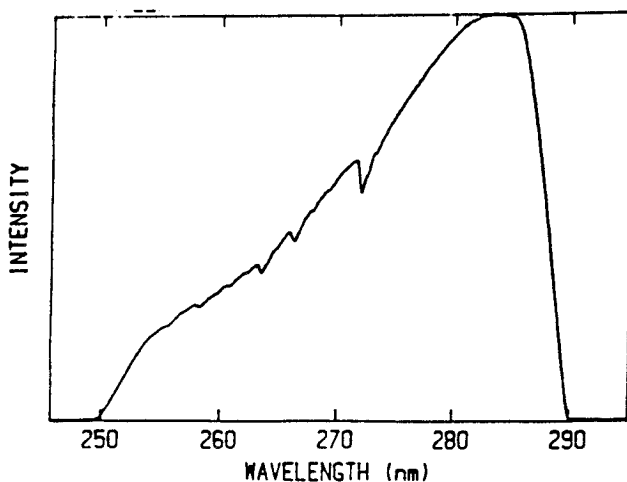
I labben används 1 och 2.

Används automatisk mätning och utvärdering kan systemet stå och tuffa för sig själv dygnet runt och variationerna i gaskoncentrationen kan följas under lång tid.

## DOAS utvärderingsalgoritm

Utvärderingen går till på följande sätt:

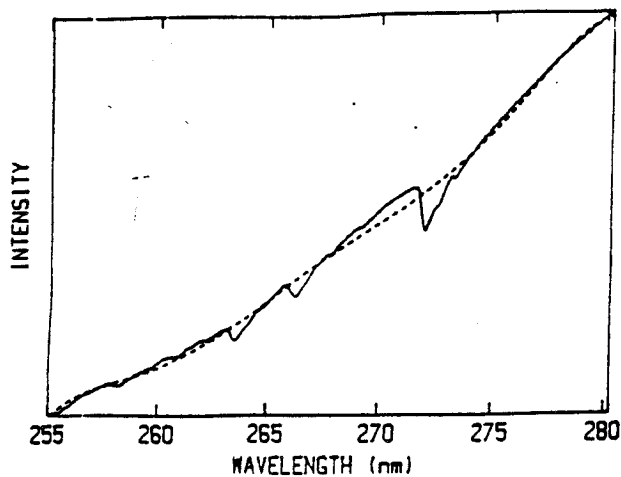
1. Ett "råspektrum" registreras, dvs intensiteten av det ljus som har passerat mätsträckan registreras som funktion av våglängd. Detta görs i "manuell mätning".



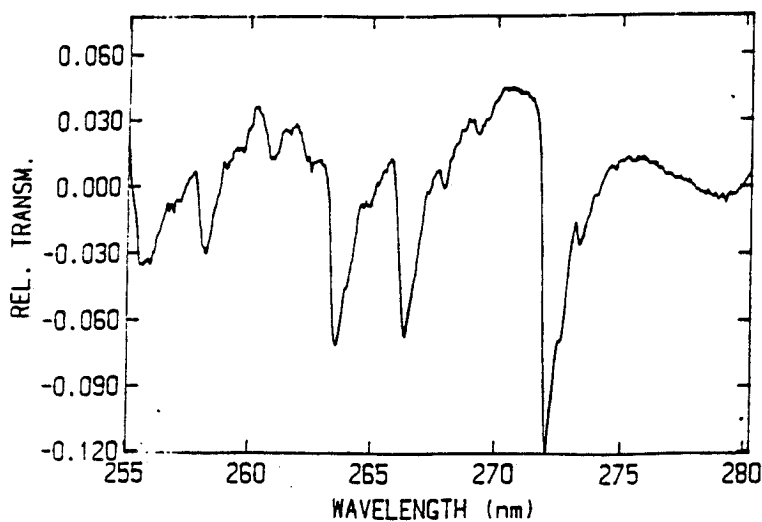
Resterande moment görs i "manuell utvärdering".

2. "Råspektrum" divideras med ett "lampspektrum". Lampspektret är ett spektrum registrerat direkt mot lampan utan passage av atmosfären. Genom att dividera råspektrumet med lampspektret gör man sig av med strukturer i spektret som beror på instrumentet själv.

3. Genom att anpassa ett polynom av lämplig grad och dividera spektret med detta framhävs den differentiella strukturen.



4. Efter polynom Anpassningen logaritmeras spektret eftersom Beer-Lamberts lag föreskriver ett exponentiellt förhållande mellan absorption och gaskoncentration.



5. Detta spektrum jämförs med ett kalibrerspektrum som är behandlat på samma sätt. Kvoten  $k$  mellan gaskoncentrationen i mät och kalibrerspektret erhålles genom att följande uttryck minimeras enligt minsta kvadratmetoden.

$$\sum_i (A(i)_{\text{mät}} - k \cdot A(i)_{\text{kal}})^2$$

Den sökta gaskoncentrationen blir då:  $C_{\text{mät}} = k \cdot C_{\text{kal}}$

### Filer som behövs vid laborationen

Vid mätningen och utvärderingen behöver ni ett lampspektrum och några kalibrerspektra. Vidare behövs parameterfiler som definierar hur mätningen skall gå till och i vilket våglängdsintervall utvärderingen av de olika ämnena skall ske.

Lampspektrum:

Kalibrerspektrum, O<sub>3</sub>:

SO<sub>2</sub>:

NO<sub>2</sub>:

Parameterfiler:

### Referenser

Bo Galle mfl, IVL rapport L90/311, B1001 Göteborg 1990

Bo Galle mfl, IVL rapport L89/97, B939 Göteborg 1989

### Uppgifter

1. Hur stor är halten av O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub> ute idag?
2. Hur bra är denna mätning?

## Identifiering och kvantifiering av gaser.

Spektra på två olika gasceller med okänt innehåll har tagits fram. Dessa spektra har tagits upp genom att gascellerna har placerats i strålgången under en normal mätning mot reflektorn på forskarhusets tak.

Absorptionen beror därför också på koncentrationen i omgivningsluften av gasen, men denna är närmast försumbar i sammanhanget (<10%). Din uppgift blir att identifiera gaserna med hjälp av diagram på absorptions tvärsnitt (se figur 3.21, 3.25 och 3.30). Du skall sedan med dataprogrammets hjälp ta fram koncentrationen av gasen i respektive cell. De två gascellerna finns lagrade som 930322.136 respektive 930322.134.

### Identifiering

Hämta in spekrat genom att trycka F1 och skriva in namnet på filen. För att plocka bort snabba variationer i spekrat som beror på störningar trycker man på F3. Det spekrat som vi nu har plockat in beror till stor del på hur lampspekrat ser ut samt på instrumentfaktorer. Vi dividerar därför med lampspekrat för att göra oss av med strukturer i spekrat som beror på instrumentet själv. Gör detta genom att trycka F4.

Antag att lampspekrat var det spektra vi hade fått om strålen hade gått igenom vakuum fram och tillbaka till forskarhuset. Hur ser då ekvationen ut för kvoten gascellspektra/lampspektra.

.....

Jämför nu det dividerade spekrat med figurerna 3.21, 3.25 och 3.30. Tänk på att figurerna ger  $\sigma$  (ev.  $\epsilon$ ) och datorn visar  $\exp(-\sigma Cx)$ . Vad medför det?

.....

.....

Datorn anger intensiteten som funktion av kanalnummer enligt följande.

$$\lambda = \text{ch.nr.} * 0.113394 + 263.94 \text{ (nm)} \quad 1 \leq \text{ch.nr.} \leq 1024$$

Inom vilket våglängdsintervall jobbar instrumentet?

.....

Vilken gas är det? Tips: Välj ut ett lämpligt område. Jämför först den övergripande strukturen och plocka sedan ut detaljer. I kanterna av spektrat förekommer randeffekter som beror på instrumentet. Man bör därför undvika ch.nr.< 99 och ch.nr.>819.

930322.136.....

930322.134.....

### Kvantifiering.

Då man skall göra kvantifieringen är det viktigt att man har valt rätt parameterfil. (Detta gör man när man startar programmet) För SO<sub>2</sub> heter den P.SO<sub>2</sub> och för NO<sub>2</sub> P.NO<sub>2</sub> o.s.v. Gör sedan en manuell utvärdering av spektrat. Följ med i labkompendiet! Bakgrundsubtraktion skall inte göras.

För att beräkna koncentrationen i gascellen krävs följande

Areaförhållande stråle/gascell = 100

Mätsträcka enligt parameterfil = 500 m

Gascellenslängd = 1 cm

Koncentration och korrelationskoeff.

930322.136.....

930322.134.....

Titta på anpassningen. Ser den bra ut?

.....

### **Mätning på utomhusluften.**

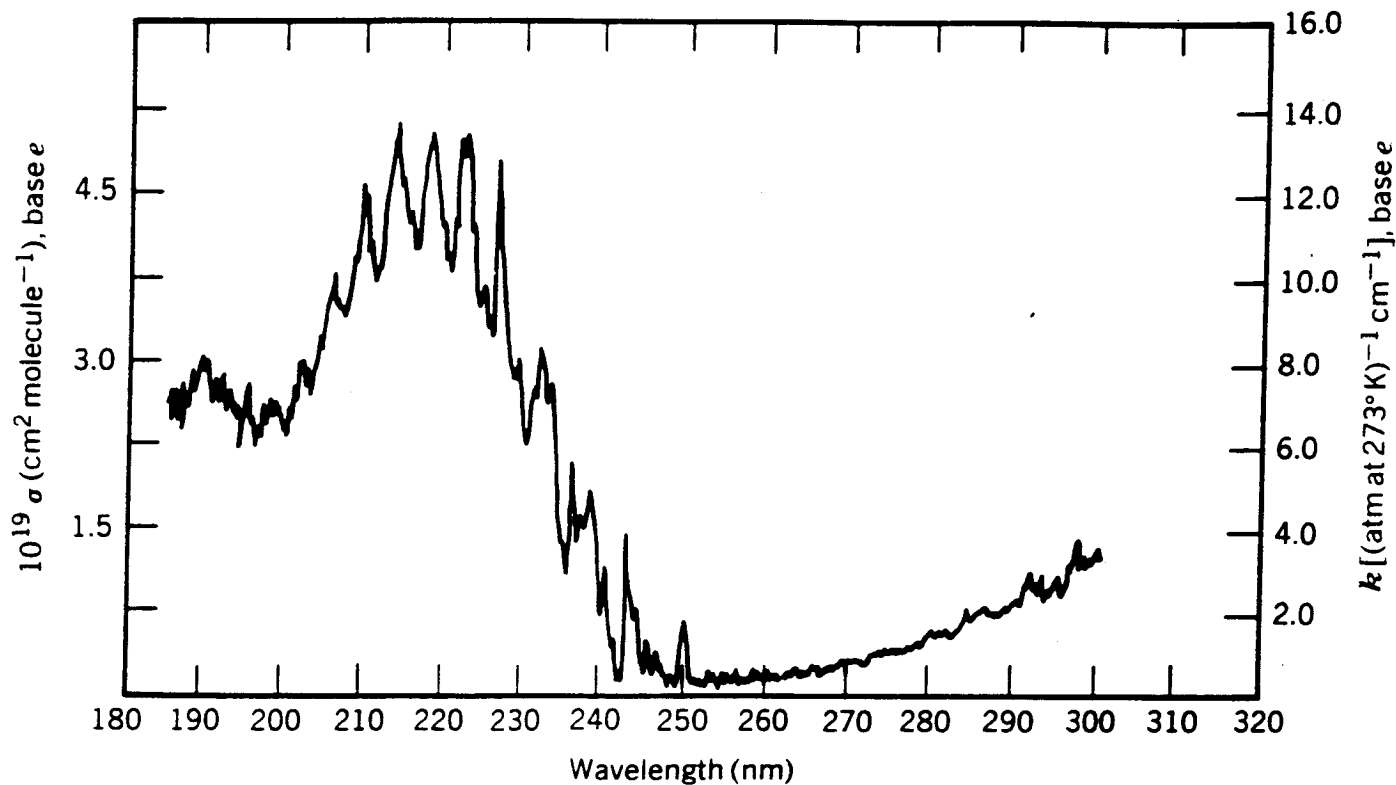
Gör en mätning på utomhusluften och utvärdera den m.a.p. SO<sub>2</sub> och NO<sub>2</sub>.

Koncentration och korrelationskoeff.

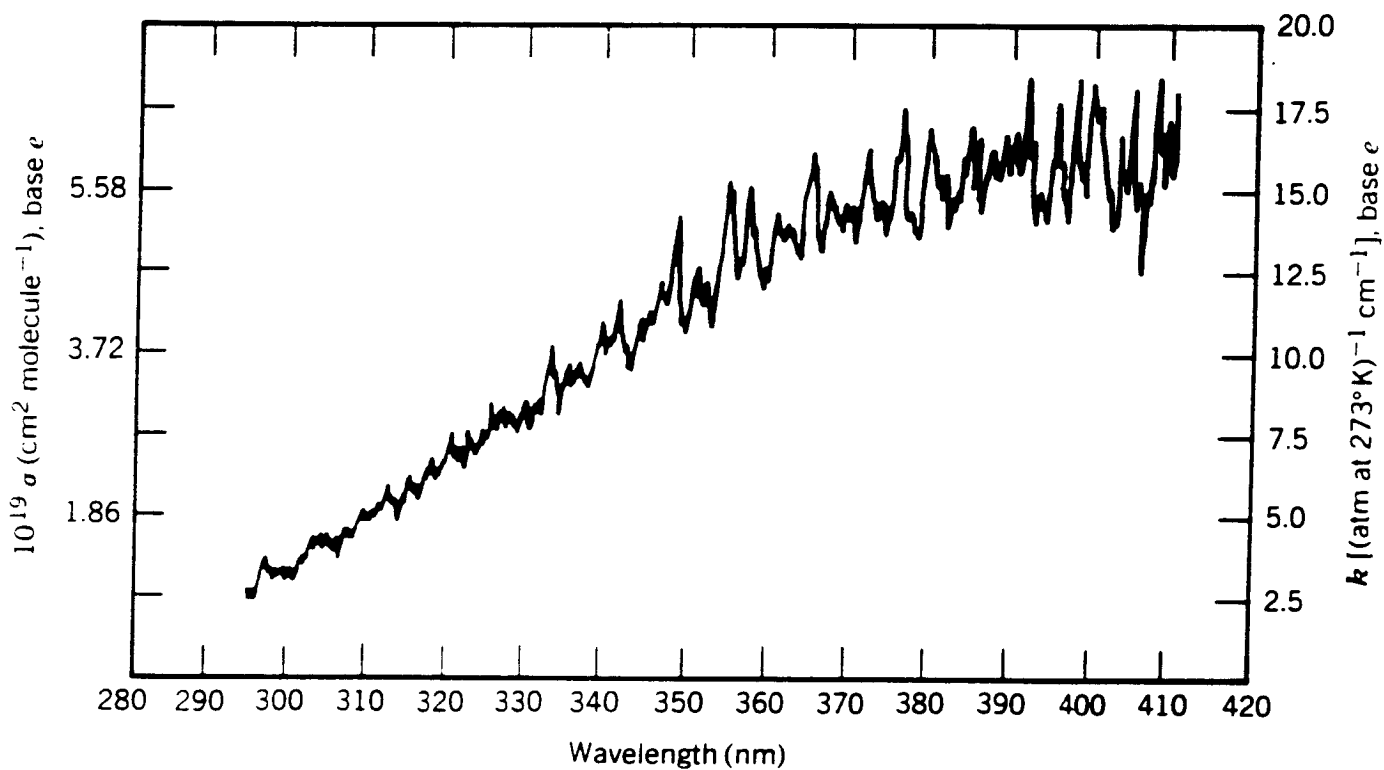
NO<sub>2</sub>.....

SO<sub>2</sub>.....



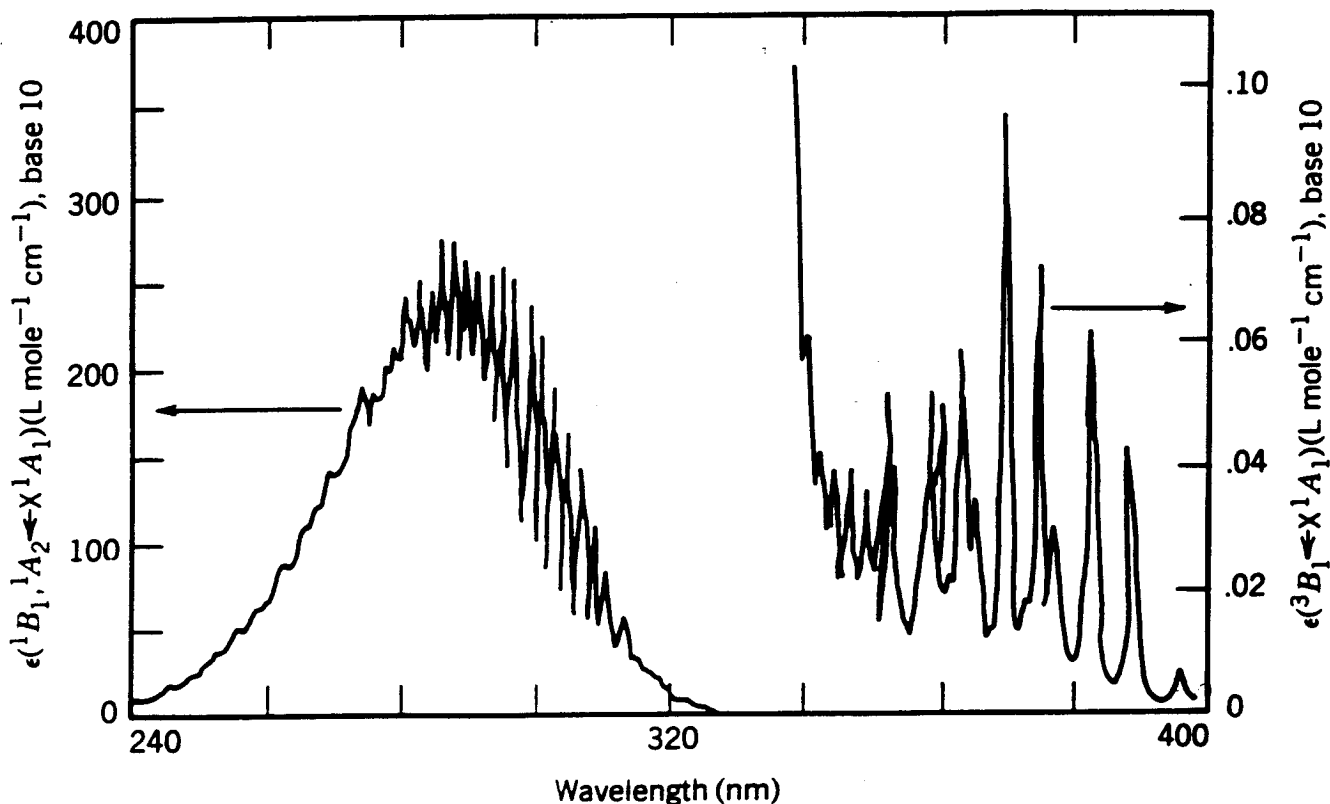


(a)

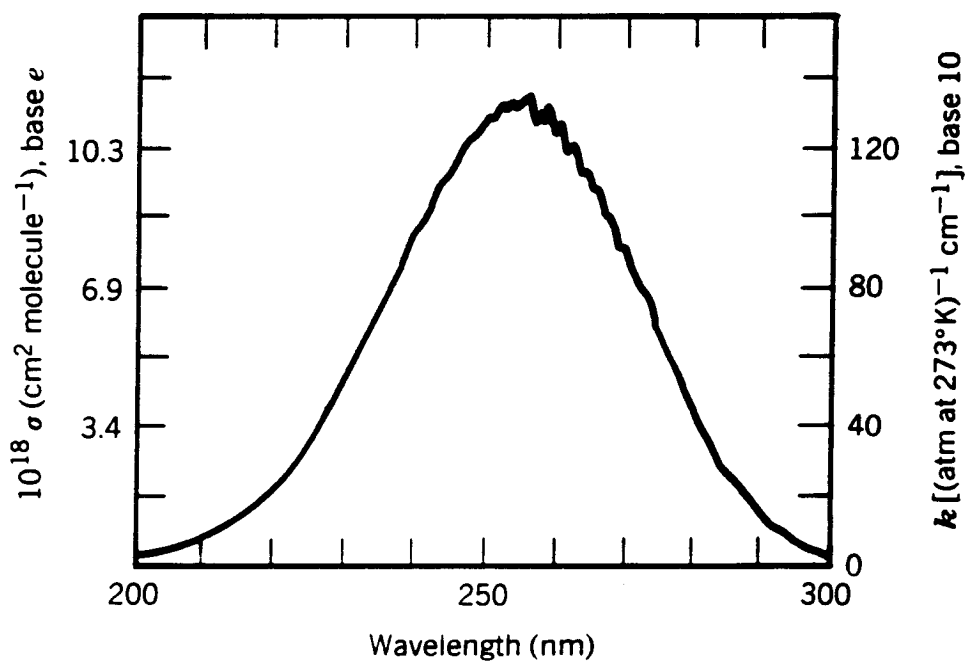


(b)

**FIGURE 3.25.** Absorption spectrum of NO<sub>2</sub> from (a) 180–300 nm and (b) 295–410 nm. Units of the absorption coefficient are, on the left axis,  $\sigma$  ( $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ), base  $e$ , and, on the right axis,  $k$   $[(\text{atm at } 273^\circ\text{K})^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ , base 10 (from Bass et al., 1976).



**FIGURE 3.30.** Absorption spectrum of  $\text{SO}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ .,  $\epsilon$  given in units of  $\text{L mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , base 10 (from Calvert and Stockwell, 1984).



**FIGURE 3.21.** Absorption spectrum of  $\text{O}_3$  known as the Hartley bands. Left axis is  $\sigma$  ( $\text{cm}^2 \text{molecule}^{-1}$ ), base  $e$ , right axis is  $k$  [ $(\text{atm at } 273^\circ\text{K})^{-1} \text{cm}^{-1}$ ], base 10 (from Griggs, 1968).