

Universidad de El Salvador  
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática  
Escuela de Física



Trabajo de graduación

*“Estudio de parámetros físicos e instrumentales en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para la determinación de densidades de gases traza en la atmósfera de San Salvador con Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial”*

Presentado por

**Ignacio Alfredo Cruz Cabrera**

Para optar al grado de

**Licenciado en Física**

Docente director

**Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores**

Ciudad Universitaria, Junio de 2015

Aprobación de docente director:

---

Prof. Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

# AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

RECTOR:

Ing. Mario Roberto Nieto Lovo

SECRETARIA GENERAL:

Dra. Ana Leticia Zavaleta de Amaya

FISCAL GENERAL:

Lic. Francisco Cruz Letona

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y  
MATEMÁTICAS:

M. Sc. Martín Enrique Guerra Cáceres

DIRECTOR DE LA ESCUELA DE FÍSICA:

M. Sc. Victor Laureano Cortez Lara

Ciudad Universitaria, Junio de 2015

# Agradecimientos

A mi madre Rosa Delmy Cabrera, mis tías Patricia Cabrera, Maricela Cabrera y mi abuela Guadalupe Quintanilla, por su apoyo durante todo mi proceso de formación académica y de la vida, aun básica. Al artista y maestro de la danza contemporánea Julio de Jesús Mejía, por expandirme el campo visual en el desarrollo profesional y personal a través de la danza como otra forma de educar. A los integrantes del grupo de investigación GI Rudamas, en especial Karla Gámez, Adverdi Pérez, William Abarca, Rafael Nolasco, Daniel Vásquez, Hamilton Ponce y Benjamín Levy por su compañerismo. Al Dr. Carlos Rudamas, por su entrega en la lucha para el desarrollo de nuestro país. A compañeros y amigos de UES Danza Contemporánea 2011 - 2015, especialmente a Xiomara Villanueva, Ester Peña, Romy Segovia y Manuel Montano. A maestros, profesores, catedráticos e instructores que han sido parte de este proceso académico básico.

# Índice general

Agradecimientos	I
Índice general	II
Índice de tablas	IV
Índice de figuras	V
Resumen	VII
Introducción	VIII
Objetivos	IX
<b>1. Fundamento teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Caracterización básica de la atmósfera . . . . .	1
1.2. Formación de $O_3$ y $NO_2$ en la atmósfera . . . . .	2
1.2.1. Toxicidad del ión nitrito . . . . .	3
1.3. Interacción de la radiación con la materia . . . . .	4
1.3.1. Absorción y ley de Beer-Lambert . . . . .	5
1.4. Espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS) . . . . .	7
1.4.1. Espectro solar . . . . .	9
1.4.2. Dispersión Mie . . . . .	9
1.4.3. Dispersión Rayleigh . . . . .	10
1.4.4. Dispersión Raman . . . . .	10

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
1.5. Parámetros "shift" y "squeeze" . . . . .	11
1.5.1. Ajuste no lineal de mínimos cuadrados . . . . .	13
1.6. Antecedentes y estado del conocimiento . . . . .	14
<b>2. Experimento</b>	<b>18</b>
2.1. MAX-DOAS . . . . .	18
2.2. Espectrógrafo . . . . .	21
2.3. Offset electrónico y corriente oscura("dark current") . . . . .	22
2.4. Dependencia de la medida con la polarización . . . . .	22
2.5. Efecto Ring . . . . .	24
2.6. Zona de estudio . . . . .	24
2.7. Condiciones meteorológicas . . . . .	25
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
3.1. Espectro de referencia . . . . .	30
3.2. Ventana espectral . . . . .	30
3.3. Fit DOAS . . . . .	32
3.4. Selección del orden del polinomio . . . . .	32
3.5. Secciones eficaces a considerar . . . . .	34
3.6. Selección de "shift" y "squeeze" . . . . .	36
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>49</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	49
4.2. Recomendaciones . . . . .	50
<b>Bibliografía</b>	<b>51</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>56</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>58</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>64</b>

# Índice de tablas

1.1. Abundancias relativas en la química atmosférica . . . . .	2
2.1. Parámetros meteorológicos promedios para la campaña realizada en noviembre de 2014 . . . . .	25
3.1. Valores RMS para variaciones del orden del polinomio . . . . .	34
3.2. dSCD promedios de $NO_2$ despreciando y considerando la sección eficaz del OCIO . . . . .	36
3.3. Promedios de las dSCD de $NO_2$ para variaciones de "shift" . . . . .	37
3.4. Promedios y sumatorias de valores RMS de las dSCD de $NO_2$ para variaciones de "shift" . . . . .	39
3.5. Promedios de las dSCD de $NO_2$ para interales de "squeeze" . . . . .	44
3.6. Promedios y sumatorias de valores RMS de las dSCD de $NO_2$ para intervalos de "squeeze" . . . . .	44

# Índice de figuras

1.1. Formación de $NO_2$ atmosférico . . . . .	4
1.2. Interacción de la luz con la materia . . . . .	5
1.3. Proceso de absorción . . . . .	5
1.4. Absorción de un volumen de materia . . . . .	6
1.5. Espectro de absorción . . . . .	8
1.6. Espectro de Fraunhofer . . . . .	9
1.7. Esquema de la captura de espectros por el espectrógrafo . . . . .	12
1.8. Concentraciones mensuales de $NO_2$ en capitales de países centroamericanos .	15
1.9. Variación diurna de las dSCD de $NO_2$ para febrero y noviembre del año 2011	16
1.10. Secciones eficaces de absorción . . . . .	17
2.1. Espectro de transmisión del filtro BP35 . . . . .	19
2.2. Esquema experimental MAX-DOAS . . . . .	19
2.3. Montaje experimental DOAS . . . . .	20
2.4. Algoritmo para la obtención de dSCD de un gas traza . . . . .	20
2.5. Espectrógrafo USB4000-UV-VIS . . . . .	21
2.6. Respuesta espectral del detector Toshiba TCD1304AP . . . . .	21
2.7. Influencia de la polarización en las medidas . . . . .	23
2.8. Ubiación de la campaña en noviembre de 2014 . . . . .	24
2.9. Condiciones meteorológicas para el 20 de noviembre de 2014 . . . . .	26
2.10. Condiciones meteorológicas para el 21 de noviembre de 2014 . . . . .	27
2.11. Condiciones meteorológicas para el 22 de noviembre de 2014 . . . . .	28

2.12. Condiciones meteorológicas para el 23 de noviembre de 2014 . . . . .	29
3.1. Ventana espectral . . . . .	31
3.2. Variaciones en el orden del polinomio . . . . .	33
3.3. dSCD de $NO_2$ despreciando y considerando la sección eficaz del OClO . . . . .	35
3.4. dSCD de $NO_2$ con variaciones de "shift" . . . . .	38
3.5. Fit del espectro medido a las 9:38am a $0^0$ con variaciones de "shift" . . . . .	40
3.6. Fit del espectro medido a las 9:38am a $10^0$ con variaciones de "shift" . . . . .	41
3.7. Fit del espectro medido a las 9:38am a $30^0$ con variaciones de "shift" . . . . .	42
3.8. dSCD de $NO_2$ para variaciones de "squeeze" . . . . .	45
3.9. Fit del espectro medido a las 9:38am a $0^0$ con variaciones de "squeeze" . . . . .	46
3.10. Fit del espectro medido a las 9:38am a $10^0$ con variaciones de "squeeze" . . . . .	47
3.11. Fit del espectro medido a las 9:38am a $30^0$ con variaciones de "squeeze" . . . . .	48
4.1. Variación diurna de las dSCD de $NO_2$ y $O_4$ para la campaña de noviembre de 2014, San Salvador . . . . .	57
4.2. Fit del espectro medido a las 2:33pm a $0^0$ con variaciones de "shift" . . . . .	58
4.3. Fit del espectro medido a las 2:33pm a $10^0$ con variaciones de "shift" . . . . .	59
4.4. Fit del espectro medido a las 2:33pm a $30^0$ con variaciones de "shift" . . . . .	60
4.5. Fit del espectro medido a las 2:33pm a $0^0$ con variaciones de "squeeze" . . . . .	61
4.6. Fit del espectro medido a las 2:33pm a $10^0$ con variaciones de "squeeze" . . . . .	62
4.7. Fit del espectro medido a las 2:33pm a $30^0$ con variaciones de "squeeze" . . . . .	63
4.8. Hoja de datos técnicos del espectrógrafo USB4000-UV-VIS . . . . .	64

# Resumen

El objetivo de la presente investigación fue el estudio de parámetros físicos e instrumentales en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para la determinación de densidades de gases traza en la atmósfera de San Salvador. Dicho estudio de parámetros, por su naturaleza de ser generales para todos los gases, cuya secciones eficaces de absorción accionan en la ventana espectral de estudio se desarrolló para el  $NO_2$  resultando una vía idónea para la determinación de dicho gas con una ventana espectral entre 375nm a 390nm involucrando en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados, las secciones eficaces de los gases;  $NO_2$ , HONO,  $O_4$ , OClO y un polinomio de tercer orden que ajusta las variaciones monótonas con respecto a las longitudes de onda como parámetros físicos, además, para el intervalo de "shift" comprendido entre -1 a 1 (píxeles) y "squeeze" (compresión) o "stretch" (estiramiento) entre 0.8 y 1.2 (píxeles) se obtiene un mejor ajuste entre el espectro medido y el espectro modelado como parámetros instrumentales, alcanzandose una desviación estándar de 26 % para el parámetro "shift" y 24 % para "squeeze".

# Introducción

En la presente investigación, se planteó como objetivo principal estudiar parámetros físicos e instrumentales en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para la determinación de densidades de gases traza en la atmósfera de San Salvador, aplicando la técnica de espectroscopia óptica de absorción diferencial multi-ejes (MAX-DOAS: Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy) con un equipo disponible en la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Escuela de Física, Universidad de El Salvador. El estudio se realizó en una ventana espectral comprendida entre 375nm y 390nm, estudiándose cuatro parámetros; dos físicos y dos instrumentales. Los parámetros físicos estudiados fueron: la selección de las secciones eficaces de absorción a considerar en el cálculo y el orden del polinomio que modela las variaciones monótonas con la longitud de onda. Los parámetros instrumentales fueron: "shift" (corrimiento) y "squeeze" (contracción) o "stretch" (estiramiento) de las bandas espectrales causados por aspectos técnicos del equipo principalmente el ancho de la ranura donde ingresa la luz ("slit" de entrada) y la resolución [8]. En el presente trabajo se tomó como convención llamar "squeeze" para ambos casos, tanto para "stretch" y "squeeze". El estudio de estos parámetros se realizó a partir del cálculo de las Densidades de Columna Oblicua (SCD: Slant Column Density) de  $NO_2$  para San Salvador (Zona Centro), por ser uno de los gases con mayor importancia por la comunidad científica. Cabe mencionar que no se profundiza en la discusión de las variaciones de las dSCD de  $NO_2$  por la naturaleza de la investigación, que se enfoca principalmente en el estudio de algunos parámetros implicados en el cálculo de éstas.

Se conoce que los gases atmosféricos casi en su totalidad se encuentran en la tropósfera y estratósfera hasta 40Km de altura desde tierra [1]. Durante los años de 1996 a 1999 y de 2004 al 2006 los datos del monitoreo de la calidad del aire en El Salvador, efectuados por la Fundación Salvadoreña para el Desarrollo Económico y Social (FUSADES) en cooperación con la Fundación Suiza de Cooperación para el Desarrollo Técnico (Swisscontact), muestran que la concentración de la mayoría de los contaminantes ya sobrepasan los valores guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [2].

La técnica de espectroscopia de absorción diferencial aplicada en el estudio de contaminantes atmosféricos ofrece ciertas ventajas con relación a otras, entre ellas; es más económica, no es invasiva y devuelve resultados casi en tiempo real. Aquí, el estudio se desarrolló en base a la técnica DOAS pasiva, donde la luz solar, que atraviesa la atmósfera terrestre, sufre diferentes interacciones con ella, y es posible obtener información de la materia presente en el espacio de interacción. Esta técnica ha sido desarrollada en diferentes países del mundo, como Alemania, Estados Unidos, Japón, India, donde reportan estudios realizados para el  $NO_2$  entre otras especies de gases presentes en la atmósfera [3–6]. El  $NO_2$ , en altas concentraciones es dañino para la salud, ya que el ión nitrito causa hipoxia (el cuerpo se ve privado del suministro adecuado de oxígeno) a nivel de los tejidos, además, los nitritos forman N-nitrosaminas, que son agentes cancerígenos [7].

Este trabajo está dividido en cuatro capítulos y contiene las partes que estipula el “Normativo de trabajos de graduación de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática”. En el primer capítulo se presenta la teoría necesaria en esta investigación. A continuación, en el segundo capítulo, se describe todo sobre los montajes experimentales que se aplicó en la campaña de medidas diurnas del 20 al 23 de noviembre de 2014; el tercer capítulo muestra los principales resultados que se obtuvieron en esta investigación y para terminar, en el cuarto capítulo, se presentan las conclusiones y recomendaciones para investigaciones futuras.

# Objetivos

## General

”Estudiar parámetros físicos e instrumentales en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para la determinación de densidades de gases trazas en la atmósfera de San Salvador aplicando la técnica de espectroscopia óptica de absorción diferencial multi-ejes (MAX-DOAS: Multi-axis differential optical absorption spectroscopy) para un equipo disponible en la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Escuela de Física, en la Universidad de El Salvador”

## Específicos

- ”Evaluar cambios de las dSCD para el  $NO_2$  en variaciones de ordenes del polinomio como parámetro físico para el ajuste no lineal de mínimos cuadrados”.
- ”Estudiar variaciones de las dSCD para el  $NO_2$  a diferentes intervalos de ”shift” y ”squeeze” como parámetros instrumentales”.
- ”Obtener la variación diurna de las dSCD de  $NO_2$  para la atmósfera de San Salvador (zona centro)”.

# Capítulo 1

## Fundamento teórico

En el presente capítulo se muestra la teoría básica sobre algunas interacciones químicas en la atmósfera, así como la interacción de la radiación con la materia y la técnica DOAS aplicada para la determinación de densidades de gases traza, también conocidas como densidades de columna oblicua (dSCD: differential Slant Column Density) [7]. Para terminar, se resumen los antecedentes previos a la ejecución de este trabajo de investigación.

### 1.1. Caracterización básica de la atmósfera

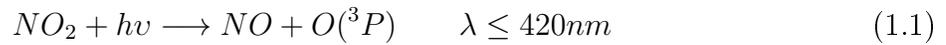
La atmósfera es una capa de gases que recubre la tierra, sostenida como consecuencia de la gravedad de la tierra, donde el 99 % de todos los gases atmosféricos se encuentran hasta 40Km de altura que compone la tropósfera y estratósfera [1]. En la tabla 1.1, se muestra la abundancia relativa de las principales moléculas que componen la atmósfera.

Tabla 1.1: Principales moléculas que componen la atmósfera y sus abundancias relativas. Modificado de [39].

Nombre	Fórmula	Abundancia relativa [%]
Nitrógeno	$N_2$	77.9
Oxígeno	$O_2$	20.95
Argón	Ar	0.93
Dióxido de carbono	$CO_2$	0.036
Neón	Ne	0.0018
Helio	He	0.0005
Vapor de agua	$H_2O$	$10^{-4}$
Metano	$CH_4$	0.00017
Kriptón	Kr	0.00011
Hidrógeno	$H_2$	0.00005
Ozono	$O_3$	$10^{-6}$ - $10^{-3}$

## 1.2. Formación de $O_3$ y $NO_2$ en la atmósfera

La producción de ozono en la tropósfera es impulsada por  $NO_x$  químico y reacciones que involucran metano o hidrocarburos superiores [9]. Una secuencia clave para la formación y destrucción de ozono troposférico en reacciones que involucran  $NO_x$  es:



Esta reacción rápidamente se combina con  $O_2$ :



Donde M es cualquier molécula atmosférica y el ozono creado en la tropósfera también se destruye con NO [7].



La familia de los óxidos de nitrógeno  $NO_x$  consta de óxido nítrico (NO), y como productos de oxidación  $NO_2$ , que se someten a la interconversión rápida en la tropósfera con una escala de tiempo de aproximadamente dos minutos durante el día [5].

Una vez liberado a la atmósfera, el NO puede someterse a varias vías de oxidación para producir  $NO_2$ .



La relación de  $[NO_2]$  a  $[NO]$ , se conoce como relación Leighton, calculada como:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = [O_3] \left( \frac{k}{jNO_2} \right) \quad (1.7)$$

De donde se observa que la relación  $[NO_2]/[NO]$  es proporcional a  $k[O_3]$  ( $k$  es una constante de reacción de la ecuación 1.4) e inversamente proporcional a  $jNO_2$  ( $j$  es la frecuencia con la que se da la fotólisis en  $s^{-1}$ ). Esta relación cambia durante el transcurso del día para la atmósfera, sin embargo, bajo condiciones de cielo limpio, el promedio de vida del  $NO_2$  es de dos minutos, resultando  $jNO_2 \approx 8 \times 10^{-3} S^{-1}$ ,  $K = 1.8 \times 10^{-14} cm^3 molculas^{-1} s^{-1}$  y  $[O_3] = 4.8 \times 10^{11} molculas \cdot cm^{-3}$  [9].

En la tropósfera, la conversión de NO a  $NO_2$  en ausencia de  $O_3$  se produce a través de una combinación de ciclos de reacción de  $OH_x$  ( $OH + HO_2$ ), peróxidos radicales y  $NO_x$  (véase Figura 1.1).

En estos ciclos, OH radicales son convertidos a  $HO_2$  o  $RO_2$  radicales, a través de sus reacciones con CO o HC.  $HO_2$  y  $RO_2$ , en otras palabras reaccionan con el NO para formar OH, cerrando así el ciclo  $HO_x/RO_x$ . Esta reacción también convierte NO a  $NO_2$  que luego por fotólisis regresa a ser NO. El oxígeno atómico formado en la fotólisis del  $NO_2$  luego reacciona con  $O_2$  para formar ozono [7].

La humedad en el aire al combinarse con óxidos de nitrógeno, forma  $HNO_3$  que junto con ácido sulfúrico componen la lluvia ácida, que al depositarse en lagos o ríos dificulta la vida acuática [7].

### 1.2.1. Toxicidad del ión nitrito

El ión nitrito tiene la propiedad de oxidar la hemoglobina a metahemoglobina (del grupo hemo con hierro en estado férrico y tiene una gran afinidad por el oxígeno) que no es apta para transportar el oxígeno y ocasiona hipoxia (el cuerpo se ve privado del suministro adecuado de oxígeno) a nivel de los tejidos. Los nitritos forman N-nitrosaminas, que son agentes cancerígenos [7].

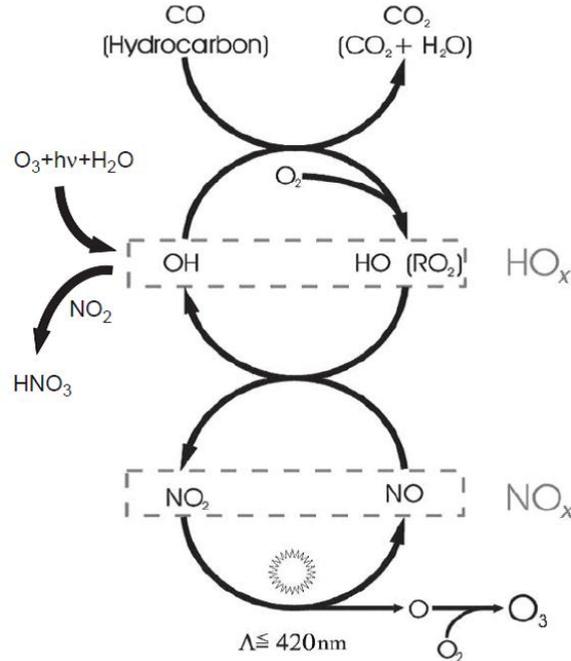


Figura 1.1: Ciclos de reacción de  $OH_x$  para la conversión de  $NO$  a  $NO_2$  en ausencia de  $O_3$  [7].

### 1.3. Interacción de la radiación con la materia

Cuando cierta cantidad de fotones u ondas electromagnéticas pasan a través de un volumen de materia ocurren tres fenómenos físicos (véase Figura 1.2):

**Absorción:** Algunos fotones son capturados por moléculas presentes en el volumen de materia para que éstas cambien sus estados energéticos a valores superiores [7].

**Fluorescencia:** Las moléculas luego del proceso de absorción, regresan a estados de baja energía pasando por una etapa de recombinación, culminando en la emisión de un fotón generalmente de menor energía que el absorbido [7].

**Dispersión:** Se divide en tres tipos; Rayleigh (longitud de onda incidente  $\lambda \gg$  diámetro de la molécula dispersora), Mie ( $\lambda \approx$  diámetro de la molécula dispersora, se da con aerosoles y las nubes suspendidas) y Raman [7].

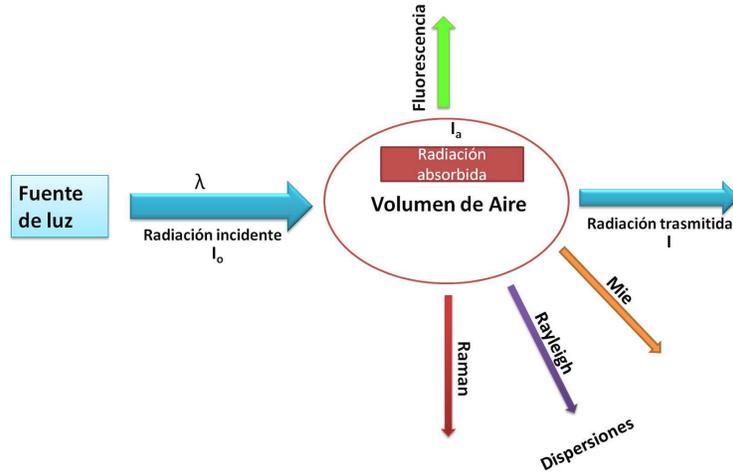


Figura 1.2: Esquema de los procesos físicos que se generan cuando la luz interacciona con la materia [10].

### 1.3.1. Absorción y ley de Beer-Lambert

El proceso por el cual un fotón de una longitud de onda  $\lambda_x$  es capturado por una molécula, y ésta cambia de un estado electrónico de menor energía a otro de mayor energía se conoce como absorción (Véase Figura 1.3).

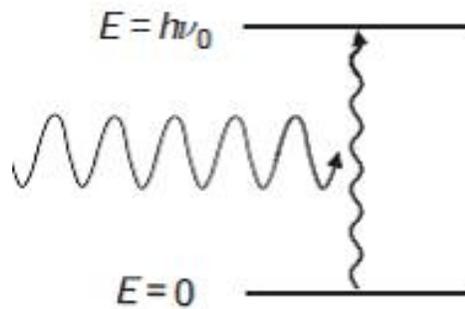


Figura 1.3: Esquema figurativo del proceso de absorción de un fotón por una molécula [7].

Un modelo clásico para la descripción del proceso de absorción es la ley de Beer-Lambert (o ley de Bouguer-Lambert):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L\sigma(\lambda)c] \quad (1.8)$$

Donde  $I_0(\lambda)$  denota la intensidad inicial emitida por una fuente de radiación electromagnética,  $I(\lambda)$  es la intensidad luego que la radiación atraviesa una capa de materia de largo  $L$ , donde

la concentración de la especie presente en la capa de materia es  $c$ , y  $\sigma(\lambda)$  es la sección eficaz (cross-section) de absorción para una longitud de onda  $\lambda$  que puede calcularse en el laboratorio (Véase Figura 1.4 y Figura 1.10).

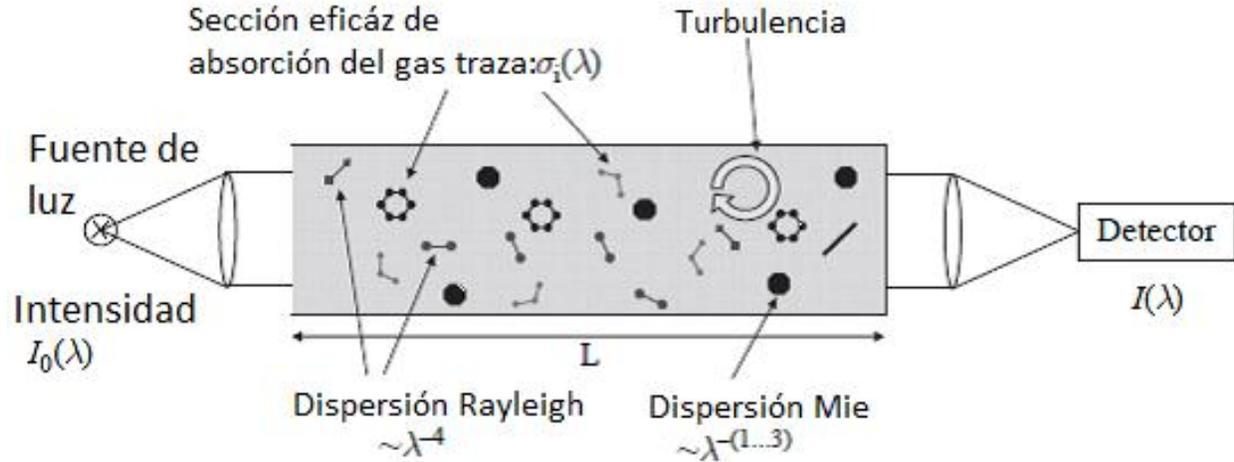


Figura 1.4: Esquema de un experimento para medir la absorción de un gas traza en la atmósfera abierta [7].

Al reescribir la ecuación 1.8, para despejar la concentración  $c$  para un material uniforme y homogéneo:

$$c = \frac{\ln(I_0/I)}{L\sigma(\lambda)} \quad (1.9)$$

Donde  $\ln(I_0/I) = D$  se conoce como densidad óptica o absorbancia de un material dado, base para la mayoría de aplicaciones de absorción en el laboratorio.

Ahora, si esto se aplica a la atmósfera, hay que tomar en consideración que está compuesta de diferentes especies moleculares, además de involucrar los procesos de dispersión de la luz antes descritos. Por lo tanto, al reescribir la ecuación 1.8 adaptada a la atmósfera, resulta:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left[-\int dL \sum_i c_i(L)\sigma_i(\lambda, L) + c_{Ray}(L)\sigma_{Ray}(\lambda, L) + c_{Mie}(L)\sigma_{Mie}(\lambda, L) + c_{Ring}(L)\sigma_{Ring}(\lambda, L)\right] \quad (1.10)$$

Donde  $i$  representa el número de especie absorbente en la atmósfera.

## 1.4. Espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS)

La primera medida de ozono en la atmósfera de la tierra con técnicas espectroscópicas fue realizada por Dobson y Harrison (1926). En 1979, Platt introduce la técnica DOAS para medir concentraciones de trazas de gases por  $cm^2$  en la atmósfera usando una fuente de luz artificial [39], que posteriormente se clasifica como DOAS activo.

En la sección anterior se describió el comportamiento de la intensidad de la radiación electromagnética al pasar a través de un volumen de materia. En secciones posteriores, se muestra la ley de Beer-Lambert adaptada a la fenomenología de la atmósfera. Si se desprecia la variación de la sección eficaz con la distancia, se puede expresar la integral que aparece en el exponencial tomando como nombre  $S_i$ .

$$S_i = \int c_i(L)dL \quad (1.11)$$

Donde  $S_i$  se conoce como densidad de columna oblicua (SCD: Slant Column Density). Ahora, la sección eficaz de absorción puede descomponerse en dos términos; uno que varíe de forma monótona con la longitud de onda  $\sigma_i^0$  y otro que varíe rápidamente con la longitud de onda  $\sigma_i^i$  (Véase figura 1.5).

De tal forma que  $\sigma_i$  resulta:

$$\sigma_i = \sigma_i^i + \sigma_i^0 \quad (1.12)$$

El término  $\sigma_i^0$  toma en consideración la dispersión Rayleigh y Mie, que se aproxima a un polinomio proporcional a  $\lambda_p$ . Por lo tanto, la ecuación 1.8 se puede reescribir como:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)exp[-\sum_i \sigma_i^i(\lambda)S_i - \sum_p a^p \lambda^p + R(\lambda)] \quad (1.13)$$

Donde  $R(\lambda)$  es un espectro Ring previamente calculado; espectro que resta el aparente llenado de las bandas de absorción generadas por la dispersión Ramman.

El valor  $S_i$  se puede obtener a partir de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados, a este proceso se le conoce como fit DOAS, que se desarrolla en programas ya existentes como DOASIS o QDOAS. Las secciones eficaces de los gases contaminantes de interés (Véase Figura 1.10) en el estudio de la atmósfera se pueden obtener de la literatura (medidas en

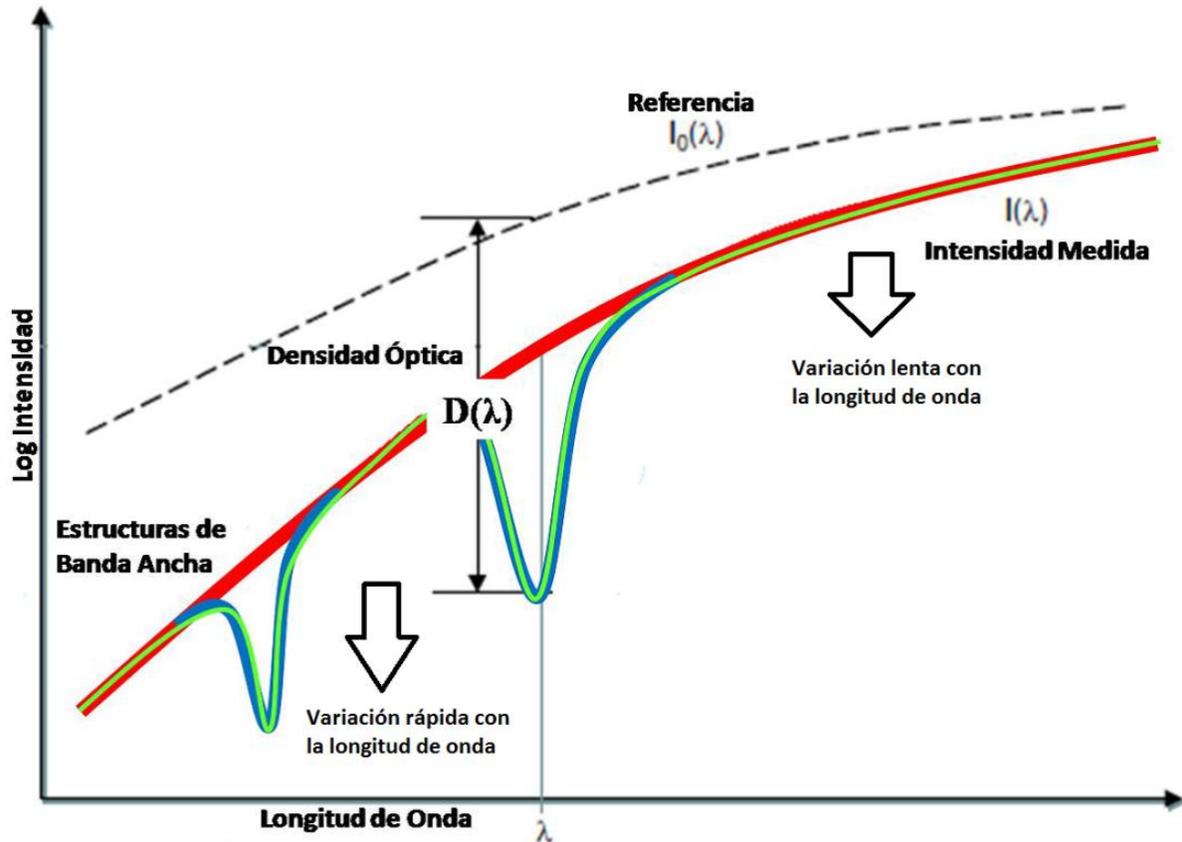


Figura 1.5: Espectro de absorción medido. La línea roja representa la banda de absorción monótona del espectro y los picos azules representan las variaciones rápidas de absorción. Modificada de [10].

laboratorios) y recalcularse considerando la función del espectrógrafo. De esta manera la sección eficaz se transforma como si ésta hubiese sido medida con el espectrógrafo a utilizar en la investigación. Además, la intensidad de referencia (fuente de luz  $I_0$ ) se toma como el espectro medido con mayor intensidad lumínica (horas cercanas al medio día).

### 1.4.1. Espectro solar

El sol es la fuente de luz de mayor intensidad que baña la atmósfera terrestre y hace posible la vida en la tierra. Su rango espectral o espectro de Fraunhofer se divide en; ultra violeta: 100 – 400nm, visible: 400 – 780nm e infrarrojo cercano: 0.75 – 1.4 $\mu$ m (Véase Figura 1.6).

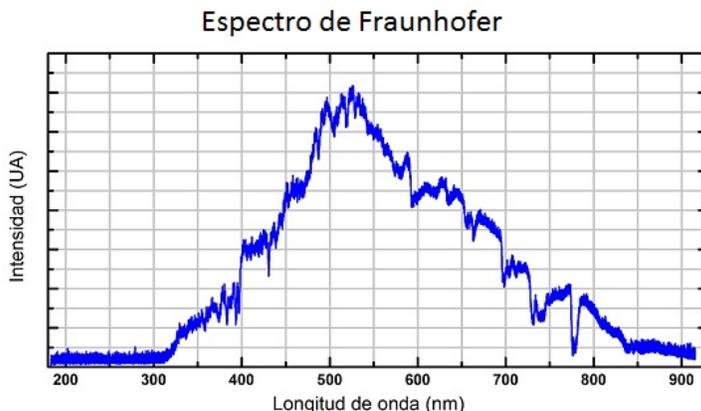


Figura 1.6: Espectro de Fraunhofer en el rango del 200 – 900nm medido con un espectrógrafo USB4000 de aproximadamente 1.5nm de resolución [10].

Las líneas de Fraunhofer son causadas por la absorción de elementos químicos (principalmente H, Fe, Ni, Ca, Mg, Na) presentes en las capas superiores de la atmósfera solar [11]. Este espectro es aproximadamente igual al de un cuerpo negro radiante con temperatura de 5500<sup>0</sup>K y un máximo alrededor de los 550nm (Véase Figura 1.6), modelado con la teoría de Max Planck (1903).

### 1.4.2. Dispersión Mie

La dispersión Mie se da cuando la longitud de onda de los fotones incidentes sobre la materia son comparables en tamaño con el diámetro de las partículas dispersoras. Estas partículas en la atmósfera generalmente son aerosoles presentes en ella, cabe mencionar que las nubes son consideradas en este rubro. El tamaño del diámetro de estas partículas se encuentra en el rango de 0.01 – 10 micrómetros. Sobre los continentes, en promedio, las concentraciones de aerosoles oscilan en el rango de 10<sup>3</sup> (en áreas rurales) a 10<sup>5</sup> (áreas urbanas contaminadas) partículas por  $cm^3$  y sobre los océanos oscila en un rango de 10<sup>2</sup> a 10<sup>3</sup> [39]. Ejemplos de emisiones naturales que contribuyen al incremento de la concentración de aerosoles en la atmósfera son: partículas de sal provenientes del mar, polvos finos con minerales provenientes de emisiones volcánicas y biomasas. En general, las partículas se asumen con forma esférica,

y la sección eficaz de dispersión Mie que depende débilmente con la longitud de onda se expresa como:

$$\sigma_M \propto \left(\frac{1}{\lambda^\alpha}\right) \quad (1.14)$$

Donde  $\alpha$  es el exponente de Ångström. Para partículas pequeñas  $\alpha$  tiene valores grandes. Para partículas grandes  $\alpha$  decrece. Una distribución normal de partículas en la atmósfera tiene un valor característico de  $\alpha \approx 1.3$  [12].

### 1.4.3. Dispersión Rayleigh

Consiste en una dispersión elástica (dispersión que se desarrolla sin cambio de la energía del fotón) por moléculas de aire. Aunque esto no es un proceso de absorción, la luz dispersada no llega al detector, de esta forma, la dispersión Rayleigh puede tratarse como un proceso de absorción. La sección eficaz de la dispersión Rayleigh  $\sigma_R(\lambda)$  en  $cm^2$  es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda (mayor al diámetro de las moléculas dispersoras):

$$\sigma_R(\lambda) = \frac{1}{\lambda^4} \quad (1.15)$$

### 1.4.4. Dispersión Raman

Durante este proceso de dispersión, se dan cambios de estados en la molécula dispersora, donde hay dos posibilidades:

- Parte de la energía del fotón se transmite a la molécula dispersora y ésta cambia su estado energético electrónico, y el fotón reduce su energía inicial colectándose en el detector con una mayor longitud de onda (líneas de Stokes o S-branch).
- Parte de la energía de la molécula dispersora se le es transferida al fotón incidente resultando éste con mayor energía y por ende una longitud de onda menor (líneas anti Stokes u O-branch).

El término de dispersión Raman rotacional (DRR) es usado, si es afectada por la excitación rotacional y si el estado cambia a un estado vibracional, es usado el término dispersión Raman rotacional-vibracional (DRVR). Solamente valores discretos de energía dada por la

diferencia entre los niveles de excitación discretos, pueden ser transferido entre fotón y molécula. La DRVR es un orden de magnitud menor que la DRR, entonces solamente la DRR es considerada para el cálculo del efecto Ring [10].

## 1.5. Parámetros "shift" y "squeeze"

Los parámetros "shift" y "squeeze" clasificados como parámetros instrumentales [13] están involucrados en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados. Dado que las secciones eficaces de absorción (descargadas de la bibliografía) para cada longitud de onda no coincide con el espectro medido; esto se resuelve con la interpolación de puntos (con spline cúbico) y la convolución de la función del espectrógrafo con el que se realizan las medidas causando como consecuencia, el corrimiento ("shift") de las longitudes de onda en la sección eficaz modificada [14], de este modo las secciones eficaces de absorción son simuladas como si hubiesen sido medidas con el espectrógrafo con el que se desarrollan las medidas, ambos con diferente resolución (capacidad del espectrógrafo para separar dos bandas muy próximas).

Otra corrección que se debe hacer en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados es debida a estiramientos ("stretch") o contracciones ("squeeze"), causada principalmente por la diferencia en la abertura ("slit") de entrada del espectrógrafo con el que se midió la sección eficaz de la literatura y la del espectrógrafo con el que se realiza la campaña de medidas [39]. Cabe mencionar que las secciones eficaces a considerar en el "fit" son preparadas de la misma forma, con la misma función espectral e igual interpolación de pixeles, por lo que se les hacen corresponder los mismos parámetros "shift" y "squeeze" [15].

Durante la captura de los espectros (señal analógica), éstos son convolucionados con la función del espectrógrafo (función que convoluciona también las secciones eficaces descargadas de la literatura) y luego la señal es digitalizada; proceso que contribuye al corrimiento y estiramiento o contracción de las bandas del espectro original [7] (Véase Figura 1.7).

Es decir, que al espectrógrafo ingresa una señal analógica (pura)  $I(\lambda, L)$  que es convolucionada con la función del espectrógrafo ( $H$ ) resultando

$$I^*(\lambda, L) = I(\lambda, L) * H \quad (1.16)$$

De donde la señal  $I'(i)$  vista por un pixel  $i$  está dada por

$$I'(i) = \int_{\lambda(i)}^{\lambda(i+1)} I^*(\lambda') d\lambda' \quad (1.17)$$

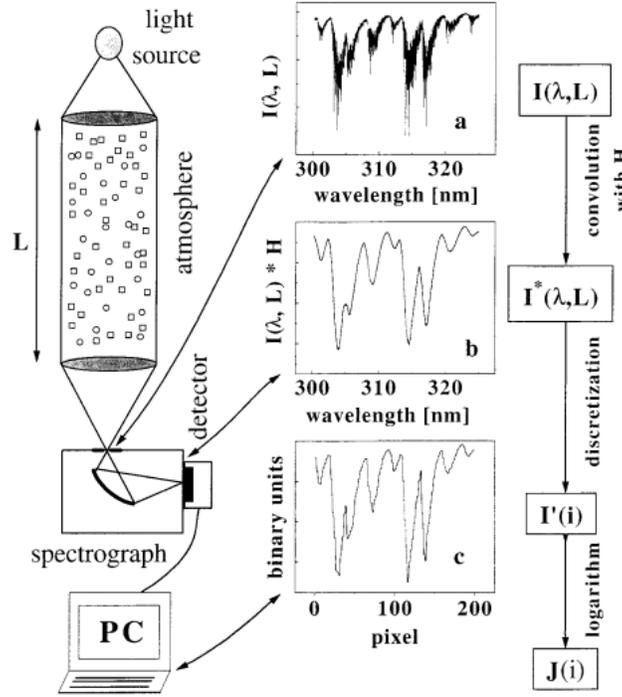


Figura 1.7: Esquema del instrumento DOAS. a, Muestra la luz entrando al espectrógrafo asumiendo que el HCHO es el único absorbedor en la atmósfera. b, el espectro es convolucionado por la función del espectrógrafo. c, espectro convolucionado y digitalizado para ser analizado numericamente [7].

En general, la longitud de onda mapeada por un píxel  $\Gamma_I$  del instrumento puede ser aproximada por un polinomio

$$\Gamma_I : \lambda(i) = \sum_{k=0}^q \gamma_k \times i^k \quad (1.18)$$

Donde el vector de parámetros ( $\gamma_k$ ) determina el mapeo del píxel  $i$ , para la longitud de onda  $\lambda(i)$ . Un cambio en el parámetro  $\lambda_0$  describe un "shift" en el espectro, y cambios en  $\lambda_1$  produce "squeeze" en el espectro. Para los parámetros  $\lambda_k$  con  $k$  alto, describe una distorsión de la escala de la longitud de onda de alto orden [16].

El programa DOASIS desarrolla el ajuste no lineal de mínimos cuadrados a través del algoritmo de Levenberg - Marquard, algoritmo que relaciona dos métodos; el método "Steepest Decent" y el método inverso Hessian a través de la variación de un parámetro, esto con el objeto de reducir el tiempo de cálculo [15].

### 1.5.1. Ajuste no lineal de mínimos cuadrados

Dada una función  $f(x_i; \mathbf{a})$ , donde  $x$  y  $a$  corresponden a las medidas simuladas y parámetros no lineales de ajuste respectivamente ( $\mathbf{a} = a_0, a_1, a_2, \dots$ ), donde los parámetros "shift" y "squeeze" se encuentran dentro de estos parámetros no lineales. Sea  $y = y_0, y_1, \dots, y_n$  las medidas reales (obtenidas de la campaña) [15], la solución óptima para el modelo de parámetros  $a$  sería:

$$f(x_i; a) = y_i \quad (1.19)$$

Donde el error entre el modelo  $[f(x_i; a)]$  y los datos reales  $y_i$  se define como:

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^n \frac{y_i - f(x_i; a)}{\sigma_i} \quad (1.20)$$

Aquí,  $\sigma_i$  en este caso, es el error estadístico. La evaluación comienza asumiendo parámetros  $\mathbf{a}$ , iniciales e intenta mejorarlos en cada iteración. El gradiente de  $\chi^2$  en relación a los parámetros  $a$ , define la dirección en que los parámetros deben ser alterados para convertirse en la solución óptima, así se intenta hacer el gradiente  $\nabla\chi^2$  cero.

Luego, una condición terminal debe ser definida para detener el proceso iterativo de evaluación. Primero, definir un número máximo de iteraciones y luego otra condición que aborte el proceso iterativo tan pronto el resultado que se estima está bastante bien. Por lo tanto, la segunda condición terminal se define por

$$\frac{\chi^2(a_n) - \chi^2(a_{n+1})}{\chi^2(a_n)} < \epsilon \quad (1.21)$$

Un resultado es considerado estable tan pronto como la función de error del modelo  $\chi^2$  no mejora el resultado por al menos  $\epsilon^*\chi^2(a_n)$ . Donde  $\epsilon$  es una constante que establece cuando finalizar el proceso iterativo, en la práctica un valor adecuado para  $\epsilon$  es  $10^{-5}$ .

## 1.6. Antecedentes y estado del conocimiento

En los años de 1975 y 1979 Noxon aplica espectroscopia de absorción de la luz solar dispersada en el zenit para mediciones estratosféricas y troposféricas de  $NO_2$ . Luego Platt en 1979, introduce DOAS para medir concentraciones de trazas de gases en la atmósfera usando una fuente de luz artificial [12]. Y en la actualidad es una técnica que se aplica en diferentes ciudades del mundo, y se ha extendido hasta la realización de medidas satelitales [1, 3, 4, 7, 9, 12], etc.

En 1996, Jochen Stutz y Ulrich Platt presentan un análisis que muestra la necesidad de corregir los desajustes de los espectros ("shift" y "squeeze"), obteniéndose un error total arriba del 15 %, de lo contrario, aparecen errores significativos del 70 %, incluso puede ocurrir para "shift" pequeños (1/20 del ancho de una banda de absorción) [40].

El año 2013, S. Beirle, H. Sihler y T. Wagner proponen una forma de linealizar los efectos de "shift" por el término de primer orden de la expansión de Taylor e introducen un "espetro shift" como pseudo absorción, y de manera análoga para el "squeeze", de tal forma que se reduce el tiempo de computo en dos ordenes de magnitud, particularmente relevante para medidas satelitales con altas tasas de datos [48].

Desde el año 1997 los datos del monitoreo de la calidad del aire en El Salvador, efectuados por la Fundación Salvadoreña para el Desarrollo Económico y Social (FUSADES) en cooperación con la Fundación Suiza de Cooperación para Desarrollo Técnico (Swisscontact), muestran que la concentración de la mayoría de los contaminantes ya sobrepasan los valores guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [2]; que para el  $NO_2$  el valor fijado por las directrices de la OMS es  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media anual [17]. Estudios realizados por Swisscontact y FUSADES bajo el programa Aire puro en los años 1996 a 1999 y 2004 a 2006 reportan que las concentraciones de  $NO_2$  son mayores en la capital de El Salvador, en comparación a otras capitales centroamericanas (Véase figura 1.8) y que estas dependen de la meteorología, la cantidad de vehículos y el estado de la flota vehicular [18].

El instituto Aire Limpio (CAI: Clean Air Institute) reporta entre los países latinoamericanos a El Salvador con un valor anual promedio de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $NO_2$  para el año 2013 [19] sobrepasando el valor establecido por la OMS y encontrándose en el límite del valor permitido según el reglamento de las normas técnicas de la calidad ambiental, artículo 9 [20].

Además los Licenciados Leonardo Alvarado, Carlos Alberti y los bachilleres Benjamín Mendoza y Karla Gámez, han presentado resultados de densidades de gases traza, particularmente para el  $NO_2$  de medidas realizadas en la capital de El Salvador, en congresos realizados en México, Costa Rica, El Salvador, Alemania y Austria [21–23]. En la Figura 1.9 se muestran

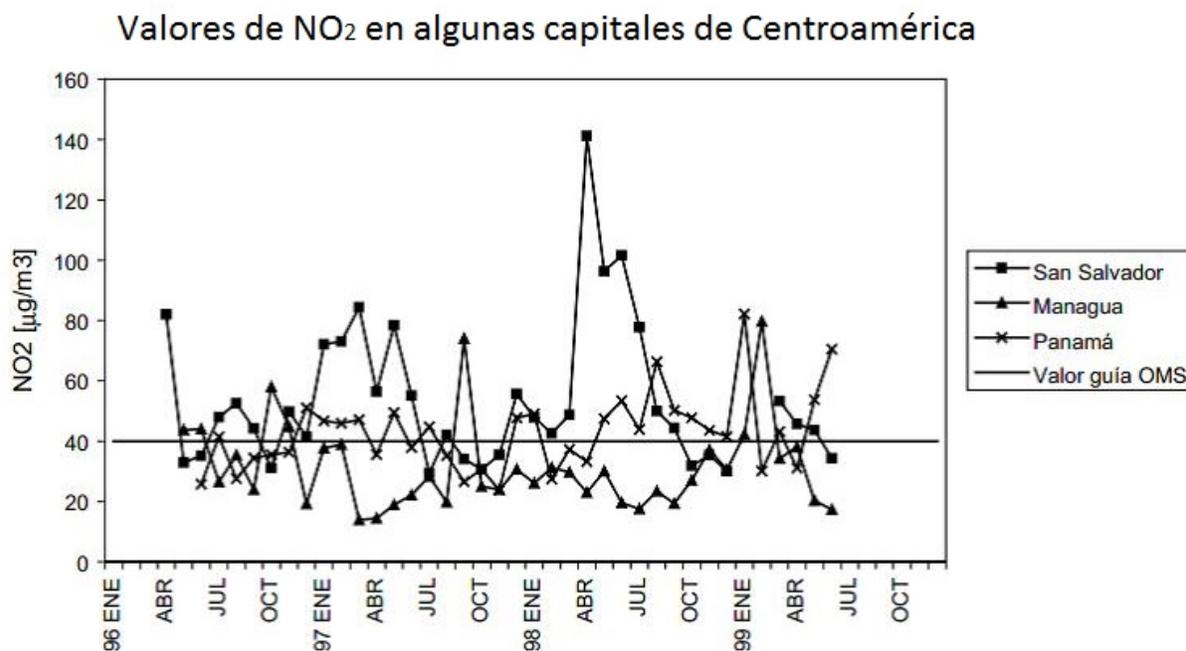


Figura 1.8: Concentraciones de  $NO_2$  en el aire urbano de San Salvador, Managua y Panamá [18]

algunos resultados obtenidos para el  $NO_2$  obtenidos en dos campañas de medidas realizadas en febrero y noviembre de 2011.

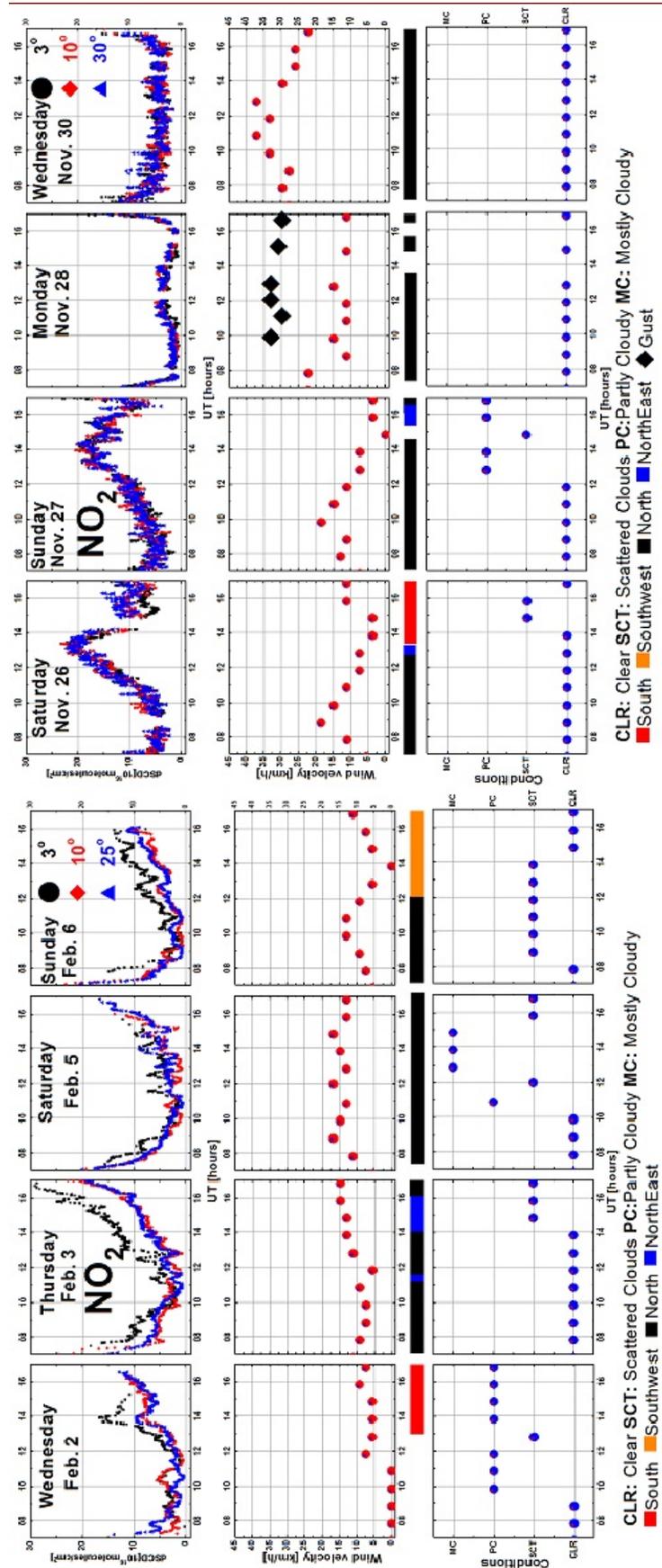


Figura 1.9: Variación diaria de las dSCD de  $\text{NO}_2$ , campaña de febrero (panel izquierdo), campaña de noviembre (panel derecho) ambas con sus condiciones de viento y nubosidad [22]

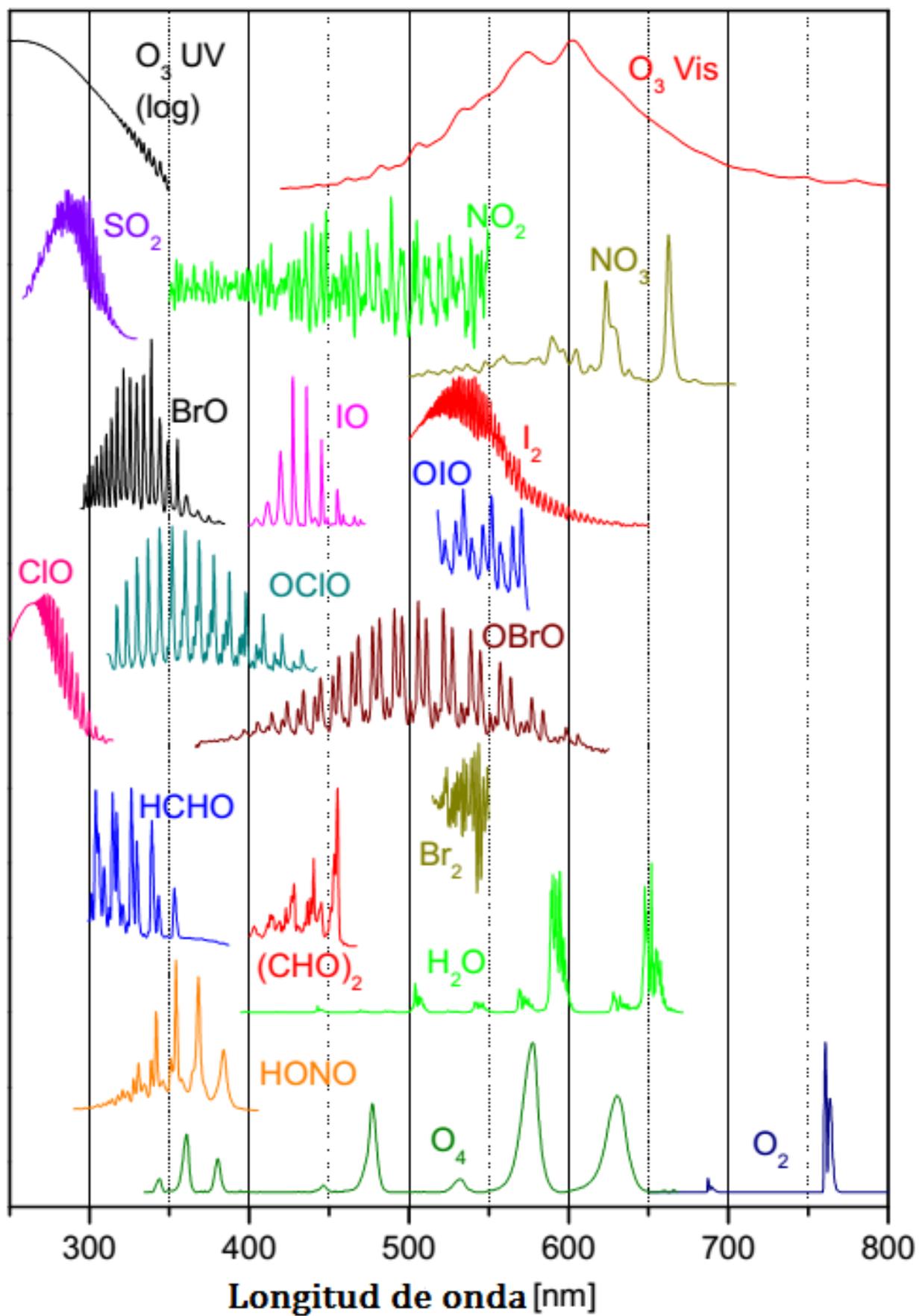


Figura 1.10: Secciones eficaces de absorción que accionan de 200nm a 700nm [7].

# Capítulo 2

## Experimento

En el siguiente capítulo se muestra el montaje experimental y algoritmo para la realización de la campaña de medidas MAX-DOAS (ángulos de elevación del telescopio:  $0^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$  y  $30^{\circ}$ ), así como consideraciones que se deben tomar en cuenta para la corrección de los espectros medidos. También se explican algunos aspectos técnicos que tienen que ver con el equipo a utilizar en la campaña de medidas.

### 2.1. MAX-DOAS

Los fotones provenientes del sol, se colectan por medio de un telescopio que contiene dos lentes. La primera lente define el campo de visión del telescopio, mientras la segunda actúa como una lente de campo y desacopla la imagen del cielo que viene de la entrada del telescopio. Esto elimina el riesgo de que una falta de uniformidad en la iluminación del campo de visión del telescopio (causada por diferentes nubosidades) se transfiera a los elementos del detector [27]. Un filtro pasa banda BP35 (Band Pass Filter 350 nm) fue utilizado para delimitar la región espectral de interés y reducir la intensidad de luz sobre el detector. La transmisión de este filtro se muestra en la Figura 2.1.

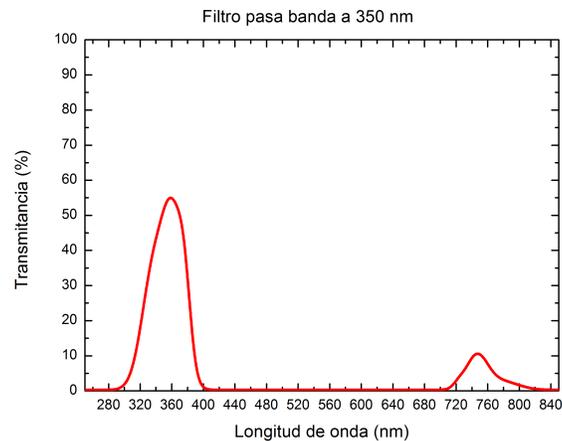


Figura 2.1: Espectro de transmisión del filtro BP35 [24].

Utilizando una máscara, que reduce el diámetro efectivo de la primera lente, se obtiene un campo de visión de aproximadamente  $1.5^\circ$  [10]. La luz es transferida del telescopio al espectrógrafo por medio de una fibra óptica de poliamida con longitud de 2 m y un diámetro de  $400\ \mu\text{m}$ . En el rango de 300 nm a 900 nm tiene una transmisión mayor al 80 % [25, 26].

El telescopio rota del horizonte al zenit de tal forma que se obtuvieron espectros a tres ángulos de elevación. En la Figura 2.2 se muestra el esquema para la colección de espectros.

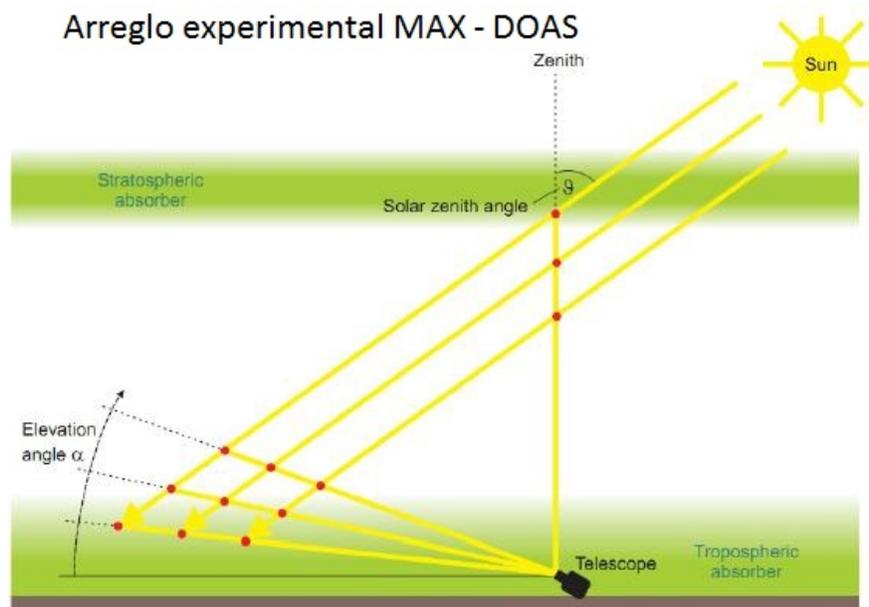


Figura 2.2: Colección de espectros a distintos ángulos de elevación del telescopio. Arreglo experimental MAX-DOAS [28].

El espectrógrafo se conecta a un puerto USB en la computadora para almacenar los espectros

como se muestra en la figura 2.3.

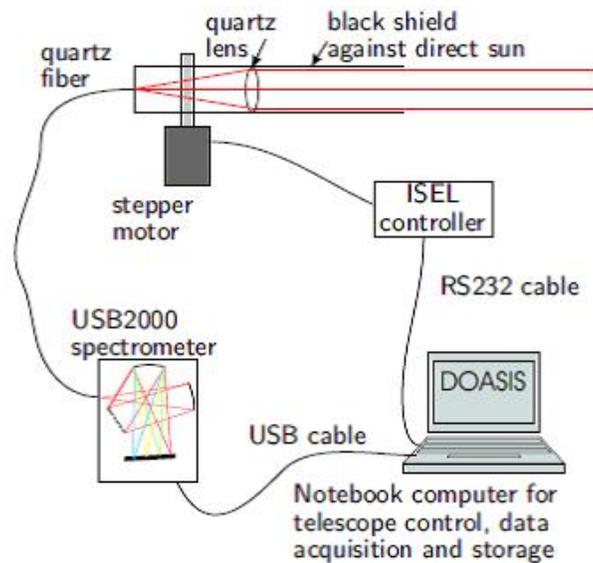


Figura 2.3: Esquema del montaje experimental MAX-DOAS [9].

Luego de obtener los espectros, se procede a calcular las dSCD con el programa DOASIS [15]. Este programa realiza un algoritmo que desarrolla el procedimiento matemático planteado en el marco teórico (Véase Figura 2.4) donde las correcciones de los espectros se explican en posteriores secciones de este capítulo, y los filtros se aplican para reducir el ruido en la señal.

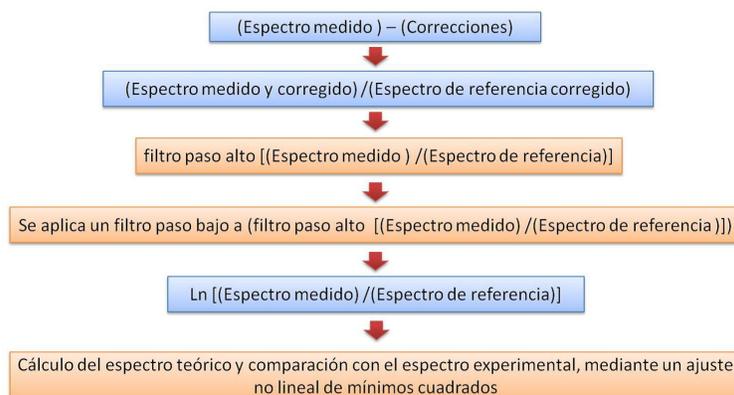


Figura 2.4: Proceso realizado en el software DOASIS para la determinación de la densidad óptica y la realización del ajuste no lineal de mínimos cuadrados [10].

## 2.2. Espectrógrafo

El espectrógrafo que se usó en la investigación es el USB4000 de la firma Ocean Optics (Véase Figura 2.5).

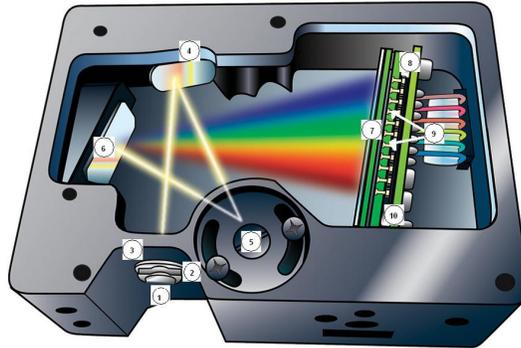


Figura 2.5: Espectrógrafo USB4000-UV-VIS; 1. Conector a la fibra óptica, 2. Corte de entrada, 3. Filtro, 4. y 6. Espejos colimadores, 5. Rejilla de difracción, 7. Lente detector, 8. Detector CCD, 9. Convertidor analógico digital, 10. Detector de mejoramiento.

Éste está diseñado en configuración Czerny-Turner cruzado con una distancia focal de 42mm (input) y 68mm (output) [29]. Contiene una red de difracción Echelle de mayor eficiencia entre 300 y 400nm, y un ángulo de Blaze de 300nm, que junto con una apertura de  $25\mu\text{m}$ , devuelve una resolución espectral de aproximadamente 0.9nm en el rango de 200 a 850nm. Además cuenta con un detector CCD (Charge Coupled Device) lineal (Toshiba TCD1304AP) de 3648 fotodiodos que operan a temperatura ambiente [17] (Véase Anexo 3). Luego la señal pasa por un convertidos analógico digital. En la Figura 2.6 se muestra la respuesta espectral del detector CCD. El espectrógrafo es controlado usando el software DOASIS desarrollado por la Universidad de Heidelberg [15].

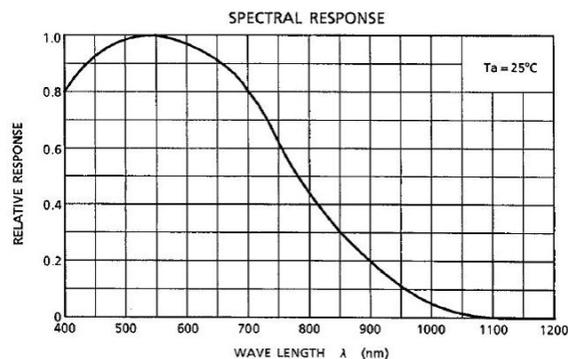


Figura 2.6: Respuesta espectral del detector Toshiba TCD1304AP. Imagen tomada de [29].

### 2.3. Offset electrónico y corriente oscura(“dark current”)

A los espectros colectados se le deben hacer dos correcciones antes de realizar los cálculos matemáticos, y son el offset electrónico y la corriente oscura, ambos causados por el detector y la electrónica del dispositivo [30]. El ruido en el detector puede causar señales análogas negativas, que no pueden ser interpretadas por el conversor analógico digital, por lo tanto, una señal electrónica artificial (offset) se adhiere en la medida de cada escaneo de los espectros. Por lo tanto, antes de comenzar el proceso de análisis de los espectros, se debe abstraer el offset electrónico de la señal, con su respectivo número de escaneos:

$$I_{corr}(n) = I(n) - \frac{N_{medio}}{N_{ofs}} \cdot I_{ofs}(n) \quad (2.1)$$

Donde  $I_{corr}(n)$  es la intensidad del pixel  $n$  después de la corrección del offset,  $N_{medio}$  es el número de escaneos del espectro medido y  $N_{ofs}$  es el número de escaneo del espectro offset.  $I(n)$  denota la intensidad del pixel  $n$  antes de la corrección del offset e  $I_{ofs}(n)$  es la respectiva intensidad del offset [8].

La corriente oscura, es una señal que se presenta en ausencia de fotones como si éstos estuviesen presentes. Esto se da debido a corrientes parásitas que generan los fotodiodos de la CCD en presencia de fonones que los hacen pasar a la banda de conducción. La corriente oscura decrece exponencialmente con la temperatura [7]. Para reducir este efecto que causa ruido en las medidas de los espectros, se colectan espectros con el menor tiempo de integración posible y con el telescopio cerrado de tal forma que no entre luz.

### 2.4. Dependencia de la medida con la polarización

Muchos instrumentos ópticos son afectados por los cambios en la polarización de la luz [30]. Los espectros colectados por el equipo MAX-DOAS pueden ser afectados por la luz polarizada. Para conocer esta influencia en nuestro equipo se midió la razón de intensidades de la luz a diferentes polarizaciones y consiste en colectar la señal directamente por el espectrógrafo como se muestra en la Figura 2.7A.a. Se utilizó como fuente de luz la lámpara de deuterio (115V, 50/60 Hz y 1.4Amps) y un polarizador [10]. Los resultados se muestran en la figura 2.7B. En esta se observan, en el rango de 335nm a 360nm, cambios en la razón de intensidades a las diferentes polarizaciones de la luz, lo que permite concluir que la polarización de la luz puede influir grandemente en los resultados. En la Figura 2.7A.b. Se presenta el montaje experimental utilizando una fibra óptica, los resultados obtenidos de estas medidas

se muestran en la Figura 2.7C. Es evidente que con el uso de la fibra óptica se reduce la influencia de la polarización (en el rango de 328 a 390nm) lo que nos permite despreciar la influencia de la polarización en nuestro equipo [10].

### Polarización de la luz en la medida

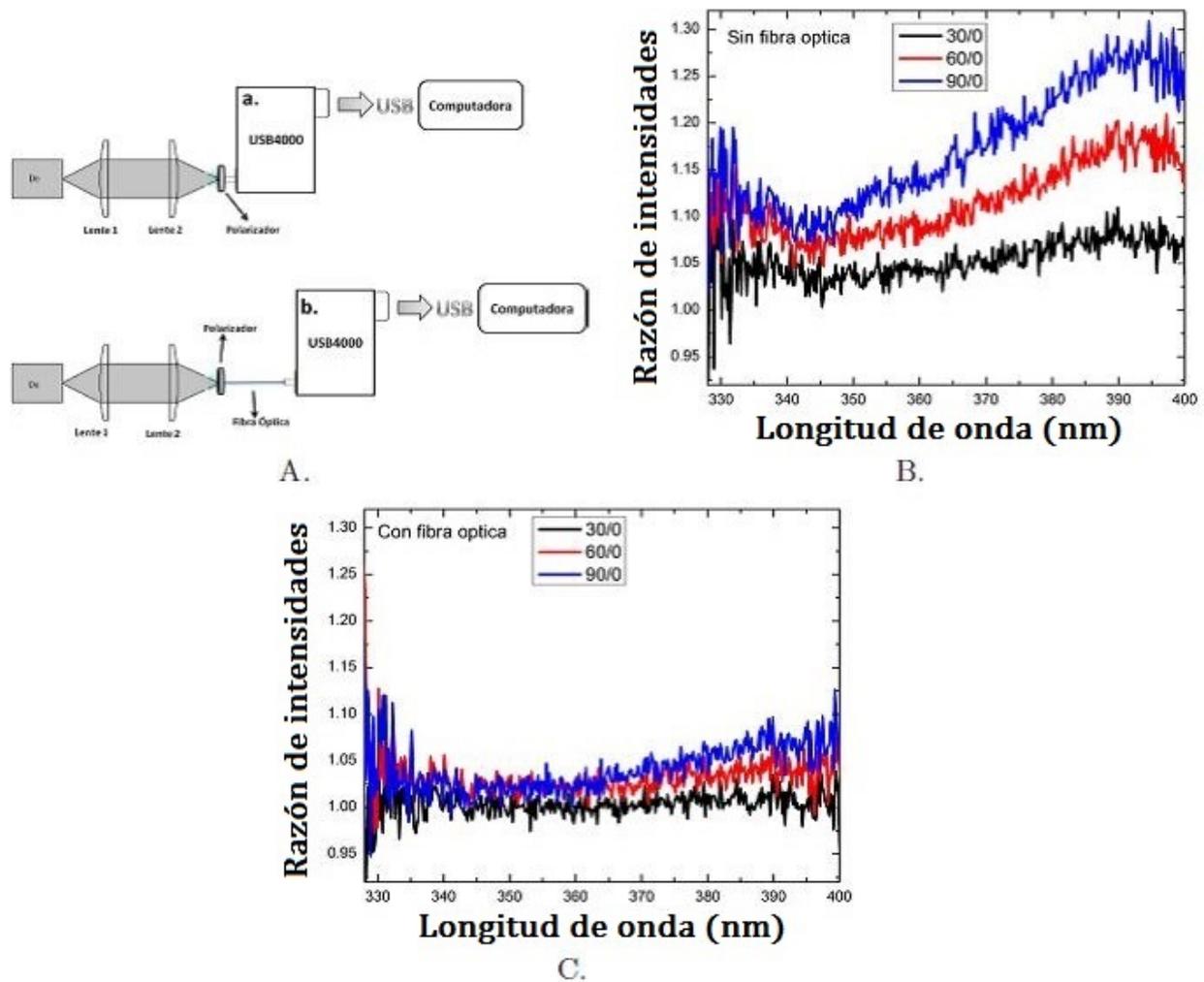


Figura 2.7: A) Montaje experimental para la determinación de la influencia de la polarización en los resultados. B) Razón de intensidades, colectando la señal directamente por el espectrógrafo a diferentes rotaciones de polarización. C) Razón de intensidades, colectando la señal por medio de una fibra óptica a diferentes rotaciones de polarización. Tomadas de [10].

## 2.5. Efecto Ring

Al aparente llenado de las bandas de absorción en los espectros de Fraunhofer se le conoce como efecto ring, y este es removido durante el fit considerandose como otra sección eficaz [31].

Al aplicar el logaritmo natural a la ecuación 1.13 podemos aproximar:

$$-\ln(I) = -\ln(I_{elastica} + I_{inelastica}) \approx [-\ln(I_{elastica}) + \frac{I_{inelastica}}{I_{elastica}}] \quad (2.2)$$

De donde

$$\frac{I_{inelastica}}{I_{elastica}} = I_{Ring} \quad (2.3)$$

## 2.6. Zona de estudio

Las medidas con el equipo MAXDOAS se desarrollaron en la terraza de la estación meteorológica del Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales (MARN) del 20 al 23 de noviembre de 2014, en horarios de 6:00a.m. a 5:00p.m. (Coordenadas: 13°41'50"N 89°07'0"W Altitud: 616m). En la figura 2.8 se muestra con una flecha negra la dirección que apuntaba el telescopio durante la realización de las medidas.

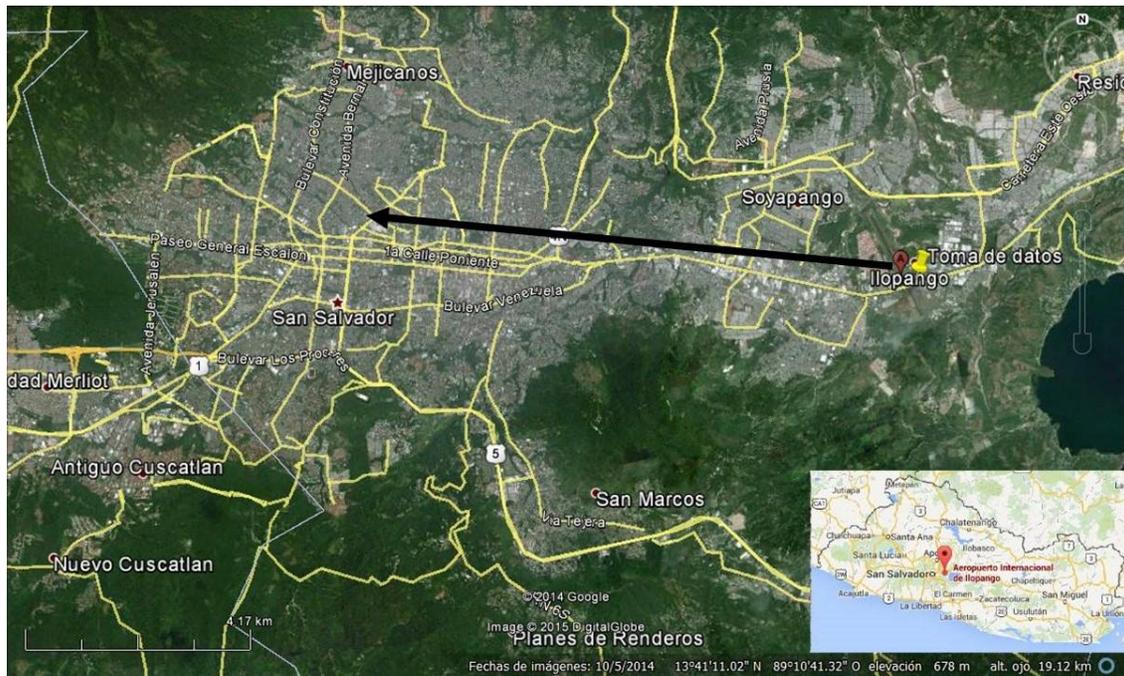


Figura 2.8: Ubicación del punto y dirección de las medidas con el equipo MAXDOAS, la flecha indica la dirección donde se midió con el telescopio. Extraída de google maps

Tabla 2.1: Parámetros meteorológicos promedios, diurnos del 20 al 23 de noviembre de 2014.

Día de noviembre	Condiciones meteorológicas de noviembre 2014			
	20 nov	21 nov	22 nov	23 nov
Temperatura promedio	26 <sup>o</sup> C	25 <sup>o</sup> C	24 <sup>o</sup> C	25 <sup>o</sup> C
Humedad promedio	74 %	74 %	76 %	79 %
Velocidad promedio de vientos	12Km/h	12Km/h	9Km/h	6Km/h

## 2.7. Condiciones meteorológicas

Los parámetros meteorológicos promedios reportados por Weather Underground que se desarrollaron durante la campaña de medidas realizada del 20 al 23 de noviembre de 2014 se presentan en la tabla 2.1, y a continuación se describen detalles generales por cada día [32]:

### Descripción de las condiciones meteorológicas diurnas

En las figuras 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 se muestran los gráficos de las variaciones de temperatura, presión, velocidades de vientos y direcciones de vientos que se desarrollaron del 20 al 23 de noviembre de 2014 en San Salvador (zona centro).

### 20 de noviembre de 2014

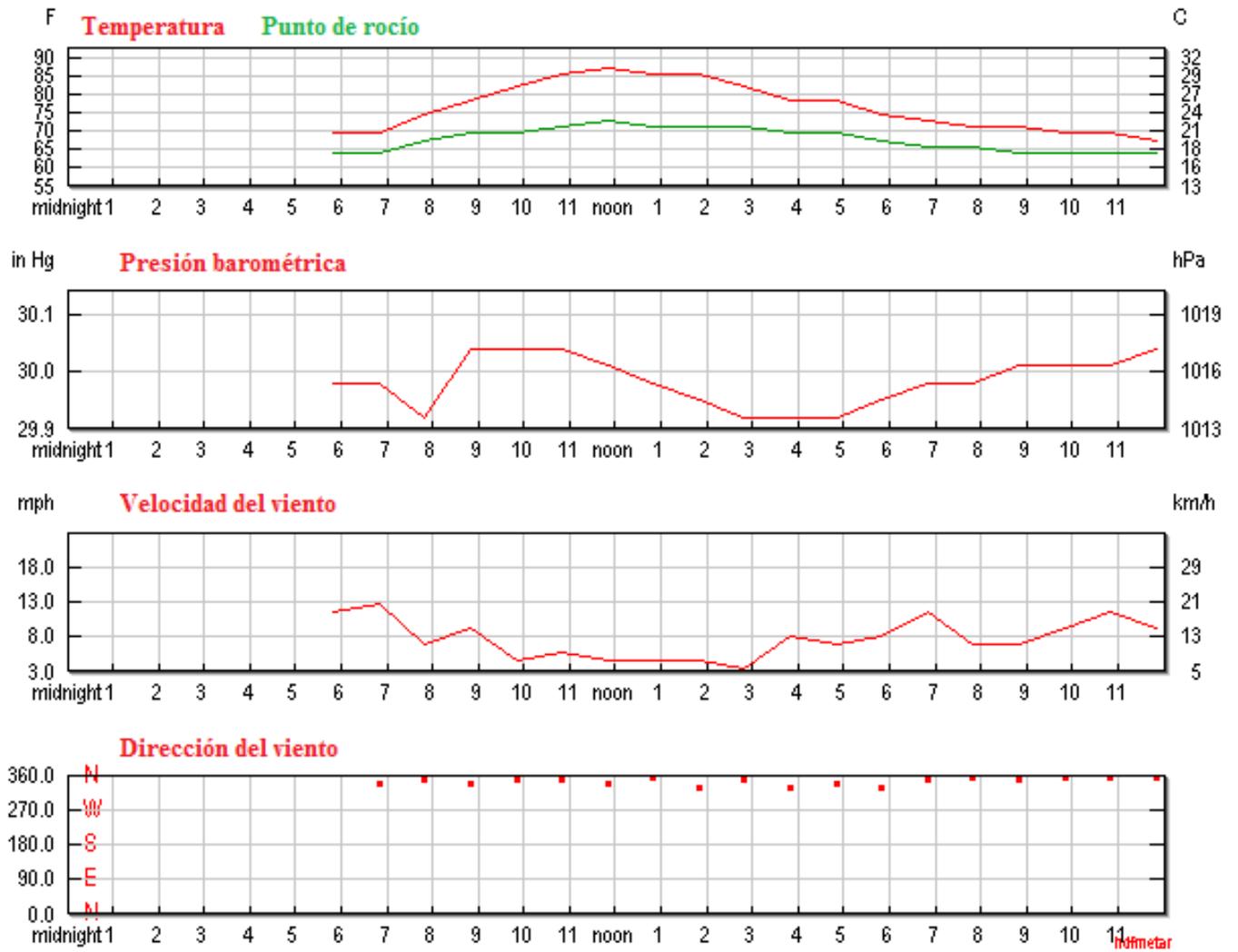


Figura 2.9: Variación de temperatura, presión, velocidades de vientos y direcciones de vientos para el día 20 de noviembre de 2014 [32].

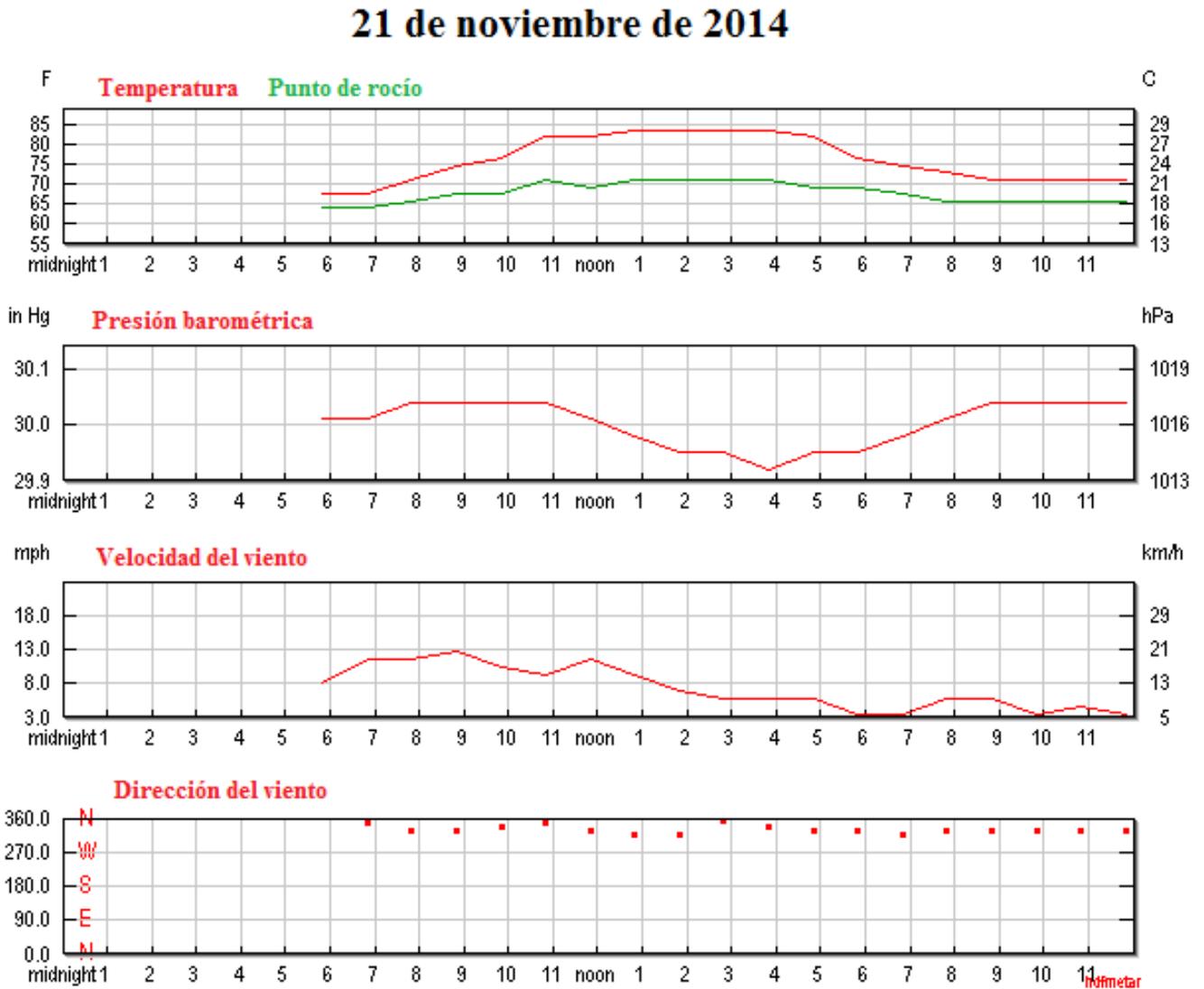


Figura 2.10: Variación de temperatura, presión, velocidades de vientos y direcciones de vientos para el día 21 de noviembre de 2014 [32].

### 22 de noviembre de 2014

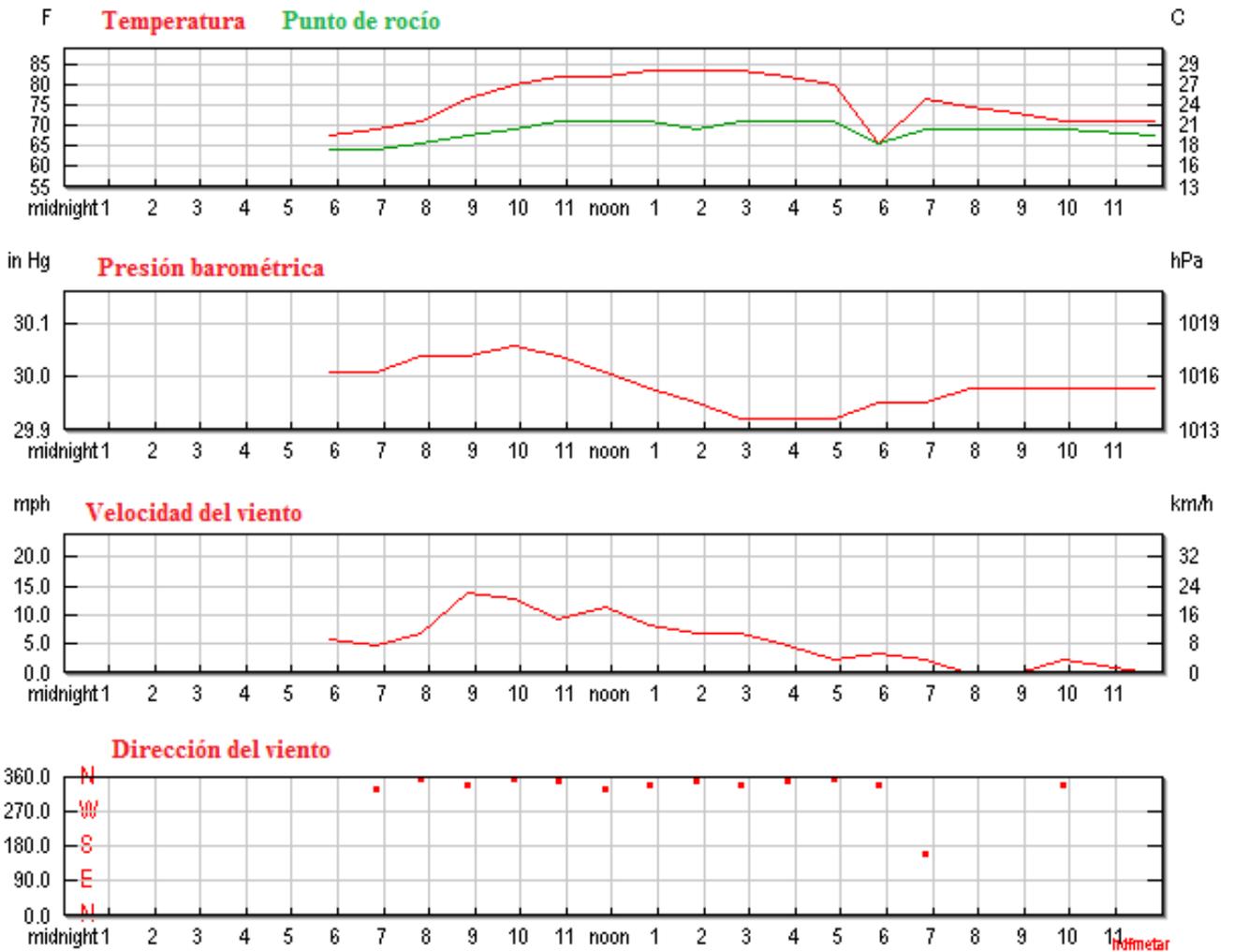


Figura 2.11: Variación de temperatura, presión, velocidades de vientos y direcciones de vientos para el día 22 de noviembre de 2014 [32].

### 23 de noviembre de 2014

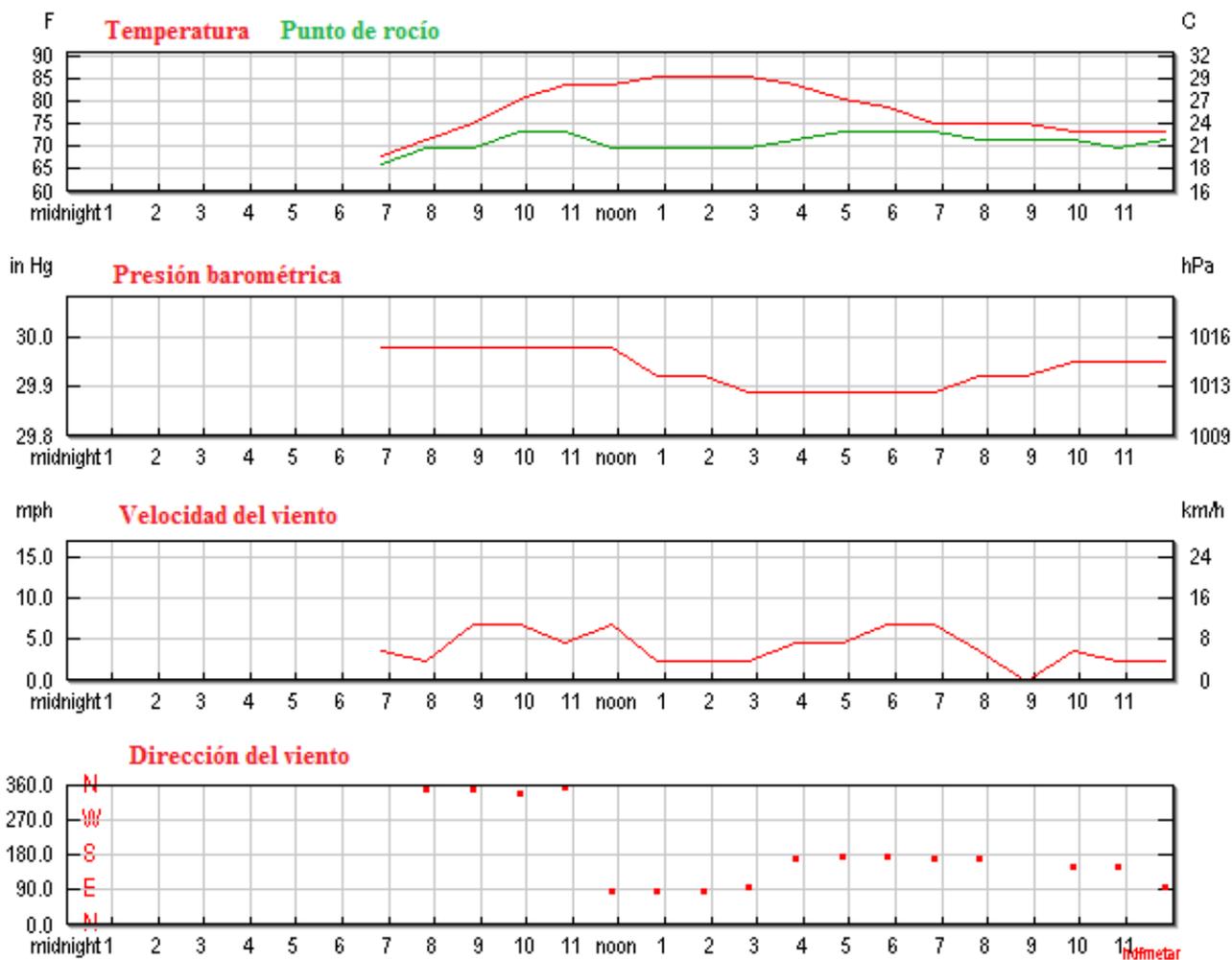


Figura 2.12: Variación de temperatura, presión, velocidades de vientos y direcciones de vientos para el día 23 de noviembre de 2014 [32].

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

En este capítulo se desarrolla un proceso de selección de parámetros que están inmersos en el desarrollo matemático previo a la obtención de los valores de dSCD, por lo tanto, el capítulo está seccionado en etapas, donde en cada una de ellas se estudia cada parámetro para escoger los que mejoran el ajuste no lineal de mínimos cuadrados (fit) para el cálculo de las dSCD, el estudio se realizó a partir del estudio de las dSCD de  $NO_2$  para la campaña de medidas realizada, del 20 al 23 de noviembre de 2014 en el Aeropuerto Internacional de Ilopango, con dirección a San Salvador.

### 3.1. Espectro de referencia

Se seleccionó el espectro de mayor intensidad de las medidas realizadas con el telescopio apuntando al zenit, y se obtuvo como el de mayor intensidad el espectro medido a las 11:03a.m. del día domingo 23 de noviembre de 2014. Esta misma referencia se utilizó para el cálculo de las dSCD de  $NO_2$  en los cuatro días, de tal forma que el espectro más intenso del día 23 de noviembre es la referencia para los espectros medidos los días 20, 21 y 22 de noviembre. Este espectro fue corregido restando el espectro de corriente oscura y el de offset correspondientes, además de aplicarle un filtro paso bajo de 2 iteraciones y un paso alto de 11 iteraciones en el programa DOASIS [33].

### 3.2. Ventana espectral

Para la selección de la ventana espectral en la que se realizó el fit se graficaron las secciones eficaces de los posibles gases presentes en la atmósfera ya convolucionadas con la función del

espectrógrafo (determinada a partir de la banda de emisión de una lámpara de mercurio a 410.2nm) y que tengan acción en una ventana comprendida en el intervalo de 300nm a 400nm. Al delimitar, la búsqueda de una ventana que contenga al  $NO_2$  y que estén involucradas el menor número de gases posibles se encontró una ventana espectral de 15 nanómetros de ancho para fitear en el rango de 375nm a 390nm como se observa en la figura 3.1.

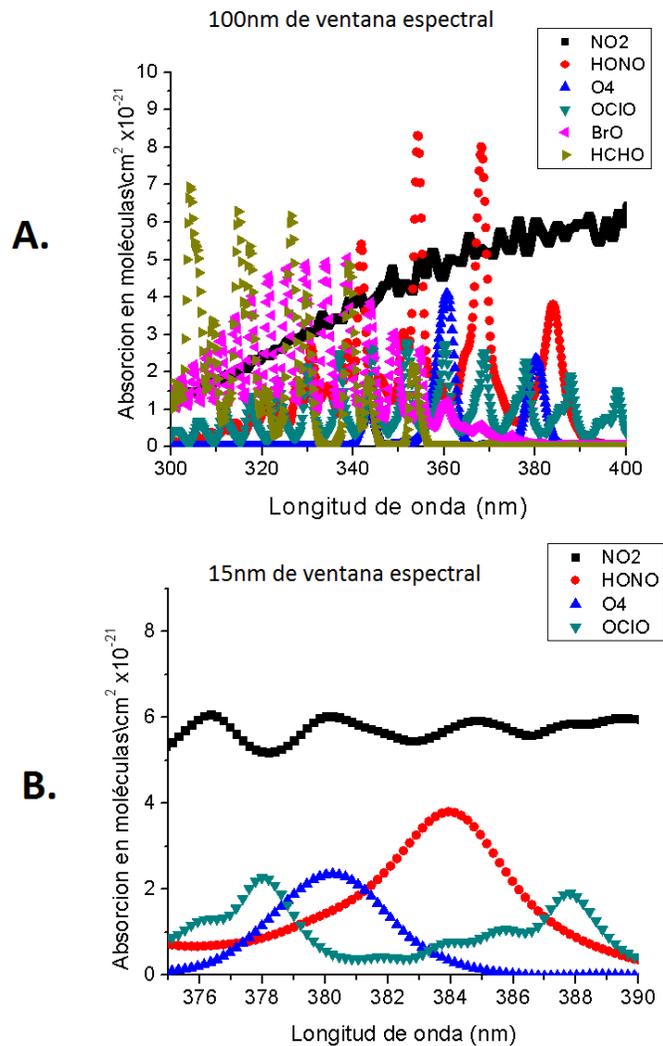


Figura 3.1: A. Ventana espectral a delimitar. B. Ventana espectral final utilizada en los fit para el  $NO_2$

Los gases que se encuentran inmersos en esa ventana espectral son:  $NO_2$ , HONO,  $O_4$  y OCIO, de los cuales se hicieron dos pruebas; una considerando el  $NO_2$ , el HONO y el  $O_4$  para el fit y otra considerando las secciones eficaces de los cuatro gases en el fit. Tales resultados se muestran en las secciones posteriores.

### 3.3. Fit DOAS

Se realizaron fits variando los siguientes parámetros:

**Físicos:** orden del polinomio y secciones eficaces consideradas en la ventana espectral.

**Instrumentales:** shift y squeeze.

Puesto que la referencia de mayor intensidad correspondió al día 23 de noviembre de 2014, el estudio de estos parámetros se desarrolló en 449 espectros medidos por cada ángulo dicho día desde las 06:12a.m. a las 05:51p.m. con los espectros offset y corriente oscura medidos cada 30 espectros.

### 3.4. Selección del orden del polinomio

Como se explicó en el fundamento teórico (véase sección 1.4), en el modelo del ajuste no lineal de mínimos cuadrados aparece un polinomio que se ajusta a las variaciones monótonas del espectro con respecto a la longitud de onda en la ventana espectral de estudio, modelando el comportamiento de los procesos de dispersión, generalmente en ordenes entre 2 y 5 [46]. En esta sección se presentan los resultados obtenidos como consecuencia de variar el orden del polinomio de primero a quinto orden (Véase Figura 3.2).

Como era de esperar, el polinomio de primer orden no tiene sentido físico, quedando en evidencia en la Figura 3.2, donde resultaron valores para las dSCD casi cero e incluso abajo de cero. Resultado que se pronunció de forma similar para el polinomio de segundo orden, por lo tanto, queda descartada la posibilidad de considerar estos órdenes en la ejecución del ajuste no lineal de mínimos cuadrados.

Nota: Los cortes que aparecen en todos los gráficos de dSCD en la presente investigación se deben a intervalos de tiempo donde no se midió, a causa de percances con el espectrógrafo.

Para la selección del orden del polinomio entre los restantes se calcularon los promedios y sumatorias de los valores RMS (Root Mean Square) de las dSCD resultantes de los espectros medidos el día 23 de noviembre de 2014 (Véase Tabla 3.1), donde se observa que tanto los promedios como las sumatorias, son menores para las dSCD calculadas considerando el polinomio de tercer orden, por lo tanto, se seleccionará éste orden de polinomio para el cálculo de dSCD los gases traza presentes en la ventana espectral seleccionada. Además, algunos autores reportan la aplicación de un polinomio de tercer orden para las ventanas espectrales comprendidas entre 338 y 370nm [45] y 354-380nm [46].

## Variación en el orden del polinomio

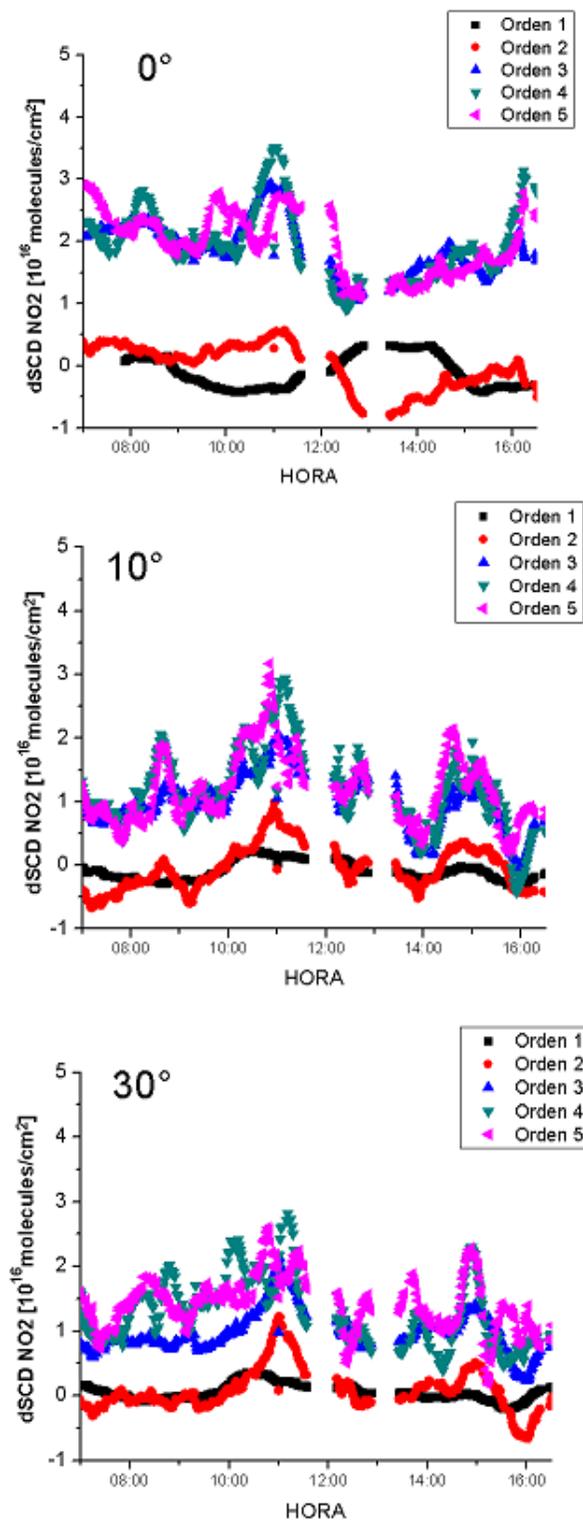


Figura 3.2: dSCD de  $NO_2$  de variaciones en el orden del polinomio para ángulos de elevación del telescopio  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  y  $30^\circ$ , el día 23 de noviembre de 2014.

Tabla 3.1: Promedios y sumatorias de valores RMS de las dSCD de  $NO_2$  para el día 23 de noviembre con ángulos de elevación del telescopio  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$

Orden del polinomio	Promedio y sumatoria de valores RMS					
	$0^0$		$10^0$		$30^0$	
	Promedio	Sumatoria	Promedio	Sumatoria	Promedio	Sumatoria
<b>Orden 3</b>	$8.368 \times 10^{-4}$	0.46708	$5.268 \times 10^{-4}$	0.29759	$5.733 \times 10^{-4}$	0.32011
<b>Orden 4</b>	$8.384 \times 10^{-4}$	0.46979	$5.2704 \times 10^{-4}$	0.29872	$5.767 \times 10^{-4}$	0.32112
<b>Orden 5</b>	$8.4626 \times 10^{-4}$	0.47195	$5.2712 \times 10^{-4}$	0.2997	$5.8336 \times 10^{-4}$	0.33729

### 3.5. Secciones eficaces a considerar

La secciones eficaces de absorción que se ven involucradas en la ventana espectral (375 - 390nm) corresponden a los gases:  $NO_2$ , HONO,  $O_4$  y OCIO, descargadas de la literatura [41–44]. De los cuales, el  $NO_2$  es de principal interés en la presente investigación por generarse en la actividad antropogénica. En presencia de  $NO_2$  en la atmósfera se producen como reacción secundaria moléculas de HONO (debido a reacciones con el vapor de agua), por tal razón, se debe considerar la sección eficaz del HONO. Para el caso particular del  $O_4$ , también se debe involucrar la sección eficaz de dicho gas, debido a la presencia de nubosidad durante el desarrollo de la campaña, de esta manera, solo queda descartar o considerar la sección eficaz de OCIO en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados. Para ello, se graficaron las dSCD de  $NO_2$  que se muestran en la figura 3.3, de donde se observan diferencias considerables en los valores de dSCD. En la Tabla 3.2 se muestran los valores promedio de las dSCD de  $NO_2$  para tres ángulos de elevación del telescopio, donde se observa que considerando la sección eficaz del OCIO, los valores de dSCD de  $NO_2$  son mayores que en el caso de no considerar dicha sección eficaz, de tal forma que para  $0^0$  se obtiene un factor 6 de diferencia, y un factor 5.5 para  $10^0$  y  $30^0$ .

## Considerando y despreciando OCIO

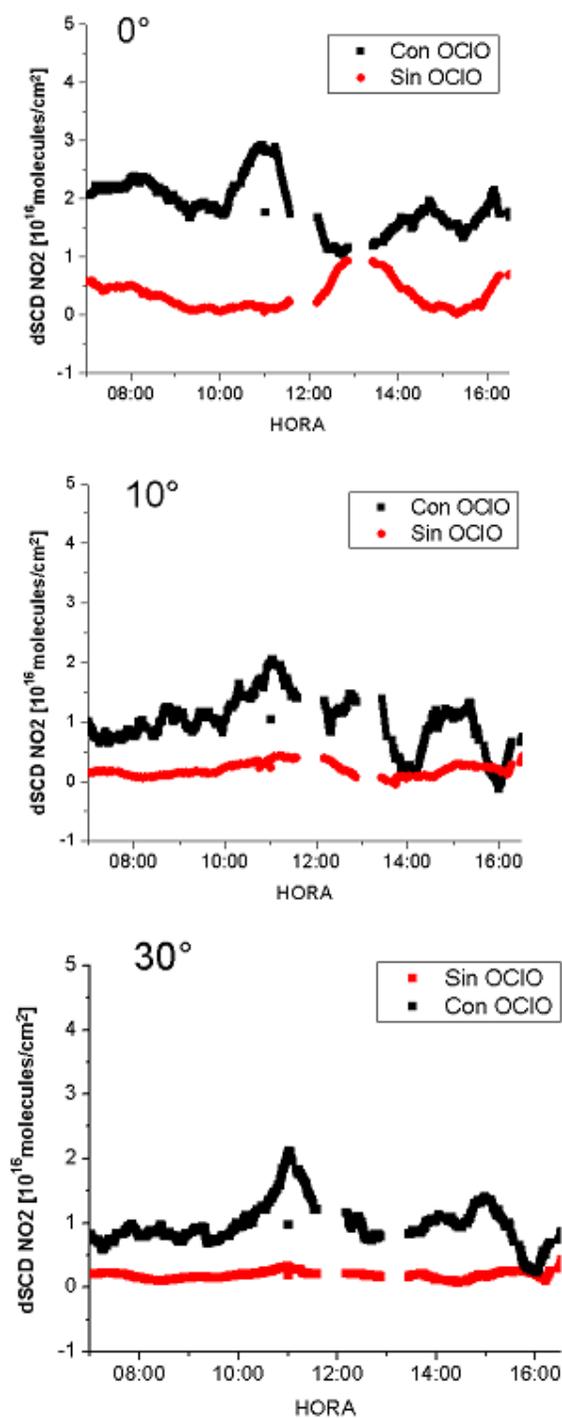


Figura 3.3: dSCD de  $NO_2$  considerando (negro) y despreciando (rojo) la sección eficaz del OCIO en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados, para ángulos de elevación del telescopio  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  y  $30^\circ$ , el día 23 de noviembre de 2014.

Tabla 3.2: Promedios de las dSCD de  $NO_2$  considerando y despreciando la sección eficaz del OCIO en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para el día 23 de noviembre con ángulos de elevación del telescopio  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  y  $30^\circ$

Ángulo de elevación	dSCD de $NO_2$ promedio	
	Con OCIO	Sin OCIO
$0^\circ$	$1.90 \times 10^{16}$ moléculas/ $cm^2$	$0.31 \times 10^{16}$ moléculas/ $cm^2$
$10^\circ$	$1.16 \times 10^{16}$ moléculas/ $cm^2$	$0.21 \times 10^{16}$ moléculas/ $cm^2$
$30^\circ$	$0.93 \times 10^{16}$ moléculas/ $cm^2$	$0.17 \times 10^{16}$ moléculas/ $cm^2$

Se argumenta que el HCl de origen marino contribuye al rededor de  $2 \times 10^8$  toneladas por año a la atmósfera, producto que puede ser comparado con emisiones volcánicas, estimadas aproximadamente en  $9 \times 10^6$  toneladas por año [34], y el HCl una vez liberado a la atmósfera se recombina hasta formar OCIO en la atmósfera a través de las siguientes reacciones:



Sirviendo el ozono como catalizador en las reacciones [34]. En vista que El Salvador es un país ubicado junto al Oceano Pacífico, además de considerar que la región centroamericana está comprendida entre los oceanos Pacífico y Atlántico, se podría pensar la posibilidad de OCIO atmosférico en la región. Además, moléculas de OCIO se pueden producir en la atmósfera a través de la reacción



Y se reporta que alrededor del 52% de la carga de BrO en la atmósfera es atribuido a la actividad humana [47].

### 3.6. Selección de "shift" y "squeeze"

Hasta ahora se ha seleccionado una ventana espectral de 375nm a 390nm, involucrando las secciones eficaces;  $NO_2$ , HONO,  $O_4$  y OCIO en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados, así como un polinomio de orden 3 que se ajusta a las variaciones lentas con respecto a la longitud de onda.

Para la selección de los parámetros instrumentales; "shift" y "squeeze", se realizaron cinco variaciones por cada parámetro en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados a los 449 espectros medidos el día 23 de noviembre de 2014, entendidas en el presente trabajo como intervalos que oscilan entre cero y un píxeles; cero para el caso particular del "shift" y en uno para el caso particular del "squeeze".

### Intervalos de variación de "shift" con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5

-2.5 a 2.5  
-2 a 2  
-1.5 a 1.5  
-1 a 1  
-0.5 a 0.5

Las dSCD de  $NO_2$  para los diferentes intervalos de "shift" con squeeze fijo entre 0.5 a 1.5 se muestran en la Figura 3.4 de donde se observan considerables variaciones para cada intervalo.

En la tabla 3.3 se muestran los valores promedios de las dSCD de  $NO_2$  para los diferentes intervalos de "shift" correspondientes a los ángulos de elevación  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$  de los 449 espectros medidos el día 23 de noviembre de 2014.

Tabla 3.3: Promedios de las dSCD de  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift" con "squeeze" fijo entre -0.5 a 1.5 en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para el día 23 de noviembre con ángulos de elevación del telescopio  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$

Intervalo de "shift"	Promedios de dSCD de $NO_2$		
	$0^0$ [moléculas/ $cm^2$ ]	$10^0$ [moléculas/ $cm^2$ ]	$30^0$ [moléculas/ $cm^2$ ]
<b>-0.5 a 0.5</b>	$1.587 \times 10^{16}$	$1.508 \times 10^{16}$	$1.983 \times 10^{16}$
<b>-1 a 1</b>	$1.855 \times 10^{16}$	$1.451 \times 10^{16}$	$1.760 \times 10^{16}$
<b>-1.5 a 1.5</b>	$2.275 \times 10^{16}$	$1.113 \times 10^{16}$	$1.479 \times 10^{16}$
<b>-2 a 2</b>	$2.275 \times 10^{16}$	$1.087 \times 10^{16}$	$1.301 \times 10^{16}$
<b>-2.5 a 2.5</b>	$2.018 \times 10^{16}$	$0.749 \times 10^{16}$	$0.938 \times 10^{16}$

Además en la tabla 3.4 se muestran los promedios y sumatorias de los valores RMS para la variación de este parámetro, resultando estadísticamente mejor para intervalos más anchos que corresponden en la figura 3.4 a valores más altos en las dSCD de  $NO_2$ . Estadísticamente es mejor, ya que a medida que el intervalo del parámetro "shift" se incrementa, el número de iteraciones del algoritmo (Fit no lineal de Levenberg - Marquardt [38]) que desarrolla el

## Variación de shift con squeeze (0.5 a 1.5)

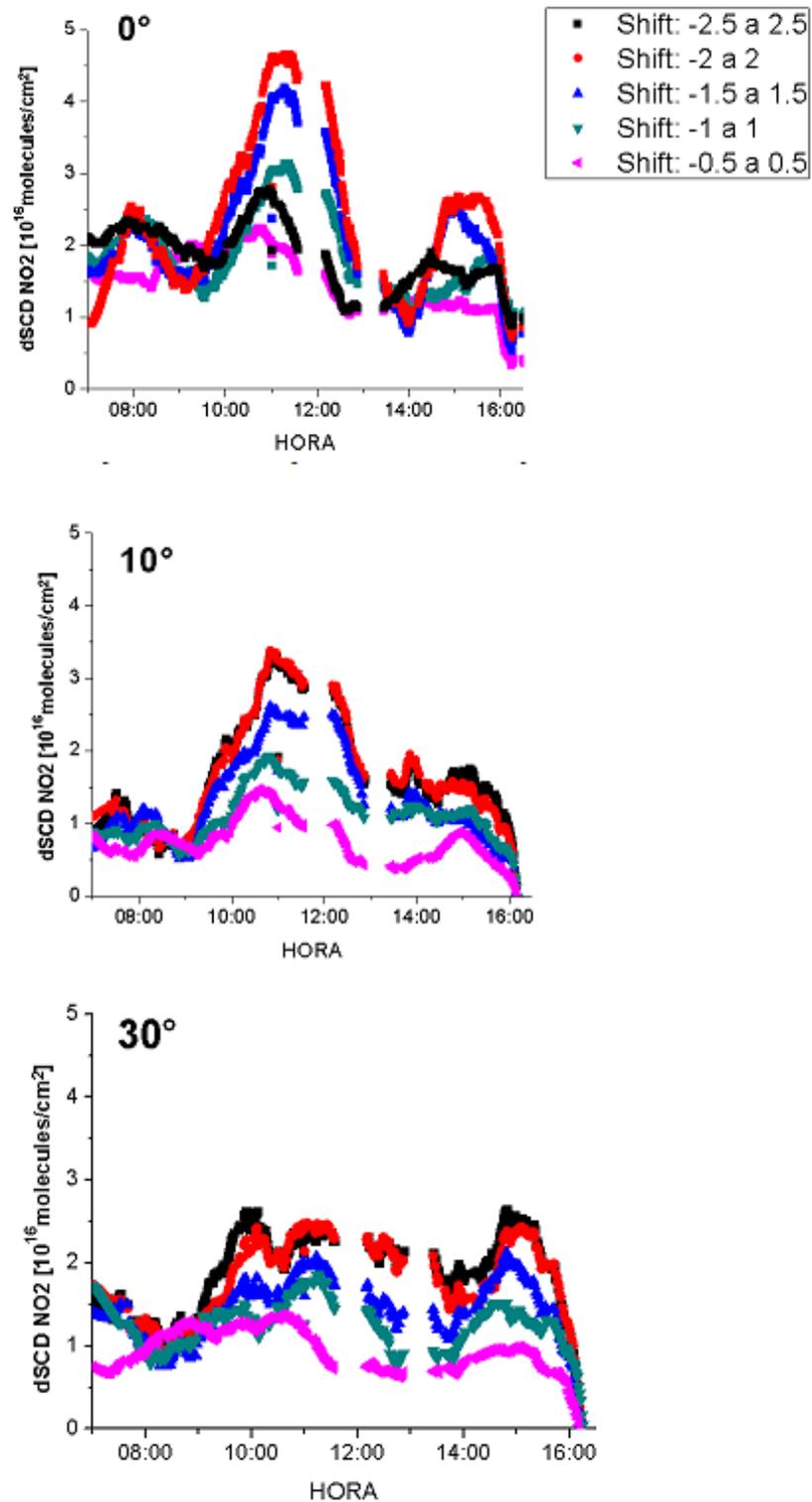


Figura 3.4: dSCD de  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift" con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 para los ángulos de elevación del telescopio;  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  y  $30^\circ$  correspondientes al día 23 de noviembre de 2014.

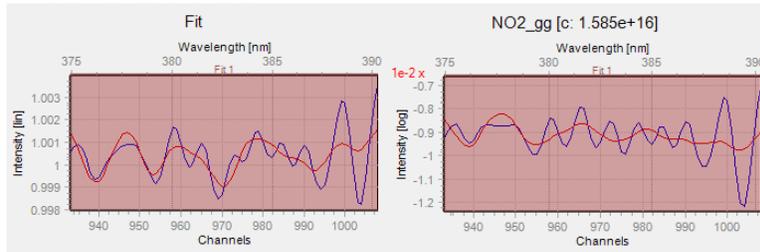
ajuste se reduce, en consecuencia, se reduce la dispersión del error. Pero para seleccionar el intervalo de "shift" que físicamente se ajuste mejor, se seleccionó aleatoriamente un espectro de los 449 siendo este el número 150 (para cada ángulo de elevación) correspondiente a las 9:38am (en los anexos se muestra para otra hora del día). En la figura 3.5 se muestran los ajustes para el espectro medido en la ventana espectral establecida y el ajuste para el  $NO_2$  en los diferentes intervalos de "shift" en estudio a  $0^0$  como ángulo de elevación del telescopio, de donde se observa que para el intervalo comprendido entre -1 y 1 el ajuste es más a fin con el espectro, tendencia que se observa en las figuras 3.6 y 3.7 correspondientes a los espectros medidos a las 9:38am. a los ángulos  $10^0$  y  $30^0$  respectivamente. Por lo tanto el intervalo de "shift" seleccionado será el comprendido entre -1 y 1. Cabe mencionar que el empleo del espectrógrafo USB4000 UV-VIS, genera un error estándar de 26 % en las dSCD debido al corrimiento ("shift") de los intervalos estudiados y en las longitudes de onda comprendidas en la ventana espectral estudiada, causado principalmente por la convolución de la función del espectrógrafo con las secciones eficaces como se explicó en la fundamentación teórica, además, otros autores reportan que la incerteza debida a "shift" y "squeeze" en las dSCD generada en el fit no lineal se encuentra arriba del 15 %, de tal forma que solo para el error total generado por un "shift" puede ser de hasta un 50 % [40]. En el Anexo 2 se muestran los fits correspondientes a los espectros medidos a las 2:33pm el 23 de noviembre de 2014, con las mismas variaciones en los intervalos de "shift".

Tabla 3.4: Promedios y sumatorias de valores RMS de las dSCD de  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift" con squeeze fijo entre -0.5 a 1.5 en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para el día 23 de noviembre con ángulos de elevación del telescopio  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$

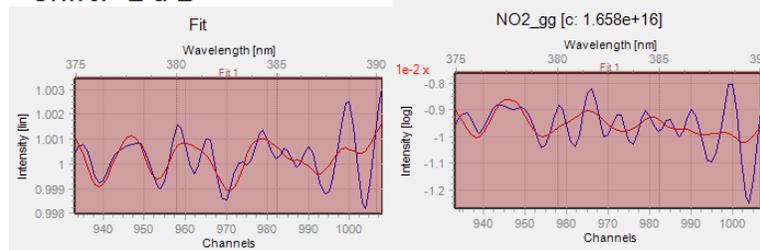
Intervalo de "shift"	Promedios y sumatorias de valores RMS de $NO_2$					
	$0^0$		$10^0$		$30^0$	
	Promedio	Sumatoria	Promedio	Sumatoria	Promedio	Sumatoria
<b>-2.5 a 2.5</b>	8.05145 $\times 10^{-4}$	0.39605	4.7934 $\times 10^{-4}$	0.27326	5.2514 $\times 10^{-4}$	0.29413
<b>-2 a 2</b>	8.1452 $\times 10^{-4}$	0.45038	4.8642 $\times 10^{-4}$	0.27654	5.31015 $\times 10^{-4}$	0.29782
<b>-1.5 a 1.5</b>	8.2983 $\times 10^{-4}$	0.45589	4.98355 $\times 10^{-4}$	0.28496	5.4813 $\times 10^{-4}$	0.30639
<b>-1 a 1</b>	8.2983 $\times 10^{-4}$	0.46273	5.157 $\times 10^{-4}$	0.29374	5.651 $\times 10^{-4}$	0.31506
<b>-0.5 a 0.5</b>	8.669 $\times 10^{-4}$	0.48249	5.3468 $\times 10^{-4}$	0.30869	5.9067 $\times 10^{-4}$	0.33123

### 0° Squeeze (0.5 a 1.5)

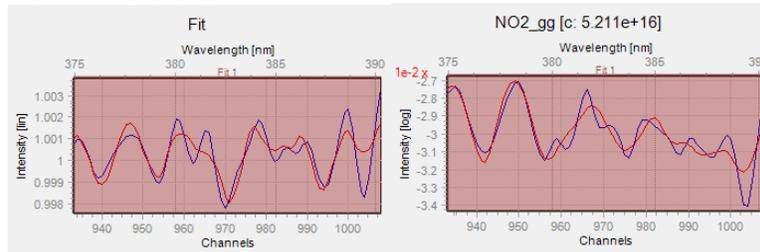
Shift: -2.5 a 2.5



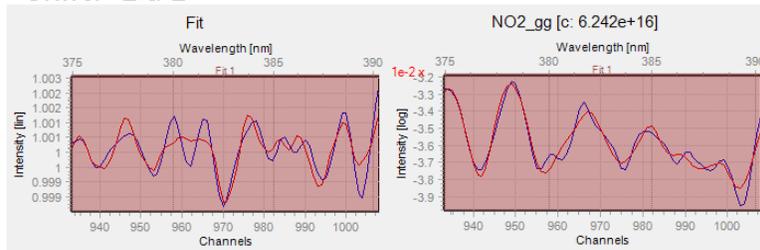
Shift: -2 a 2



Shift: -1.5 a 1.5



Shift: -1 a 1



Shift: -0.5 a 0.5

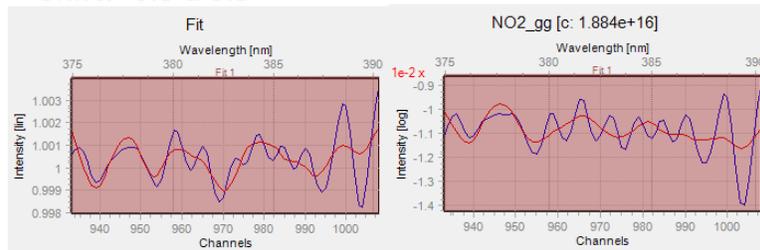
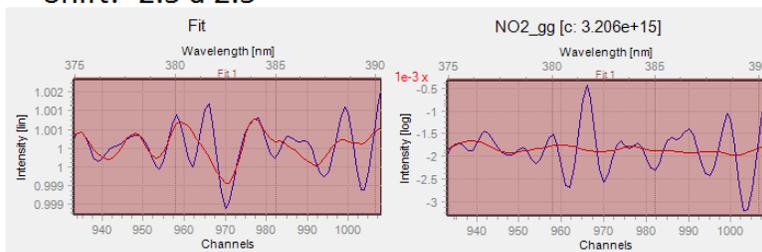


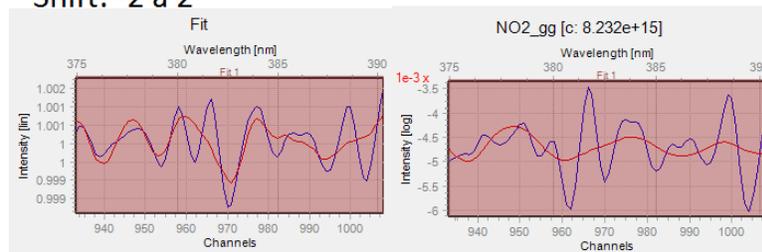
Figura 3.5: Fit del espectro medido a las 9:38am a 0° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift", con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 (El juste corresponde a las líneas rojas).

**10° Squeeze (0.5 a 1.5)**

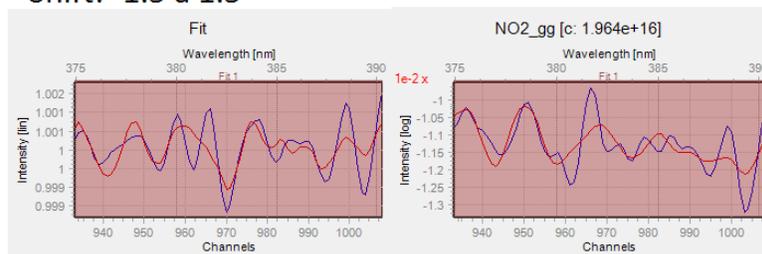
Shift: -2.5 a 2.5



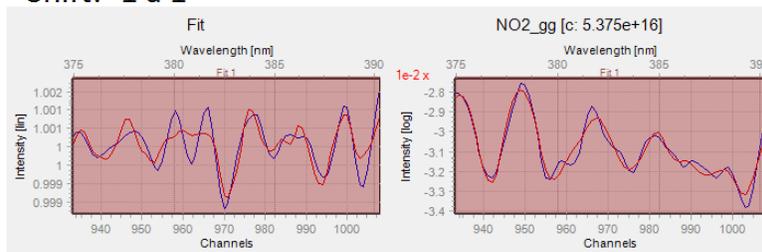
Shift: -2 a 2



Shift: -1.5 a 1.5



Shift: -1 a 1



Shift: -0.5 a 0.5

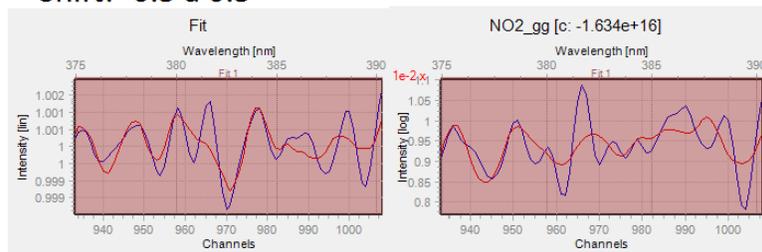
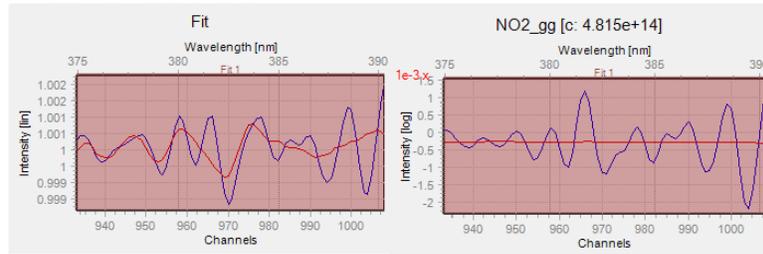


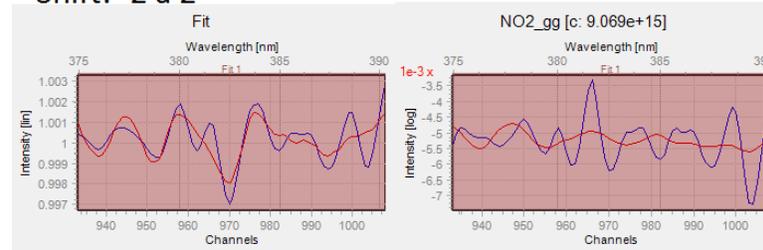
Figura 3.6: Fit del espectro medido a las 9:38am a  $10^0$  el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift", con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 (El juste corresponde a las líneas rojas).

**30° Squeeze (0.5 a 1.5)**

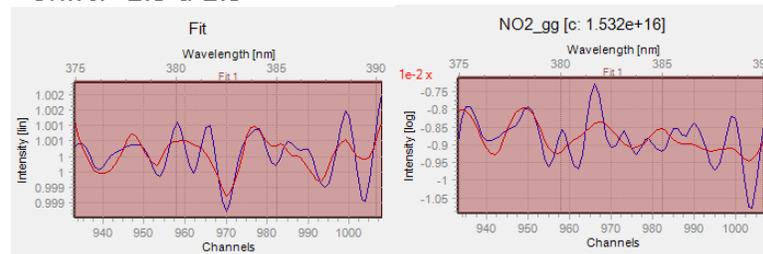
Shift: -2.5 a 2.5



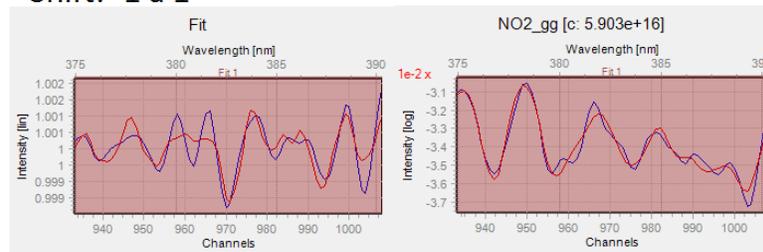
Shift: -2 a 2



Shift: -1.5 a 1.5



Shift: -1 a 1



Shift: -0.5 a 0.5

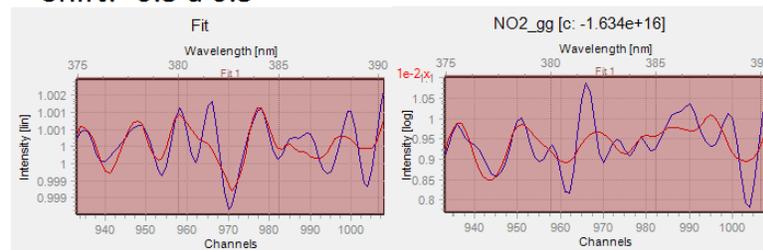


Figura 3.7: Fit del espectro medido a las 9:38am a 30° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift", con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 (El juste corresponde a las líneas rojas).

**Intervalos de variación de "squeeze" con "shift" fijo entre -1 a 1**

0 a 2  
0.2 a 1.8  
0.5 a 1.5  
0.8 a 1.2  
0.9 a 1.1

Las dSCD de  $NO_2$  para los diferentes intervalos de "squeeze" con "shift" fijo entre -1 a 1 se muestran en la Figura 3.8 de donde se observan nuevamente considerables variaciones para cada intervalo, menos pronunciadas que el caso anterior con los intervalos de "shift" ya que se ha establecido el intervalo más idóneo para dicho parámetro.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores promedios de las dSCD de  $NO_2$  para los diferentes intervalos de "squeeze" correspondientes a los ángulos de elevación  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$  de los 449 espectros medidos el día 23 de noviembre de 2014, resultando un error estándar de las dSCD del 24 % debido al squeeze.

En la Tabla 3.6 se muestran los promedios y sumatorias de los valores RMS para la variación de este parámetro, resultando nuevamente estadísticamente mejor para intervalos más anchos que corresponden en la Figura 3.8 a valores más altos en las dSCD de  $NO_2$ . Análogamente a la selección del intervalo de "shift", se estudiará para el parámetro "squeeze" con los espectros medidos a las 9:38am en los tres ángulos de elevación del telescopio. En la Figura 3.9 se muestran los ajustes para el espectro medido en la ventana espectral establecida y el ajuste para el  $NO_2$  en los diferentes intervalos de "squeeze" en estudio a  $0^0$  como ángulo de elevación del telescopio, de donde se observa que para el intervalo comprendido entre 0.8 y 1.2 el ajuste es más a fin con el espectro, tendencia que también se observa en las Figuras 3.10 y 3.11 correspondientes a los espectros medidos a las 9:38am. a los ángulos  $10^0$  y  $30^0$  respectivamente. Por lo tanto el intervalo de squeeze seleccionado será el comprendido entre 0.8 y 1.2. En el Anexo 2 se muestran los fits correspondientes a los espectros medidos a las 2:33pm el 23 de noviembre de 2014, con las mismas variaciones en los intervalos de "squeeze", y en el Anexo 1 se muestran las variaciones diurnas de las dSCD para el  $NO_2$  y  $O_4$  aplicando la selección de estos parámetros en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados.

Tabla 3.5: Promedios de las dSCD de  $NO_2$  para diferentes intervalos de "squeeze" con "shift" fijo entre -1 a 1 en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para el día 23 de noviembre con ángulos de elevación del telescopio  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$

Intervalo de "squeeze"	Promedios de dSCD de $NO_2$		
	$0^0$ [moléculas/ $cm^2$ ]	$10^0$ [moléculas/ $cm^2$ ]	$30^0$ [moléculas/ $cm^2$ ]
<b>0 a 2</b>	$1.962 \times 10^{16}$	$1.351 \times 10^{16}$	$1.174 \times 10^{16}$
<b>0.2 a 1.8</b>	$1.967 \times 10^{16}$	$1.358 \times 10^{16}$	$1.089 \times 10^{16}$
<b>0.5 a 1.5</b>	$1.855 \times 10^{16}$	$1.301 \times 10^{16}$	$1.087 \times 10^{16}$
<b>0.8 a 1.2</b>	$2.018 \times 10^{16}$	$1.211 \times 10^{16}$	$1.020 \times 10^{16}$
<b>0.9 a 1.1</b>	$1.375 \times 10^{16}$	$0.805 \times 10^{16}$	$0.615 \times 10^{16}$

Tabla 3.6: Promedios y sumatorias de valores RMS de las dSCD de  $NO_2$  para diferentes intervalos de "squeeze" con "shift" fijo entre -1 a 1 en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para el día 23 de noviembre con ángulos de elevación del telescopio  $0^0$ ,  $10^0$  y  $30^0$

Intervalo de "squeeze"	Promedios y sumatorias de valores RMS de $NO_2$					
	$0^0$		$10^0$		$30^0$	
	Promedio	Sumatoria	Promedio	Sumatoria	Promedio	Sumatoria
<b>0 a 2</b>	8.2983 $\times 10^{-4}$	0.46195	5.1428 $\times 10^{-4}$	0.29313	5.63845 $\times 10^{-4}$	0.31431
<b>0.2 a 1.8</b>	8.2983 $\times 10^{-4}$	0.46197	5.1428 $\times 10^{-4}$	0.29349	5.63845 $\times 10^{-4}$	0.31441
<b>0.5 a 1.5</b>	8.2983 $\times 10^{-4}$	0.46273	5.157 $\times 10^{-4}$	0.29374	5.651 $\times 10^{-4}$	0.31506
<b>0.8 a 1.2</b>	8.3687 $\times 10^{-4}$	0.4670	5.268 $\times 10^{-4}$	0.29872	5.7675 $\times 10^{-4}$	0.32011
<b>0.9 a 1.1</b>	8.6614 $\times 10^{-4}$	0.47916	5.3972 $\times 10^{-4}$	0.30775	5.9518 $\times 10^{-4}$	0.33007

## Variación de Squeeze con Shift (-1 a 1)

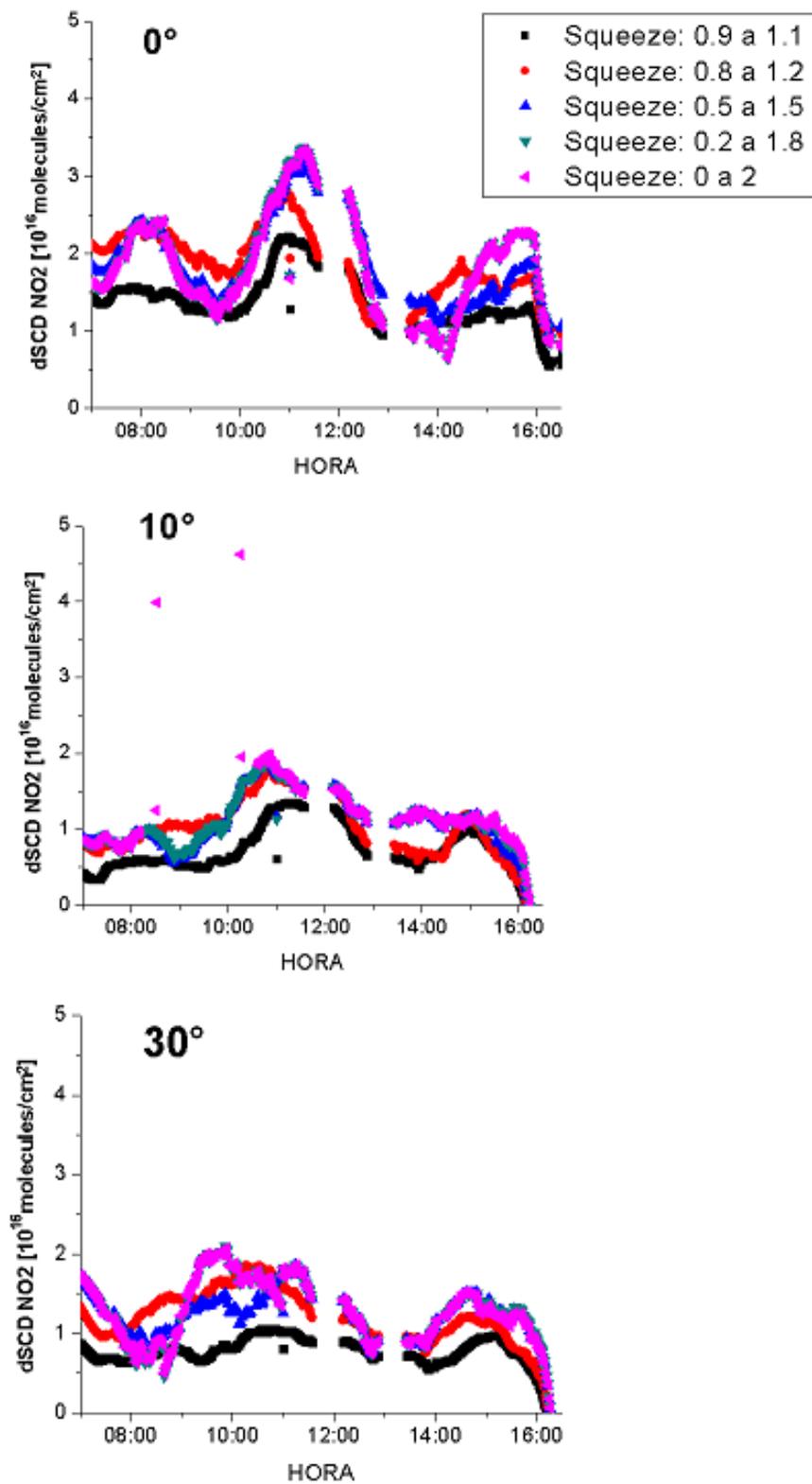
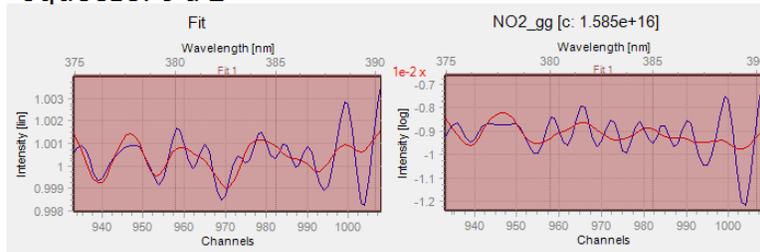


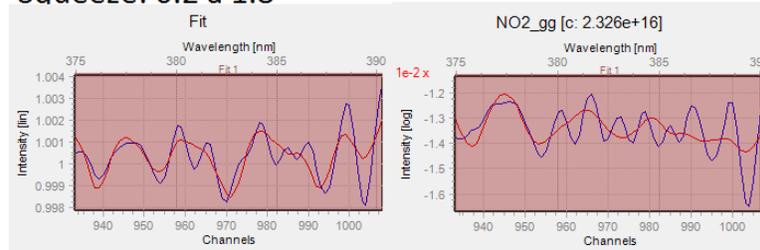
Figura 3.8: dSCD de  $\text{NO}_2$  para diferentes intervalos de "squeeze" con "shift" fijo entre -1 a 1 para los ángulos de elevación del telescopio;  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  y  $30^\circ$  correspondientes al día 23 de noviembre de 2014.

0° Shift (-1 a 1)

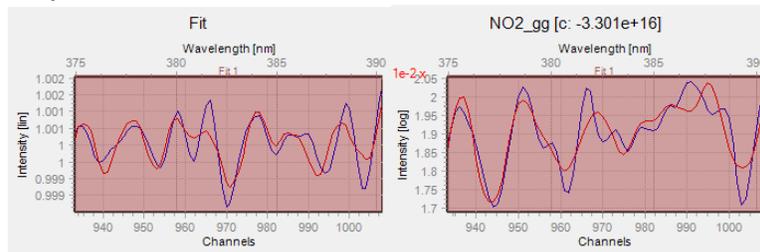
Squeeze: 0 a 2



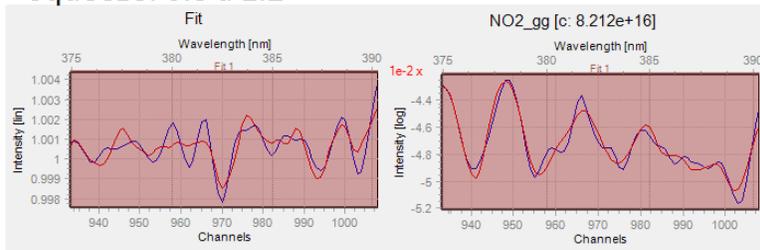
Squeeze: 0.2 a 1.8



Squeeze: 0.5 a 1.5



Squeeze: 0.8 a 1.2



Squeeze: 0.9 a 1.1

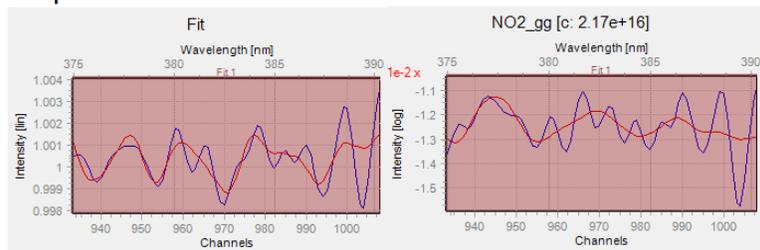
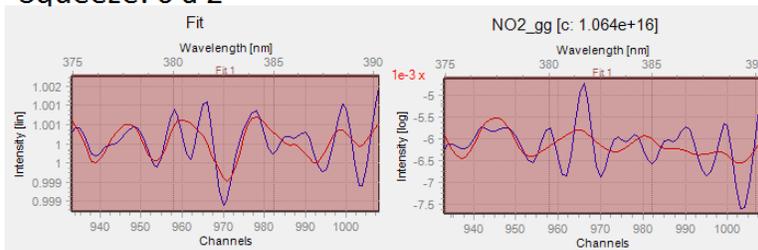


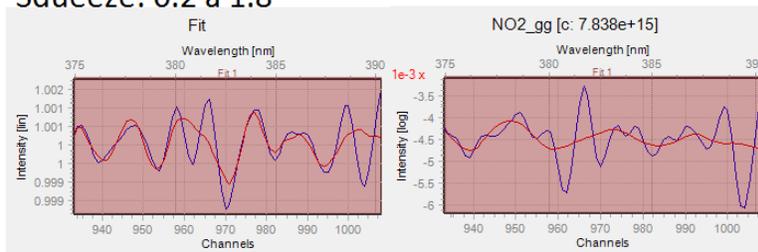
Figura 3.9: Fit del espectro medido a las 9:38am a 0° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "squeeze", con "shift" fijo entre -1 a 1 (El juste corresponde a las líneas rojas).

10° Shift (-1 a 1)

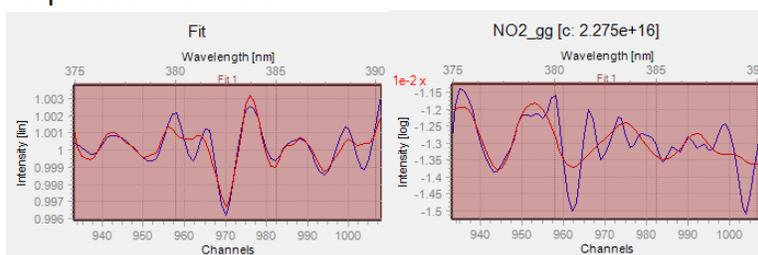
Squeeze: 0 a 2



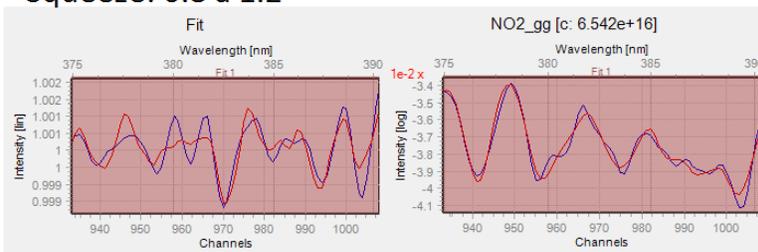
Squeeze: 0.2 a 1.8



Squeeze: 0.5 a 1.5



Squeeze: 0.8 a 1.2



Squeeze: 0.9 a 1.1

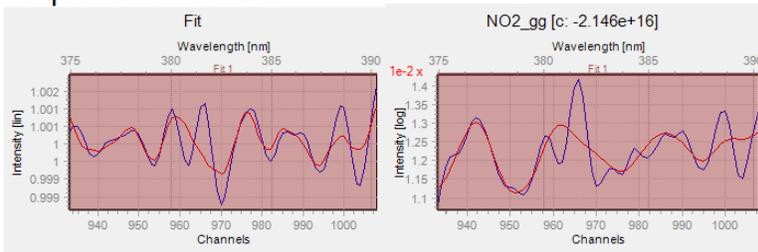
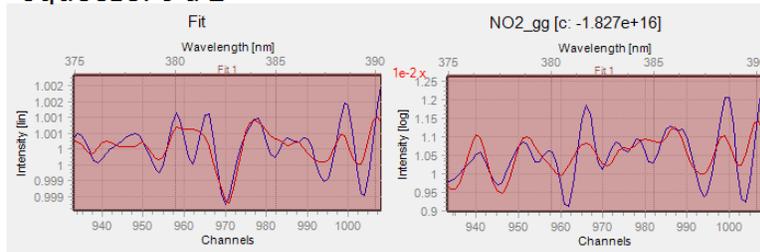


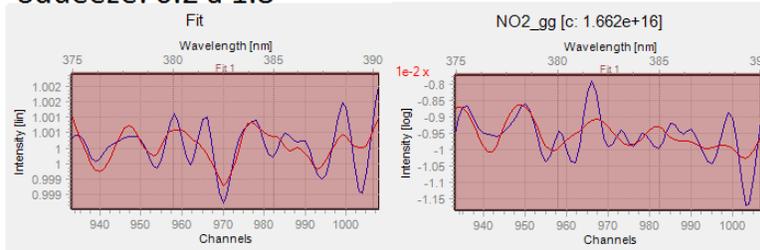
Figura 3.10: Fit del espectro medido a las 9:38am a  $10^0$  el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "squeeze", con "shift" fijo entre -1 a 1 (El juste corresponde a las líneas rojas).

**30° Shift (-1 a 1)**

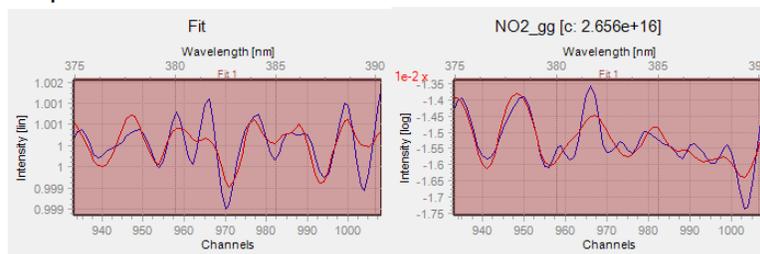
Squeeze: 0 a 2



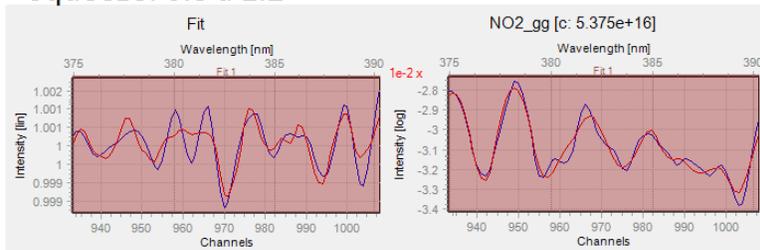
Squeeze: 0.2 a 1.8



Squeeze: 0.5 a 1.5



Squeeze: 0.8 a 1.2



Squeeze: 0.9 a 1.1

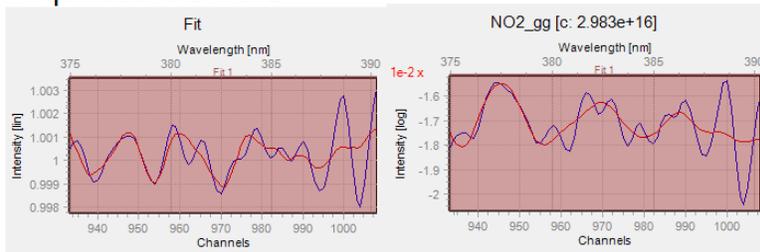


Figura 3.11: Fit del espectro medido a las 9:38am a 30° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "squeeze", con "shift" fijo entre -1 a 1 (El juste corresponde a las líneas rojas).

# Capítulo 4

## Conclusiones y recomendaciones

Durante el desarrollo de este trabajo se obtuvieron resultados importantes, para tomar en consideración en futuras medidas de gases traza con la técnica DOAS. Aquí, se muestra particularmente para una ventana espectral comprendida entre 375nm y 390nm.

### 4.1. Conclusiones

Para la determinación de densidades de gases traza en la atmósfera de San Salvador con espectroscopia óptica de absorción diferencial multi - ejes (MAX - DOAS) se concluye un método de estudio de parámetros físicos e instrumentales en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados de las dSCD, iguales para todos los gases cuyas secciones eficaces de absorción se vean involucradas en la ventana espectral estudiada, comprendida entre 375nm a 390nm, resultando una vía idónea para la determinación de estas densidades:

- Involucrando en el ajuste no lineal de mínimos cuadrados, las secciones eficaces de absorción de los gases;  $NO_2$ , HONO,  $O_4$  y OCIO, como parámetros físicos seleccionados.
- Aplicando un polinomio de tercer orden en el ajuste, como otro parámetro físico.
- Con un intervalo de "shift" definido entre -1 a 1 (píxeles), como parámetro instrumental, alcanzándose una desviación estándar del 26 %.
- Y un intervalo de "squeeze" definido entre 0.8 a 1.2 (píxeles), como otro parámetro instrumental, alcanzándose una desviación estándar del 24 %.

- Para el  $NO_2$ , se obtuvieron los siguientes valores promedio de dSCD:  $2.0 \times 10^{16}$  moléculas/ $cm^2$  para  $0^\circ$  de elevación del telescopio,  $1.2 \times 10^{16}$  moléculas/ $cm^2$  para  $10^\circ$  y  $1.0 \times 10^{16}$  moléculas/ $cm^2$  para  $30^\circ$ .

## 4.2. Recomendaciones

Desarrollar un estudio análogo para los parámetros "shift" y "squeeze" para otros espectrógrafos que sean aplicados en la técnica DOAS, y estudiar la dispersión de errores en las dSCD debido a estos parámetros, para equipo con funciones del espectrógrafo que se aproximen a las funciones de los equipos con los que fueron medidas las secciones eficaces de la literatura.

Para estudiar las dSCD de  $NO_2$ , se recomienda confrontar con estadísticas de la flota vehicular que transita en la zona de estudio durante la campaña de medidas, así como las direcciones de vientos, para correlacionar con las variaciones de las dSCD de  $NO_2$ .

# Bibliografía

- [1] S. F. Schreier, A. Richter, J. W. Kaiser, y J. P. Burrows, *The empirical relationship between satellite-derived tropospheric  $\text{NO}_2$  and possible implications for fire emission rates of  $\text{NO}_x$*  (Atmos. Chem. Phys, European Geosciences Union), **4**, 2447–2466 (2014), p. 2.
- [2] Benjamín Lang y Rosendo Majano T., *El impacto ambiental de los medios de transporte en Centro América*, El Salvador (1999), p. 9.
- [3] F. Hendrick, B. Barret, *Retrieval of nitrogen dioxide stratospheric profiles from ground-based zenith-sky UV-visible observations: validation of the technique through correlative comparisons* Atmos. Chem. Phys., **4**, 2091–2106 (2004).
- [4] G. S. Meena, C. S. Bhosale y D. B. Jadhav, *Retrieval of stratospheric  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_2$  vertical profiles using zenith scattered light observations* J. Earth Syst. Sci . **115**, No. 3, June 2006, pp. 333–347.
- [5] Deanna Mendolia, *MAX-DOAS Measurements of Nitrogen Dioxide and Aerosol*, PhD Thesis, University of Toronto (2011). p. 6.
- [6] S. Twomey, B. Herman y R. Rabinoff, *An Extension to the Chahine Method of Inverting the Radiative Transfer Equation*, Institute of Atmospheric Physics, University of Arizona, Tucson 85721 (1977).
- [7] Ulrich Platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications*, Springer (2008).
- [8] S. Beirle, H. Sihler y T. Wagner, *Linearisation of the effects of spectral shift and stretch in DOAS analysis*, Atmos. Meas. Tech., **6**, 661–675 (2013).
- [9] Christoph Kern, *FP18/FP38 Atmospheric Trace Gases*, Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg, Germany (2008).

- [10] L. M. A. Alvarado, *Determinación de niveles de formaldehído en San Salvador con espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS)* Lic. Tesis, Universidad de El Salvador (2011).
- [11] Rainer Volkamer, *MAX-DOAS observation from ground, ship, and research aircraft: maximizing signal-to-noise to measure 'weak' absorbers*, SPIE **7462**, 746203 (2009), p. 105.
- [12] Gerd Hönninger, *Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS*, PhD Thesis, Germany (2002).
- [13] Adrian Doico, Thomasrastmann, Franz Schreier, *Numerical Regularization for Atmospheric Inverse Problem*, Springer, Germany (2010).
- [14] Andreas Richter, *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen*, PhD Thesis, University of Bremen, Germany (1997).
- [15] Stefan G. Kraus, *DOASIS A Framework Design for DOAS*, (Shaker Verlag, Germany, 2006), ISBN- 10: 3-8322- 5452-8, I SBN -13: 978- 3- 8322-5452-0.
- [16] Jochen Stutz y Ulrich Platt, *Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods*, **35** 0003-6935, Germany (1996).
- [17] Organización Mundial Para la Salud (OMS), *Calidad del Aire y Salud*, Nota descriptiva NO. 313, Septiembre de 2011.
- [18] B. Jang y R. Majano, *El impacto ambiental de los medios de transporte en Centro América*, 1999.
- [19] Joanne Green, *La Calidad del Aire en América Latina: Una visión panorámica*, Clean Air Institute (CAI), EUA, Washington D. C. (2013).
- [20] Unidad de Medio Ambiente de la Corte Suprema de Justicia, *Revista Jurídica Ambiental*, El Salvador (2013), p 13.
- [21] L. M. A. Alvarado, B. L. Mendoza y C. Rudamas, *Medidas de HCHO en San Salvador con DOAS multi-ejes*, Proceedings de el Segundo Simposio de la Facultad de CCNN y Matemática y la red CADAN:R, Universidad de El Salvador, San Salvador, El Salvador, 9 y 10 de diciembre, 2010.

- [22] B. L. Mendoza, L. M. A. Alvarado y C. Rudamas, Medidas de dióxido de nitrógeno y ozono troposférico en la atmósfera salvadoreña, Proceedings de el I Congreso Centroamericano de Investigación CADAN:R 2010, San José, Costa Rica, 23 y 24 de septiembre, 2010.
- [23] L. M. A. Alvarado, B. L. Mendoza y C. Rudamas, 'Estudio de los niveles de formaldehído mediante espectroscopia Óptica', Proceedings de el I Congreso Centroamericano de Investigación CADAN:R 2010, San José, Costa Rica, 23 y 24 de septiembre, 2010.
- [24] Edwin Adverdi Pérez, Lic. Tesis, Universidad de El Salvador, El Salvador (2013), p. 22.
- [25] Ocean Optics USB4000 Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual.
- [26] Ocean Optics, Installation and Operation Manual, Halma Group Company, USA (2008).
- [27] B. Galle, C. Oppenheimer, A. Geyer, A. McGonigle, M. Edmonds, L. Horrocks, J. Volcanol. Geotherm. Res. **119**, 241 (2002).
- [28] O. Ibrahim, PhD Thesis, University of Heidelberg (2009), p. 35.
- [29] Ocean Optics, USB Optical Bench Options [en línea]. Disponible en <http://www.oceanoptics.com/technical/detectortoshibatcd1304ap.pdf> [Última consulta: 08 de junio de 2015].
- [30] D. Adukpo, Msc Thesis, University of Bremen, Characterisation of a MAX-DOAS Instrument and Applications to Satellite Validation, Germany (2003).
- [31] Aben., I., D.M. Stam, and F. Helderma, *The Ring effect in skylight polarisation*, Geophys. Res. Lett., **28**, 519-522 (2001).
- [32] Weather Underground. History for San Salvador, El Salvador [en línea]. febrero de 2011 [citado 20 de febrero de 2011]. Disponible en <http://www.wunderground.com/history/airport/MSSS/2014/11/20/DailyHistory.html?MR=1> [última consulta: 20 de junio de 2015].
- [33] Thomas Lehmann, DOASIS Tutorial, Institute of Environmental Physics University of Heidelberg, Germany (2008).
- [34] Steven C. Wofsy y Michael B. McElroy, *HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and ClO<sub>x</sub>: Their role in atmospheric photochemistry*, Center for Earth and Planetary Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA (1973).

- [35] J. Gliß, *OCIO and BrO observations in the volcanic plume of Mt. Etna – implications on the chemistry of chlorine and bromine species in volcanic plumes*, Institute for Environmental Physics, Heidelberg, Germany (2014).
- [36] G. S. Meena and D. B. Jadhav, *Study, Institutu of diurnal and seasonal variation of atmospheric NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>4</sub> in Pune, India*, Indian institute of Tropical Meteorology, Pashan, Pune, India (2007).
- [37] Air Quality Data Reports, Environmental Information Centre, Maharashtra Pollution Control Board, bajo los proyectos NEERI y NAMP, India (1990 a 2008).
- [38] Roberto Rodríguez, *Informe del estado del medio ambiente de El Salvador*, El Salvador 2006.
- [39] Barbara Dix, *Spectroscopic Measurements of Atmospheric Trace Gases on Long-Distance Flights*, PhD Thesis, Germany (2007). p. 13-64.
- [40] Jochen Stutz y Ulrich Platt, *Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods*, **30**, 0003-6935, Alemania (1996).
- [41] M. F. Mérienne, A. Jenouvrier y B. Coquart, *The NO<sub>2</sub> Absorption Spectrum. I: Absorption Cross-Sections at Ambien*, Journal of Atmospheric Chemistry, **20**: 281-297, 1995.
- [42] A. Bongartz, J. Kames y U. Schurath, *Experimental Determination of HONO Mass Accommodation Coefficients Using Two Different Techniques*, Journal of Atmospheric Chemistry, **18**: 149-169, 1994.
- [43] Ryan Thalman y Rainer Volkamer, *Temperature dependent absorption cross-sections of O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> collision pairs between 340 and 630 nm and at atmospherically relevant pressure*, Phys. Chem. **10**: 1039/c3cp50968k, 2013.
- [44] Andreas Wahner, Geoffrey S. Tyndall y A. R. Ravishankara, *Absorption Cross Sections for OCIO as a Function of Temperature in the Wavelength Range 240-480 nm*, J. Phys. Chem, **91** , 2134-2738, 1987.
- [45] K. Clemer, M. Van Roozendaal, C. Fayt, F. Hendrick, C. Hermans, G. Pinardi, R. Spurr, P. Wang y M. De Maziere, *Multiple wavelength retrieval of tropospheric aerosol optical properties from MAXDOAS measurements in Beijing*, Atmos. Meas. Tech., **3** , 863-878 (2010).

- [46] B. Dix, C. A. M. Brenninkmeijer, U. Frieß, T. Wagner y U. Platt, *Airborne multi-axis DOAS measurements of atmospheric trace gases on CARIBIC long-distance flights*, Atmos. Meas. Tech., **2** , 639–652 (2009).
- [47] H. Oetjen, F. Wittrock, A. Richter, M. P. Chipperfield, T. Medeke, N. Sheode, B.-M. Sinnhuber, M. Sinnhuber y J. P. Burrows, *Evaluation of stratospheric chlorine chemistry for the Arctic spring 2005 using modelled and measured OClO column densities*, Atmos. Chem. Phys., **11** , 689–703 (2011).
- [48] S. Beirle, H. Sihler y T. Wagner, *Linearisation of the effects of spectral shift and stretch in DOAS analysis*, Atmos. Meas. Tech., **6** , 661–675 (2013).

# Anexo 1

## Variación diurna de las dSCD de $NO_2$ y $O_4$

Aquí se muestra la variación diurna de las dSCD de  $NO_2$  y  $O_4$  para el período comprendido del 20 al 23 de noviembre de 2014, calculadas con los parámetros antes estudiados y establecidos. Los resultados se muestran en la Figura 4.1.

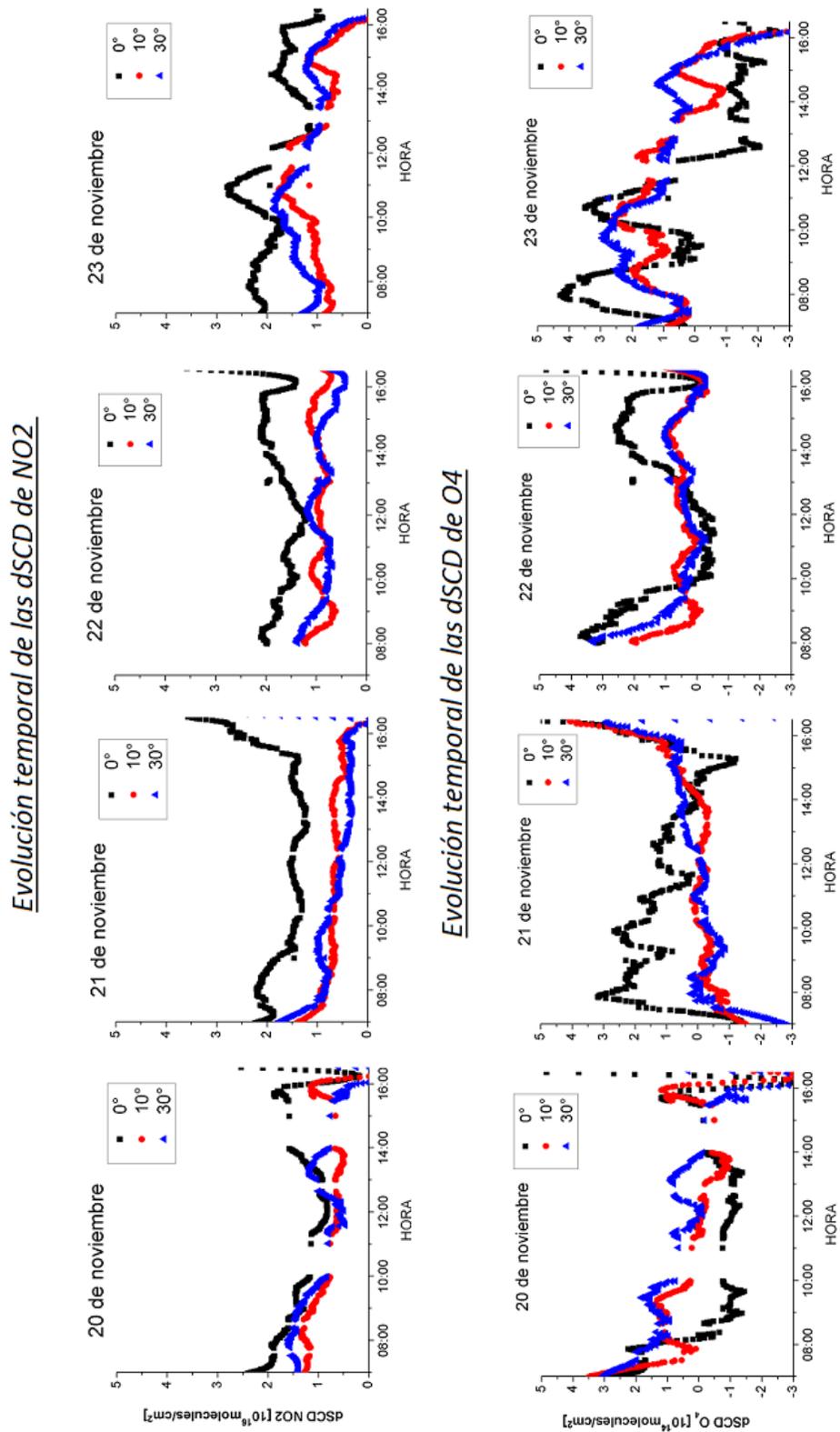


Figura 4.1: Variación diurna de las dSCD de NO<sub>2</sub> y O<sub>4</sub> para los días comprendidos del 20 al 23 de noviembre de 2014 para los ángulos de elevación del telescopio; 0<sup>0</sup>, 10<sup>0</sup> y 30<sup>0</sup>.

# Anexo 2

Fits para el  $NO_2$  de los espectros medidos a las 2:33p.m.

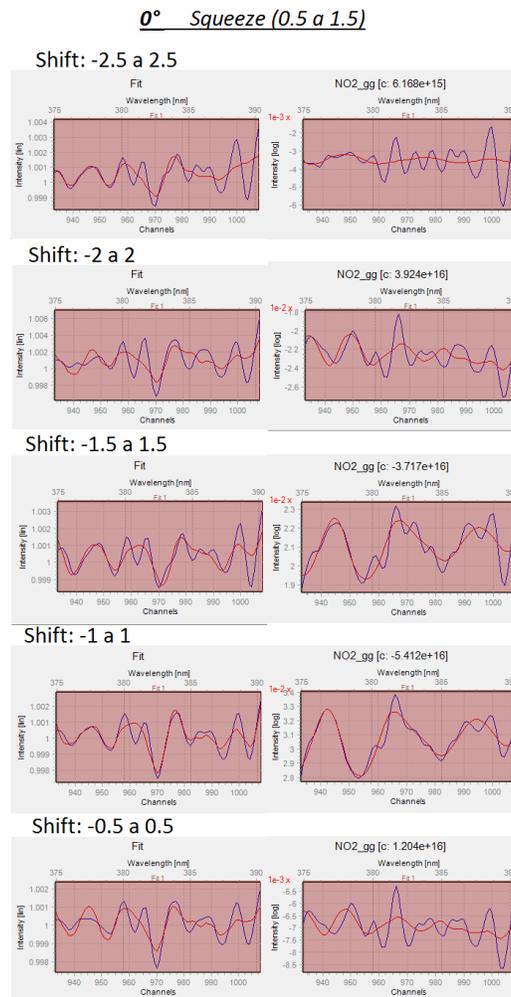
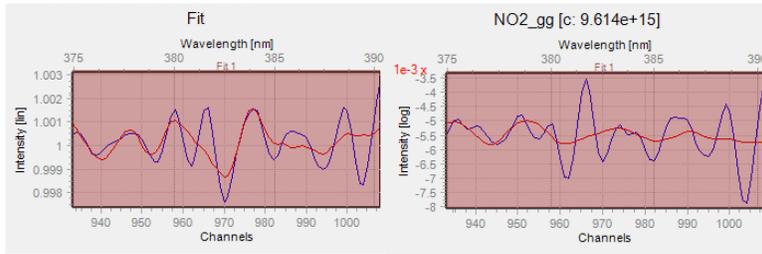


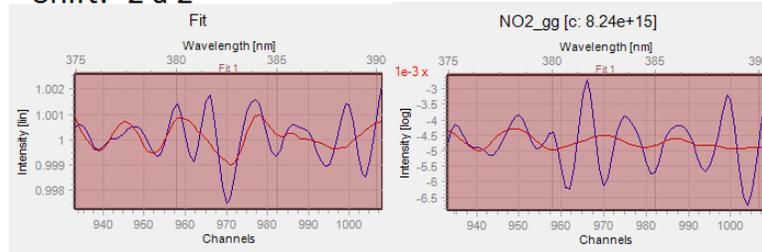
Figura 4.2: Fit del espectro medido a las 2:33pm a  $0^0$  el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift", con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 (Fit corresponde a las líneas rojas).

**10° Squeeze (0.5 a 1.5)**

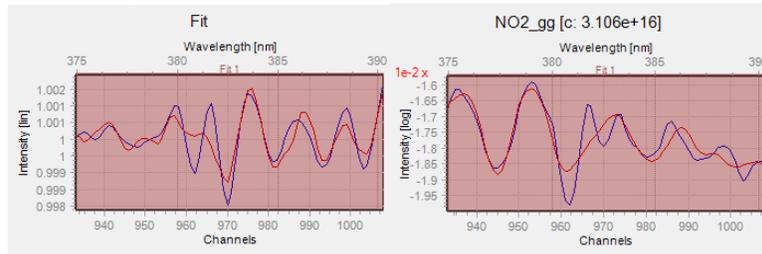
Shift: -2.5 a 2.5



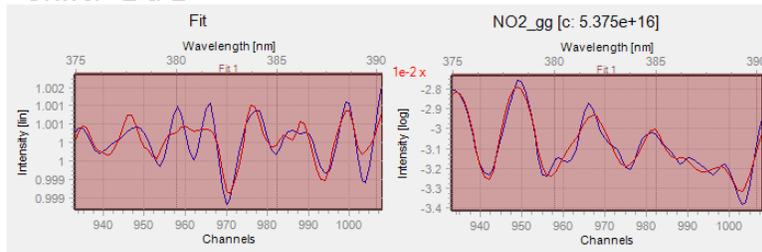
Shift: -2 a 2



Shift: -1.5 a 1.5



Shift: -1 a 1



Shift: -0.5 a 0.5

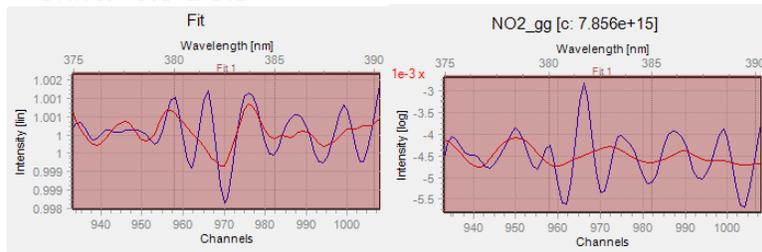
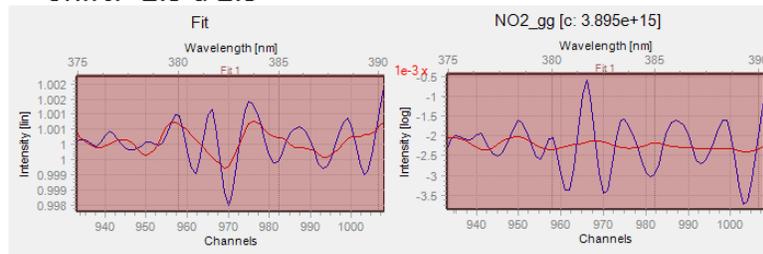


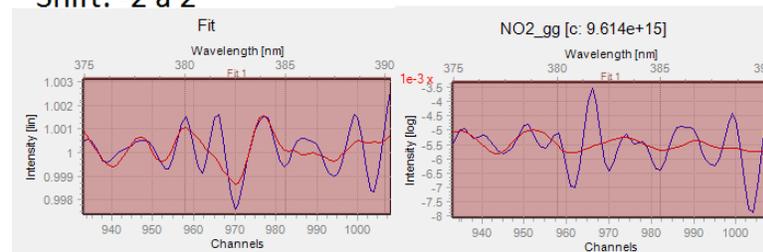
Figura 4.3: Fit del espectro medido a las 2:33pm a  $10^0$  el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift", con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 (Fit corresponde a las líneas rojas).

### 30° Squeeze (0.5 a 1.5)

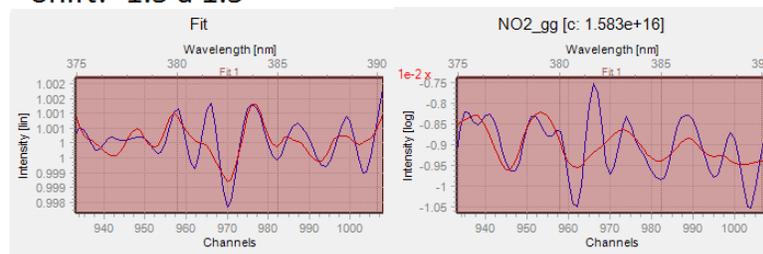
Shift: -2.5 a 2.5



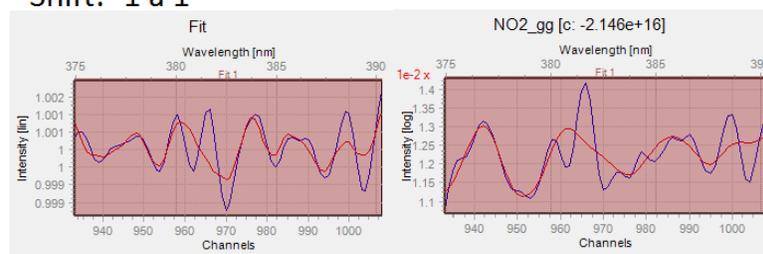
Shift: -2 a 2



Shift: -1.5 a 1.5



Shift: -1 a 1



Shift: -0.5 a 0.5

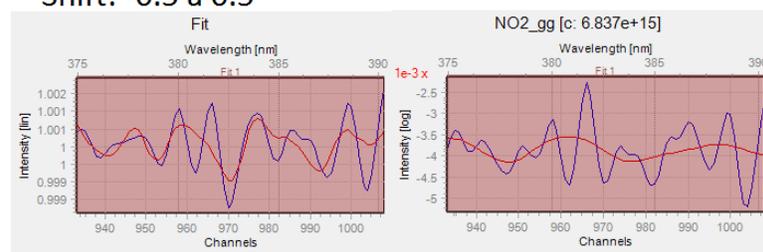
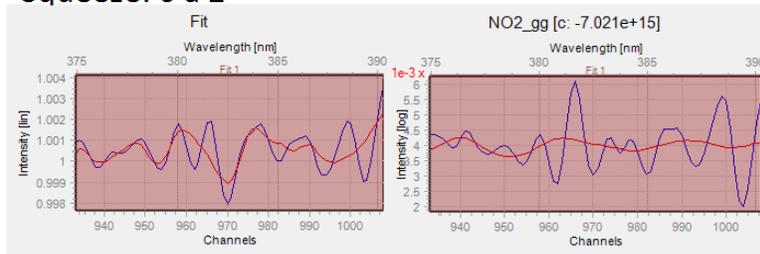


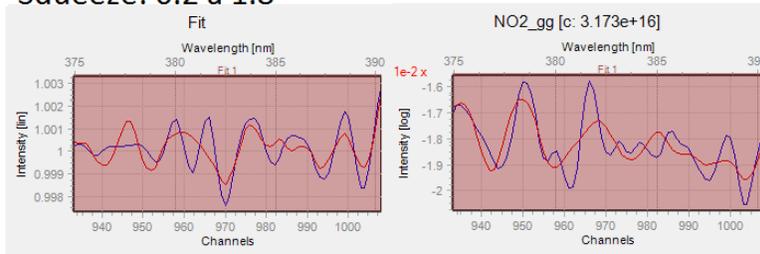
Figura 4.4: Fit del espectro medido a las 2:33pm a 30° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del  $NO_2$  para diferentes intervalos de "shift", con "squeeze" fijo entre 0.5 a 1.5 (Fit corresponde a las líneas rojas).

0° Shift (-1 a 1)

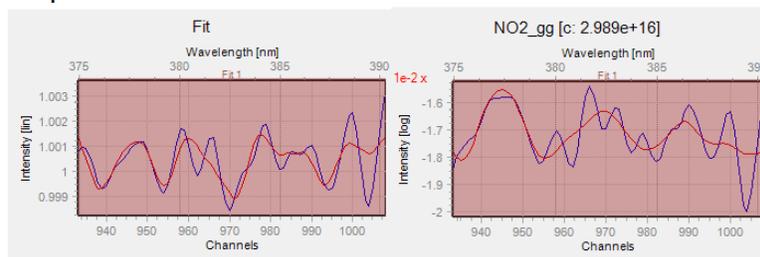
Squeeze: 0 a 2



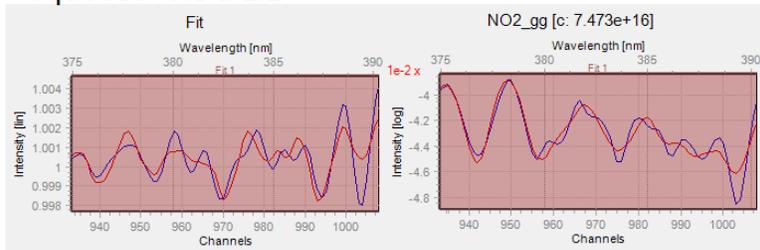
Squeeze: 0.2 a 1.8



Squeeze: 0.5 a 1.5



Squeeze: 0.8 a 1.2



Squeeze: 0.9 a 1.1

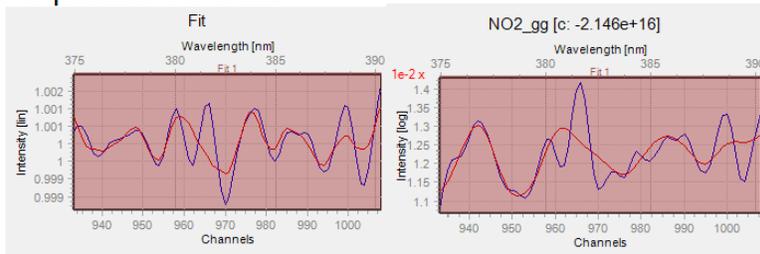
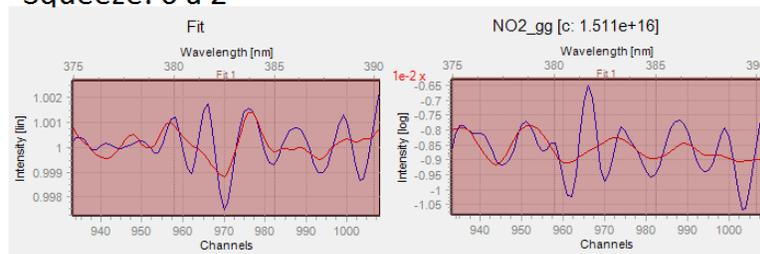


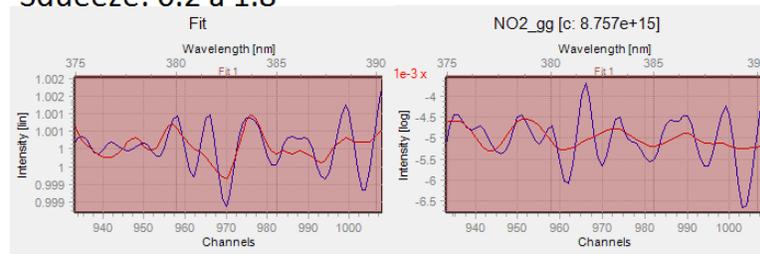
Figura 4.5: Fit del espectro medido a las 2:33pm a 0° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del NO<sub>2</sub> para diferentes intervalos de "squeeze", con "shift" fijo entre -1 a 1 (Fit corresponde a las líneas rojas).

10° Shift (-1 a 1)

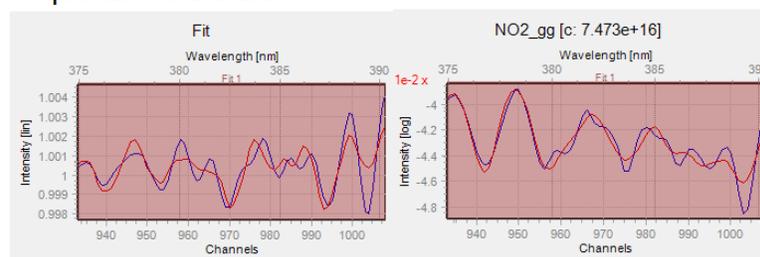
Squeeze: 0 a 2



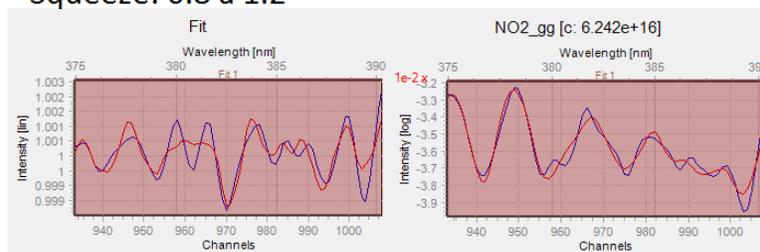
Squeeze: 0.2 a 1.8



Squeeze: 0.5 a 1.5



Squeeze: 0.8 a 1.2



Squeeze: 0.9 a 1.1

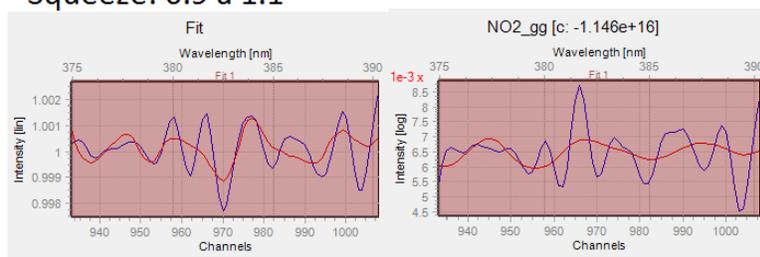
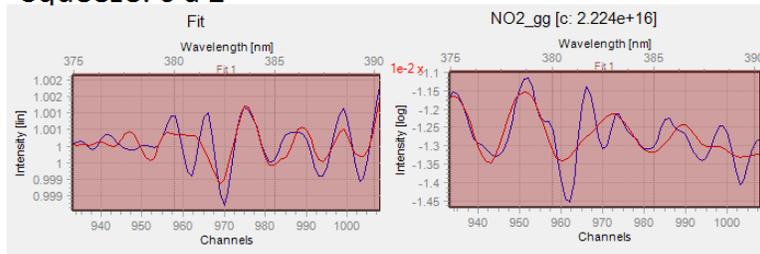


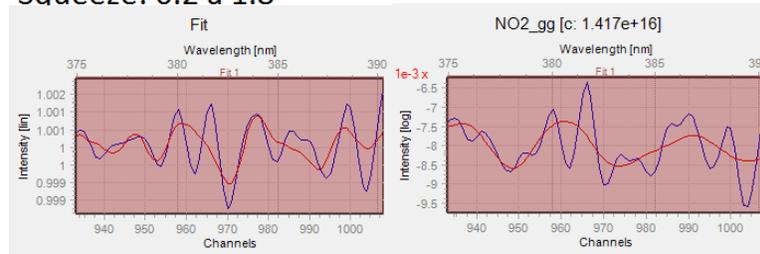
Figura 4.6: Fit del espectro medido a las 2:33pm a 10° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del NO<sub>2</sub> para diferentes intervalos de "squeeze", con "shift" fijo entre -1 a 1 (Fit corresponde a las líneas rojas).

**30° Shift (-1 a 1)**

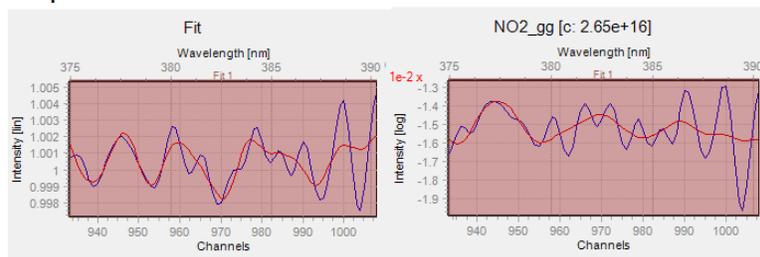
Squeeze: 0 a 2



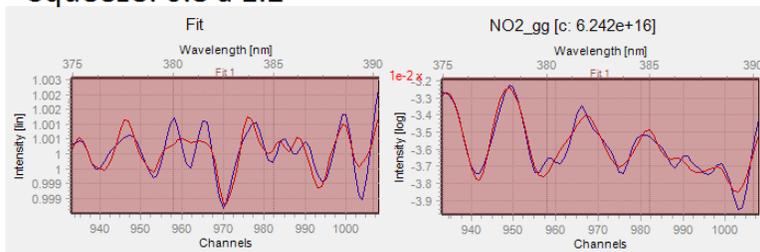
Squeeze: 0.2 a 1.8



Squeeze: 0.5 a 1.5



Squeeze: 0.8 a 1.2



Squeeze: 0.9 a 1.1

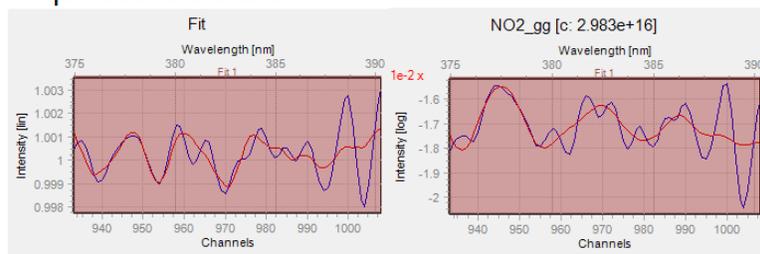


Figura 4.7: Fit del espectro medido a las 2:33pm a 30° el 23 de noviembre de 2014 vs fit del NO<sub>2</sub> para diferentes intervalos de "squeeze", con "shift" fijo entre -1 a 1 (Fit corresponde a las líneas rojas).

## Anexo 3

### Especificaciones técnicas del espectrógrafo USB4000 UV-VIS

#### Datos del espectrógrafo de absorción

##### Specifications

Physical	
Dimensions:	89.1 mm x 63.3 mm x 34.4 mm
Weight:	190 grams
Detector Specifications	
Detector:	Toshiba TCD1304AP Linear CCD array
Detector range:	200-1100 nm
Pixels:	3648 pixels
Pixel size:	8 $\mu\text{m}$ x 200 $\mu\text{m}$
Pixel well depth:	100,000 electrons
Signal-to-noise ratio:	300:1 (at full signal)
A/D resolution:	16 bit
Dark noise:	50 RMS counts
Corrected linearity:	>99%
Optical Bench	
Design:	f#4, Asymmetrical crossed Czerny-Turner
Focal length:	42 mm input; 68 mm output
Entrance aperture:	5, 10, 25, 50, 100 or 200 $\mu\text{m}$ wide slits or fiber (no slit)
Grating options:	14 different grating options, UV through Shortwave NIR
HC-1 grating option:	No
Detector collection lens option:	Yes, L4
DET4 filter options:	DET4-200-850; DET4-350-1000
Other bench filter options:	Longpass OF-1 filters
Collimating and focusing mirrors:	Standard or SAG+UPG
UV enhanced window:	Yes, UV4
Fiber optic connector:	SMA 905 to 0.22 numerical aperture single-strand optical fiber
Spectroscopic	
Wavelength range:	Grating dependent
Optical resolution:	$\sim$ 0.1-10.0 nm FWHM (grating dependent)
Signal-to-noise ratio:	300:1 (at full signal)
A/D resolution:	16 bit
Dark noise:	50 RMS counts
Integration time:	3.8 ms - 10 seconds
Dynamic range:	$3.4 \times 10^6$ (system), 1300:1 for a single acquisition
Stray light:	<0.05% at 600 nm; 0.10% at 435 nm

Figura 4.8: Hoja de datos técnicos del espectrógrafo USB4000-UV-VIS