

Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 15

Umwelttechnik

Dipl.-Phys. Uwe Müller,
Dortmund

Nr. 226

**Entwicklung optimaler
Meß- und Auswerte-
strategien für die
FTIR-spektrometrische
Atmosphärenanalytik**

VDI VERLAG

HLuHB Darmstadt



14832440

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Umweltforschung	5
2.1	Klimarelevante Spuren- und Schadgase	5
2.2	Weitere anthropogene Schadstoffemissionen	9
2.3	Anforderungen an die Spuren- und Schadgasanalytik	10
3	Grundlagen FTIR und alternative Messmethoden	12
3.1	Molekülbau und Wechselwirkung mit IR-Strahlung	12
3.1.1	Rotations-Schwingungsspektren	13
3.1.2	Qualitative Spektrenaussagen	14
3.2	FTIR-Spektroskopie	15
3.2.1	Michelson-Interferometer	15
3.2.2	Vorteile von FT-Spektrometern gegenüber dispersiven Geräten	17
3.2.3	Fourier-Transformation und Einkanalspektrenberechnung	18
3.2.4	Auflösung, Faltungseffekte und Zerofilling	20
3.2.5	Lambert-Beer'sches Gesetz und Extinktionsspektrenberechnung	22
3.2.6	FTIR-Messaufbau zur Schadgasbestimmung in der offenen Atmosphäre	24
3.3	Vergleich mit alternativen optischen Messtechniken	27
3.3.1	DOAS	27
3.3.2	Diodenlaser	28
3.3.3	LIDAR	29
3.3.4	Vergleich der Methoden untereinander	31
4	Quantitative Spektroskopie	33
4.1	Spektrometerabhängige Einflüsse	33
4.1.1	Photometrische Genauigkeit mit FT-IR-Spektrometern	33
4.1.2	Stabilität der Wellenzahlskala	37
4.1.3	Lambert-Beer'sches Gesetz und mögliches nichtlineares Extinktionsverhalten	40
4.2	Auswirkungen durch Abweichungen von Standardtemperatur und -druck	41
4.3	Hintergrundproblematik	46

4.3.1	Experimentelle Methoden	46
4.3.2	Methoden zur Berechnung eines Hintergrundspektrums	47
4.4	Komponentenerkennung	56
4.5	Mathematische Auswerteverfahren für die FTIR-Fernsondierung	62
4.5.1	Univariate Auswerteverfahren	64
4.5.1.1	Benzolproblematik	65
4.5.2	Multivariate Auswerteverfahren	67
4.5.2.1	Classical Least Squares-Algorithmus	67
4.5.2.2	Querempfindlichkeit mit atmosphärischen Komponenten	71
4.5.2.3	Spektrenbereichsauswahl zur CLS-Auswertung	76
4.5.2.4	Alternativen zur CLS-Auswertung	82
4.5.2.5	Vor- und Nachteile der multivariaten Verfahren	84
5	Erstellung eines Expertensystems	88
5.1	Spektrenvorbereitung	89
5.2	Auswahl der Referenzspektren	91
5.3	Auswertung und Darstellung	92
5.3.1	Segmentierung von Spektralbereichen	94
5.4	Ermitteln der besten statistischen Ergebnisse	97
6	Kalibriergasmessungen	99
6.1	Existierende FTIR-Gasspektrenbibliotheken	99
6.1.1	Spektrenbibliotheken	99
6.1.1.1	QASoft-Spektrenbibliothek	99
6.1.1.2	NIST-Spektrendatenbank	100
6.1.1.3	EPA-Spektrendatenbank	101
6.1.2	Parametersammlungen zur Referenzspektrenberechnung	101
6.1.2.1	HITRAN-Datenbank	102
6.1.2.2	GEISA-Datenbank	103
6.1.2.3	ATMOS-Datenbank	103
6.1.2.4	Spektrenberechnungsprogramme HAWKS, GEISA-PC, AirSentry und MALT	103
6.2	Motivation für eigene Kalibriermessungen	104
6.3	Aufbau einer Kalibriereinrichtung	106
6.4	Messablauf	109
6.5	Spektrenaufbereitung	110
6.6	Auswertung und Diskussion	112
7	Messkampagnen	116
7.1	Messkampagne an einer petrochemischen Anlage	116
7.1.1	Zielsetzung der Messkampagne	116
7.1.2	Aufbau der Olefinanlage	117
7.1.3	Ergebnisse bzgl. univariater und multivariater Auswertung	118

7.1.4	Bewertung der Messkampagne	120
7.2	Messkampagne an einer mechanisch-biologischen Abbauanlage	122
7.2.1	Zielsetzung der Messkampagne	122
7.2.2	Aufbau der Anlage und Funktionsweise der Kompostierung	123
7.2.3	Auswertung der Messergebnisse	126
7.2.3.1	Miete III	126
7.2.3.2	Miete IV	131
7.2.4	Bewertung der Messkampagne	133
8	Zusammenfassung	134
	Anhang A	136
	Literaturverzeichnis	153