

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Energiesysteme

Beiträge zur Entwicklung der ELIF-Messtechnik

Christoph Nicolas Erbel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. S. Berensmeier
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Spliethoff
2. Priv.-Doz. Dr. P. Monkhouse,
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Die Dissertation wurde am 10.01.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 19.04.2013 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der ELIF-Spektroskopie, einer Messtechnik zur Bestimmung gasförmiger Alkalimolekülkonzentrationen in Rauchgasen thermischer Kraftwerke. Sie basiert auf Forschungsergebnissen, die ich zwischen August 2008 und April 2012 im Rahmen des Verbund-Forschungsprojektes „HotVeGas“ am Lehrstuhl für Energiesysteme (LES) der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München erzielt habe. Sie ist bewusst knapp gehalten indem ich mich auf wesentliche Aussagen beschränke. Gleichwohl habe ich mich um eine möglichst vollständige und präzise Darstellung, sowohl der Theorie als auch der Auslegung bzw. Charakterisierung des entwickelten Messsystems bemüht. Dies soll künftigen Anwendern der Messtechnik eine solide Grundlage für deren Verständnis bieten und überdies gewährleisten, dass Weiterentwicklungen direkt an den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen anknüpfen können.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran meinem Vater, der mich schon von klein auf für Naturwissenschaften begeistert hat. Besonderen Dank möchte ich Prof. Dr.-Ing. habil. H. Spliethoff aussprechen, der es mir ermöglicht hat, am LES zu forschen. Weiterhin möchte ich Priv.-Doz. Dr. P. Monkhouse für ihre hervorragende fachliche Unterstützung danken. Nicht zu vergessen sind alle hilfsbereiten Kollegen am LES, insbesondere R. Riss, M. Stetka, A. Hartung und S. Schirmel. Nicht zuletzt bin ich natürlich meiner ganzen Familie und meinen Freunden für ihre moralische Unterstützung dankbar. Ich denke da insbesondere an meine Frau Christina und unsere Tochter Elsa, die während meiner Zeit am LES zur Welt gekommen ist.

München, Juni 2013

Christoph Erbel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Allgemeines	7
2.2	Quantifizierung für eine Alkalimolekülspezies	9
2.3	Quantifizierung für mehrere Alkalimolekülspezies	12
2.4	Zeitabhängigkeit des Signals	13
2.5	Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung	15
3	Bisheriger Stand der Technik	23
3.1	Frühere Entwicklungen und Anwendungen	23
3.2	Die Heidelberger Apparatur	25
3.3	Probleme und Entwicklungsbedarf	31
4	Optischer Aufbau	35
4.1	Justiereinheit und Justierschema	35
4.2	Faserbündel und Detektionseinheit	42
4.3	Wahl der Brennweite und der Messblende	47
5	Steuerung und Auswertung	53
5.1	Elektronischer Aufbau	53
5.2	Ablaufsteuerung und online-Auswertung	57
5.3	Regelung der ND-Filterwechsel	61
5.4	Berechnung des numerischen Geometrie-Absorptionsfaktors	62
5.5	Berechnung der Stoßlöschfaktoren	65
6	Kalibrierung und Charakterisierung des Gesamtsystems	69
6.1	Kalibrierung, Selbstabsorption und obere Messgrenze	70
6.2	Eigenfluoreszenz des Messaufbaus	78
6.3	Fehleranalyse und Nachweisgrenzen	79

6.4	Weitere Grenzen der Messtechnik	85
7	Anwendungen	89
7.1	Messungen in einem Flugstromvergaser	89
7.2	Charakterisierung von Brennstoffen in einer Thermowaage . .	97
7.3	Messungen in einem Wirbelschichtvergaser	99
8	Fazit und Ausblick	107
A	Elektrische Verbindungen	111
B	Quellcode der Steuerung	113
B.1	steuerung.bas	113
B.2	filter.bas	117
C	Programmcode der Auswertung	127
C.1	absorption_geometrie.m	127
C.2	stossloeschung.m	128
	Literaturverzeichnis	133

1 Einleitung

Die endlichen Ressourcen fossiler Energieträger, der anthropogene Treibhauseffekt und der steigende weltweite Energieverbrauch sind Themen, die sich derzeit eines regen öffentlichen Interesses erfreuen. Mittlerweile herrscht in unserer Gesellschaft ein breiter Konsens darüber, dass diesen Problemen sowohl mit Innovationen als auch mit ihrer konsequenten Umsetzung begegnet werden muss. So hat die deutsche Bundesregierung in ihrem Energiekonzept [7, 6, 8] wichtige energiepolitische Ziele definiert: Zum Einen soll die Energieeffizienz von privaten Verbrauchern, Industrie und Kommunen verbessert werden. Zum Anderen soll der Anteil erneuerbarer Energien bis 2050 stark erhöht werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Weiterentwicklung konventioneller Kraftwerkstechnologien hinsichtlich Ihrer Effizienz und Lastflexibilität. Denn Letzterer kommt, zusammen mit Energiespeichern und leistungsfähigen Übertragungsnetzen, im Hinblick auf den Ausgleich schwankender Wind- und Solarstromspeisung eine fundamentale Bedeutung zu.

Eine vielversprechende Alternative zum klassischen Kohle-Dampfkraftwerk stellen dabei sogenannte kohlebefeuerte Kombi-Kraftwerke dar, bei denen ein Teil der thermischen Energie, wie in einem erdgasbefeuereten Gas- und Dampfkraftwerk (GuD), in einer oder mehreren Gasturbinen gewandelt und die verbleibende Wärme einem Dampfprozess zugeführt wird. Die hohen Gasturbineneintrittstemperaturen des Rauchgases in Kombination mit der Verstromung der Restwärme ermöglichen einen hohen Wirkungsgrad [64] und das bei Verwendung des vergleichsweise gut verfügbaren Brennstoffs Kohle. Von besonderem Interesse ist hierbei der sogenannte Kombi-Prozess mit integrierter Vergasung (engl. Integrated Gasification Combined Cycle; IGCC), bei dem der Verbrennung eine Vergasung des Brennstoffs vorgeschaltet ist. Bei entsprechender Zwischenspeicherung des Synthesegases kann nämlich die hohe Lastflexibilität eines GuD-Kraftwerkes erreicht werden, was dessen Einsatz im Mittel- und Spitzenlastbereich ermöglicht. Zudem

bietet das IGCC-Konzept die Möglichkeit, CO_2 vor der Verbrennung und damit bei hohem Druck vom Synthesegas zu separieren, was mit deutlich geringeren Wirkungsgradeinbußen verbunden ist als unter atmosphärischen Bedingungen [64]. Da das Rauch- bzw. Synthesegas im Kombi-Kraftwerk, im Gegensatz zum Dampfkraftwerk, direkt in die (Gas-)Turbine gelangt, gelten jedoch besondere Anforderungen an dessen Reinheit. So können insbesondere Aschepartikel zu Erosion und Ablagerungen auf den Turbinenschaufeln und die in Spuren vorkommenden Alkalien Natrium und Kalium zu schweren Korrosionsschäden führen. Für Alkalien definieren Gasturbinenhersteller maximal zulässige Konzentrationen im Rauchgas zwischen 6 ppb und 24 ppb, welche auf Erfahrung mit der Verbrennung von Erdöl beruhen [56]. In der Regel werden diese Grenzwerte im Rohgas jedoch um ein Vielfaches überschritten (siehe unten), so dass es nötig ist, Alkalien vor Eintritt in die Gasturbine aus dem heißen Gas zu entfernen.¹ Zurzeit werden große Anstrengungen unternommen, entsprechende, geeignete Heißgasreinigungsverfahren zu entwickeln (siehe z. B. [49]).

Die natürlich in der Kohle vorkommenden Alkalienkonzentrationen variieren sehr stark, liegen jedoch meist deutlich unter 1 % bezogen auf das Gesamtgewicht der Kohle [64]. Je nach Kohletyp liegt ein mehr oder weniger großer Teil der Alkalien als „aktive“ Alkalien vor, d. h. in Form einfacher Salze oder organischer Verbindungen. Die restlichen Alkalien werden als „inaktiv“ bezeichnet und sind fest in den mineralischen Bestandteilen der Kohle gebunden. Auch die Verteilung der Alkalien auf ihre verschiedenen Formen schwankt von Kohle zu Kohle sehr stark [35]. Bei der thermischen Umsetzung der Kohle wird ein Teil der aktiven Alkalien in Form gasförmiger Alkaliverbindungen, hauptsächlich Chloride und Hydroxide, freigesetzt [22], wobei die entsprechenden Freisetzungquoten stark mit der Temperatur steigen und auch von weiteren Faktoren wie Druck und Luftverhältnis abhängen. Neben den Prozessparametern hat auch die Zusammensetzung der Kohle einen entscheidenden Einfluss. So wurde häufig eine starke Korrelation zwischen Alkalienfreisetzung und Chlorgehalt festgestellt [64, 51]. Unter oxidierenden Bedingungen führt ein hoher Schwefelanteil in der Kohle und damit im Prozessgas zu einer vermehrten Sulfatierung der freigesetzten Alkaliver-

¹Im IGCC-Prozess kann alternativ eine Kaltwäsche zwischen Vergasung und Verbrennung erfolgen, was jedoch mit deutlichen Exergieverlusten verbunden ist.

bindungen [22],² wobei der Anteil gasförmiger Alkalisulfate gegenüber dem anderer gasförmiger Alkaliverbindungen stets vernachlässigbar bleibt [73, 37]. Es können jedoch erhebliche Mengen Alkalisulfate auf Partikeln oder zu Aerosolen kondensieren [64, 44]. Der Anteil atomarer Alkalien im Rauchgas bleibt typischerweise bis zu Temperaturen von etwa 1400 °C sehr gering [73]. Zusammenfassend, befinden sich die Alkalien eines typischen Rohgases in den mineralischen Bestandteilen der Aschepartikel, als flüssige Salze in und auf selbigen, in Alkalisulfat-Aerosolen (unter oxidierenden Bedingungen) und in der Gasphase, vorwiegend als Alkalichloride und -hydroxide. Dabei liegen etwa bei der druckaufgeladenen Wirbelschichtverbrennung von Kohle typische Alkalienkonzentrationen nach einem Partikelfilter zwischen einigen ppb und einigen ppm [64] und damit bis über zwei Größenordnungen höher als die Gasturbinen-Grenzwerte. Dies entspricht Umsetzungsquoten der Brennstoff-Alkalien in die Gasphase zwischen etwa 0,01 % und wenigen Prozent [ebd.]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Alkalichemie in thermischen Anlagen aufgrund ihrer Komplexität und Mangels geeigneter diagnostischer Methoden nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung ist (siehe z. B. [21, 22]).

Alkalien sind an einer Vielzahl von Schädigungsmechanismen in Kraftwerken beteiligt. In kohlebefeuerten Kombi-Kraftwerken sind das insbesondere die Initiierung und Förderung der Ablagerung von Partikeln auf den Gasturbinenschaufeln und Wärmetauscherflächen durch Senkung des Ascheschmelzpunktes und die Hochtemperaturkorrosion. Vor allem kann die sogenannte Chlor-induzierte Hochtemperaturkorrosion zu schweren Schäden an eisenhaltigen Werkstoffen führen. Dabei kondensieren zunächst gasförmige Alkalichloride bei Unterschreitung ihrer jeweiligen Taupunkte auf dem Werkstoff, z. B. während der Expansion des Rauchgases in der Gasturbine. Bei der nachfolgenden Reaktion der Alkalichloride mit Schwefeldioxid und Sauerstoff wird Chlor in der unmittelbaren Umgebung des Werkstoffs freigesetzt, was diesen durch Bildung von Eisenchlorid stark angreift [64]. Neben kohlebefeuerten Kombi-Kraftwerken sind auch andere Kraftwerkstypen von Schädigungen im Zusammenhang mit Alkalien betroffen. Probleme können vor allem bei der thermischen Verwertung von Biomasse und Müll auftreten, da Letztere im Allgemeinen einen im Vergleich zu Kohle deutlich höheren Alkalien- und Chlorgehalt aufweisen [56]. Insbesondere liegt der Kaliumgehalt von Biomasse häufig um ein Vielfaches höher als bei Kohle

²Unter reduzierenden Bedingungen ist das bei der Entstehung der Alkalisulfate beteiligte Schwefeldioxid instabil [64].

[41], was zu Gasphasenkonzentrationen von über 200 ppm führen kann [23]. Nicht zuletzt kommt es auch in klassischen Kohle-Dampfkraftwerken zu alkaliembedingter Korrosion und Verschlackung an Wärmetauscherflächen. Durch regelmäßiges Entfernen der Ablagerungen kann diese Problematik zwar in der Regel beherrscht werden, jedoch tauchen vermehrt Probleme bei Brennstoffwechseln oder abnehmender Kohlequalität auf [56]. Insgesamt lassen sich folgende Probleme im Zusammenhang mit Alkalien feststellen [64]:

- Initiierung und Förderung von Ablagerungen
- Hochtemperaturkorrosion (Typ I und II) durch flüssige Alkalisulfate
- Chlor-induzierte Hochtemperaturkorrosion
- Agglomeration von Bettpartikeln in Wirbelschichtanlagen
- Vergiftung von Katalysatoren

Wie die Alkaliemie allgemein, sind auch die Schädigungsmechanismen im Zusammenhang mit Alkalien nicht abschließend geklärt und nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung.

Schädigungen durch Alkalien und daraus folgende reparaturbedingte Stillzeiten in Kraftwerken sind mit hohen Kosten verbunden. So liegt etwa der Preis für eine einzelne Gasturbinenschaufel zwischen 1.000 und 10.000 € und die Müllverbrennungsanlage Mannheim beziffert gesamthaft ihre jährlichen korrosionsbedingten Ausgaben auf ca. 0,5 bis 1 Million € [56]. Dies begründet die Notwendigkeit von Messtechnik für Alkalien in Rauch- bzw. Synthesegasen. Dabei sind mehrere Anwendungsfälle denkbar: Erstens kann diese eingesetzt werden, um die Abhängigkeit der Alkalienfreisetzung und -umwandlung von den Prozessbedingungen zu erforschen oder um deren (Wieder-)Einbindung in Schlacke bzw. sogenannte (synthetische) Gettermaterialien zu untersuchen (siehe z. B. [49]). Zweitens können mit ihr bei gegebenen Prozessbedingungen verschiedene Brennstoffe hinsichtlich ihrer Alkalienfreisetzung verglichen werden. Drittens kann die Alkalimesstechnik in realen Kraftwerken, insbesondere in Anfahrvorgängen und bei Brennstoffwechseln, zur Optimierung der Prozessparameter verwendet werden, aber auch zur kontinuierlichen Überwachung der Alkalienkonzentrationen im Normalbetrieb oder Fehlerfall. Zu guter Letzt kann sie auch dazu dienen, genauere Informationen zum Schädigungsverhalten speziell von Gasturbinen zu erhalten.

Aus den Anwendungsfällen der Messtechnik leiten sich wiederum deren Anforderungen ab. Zunächst muss diese tatsächlich kontinuierlich messen können und das Ergebnis mit geringem Verzug zur Verfügung stellen, was als *online-Fähigkeit* bezeichnet wird. Während sich die zeitlichen Anforderungen in realen Kraftwerken im Bereich einer Minute abspielen [56], kann für bestimmte experimentelle Untersuchungen eine Auflösung von unter einer Sekunde nötig sein. Was die erforderliche Empfindlichkeit betrifft, so sind die Alkaliengrenzwerte der Gasturbinenhersteller maßgebend, wobei eine *Nachweisgrenze* von ca. 1 ppb ausreichend scheint. Die *obere Messgrenze* sollte für die Anwendung in kohlebefeueten Kombi-Kraftwerken bei mindestens 10 ppm liegen, für bestimmte Anwendungen (z. B. mit Biomasse) aber nochmal deutlich höher. Eine generelle Anforderung an ein Messsystem ist die *Eigenschaft, das Messergebnis nicht durch unerwünschte Wechselwirkung mit dem Messobjekt, hier dem zu messenden Gas, zu verfälschen*. Bei extraktiven Verfahren muss daher sehr sorgfältig darauf geachtet werden, dass in dem verwendeten Entnahmerohr keine Kondensation, Adsorption oder Reaktion der Alkalien stattfindet [46]. Bei berührungslosen Messverfahren hingegen ist diese Anforderung im Allgemeinen gut erfüllt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass zur Anwendung berührungsloser Messtechnik optische Zugänge notwendig sind, die einen starken Einfluss auf die Gastemperatur an der Messstelle haben können.

In klassischen extraktiven Verfahren wird das abgezweigte Gas durch ein Sorptionsbett oder eine Abkühlinheit mit nachgeschalteten Waschflaschen geleitet, wo sowohl gasförmige als auch kondensierte Alkaliverbindungen kontrolliert adsorbiert bzw. kondensiert und gesammelt werden [45]. Die dabei verwendeten, im Allgemeinen verhältnismäßig langen Entnahmerohre können aufgrund unerwünschter Adsorption oder Kondensation zu erheblichen systematischen Messabweichungen führen [ebd.]. Der entscheidende Nachteil dieser Messverfahren jedoch ist, dass die Probennahme und anschließende Labor-Analyse typischerweise mehrere Stunden dauern [ebd.] und damit deren Einsatz zur kontinuierlichen Überwachung in Kraftwerken nicht möglich ist. Bei den neueren Entwicklungen ‘plasma excited atomic resonance line spectroscopy’ (PEARLS) und Oberflächenionisation (engl. surface ionization; SI) hingegen sind online-Messungen mit Zeitauflösungen unter einer Minute bei Nachweisgrenzen von ca. 1 ppb möglich [38, 72, 56]. Zudem können die Entnahmestrecken bei Letzteren in der Regel kurz ($\approx 0,5$ m) gehalten werden [38, 48]. Eine sehr gute Übersicht verschiedener onlinefähiger Messtechniken

für Metalle ist in [46] zu finden. Von den dort genannten sind wiederum folgende berührungslos und mit ausreichender Empfindlichkeit auf die Messung von Alkalien anwendbar: ‘excimer laser-induced fragmentation and fluorescence (ELIF) spectroscopy’, ‘tunable diode laser absorption spectroscopy’ (TDLAS) und ‘laser-induced breakdown spectroscopy’ (LIBS). Während ELIF gasförmige Alkalimoleküle und TDLAS bisher nur gasförmiges, atomares Kalium messen kann, werden bei LIBS jeweils sämtliches Natrium und Kalium aus Gasphase und Partikeln zusammen erfasst. Eine neue, vielversprechende Entwicklung zur Messung von gasförmigem Kaliumchlorid ist die „kollineare Photofragmentierung und Atomabsorptionsspektroskopie“ [63], welche eine Kombination von ELIF und TDLAS darstellt. Der Vollständigkeit halber ist an dieser Stelle auch der kommerziell verfügbare ‘in-situ alkali-chloride monitor’ (IACM) zu nennen, welcher sich jedoch aufgrund seiner hohen Nachweisgrenze von ca. 1 ppm [19] nicht für die Überwachung von Gasturbinen eignet. Abschließend sei erwähnt, dass es in vielen Fällen sinnvoll ist, verschiedene Messtechniken simultan zu verwenden, da die einzelnen Messtechniken zum Teil komplementäre Informationen liefern. So kann z. B. durch den gleichzeitigen Einsatz von SI und ELIF eine Phasendiskriminierung der Alkaliverbindungen erfolgen [48].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der ELIF-Messtechnik, die eine hohe Empfindlichkeit von typischerweise unter 1 ppb aufweist (siehe Kapitel 6.3) und in partikelbeladenen Umgebungen, im Gegensatz zu LIBS, gasphasenspezifisch betrieben werden kann. Dabei ist das primäre Ziel, die Entwicklung eines einfach bedienbaren, leistungsfähigen und hinreichend charakterisierten Messsystems. Im zweiten Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen der ELIF-Spektroskopie hergeleitet. Anschließend beschäftigt sich das dritte Kapitel mit dem bisherigen Stand der Technik und zeigt den entsprechenden Entwicklungsbedarf auf. Daran anknüpfend werden in den beiden folgenden Kapiteln die am Lehrstuhl für Energiesysteme durchgeführten Entwicklungen vorgestellt. So befasst sich Kapitel 4 mit einer Justiervorrichtung und mit der damit zusammenhängenden Neugestaltung der Detektionseinheit und in Kapitel 5 wird das neue Steuerungs- und Auswertekonzept sowie seine Umsetzung behandelt. Kapitel 6 widmet sich der Kalibrierung und Charakterisierung des Gesamtsystems, bevor in Kapitel 7 Anwendungen der Messtechnik gezeigt werden. Zum Schluss finden sich in Kapitel 8 ein Fazit und ein Ausblick auf mögliche künftige Entwicklungen.

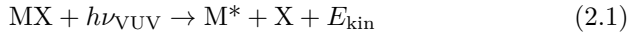
2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der ELIF-Spektroskopie allgemein hergeleitet und angewandt werden. Dies ist für das Verständnis der Folgekapitel wichtig und soll zudem als Basis für künftige Weiterentwicklungen der Messtechnik dienen.

2.1 Allgemeines

ELIF steht für Excimer-Laser-induzierte Fragmentierung und Fluoreszenz-Spektroskopie und stellt eine besondere Form der Laser-induzierten Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF) dar, bei der ein Excimer-Laser die zu messenden Moleküle fragmentiert und die dabei entstehende Fluoreszenz einzelner Atome selektiv detektiert.

In dieser Arbeit wird ein Argonfluorid-Excimerlaser verwendet, der im Vakuumultraviolett (VUV) bei einer Wellenlänge von 193 nm gepulst emittiert und einen Teil der untersuchten Alkalimoleküle MX jeweils in ein elektronisch angeregtes Alkaliatom M^* und ein Radikal X spaltet. Wiederum ein Teil der angeregten Alkaliatome gibt seine Anregungsenergie in Form von Strahlung auf charakteristischen Spektrallinien ab, d. h. fluoresziert:



Dabei kann M^* im Allgemeinen verschiedene angeregte elektronische Zustände bezeichnen und das Radikal X kann ebenso eine Anregung erfahren [13, 61, 60]. Neben (2.1) können auch Prozesse stattfinden, bei denen das Alkaliatom im Grundzustand verbleibt [ebd.]. In diesen Experimenten wird Fluoreszenz der Natrium- und Kalium-D-Linien bei 589 nm [66] bzw. 767 nm

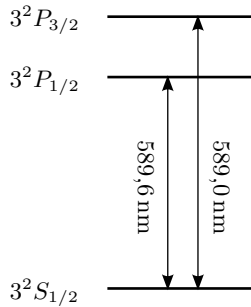


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Termschema des Natrium.

[68] in getrennten Kanälen detektiert. Diese entsteht bei dem Strahlungsübergang von $3P$ bzw. $4P$ in den jeweiligen Grundzustand $3S$ bzw. $4S$. Genau betrachtet, bestehen die D-Linien jeweils aus einer D_1 - und einer D_2 -Linie, welche bei Natrium den Übergängen von $3^2P_{3/2}$ und $3^2P_{1/2}$ in den Grundzustand $3^2S_{1/2}$ entsprechen (siehe Abb. 2.1; bei Kalium analog). Hier wird zwar nur auf den D_2 -Linien gemessen, allerdings führt sogenannte Stoßmischung schon bei geringen Gasdrücken zu einer stets quasi-thermischen Verteilung in den Dublett-niveaus $3^2P_{3/2}$ und $3^2P_{1/2}$ (entsprechend bei Kalium) [32], so dass die Populationen beider Zustände „gemeinsam“ zerfallen. Zudem kann die Relaxation bei eventueller Anregung in höhere Zustände mehrstufig erfolgen, wodurch in diesem Fall auf den D_2 -Linien auch Beiträge von initialen Anregungen in höhere Zustände zu sehen sind. An dieser Stelle muss betont werden, dass ein Photon für die Spaltung eines bestimmten Moleküls und Anregung des entsprechenden Alkaliatoms eine Mindestenergie besitzen muss. Diese ist abhängig von der Molekülspezies und drückt sich in einer Schwellenwellenlänge aus. So können bei der hier verwendeten Wellenlänge von 193 nm alle relevanten Natrium- und Kaliumverbindungen außer Sulfate gemessen werden [50]. Über die Berücksichtigung mehrerer Einflussgrößen können die jeweiligen Signalintensitäten schließlich in Molekülteilchendichten umgerechnet werden. Dies ist Inhalt der folgenden Abschnitte.

2.2 Quantifizierung für eine Alkalimolekülspezies

In diesem Abschnitt soll der Beitrag zur integralen ELIF-Signalstärke durch eine *einzelne* Alkalimolekülspezies MX quantifiziert werden. Dabei beschränken sich die Betrachtungen auf den Fall, dass die Detektionswahrscheinlichkeit eines Fluoreszenzphotons zeitunabhängig ist.

Sei $\rho_{\text{MX}}(\mathbf{x}, t)$ die Teilchendichte der Alkalimolekülspezies MX, $I(\mathbf{x}, t)$ die Flussdichte¹ der anregenden Photonen im Messvolumen (und 0 sonst) und $d\rho_{\text{M}^*}(\mathbf{x}, t)$ die Teilchendichte der in der infinitesimalen Zeit dt entstehenden angeregten Alkaliatome, dann gilt

$$d\rho_{\text{M}^*}(\mathbf{x}, t) = a_{\text{MX}} \rho_{\text{MX}}(\mathbf{x}, t) I(\mathbf{x}, t) dt, \quad (2.3)$$

wobei a_{MX} den Gesamtwirkungsquerschnitt für die Erzeugung beider Duplett-niveaus darstellt und auch eventuelle Beiträge von initialen Anregungen in höhere Zustände enthält. Da die entsprechende Absorption eines anregenden Photons breitbandig erfolgt [13, 61], ist nur eine geringe Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von Temperatur und Druck zu erwarten, was in [50] für NaCl und KCl bestätigt wurde. Daher wird a_{MX} hier als Konstante betrachtet. Kann $\rho_{\text{MX}}(\mathbf{x}, t)$ über die Dauer und räumliche Ausdehnung des Laserpulses im Messvolumen als konstant aufgefasst werden, ergibt sich für die integrale Teilchendichte der entstehenden angeregten Alkaliatome

$$\rho_{\text{M}^*}(\mathbf{x}) = a_{\text{MX}} \rho_{\text{MX}} F(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

mit

$$F(\mathbf{x}) = \int dt I(\mathbf{x}, t), \quad (2.5)$$

der Fluenz des Laserpulses im Messvolumen (und 0 sonst). Während die räumliche Bedingung zu prüfen ist, stellt die zeitliche bei einer typischen Halbwertsbreite des Laserpulses von $\Delta t_{\text{Laser}} = 20 \text{ ns}$ keine praktische Einschränkung dar, solange sichergestellt ist, dass durch den Laserpuls nur ein unwesentlicher Teil der Moleküle gespalten wird. Dies ist bei ELIF im

¹Die Flussdichte ist normalerweise definiert als Photonen pro Fläche und Zeit und stellt eine vektorielle Größe dar. Davon abweichend wird diese hier definiert als Summe der Beträge aller vektoriellen Flussdichten und kann somit auch sich kreuzende Strahlen, wie sie z. B. bei der Reflexion des Lasers entstehen, berücksichtigen.

Allgemeinen gegeben [11].² Die Wahrscheinlichkeit, dass ein durch den Laserpuls angeregtes Alkaliatom M^* in Punkt \mathbf{x} zu einem detektierten Photon führt, sei über die Dauer der entstehenden Fluoreszenz (siehe Abschnitt 2.4) konstant³ und werde mit $W(\mathbf{x})$ bezeichnet.⁴ Für die Zahl der detektierten Fluoreszenzphotonen⁵ folgt damit

$$\langle Z_M \rangle = \int dV \rho_{M^*}(\mathbf{x}) W(\mathbf{x}). \quad (2.6)$$

Ist die integrale Signalstärke des Detektors⁶ $\langle S_M \rangle$ proportional zur Zahl der detektierten Photonen, ergibt sich insgesamt

$$\langle S_M \rangle \propto a_{MX} \rho_{MX} \int dV F(\mathbf{x}) W(\mathbf{x}). \quad (2.7)$$

Sei nun N_ν die anfängliche Zahl der Laserpulsphotonen und $E_\nu = h c / \lambda_\nu$ die Energie *eines* Photons, dann folgt für die anfängliche Gesamtenergie des Laserpulses $E = N_\nu (h c / \lambda_\nu)$ und für dessen Energiefluenz

$$\eta(\mathbf{x}) = \frac{h c}{\lambda_\nu} F(\mathbf{x}) = E T(\mathbf{x}), \quad (2.8)$$

²Neben der Konstanz der Teilchendichte über die Dauer des Pulses, ist in Anwendungen mit geringem Gasstrom auch die Frage wichtig, ob sich die zu untersuchende Teilchendichte durch die Laserfragmentierung über die Dauer *vieler* Pulse ändert. Nach [65, 32] ist z. B. die in typischen Anwendungen vorliegende Rekombinationsrate für NaCl ausreichend, um einen wesentlichen photolytischen Abbau der Substanz zu verhindern. Bei hohen Gasdrücken sind jedoch Reaktionen zu anderen Molekülspezies möglich [32].

³Dies ist z. B. *nicht* gegeben, wenn durch den Laserpuls *entstehende* atomare Alkalien zu Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung führen. (Siehe Abschnitt 2.5.)

⁴Diese beinhaltet auch, dass nur D_2 -Photonen detektiert werden. Bei typischen Gasdrücken stellt die Stoßmischung sicher, dass D_1 - und D_2 -Photonen in einem festen Verhältnis entstehen. Bei geringer Stoßmischung jedoch wird sich dieses Verhältnis ändern, weil die Anfangsbesetzung der Duplett-niveaus nicht-thermisch ist und sich die jeweiligen Emissions- bzw. Löschraten (siehe unten) in beiden Linien unterscheiden [29].

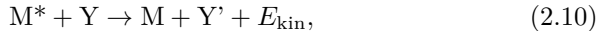
⁵Genau genommen handelt es sich aufgrund des nicht vernachlässigbaren Schrotrauschens um deren Erwartungswert. Zudem wird hier der kürzeren Notation wegen auf das Symbol * verzichtet.

⁶Fußnote 5 gilt hier entsprechend.

wobei $T(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x})/N_\nu$ neben der Form des Pulses auch eventuelle Absorption der Laserstrahlung durch Hauptgase berücksichtigt.⁷ Mit einem Proportionalitätsfaktor c_{M0} folgt für die integrale Signalstärke wiederum

$$\langle S_M \rangle = c_{M0} a_{MX} E \rho_{MX} \int dV T(\mathbf{x}) W(\mathbf{x}). \quad (2.9)$$

Zum Emissionsprozess (2.2) gibt es noch den Konkurrenzprozess



bei dem das Alkaliatom über einen Stoß mit einem anderen Teilchen Y, im Allgemeinen einem Atom oder Molekül des Hauptgases, abgeregt wird. Die Wechselwirkung kann dabei sowohl interne als auch externe Freiheitsgrade von Y betreffen. Diese sogenannte Stoßlöschung mindert die Fluoreszenz eines angeregten Atomensembles um einen Stoßlöschfaktor q_{MX} , welcher hier wiederum für den Fall ausreichender Stoßmischung als Effektivwert für *beide* D-Linien definiert ist [32]. In diesem nicht berücksichtigt ist jedoch, dass eventuelle höher angeregte Zustände unterschiedlich stark gelöscht werden und dass auch andere stoßinduzierte Übergänge von diesen Zuständen stattfinden können. Der Faktor ist abhängig von den Partialdrücken sämtlicher Hauptgase und der Verteilung der Relativgeschwindigkeiten von Alkaliatomen und Hauptgasmolekülen im Messvolumen [30, 16, 3]. Obwohl Letztere nicht-thermisch ist, also keiner Maxwell-Boltzmann-Statistik folgt, ist es aufgrund der nur schwierig zu bestimmenden partiellen Relaxierung der Alkaliatome ins thermische Gleichgewicht („Thermalisierung“) sinnvoll, sie dennoch als thermisch zu approximieren und den maximal möglichen daraus resultierenden Fehler abzuschätzen (siehe Kapitel 5.5). In dieser Näherung entfällt auch die Abhängigkeit vom Radikal X und es gilt $q_M := q_{MX}$.

Mit der Detektionswahrscheinlichkeit $g_M(\mathbf{x})$ eines in Punkt \mathbf{x} *tatsächlich emittierten* Photons ergibt sich

$$W(\mathbf{x}) = \frac{g_M(\mathbf{x})}{q_M}. \quad (2.11)$$

⁷Bei Kenntnis der Pulsenergie kann mit der Beziehung $E = N_\nu (hc/\lambda_\nu)$ die Zahl der Photonen bestimmt werden. Eine einfache Abschätzung zeigt dann mit Hilfe von [11], dass bei typischen Messbedingungen, selbst bei äußerst hohen Alkalimoleküldichten, keine nennenswerte Abschwächung des Laserstrahls durch die Alkalimoleküle erfolgt.

Dabei setzt sich $g_M(\mathbf{x})$ zusammen aus der Wahrscheinlichkeit des Photons, in das optische Abbildungssystem zu gelangen, der Wahrscheinlichkeit, dieses zu passieren und der Quantenausbeute des Detektors. Die Wahrscheinlichkeit, in das optische System zu gelangen, wiederum hängt neben geometrischen Gegebenheiten von eventueller Absorption und Streuung der Fluoreszenzphotonen ab.⁸ Mit dem Geometrie-Absorptionsfaktor

$$\tilde{g}_M = \int dV T(\mathbf{x}) g_M(\mathbf{x}) \quad (2.12)$$

folgt schließlich

$$\langle S_M \rangle = \frac{c_{M0} a_{MX} \tilde{g}_M}{q_M} E \rho_{MX}, \quad (2.13)$$

was sich leicht nach ρ_{MX} auflösen lässt.

2.3 Quantifizierung für mehrere Alkalimolekülspezies

In diesem Abschnitt wird der Fall behandelt, dass mehrere Alkalimolekülspezies im Messvolumen vorliegen. Außerdem werden thermische Hintergrundstrahlung und Eigenfluoreszenz des Messaufbaus berücksichtigt. Darüber hinaus gelten nach wie vor die im Abschnitt 2.2 getroffenen Annahmen.

Da die D₂-Linien von Natrium und Kalium in getrennten Kanälen detektiert werden, addieren sich jeweils nur die Beiträge verschiedener Moleküle einer Alkalispezies. Damit ergibt sich

$$\langle S_M \rangle = \frac{c_{M0} \tilde{g}_M E}{q_M} \sum_X \rho_{MX} a_{MX} + \langle S_M^{\text{th}} \rangle + \langle S_M^0 \rangle. \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnen $\langle S_M^{\text{th}} \rangle$ und $\langle S_M^0 \rangle$ zusätzliche Signalbeiträge durch thermische Hintergrundstrahlung bzw. breitbandige Eigenfluoreszenz des Messauf-

⁸Als Absorber kommen Partikel und atomare Alkalien im Grundzustand (siehe Abschnitt 2.5) in Frage und als Streuzentren ebenso Partikel. Absorption durch die vorhandenen Hauptgase im Messvolumen kommt grundsätzlich nicht vor und Rayleigh-Streuung durch Letztere kann vernachlässigt werden.

baus.⁹ Verschiedene Molekülspezies besitzen im Allgemeinen verschiedene Wirkungsquerschnitte a_{MX} . So können zum Beispiel, wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, Sulfate gar nicht detektiert werden.¹⁰ Um daher (2.14) nach den Teilchendichten ρ_{MX} (mit $a_{MX} \neq 0$) auflösen zu können, müssten die relativen Teilchendichten aller Alkalimoleküle mit $a_{MX} \neq 0$ bekannt sein, was im Allgemeinen nicht gegeben ist. Können jedoch alle Wirkungsquerschnitte ungleich null als gleich approximiert werden ($a_M := a_{MX} \forall a_{MX} \neq 0$),¹¹ vereinfacht sich (2.14) mit $c_M := 1/(c_{M0} a_M)$ zu

$$\rho_M = \frac{c_M q_M}{\tilde{g}_M E} (\langle S_M \rangle - \langle S_M^{\text{th}} \rangle - \langle S_M^0 \rangle), \quad (2.15)$$

wobei

$$\rho_M := \sum_{X: a_{MX} \neq 0} \rho_{MX} \quad (2.16)$$

die *Summe der Teilchendichten aller detektierbaren gasförmigen Verbindungen der Alkalispezies M* darstellt. In Kapitel 5.2 wird beschrieben, wie Schätzer für die Erwartungswerte in (2.15) durch die neu entwickelte ELIF-Steuerung berechnet werden.

2.4 Zeitabhängigkeit des Signals

Möchte man die zeitliche Form der differentiellen Signalstärke $d\langle S_M \rangle(t)/dt$ erhalten, so muss man die Form des Laserpulses, die Zerfallszeit der angeregten Alkaliatome M^* und die Propagationszeit der emittierten Photonen zum Detektor berücksichtigen. Bis auf das Zulassen einer zeitabhängigen Detektionswahrscheinlichkeit $g_M(\mathbf{x}, t)$ gelten die in den Abschnitten 2.2 und 2.3

⁹In realen Anwendungen wird die zeitliche Integration des Messsignals über ein endliches Intervall durchgeführt. Somit ist auch der Beitrag der thermischen Strahlung endlich und kann zusammen mit dem Beitrag der Eigenfluoreszenz durch geeignete Wahl des Intervalls minimiert werden.

¹⁰Gleichgewichtsrechnungen in thermischen Anlagen zeigen, dass gasförmige Sulfate im Verhältnis zu anderen gasförmigen Alkaliverbindungen in nur sehr geringen Konzentrationen vorkommen [73, 37].

¹¹Die Wirkungsquerschnitte von NaCl und NaOH sind tatsächlich in guter Näherung identisch [60, 61]. Für die anderen Alkaliverbindungen sind allerdings nur unzureichend Daten bekannt.

getroffenen Annahmen weiterhin. Die folgenden Ausführungen werden gleich auf den Fall mehrerer Alkalimolekülspezies angewandt.

Nach (2.3) gilt für die infinitesimale Dichte der in dt erzeugten angeregten Alkaliatome

$$d\rho_{M^*}(\mathbf{x}, t) = a_M \rho_M I(\mathbf{x}, t) dt. \quad (2.17)$$

Die infinitesimale Dichte der in dt erzeugten Fluoreszenzphotonen $dL_M(\mathbf{x}, t)$ ergibt sich wiederum aus der Summe aller (infinitesimalen) Anregungen zu früheren Zeitpunkten t' , gewichtet mit einer Funktion $h(t - t')$, die den exponentiellen Zerfall eines zum Zeitpunkt t' angeregten Atomensembles wiedergibt:

$$dL_M(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^t dt' d\rho_{M^*}(\mathbf{x}, t') h(t - t') \quad (2.18)$$

Dabei besitzen die angeregten Zustände eine Lebensdauer von

$$\tau_M = \tau_{M,n}/q_M \quad (2.19)$$

mit $\tau_{M,n}$, der natürlichen Lebensdauer von M^* .¹² Bei hinreichender Stoßmischung liegen Letztere zwischen denen der jeweiligen D_1 - und D_2 -Übergänge (ca. 16 ns für Natrium [66] und ca. 26 ns für Kalium [68]). Es muss gelten, dass

$$\int_0^{\infty} dt h(t) = \frac{1}{q_M}, \quad (2.20)$$

da dies der Wahrscheinlichkeit von M^* entspricht, überhaupt zu emittieren. Damit kann $h(t)$ definiert werden als

$$h(t) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_M} q_M\right) & t \geq 0 \\ 0 & t < 0. \end{cases} \quad (2.21)$$

Die Integration in (2.18) kann auf $t \rightarrow \infty$ ausgedehnt werden und es folgt

$$dL_M(\mathbf{x}, t) = (d\rho_{M^*}(\mathbf{x}, \cdot) * h)(t), \quad (2.22)$$

¹²Dies ist ersichtlich aus der Tatsache, dass die Lebensdauer den Kehrwert der Zerfallsrate Γ_M darstellt und der Definition des Stoßlöschfaktors $\Gamma_M = q_M \Gamma_{M,n}$ mit $\Gamma_{M,n}$, der natürlichen Zerfallsrate von M^* .

was die Faltung von $d\rho_{M^*}(\mathbf{x}, t)$ mit $h(t)$ darstellt. Die infinitesimale Zahl der in dt detektierten Fluoreszenzphotonen ergibt sich wiederum zu

$$d\langle Z_M \rangle(t) = \int dV dL_M(\mathbf{x}, t - t_0(\mathbf{x})) g_M(\mathbf{x}, t - t_0(\mathbf{x})), \quad (2.23)$$

mit der im Allgemeinen zeitabhängigen Detektionswahrscheinlichkeit eines zum Zeitpunkt t in Punkt \mathbf{x} emittierten Photons $g_M(\mathbf{x}, t)$ und $t_0(\mathbf{x})$, der Laufzeit des Fluoreszenzlichtes von Punkt \mathbf{x} zum Detektor. Für die Energieflussdichte $\mu(\mathbf{x}, t)$ folgt analog zu (2.8)

$$\mu(\mathbf{x}, t) = \frac{hc}{\lambda_\nu} I(\mathbf{x}, t) = E U(\mathbf{x}, t), \quad (2.24)$$

mit $U(\mathbf{x}, t) = I(\mathbf{x}, t)/N_\nu$. Damit ergibt sich für die differentielle Signalstärke schließlich

$$\begin{aligned} \frac{d\langle S_M \rangle(t)}{dt} = \frac{\rho_M E}{c_M} \int dV (U(\mathbf{x}, \cdot) * h)(t - t_0(\mathbf{x})) g_M(\mathbf{x}, t - t_0(\mathbf{x})) + \\ + \frac{d\langle S_M^{th} \rangle(t)}{dt} + \frac{d\langle S_M^0 \rangle(t)}{dt}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Ist $g_M(\mathbf{x}, t) =: g_M(\mathbf{x})$ zeitunabhängig und wird (2.25) über die Zeit integriert, so folgt mit der Integrationsregel für Faltungen, (2.21), (2.20), (2.24), (2.5), (2.8) und (2.12) wieder Gleichung (2.15) für die integrale Signalstärke $\langle S_M \rangle$.¹³

2.5 Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung, aus der eine Änderung (meistens eine Schwächung) der Signalstärke resultiert. Weiterhin führt sie im Allgemeinen zu einem nicht-linearen Zusammenhang zwischen Letzterer und dem Produkt aus Teilchendichte und Pulsenergie. Zunächst wird das Problem allgemein behandelt und anschließend ein vereinfachtes Modell für einen praktisch relevanten Fall hergeleitet. Es gelten dieselben Annahmen, wie in Abschnitt 2.4.

¹³Siehe auch Fußnote 9 auf Seite 13.

Selbstabsorption tritt auf, wenn Fluoreszenzstrahlung durch Alkaliatome im Grundzustand absorbiert wird und macht sich ab einer von den Messbedingungen abhängigen charakteristischen Teilchendichte der Alkaliatome bemerkbar. Dabei können die atomaren Alkalien chemisch bzw. thermisch bedingt sein oder entstehen bei hohen Alkalimoleküldichten bei der Fragmentierung der Alkalimoleküle durch den Laserpuls. Die Selbstabsorption hat folgende Konsequenzen: Zum Einen kann sich die Form des differentiellen Fluoreszenzsignals $d\langle S_M \rangle(t)/dt$ ändern, weil ein Teil der Photonen, ehe er das Fluoreszenzvolumen verlässt, absorbiert und reemittiert wird (Verbreiterung des Fluoreszenzimpulses) und weil Photonen, die spät emittiert werden, im Allgemeinen mehr Alkaliatome im Grundzustand sehen, als solche, die früh emittiert werden (in Verbindung mit Stoßlöschung: Verkürzung des Fluoreszenzimpulses; siehe auch unten). Zum Anderen kann sich aber auch der Wert der integralen Signalstärke $\langle S_M \rangle$ ändern, was bei der Quantifizierung der Signalstärken berücksichtigt werden muss. Dabei spielen zwei Effekte eine Rolle: Erstens kann in jedem Absorptions-Reemissions-Zyklus ein Teil der angeregten Atome gelöscht werden, wodurch sich die Zahl der Fluoreszenzphotonen verringert. Zweitens ist das Fluoreszenzvolumen, in dem atomare Alkalien entstehen, begrenzt, womit sich für ein emittiertes Photon eine orts- und richtungsabhängige Wahrscheinlichkeit ergibt, das Volumen ohne Absorption zu verlassen. Da die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons aufgrund der *entstehenden* Alkaliatome im Allgemeinen zeitabhängig ist, muss bei den folgenden Betrachtungen ebenso auf eine zeitabhängige Beschreibung zurückgegriffen werden. Dazu wird (2.25) integriert:

$$\langle S_M \rangle = \frac{\rho_M E}{c_M} \int dt \int dV (U(\mathbf{x}, \cdot) * h)(t - t_0(\mathbf{x})) g_M(\mathbf{x}, t - t_0(\mathbf{x})) + \langle S_M^{th} \rangle + \langle S_M^0 \rangle \quad (2.26)$$

Das Problem reduziert sich somit auf die Bestimmung des Ausdrucks

$$\int dt \int dV (U(\mathbf{x}, \cdot) * h)(t) g_M(\mathbf{x}, t). \quad (2.27)$$

Mit Hilfe der \mathcal{L}^1 -Norm von $U(\mathbf{x}, t)$

$$\|U\| := \int dt \int dV |U(\mathbf{x}, t)| \quad (2.28)$$

kann (2.27) umformuliert werden in¹⁴

$$\|U\| \bar{W} \quad (2.29)$$

mit

$$\bar{W} := \int dt \int dV (\hat{U}(\mathbf{x}, \cdot) * h)(t) g_M(\mathbf{x}, t), \quad (2.30)$$

der Wahrscheinlichkeit, dass ein *zufällig gewähltes* durch den Laserpuls angeregtes Alkaliatom M^* zu einem detektierten Photon führt und

$$\hat{U}(\mathbf{x}, t) := \frac{U(\mathbf{x}, t)}{\|U\|}, \quad (2.31)$$

der (zeit- und ortsabhängigen) Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte dieses Atoms. Im Übrigen zeigt ein Vergleich von (2.26) mit (2.15), dass für verschwindende Selbstabsorption

$$\|U\| \bar{W} \rightarrow \frac{\tilde{g}_M}{q_M} \quad (2.32)$$

gelten muss. Der Wert von $\|U\|$ lässt sich entweder analytisch oder durch eine einfache numerische Integration bestimmen. Die Berechnung von \bar{W} ist jedoch im Allgemeinen schwieriger, insbesondere wenn die durch den Laserpuls entstehenden atomaren Alkalien zu einer komplexen räumlichen und zeitlichen Struktur der Absorption führen. In diesen Fällen bietet sich z. B. eine Monte-Carlo-Simulation an [2, 11]. Deren grundlegende Idee ist, angeregte und nicht angeregte atomare Alkalien, entsprechend der Dichtefunktion $\hat{U}(\mathbf{x}, t)$, zufällig zu verteilen und deren Schicksal bzw. das der emittierten Photonen zu verfolgen. Im Folgenden soll ein mögliches Vorgangsschema skizziert werden:

Zunächst wird aus (2.17) die Gesamtzahl N_{M^*} der erzeugten angeregten Alkaliatome bestimmt:

$$N_{M^*} = a_M \rho_M \int dt \int dV I(\mathbf{x}, t) \quad (2.33)$$

Die Gesamtzahl der *direkt im Grundzustand* erzeugten Alkaliatome wird analog unter Verwendung des entsprechenden Wirkungsquerschnitts berech-

¹⁴Da $U(\mathbf{x}, t)$ positiv ist, können die Betragsstriche in (2.28) auch weggelassen werden.

net. Anschließend wird durch einen frei wählbaren Parameter X die Zahl $N_{M^*,\text{sim}}$ der *simulierten* angeregten Atome festgelegt:

$$N_{M^*,\text{sim}} = \frac{1}{X} N_{M^*} \quad (2.34)$$

Ebenso werden die Zahlen der im Grundzustand erzeugten und der eventuell schon vor der Laseranregung vorhandenen Alkaliatome bestimmt. Als Nächstes muss sowohl das Messvolumen als auch der interessierende Zeitabschnitt in geeignete Teilvolumina ΔV_i bzw. Zeitintervalle Δt_j diskretisiert werden. Jetzt können die simulierten atomaren Alkalien entsprechend $\hat{U}(\mathbf{x}, t)$ bzw. gleichmäßig auf $(\Delta V_i, \Delta t_j)$ verteilt werden. Angefangen beim ersten werden nun zu jedem Zeitintervall Δt_j für jedes Teilvolumen die jeweiligen Zahlen aller Alkaliatome bilanziert. Dabei werden zum Einen die durch den Laserpuls entstehenden Atome berücksichtigt,¹⁵ zum Anderen für jedes schon vorhandene angeregte Atom per Zufall entschieden, welches der folgenden Ereignisse eintritt:

- Emission eines Photons mit einer Wahrscheinlichkeit von $\Gamma_{M,n} \Delta t_n$, wobei $\Gamma_{M,n} = 1/\tau_{M,n}$ die Emissionsrate von M^* darstellt.¹⁶
- Stoßlöschung des angeregten Atoms¹⁷ mit einer Wahrscheinlichkeit von $\Gamma_{M,s} \Delta t_n$, wobei $\Gamma_{M,s} = (q_M - 1) \Gamma_{M,n}$ die Stoßlöschrage darstellt.
- Mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - q \Gamma_{M,n} \Delta t_n$ bleibt das Atom angeregt.

Im Falle eines emittierten Photons muss diesem eine zufällige Richtung zugewiesen werden und bei seiner Propagation durch das Messvolumen für jedes durchquerte Teilvolumen per Zufall entschieden werden, ob (und je nach Zeitaufösung auch wann) es absorbiert wird (siehe unten). Die Absorption eines Fluoreszenzphotons führt wiederum zur Anregung eines Atoms im betroffenen Teilvolumen, was entsprechend bilanziert werden muss. Verlässt das Photon jedoch das Messvolumen, ohne absorbiert zu werden,

¹⁵Es kann auch eine Rekombination der fragmentierten Alkalimoleküle stattfinden. Nach [65] ist die Rekombinationszeit in typischen Anwendungen jedoch groß im Vergleich zu Δt_{Laser} (hier etwa 20 ns). Außerdem können auch Bewegungen der Alkaliatome vernachlässigt werden.

¹⁶Vergleiche auch Fußnote 12 auf Seite 14.

¹⁷Üblicherweise wird von der Stoßlöschung der Fluoreszenz gesprochen, was irreführend ist.

so muss gemäß seiner Flugbahn entschieden werden, ob es in das optische Abbildungssystem gelangt und, wenn ja, wieder per Zufall entschieden werden, ob es detektiert wird. Wenn alle Alkaliatome im Grundzustand sind, ist die Simulation beendet und die gesuchte Wahrscheinlichkeit \overline{W} ergibt sich zu

$$\overline{W} = Z_{\text{sim}}/N_{M^*,\text{sim}}, \quad (2.35)$$

wobei Z_{sim} die Zahl der detektierten simulierten Photonen darstellt. Die lokalen Absorptionskoeffizienten hängen zum Einen natürlich von der jeweiligen Teilchendichte der atomaren Alkalien im Grundzustand ab, welche sich mit Hilfe des Parameters X aus der simulierten Teilchendichte berechnet. Zum Anderen hängen sie von den Linienformen der D₁- und D₂-Übergänge und damit letztlich von der Hauptgaszusammensetzung, Temperatur und Geschwindigkeitsverteilung der atomaren Alkalien ab [11, 2]. Die Abhängigkeit von der Teilchendichte atomarer Alkalien im Grundzustand hat folgende wichtige Konsequenz: Da Letztere (zum Teil) durch Fragmentierung der Alkalimoleküle entstehen, hängt deren Dichte wiederum vom Produkt aus Alkalimoleküldichte und Pulsenergie ab. Daraus folgt $\overline{W} = \overline{W}(E \rho_M)$ und der Zusammenhang zwischen Signalstärke und Teilchendichte (2.26) wird nicht-linear:

$$\langle S_M \rangle = \frac{\|U\| \overline{W}(\rho_M E)}{c_M} \rho_M E + \langle S_M^{th} \rangle + \langle S_M^0 \rangle \quad (2.36)$$

Möchte man (2.36) zur Bestimmung der Teilchendichte ρ_M aus einer Messung heranziehen, muss man zunächst $\overline{W}(\rho_M E)$ für mehrere Werte von $\rho_M E$ innerhalb eines relevanten Bereiches ermitteln und anschließend parametrisieren. Mit dieser Parametrisierung lässt sich (2.36) schließlich numerisch lösen.

An dieser Stelle soll auf mehrere Probleme im Zusammenhang mit der Selbstabsorption hingewiesen werden: Erstens kann die Monte-Carlo-Simulation in einigen Fällen sehr rechenintensiv sein, nämlich genau dann, wenn $\overline{W}(\rho_M E)$ sehr klein ist und damit für eine ausreichende Genauigkeit $N_{M^*,\text{sim}}$ sehr groß gewählt werden muss. Zweitens ist die Kenntnis der Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung atomarer Alkalien im Grundzustand nötig, was gegenwärtig *nicht* der Fall ist. Zudem müssen auch die Teilchendichten atomarer Alkalien *vor* dem Laserpuls bekannt sein, was ohne entsprechende Messtechnik im Allgemeinen nicht gegeben ist. Zwar führt Rekombination der Photofragmen-

te zwischen zwei Pulsen unter typischen Messbedingungen dazu, dass sich nur zu einem sehr geringen Anteil *zusätzliche* atomare Alkalien anhäufen. So führt eine grobe Abschätzung nach [65] z. B. für NaCl zu einem zusätzlichen atomaren Natriumgehalt von $\lesssim 0,1$ ppb (siehe auch Fußnote 2 auf Seite 10). Dem sind typische Schwellwerte für Selbstabsorption von ca. 100 – 200 ppb gegenüber zu stellen [11, 12]. Jedoch können in manchen Fällen erhebliche Anteile atomarer Alkalien durch chemische Reaktionen bedingt sein (siehe z. B. [57]). Liegen diesbezüglich keine Mess- oder Erfahrungswerte vor, kann unter Umständen eine thermochemische Simulation herangezogen werden. Ein dritter Punkt betrifft die statistische Auswertung der Messdaten. Denn das in der Gauß'schen Fehlerrechnung als Schätzer für den wahren Wert verwendete arithmetische Mittel kann streng genommen nur auf lineare Zusammenhänge angewandt werden und ist im nicht-linearen Fall verzerrt.¹⁸ Es ist im Einzelfall zu klären, wie stark sich diese nicht-Linearität in Verbindung mit den statistischen Messfehlern der Gesamtapparatur auf die Güte des Mittelwertes auswirkt. Des Weiteren führt die mit $\rho_M E$ typischerweise fortschreitende Abflachung von $W(\rho_M E)$ [11] zu einem zunehmenden Gewicht der verbleibenden statistischen und systematischen Messfehler.

Zuletzt soll ein vereinfachtes Modell für einen wichtigen Anwendungsfall hergeleitet werden: Ist die Stoßlöschung stark, d. h. $q_M \gg 1$, können Signalbeiträge ab dem zweiten Emissionszyklus vernachlässigt werden.¹⁹ Somit reduziert sich das Problem auf die Frage, ob ein bestimmtes Photon *überhaupt* absorbiert wird. Gilt weiterhin $\tau_M \ll \Delta t_{\text{Laser}}$ (siehe auch Abschnitt 2.4), wobei Δt_{Laser} die Halbwertsbreite des Laserpulses bezeichnet (hier etwa 20 ns), kann genähert werden, dass sämtliche Atome, falls sie nicht gelöscht werden, sofort emittieren. Des Weiteren können bei typischen Halbwertsbreiten (20 ns entsprechen ca. 6 m) und typischen Abmessungen des Messvolumens von einigen cm Laufzeitunterschiede innerhalb des Fluoreszenzvolumens vernachlässigt werden. Sei weiterhin die Zahl der atomaren Alkalien vor dem Puls vernachlässigbar, dann lässt sich für ein bestimmtes Photon, das von einem Punkt im Messvolumen in eine bestimmte Richtung emittiert wird, eine

¹⁸Prinzipiell ließe sich dies durch Berücksichtigung der Verteilung der statistischen Messfehler korrigieren, erforderte jedoch zunächst eine genaue Analyse Letzterer.

¹⁹Dies gilt streng genommen nur, wenn das Fluoreszenzvolumen für den Detektor direkt sichtbar ist. Es lassen sich auch „unsinnige“ Fälle konstruieren, bei denen das Fluoreszenzlicht „um die Ecke“ geleitet werden muss. Für diese wäre obige Aussage nicht gültig.

über den Laserpuls gewichtet gemittelte Wahrscheinlichkeit P berechnen, das Messvolumen *ohne* Absorption zu verlassen:

$$P = \int_0^1 d\chi \exp\left(-\int ds \alpha_M(\mathbf{x}(s)) \chi\right) = \frac{\exp\left(-\int ds \alpha_M(\mathbf{x}(s))\right) - 1}{-\int ds \alpha_M(\mathbf{x}(s))} \quad (2.37)$$

Dabei beschreibt $\mathbf{x}(s)$ mit $s \in [0, \infty[$ den Weg des Photons ohne Absorption und $\alpha_M(\mathbf{x})$ stellt den Absorptionskoeffizienten nach Durchlauf des *gesamten* Laserpulses dar. Weiterhin gilt

$$\alpha_M(\mathbf{x}) = k \rho_M E T(\mathbf{x}) \quad (2.38)$$

mit einem Proportionalitätsfaktor k . Dieser kann entweder analog zum allgemeinen Fall ab initio berechnet werden oder aber einzelne Teilfaktoren, wie etwa der effektive Wirkungsquerschnitt²⁰ für die Erzeugung atomarer Alkalien im Grundzustand oder für die Absorption der Fluoreszenzstrahlung, können experimentell bestimmt werden. Da Gleichung (2.37) zeitunabhängig ist, kann sie direkt in die Berechnung von $g_M(\mathbf{x}, t)$ einbezogen werden (siehe Abschnitt 2.2) und im Allgemeinen muss dazu eine numerische Integration über den jeweiligen relevanten Winkelbereich durchgeführt werden. In jedem Fall aber kann auf eine aufwändige Monte-Carlo-Simulation verzichtet werden.

²⁰Da in der verwendeten Näherung alle erzeugten Alkaliatome quasi sofort im Grundzustand vorliegen und auch nur ein vernachlässigbarer Teil wieder durch die Fluoreszenzphotonen angeregt wird, reicht es, den *Gesamtwirkungsquerschnitt* für die Erzeugung atomarer Alkalien zu betrachten. Dieser ist experimentell gut zugänglich [11].

3 Bisheriger Stand der Technik

In diesem Kapitel soll der bisherige Stand der ELIF-Messtechnik präsentiert werden. Dabei werden zunächst frühere Entwicklungen und Anwendungen aufgezeigt, bevor der Prototyp unseres Aufbaus, die „Heidelberger Apparatur“ beschrieben wird. Zuletzt werden die Probleme der bisherigen Messtechnik und der damit verbundene Entwicklungsbedarf erarbeitet. Letzterer stellt zugleich die Grundlage und Motivation der in den Folgekapitel dargestellten Weiterentwicklungen dar.

3.1 Frühere Entwicklungen und Anwendungen

Im Folgenden sollen die wesentlichen Stationen der ELIF-Entwicklung dargestellt werden, wobei jedoch kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird. Eine detailliertere Übersicht über die Entwicklung und ebenso die Anwendung der Messtechnik ist in [45, 46] zu finden.

Im Jahr 1926 entdeckte Terenin, dass bei der Bestrahlung von NaI mit kurzwelligem Licht mit $\lambda < 250$ nm Strahlung auf der D-Linie des Natriumatoms sichtbar wird [67]. Dies wurde damals richtig als Photofragmentierung des Moleküls mit Anregung des Natriumatoms gedeutet. Oldenborg und Baughcum zeigten in den 80er Jahren an einem einfachen Laboraufbau, dass sich diese Photofragmentierung mit anschließender Detektion des Fluoreszenzlichtes als analytische Methode für die sensitive Bestimmung von Natrium- und Kaliumchlorid eignet [50]. Die hohe erreichte Empfindlichkeit im subppb-Bereich zeigte schon damals das große Potential für die Anwendung im Kraftwerksbereich auf. Anfang der 90er Jahre wurde das von Oldenborg und Baughcum entwickelte ELIF-System¹ von Helble et al. erfolgreich zur

¹Neben „ELIF“ sind auch andere Bezeichnungen gebräuchlich, wie die allgemeineren ‘photofragment fluorescence’ (PFF) und ‘laser-induced photodissociation and fluorescence’ (LIPF) und die ‘excimer laser fragmentation-fluorescence spectroscopy’ (ELFFS).

Bestimmung von NaCl-Konzentrationen bei der Kohleverbrennung in einem Versuchsreaktor eingesetzt [37]. Zeitgleich entwickelten in Heidelberg Hartinger und Monkhouse ein neues ELIF-System, mit dem erstmalig Messungen bei der Verbrennung von Kohle im *semi-technischen Maßstab* durchgeführt werden konnten [33]. Wichtige Fortschritte wurden zudem in einer Gruppe um Chadwick gemacht, der es gelang, Natriumchloride und -hydroxide zu diskriminieren, indem das Fluoreszenzlicht zweier Übergänge detektiert wurde (589 und 819 nm) [10, 9]. Diese Versuche fanden jedoch an einem einfachen Laboraufbau statt. Außerdem konnten Chadwick und Morrison für NaCl den beobachteten Effekt der Selbstabsorption durch eine Monte-Carlo-Simulation korrigieren [11]. In Heidelberg entwickelten Gottwald und Monkhouse die von Hartinger et al. konstruierte ELIF-Apparatur zu einem modularen System weiter, in dem die Fluoreszenzsammeloptik von der Nachweisoptik durch einen Lichtwellenleiter getrennt wurde [24]. Dabei wurden Natrium und Kalium in getrennten Kanälen detektiert, wodurch ein gleichzeitiger Nachweis beider Spezies möglich war. Die Sammeloptik wurde als anflanschbares, druckbeständiges Modul in „Ein-Fenster-Anordnung“ gestaltet, mit der sich im Gegensatz zur bisherigen „90°-Anordnung“ auch in Umgebungen hoher Laserabsorption (z. B. bei hohem Druck oder hoher Partikelbeladung) messen ließ [25]. Zudem wurden von Hartinger et al. für die ELIF-Auswertung wichtige und bis dato fehlende Daten über die Stoßlöschung [30] und Absorption des Laserstrahls [31] durch bestimmte Gase aufgezeichnet. In der Folgezeit wurden zahlreiche Messungen von Alkalikonzentrationen bei der Verbrennung von Kohle und Biomasse in verschiedenen semi-technischen Anlagen durchgeführt, jedoch bisher keine in einem realistischen Vergaser (siehe [46]). Parallel dazu arbeiteten mehrere Forschergruppen weltweit an einer Erweiterung von ELIF auf andere Metallspezies, wie z. B. Nickel und Blei (z. B. [5]). Mit wenigen Ausnahmen (z. B. [27]) beschränkten sich diese Arbeiten jedoch auf grundlegende Untersuchungen, die den Labormaßstab nicht verließen. Zuletzt sei erwähnt, dass ELIF auch in Glasschmelzöfen zur Messung von NaOH Anwendung fand [55].

Die vorliegende Arbeit setzt auf dem Stand von Gottwald et al. auf, wobei der Fokus auf der Weiterentwicklung der Messtechnik, vor allem hinsichtlich einer einfachen Bedienbarkeit und Leistungsfähigkeit unter den Erfordernissen *realer* Anlagen, liegt. Der Messtechnik-Aufbau beschränkt sich bewusst auf die Detektion von Natrium- und Kaliumverbindungen und es wird auch keine Diskriminierung der verschiedenen Moleküle *einer* Alkalispezies angestrebt.

Der nächste Abschnitt befasst sich mit dem „Heidelberger Prototyp“, der als Grundlage für die am Lehrstuhl für Energiesysteme durchgeführten Weiterentwicklungen dient.

3.2 Die Heidelberger Apparatur

Im Jahr 2008 hat der Lehrstuhl für Energiesysteme die ELIF-Apparatur (ohne Ein-Fenster-Modul) vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg übernommen und führt seither dessen ELIF-Aktivitäten fort. Das Messgerät wurde (in leicht modifizierter Form) für erste Vorversuche genutzt und wurde anschließend grundlegend erneuert bzw. weiterentwickelt. Da der neue Aufbau jedoch dem gleichen Prinzip folgt wie der alte und als konsequente Weiterentwicklung dessen zu verstehen ist, soll Letzterer in diesem Abschnitt detaillierter vorgestellt werden. Zudem erfolgt ein kurzer Überblick über das Ein-Fenster-Modul von Gottwald et al., dessen Messgeometrie ebenso als Grundlage für eine eigene, deutlich erweiterte Entwicklung diente (siehe Kapitel 4).

Abbildung 3.1 zeigt den grundlegenden Heidelberger Aufbau in 90°-Anordnung, welcher aus folgenden Komponenten besteht: Der *Excimer-Laser* (Lambda Physik LPX 105E) emittiert bei ca. 193 nm Wellenlänge gepulst, wobei die Pulslänge (HWB) etwa 20 ns beträgt und typische Pulsenergien bei ungefähr 140 mJ liegen. Die Ausmaße des Strahlquerschnitts sind etwa $12 \times 23 \text{ mm}^2$ bei einer Divergenz von ca. $1 \times 3 \text{ mrad}^2$. Durch den hinteren, dielektrischen Spiegel des Lasers wird das Licht eines *Justierlasers* (Laserdioden bei 635 nm Wellenlänge) der eigentlichen Laserstrahlung überlagert, was hier nicht gezeichnet ist. Ebenso nicht gezeichnet ist, dass sich am Laserausgang, am Rand des Strahlprofils eine *schnelle Photodiode* befindet, die die steigende Flanke des Laserpulses als Auslöser (engl. ‘trigger’) für andere Geräte des Aufbaus erfasst. Über zwei spezielle *dielektrische Spiegel* werden sowohl die Excimerlaser-Strahlung als auch der Justierlaser in Richtung des Messobjekts, hier eine Rauchgasleitung mit optischen Zugängen, gelenkt. Zunächst wird der Laserstrahl jedoch durch eine *Blende* auf ein geeignetes Rechteckprofil „geschnitten“ und anschließend mit Hilfe einer Quarzglasplatte und einer Linse auf einen *Energiemonitor* (pyroelektrischer Detektor, Gentec QE4-SP-S-BL) teilreflektiert, mit welchem die Energie jedes einzelnen

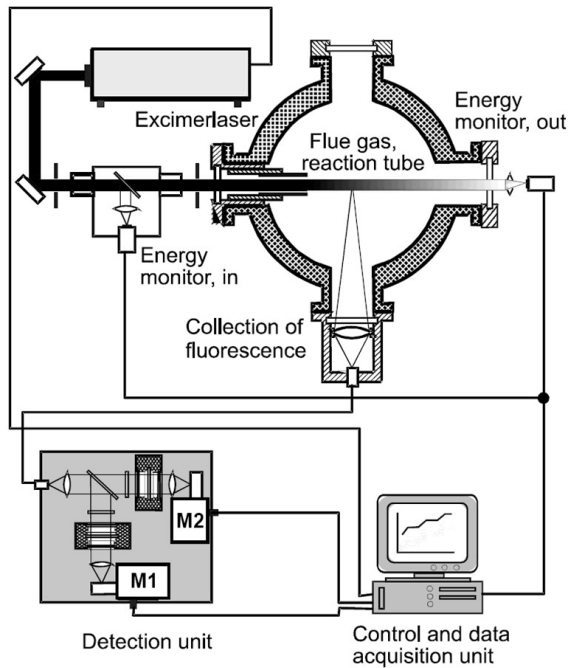


Abbildung 3.1: Grundlegender Aufbau der Heidelberger Messapparatur aus [59].

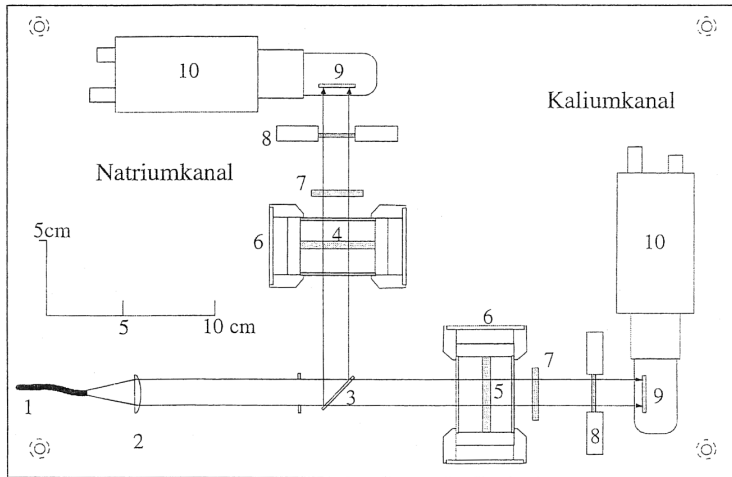


Abbildung 3.2: Detektionseinheit aus [24].

Pulses bestimmt wird. Dann passiert das Laserstrahl eine automatisch *verschließbare Irisblende*, die es ermöglicht, das anregende Licht in regelmäßigen Zeitabständen zu blocken, um das thermische Hintergrundsignal zu messen. Nach Durchgang der Laserstrahlung durch das Messvolumen wird hinter dem rückwärtigen optischen Zugang deren transmittierte Pulsenergie mit einer Linse und einem *zweiten*, baugleichen *Energiemonitor* bestimmt. Das entstehende Fluoreszenzlicht wird durch einen *Achromaten* im 90° -Winkel in einen *Lichtwellenleiter* (Quarzglasfaserbündel) eingekoppelt. Dieser transportiert das Fluoreszenzlicht in die *Detektionseinheit*, welche unten näher betrachtet wird. Das Signal der schnellen Photodiode und die verstärkten Signale beider Energiemonitore werden in einen *Elektronikschrank* geleitet, in dem sich auch die Detektionseinheit befindet. In Abb. 3.1 ist Letztere jedoch gesondert dargestellt und die elektronischen Komponenten werden zusammen mit einem *Messrechner* als „Kontroll- und Datenerfassungseinheit“ bezeichnet.

Die Detektionseinheit ist in Abb. 3.2 zu sehen und hat ihrerseits folgenden Aufbau: Das Fluoreszenzlicht tritt aus dem *Faserbündel* (1) aus und wird zunächst durch eine *Plankonvexlinse* (2) parallelisiert. Anschließend trifft es auf einen *dichroitischen Spiegel* (3), welcher das Licht der Natrium-D-Linie

ablenkt und das Licht der Kalium-D-Linie transmittiert. In jedem Kanal passiert das Fluoreszenzlicht nun einen *Filterofen* (6), welcher jeweils einen *Spektralfilter* (Andover, 589 nm, HWB 0,2 nm (4) bzw. Andover, 766,5 nm, HWB 1 nm (5)) auf 40 °C temperiert. Letztere trennen die jeweilige D₂-Linie weitestgehend von unerwünschter, thermischer Strahlung und der D₁-Linie ab.² Am Ende beider Kanäle befinden sich *Photoelektronenvervielfacher* (engl. ‘photomultiplier tube’, kurz PMT; Hamamatsu R928) (9), auf deren rechteckige Photokathoden das Fluoreszenzlicht mit Hilfe jeweils einer plankonvexen *Zylinderlinse* (7) gebracht wird. Zwischen Linse und PMT befinden sich *manuelle Filterräder* (8), die, neben einer unbesetzten Position, mit Neutralsdichtefiltern (ND-Filtern) optischer Dichten (OD) 1 – 4 bestückt sind. Diese dienen dazu, eine Sättigung (bzw. nicht-lineare Antwort) der PMT’s zu vermeiden und stellen den großen dynamischen Bereich des Messgerätes sicher. Die PMT’s werden von *Spannungsteilersockeln* (Hamamatsu C1392–56) (10) mit integrierter Torschaltung (engl. ‘gating circuit’) versorgt. Diese ermöglichen es, die PMT’s nur während der kurzen Fluoreszenzdauer zu aktivieren („öffnen“), was wiederum eine höhere Empfindlichkeit der Detektoren bei geringer Sättigung durch die verbleibende thermische Strahlung erlaubt („zeitliche Diskriminierung der Signale gegen Hintergrund“). Bei geringer Sättigung ist der Ausgangsstrom der PMT’s proportional zur jeweiligen Zahl der detektierten Photonen pro Zeit $dZ_M(t)/dt$ [28] (siehe auch Kapitel 2.2).

In Abb. 3.3 ist ein Schema der Kontroll- und Datenerfassungseinheit mit der Detektionseinheit zu sehen: Ein LabVIEW-Programm auf dem *Messrechner* nimmt über den IEC-625-Standard Kommunikation mit der *Rechner-Schnittstelle* (RS; Stanford Research Systems SR245) auf, welche ihrerseits die hardwarebasierte *Ablaufsteuerung* (AS; Eigenbau der Universität Heidelberg) startet. Letztere arbeitet mit einer diskret einstellbaren Wiederholrate von normalerweise 6,4 Hz und steuert in jedem Zyklus den zeitlichen Ablauf des Messvorgangs (siehe auch [24]), wobei sie erstens die Torsignale beider PMT’s setzt (1 und 2), zweitens den Laserpuls auslöst (11), drittens überprüft, ob beide Boxcar-Integratoren ausgelöst wurden (siehe unten) bzw. das Ergebnis der RS meldet und letztens das Auslesen aller Analogeingänge

²Insbesondere beim sehr schmalbandigen Natriumfilter kann es passieren, dass bei höheren Drücken Linienverbreiterung und -verschiebung zu einer Abnahme der transmittierten Lichtintensitäten führt, da Teile des jeweiligen D₂-Spektrums aus dem Transmissionsbereich der Filter „herauswandern“ (siehe auch Kapitel 6.4).

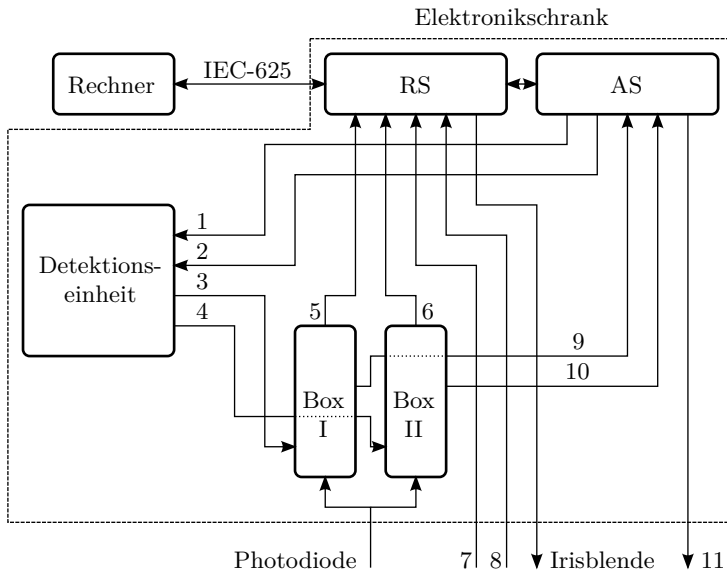


Abbildung 3.3: Schema der Kontroll- und Datenerfassungseinheit mit Detektionseinheit. Spannungsversorgungen sind nicht dargestellt. Einzelheiten sind dem Text zu entnehmen.

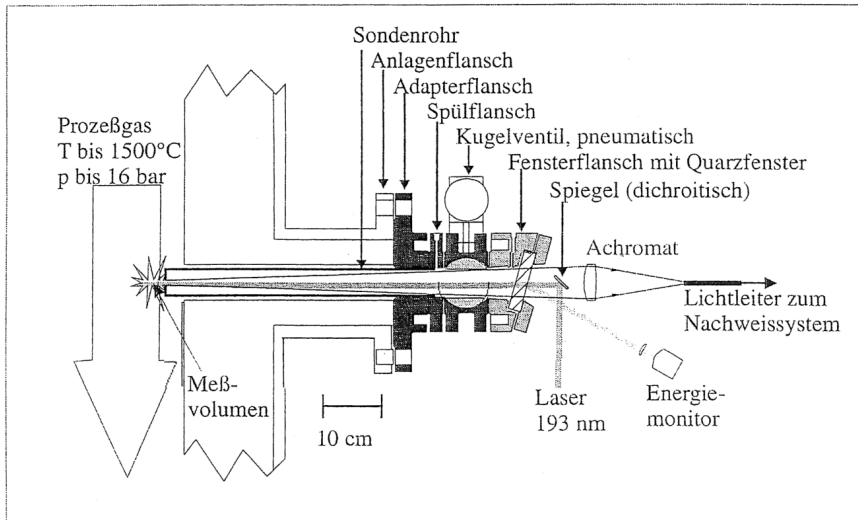


Abbildung 3.4: Ein-Fenster-Modul aus [25].

der RS zum Zeitpunkt der Signalmaxima beider Energiemonitore (7 und 8) auslöst. Aus der *Detektionseinheit* werden die Ausgangsströme beider PMT's (3 und 4) zu den sogenannten *Boxcar-Integratoren* (Box I und Box II) geleitet, welche, durch das Signal der schnellen Photodiode ausgelöst, die Eingangssignale über einstellbare Zeitfenster von typischerweise 40 ns mitteln. Die Boxcar-Integratoren geben anschließend Spannungswerte aus, die zu den entsprechenden Strom-Mittelwerten proportional sind (5 und 6) und die integralen Signalstärken S_M aus Kapitel 2.3 darstellen. Zudem geben die Boxcar-Integratoren jeweils Signale an die AS weiter, die anzeigen, ob die Boxcar-Integratoren tatsächlich ausgelöst wurden (9 und 10). Die RS speichert ihre Messwerte zwischen und überträgt diese nach einer softwareseitig einstellbaren Zahl an Pulsen (z. B. 50) an den Messrechner, welcher diese mittelt und gegebenenfalls online auswertet. In regelmäßigen Abständen wird, ebenfalls softwaregesteuert, die automatische Irisblende durch ein Signal der RS geschlossen, um die thermische Hintergrundstrahlung zu bestimmen.

Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau des Ein-Fenster-Moduls, welches in [25] und [24] detailliert beschrieben wird. Dessen wesentliche Eigenschaft besteht

darin, dass der anregende Laserpuls durch denselben optischen Port in das Messobjekt gelangt, durch welchen auch das Fluoreszenzlicht detektiert wird. Somit sind, im Gegensatz zur 90° -Anordnung, Messungen an Objekten möglich, in denen nur ein Port zur Verfügung steht, oder bei denen der anregende Laserpuls das Messvolumen aufgrund von Absorption nur wenig penetriert. Dazu wird ein *dielektrischer Spiegel* verwendet, der das Laserlicht in den optischen Port reflektiert und den Großteil des zurückkommenden Fluoreszenzlichtes transmittiert. Das anflanschbare, druckbeständige Modul ist mit einer *N_2 -Spülvorrichtung*³ versehen, mit der sich der optische Port von Verunreinigungen im Gas frei halten lässt. Mit der Ein-Fenster-Anordnung ist im Allgemeinen ein Verzicht auf die Messung der transmittierten Pulsenergie verbunden, was jedoch keine wesentliche Einschränkung darstellt (siehe Kapitel 5.4).

3.3 Probleme und Entwicklungsbedarf

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Probleme und Nachteile mit der bisherigen Messtechnik und der damit verbundene Entwicklungsbedarf aufgezeigt werden. Zunächst einmal ist zu erwähnen, dass keine der Veröffentlichungen, die sich mit ELIF beschäftigt, eine umfassende und hinreichend allgemeine theoretische Beschreibung der Messtechnik beinhaltet. Gerade dies ist aber für das Verständnis technischer Details, sowie für die Weiterentwicklung der Messtechnik unabdingbar. Diesem Mangel wurde in Kapitel 2 Rechnung getragen. Von der experimentellen bzw. konstruktiven Seite lassen sich folgende Probleme und Nachteile feststellen:

- **Fehlen einer zuverlässigen Justiermöglichkeit.** Weder die losen Komponenten der Fluoreszenzsammeloptik noch das Ein-Fenster-Modul bieten eine praktikable Möglichkeit der Justierung des Messaufbaus bzw. ist diese nicht dokumentiert. Erschwerend kommt hinzu, dass sich in einem (scheinbar) justierten Aufbau im Allgemeinen nicht überprüfen lässt, ob der Querschnitt des Laserstrahls tatsächlich voll in das Messvolumen trifft. Die Ausrichtung der entsprechenden optischen Komponenten ist umso schwieriger, je kleiner der optische Zugang und

³Stickstoff absorbiert die Laserstrahlung nicht.

je größer der Abstand zum Messvolumen ist. Jedoch werden vor allem in Hochtemperaturanwendungen optische Zugänge möglichst klein gehalten und dicke Isolierschichten verwendet, um Wärmeverluste zu minimieren. Des Weiteren ist es im Allgemeinen ebenso schwierig zu beurteilen, ob das Fluoreszenzvolumen vollständig (bzw. welcher Teil davon) auf den Lichtwellenleiter abgebildet wird. Dessen Ausrichtung ist besonders schwierig, wenn das Bild des angeregten Volumens nicht viel kleiner ist, als der Durchmesser des Bündels. Dies ist wiederum bei kleinen Abständen der Fall oder wenn eine übermäßige Detektion von thermischer Strahlung vermieden werden soll. Beide Punkte sind besonders problematisch, wenn sich aufgrund von thermischer Ausdehnung einzelne Aperturen aus der ursprünglichen optischen Achse des Zugangs verschieben. Dies ist vor allem in Hochtemperaturanwendungen ein kaum zu vermeidendes Problem. Somit ist in einer Vielzahl von Fällen keine gesicherte quantitative Auswertung möglich.

- **Mangelnde Dokumentation konstruktiver Erfordernisse.** Unter diesem Punkt sind eine Reihe von konstruktiven Aspekten bzw. Randbedingungen bei der Anwendung des Messgerätes zusammengefasst, die nicht oder nicht hinreichend beschrieben wurden. Darunter fallen der Minimalabstand des Messobjektes vom Fluoreszenzsammel-Achromaten (Größe des Bildes auf dem Faserbündel), der Maximalabstand der Letzteren bzw. die Wahl einer geeigneten Brennweite oder Blende (begrenzte numerische Apertur der Fasern) und die Ausgestaltung der Detektionseinheit für eine vom Faseraustrittswinkel unabhängige Detektionswahrscheinlichkeit der Photonen. Letztere ist Voraussetzung für eine vom konkreten Messobjekt unabhängige Kalibrierung der Messapparatur (siehe Kapitel 4.2).
- **Abhängigkeit des Kalibrierfaktors vom Messobjekt.** Da die verwendeten Photoelektronenvervielfacher eine relativ ungleichmäßige Anodenempfindlichkeit⁴ besitzen [28], ist es für eine objektunabhängige Kalibrierung nötig, die Kathode immer auf die gleiche Weise auszuleuchten. Da die (variierende) Winkelverteilung der in die Fasern eingekoppelten Photonen gleich der der austretenden ist, ist diese Voraussetzung bei der gegebenen Verwendung einer Zylinderlinse in der

⁴Die Anodenempfindlichkeit ist eine Funktion der Position auf der Photokathode und hängt neben der positionsabhängigen Kathodenempfindlichkeit von der ebenfalls positionsabhängigen Verstärkung durch die Dynoden ab.

Detektionseinheit *nicht* erfüllt. Es ist daher mit vom Messobjekt abhängigen systematischen Fehlern bei der Auswertung der ELIF-Daten zu rechnen.

- **Hardwarebasierung der Ablaufsteuerung.** Die Ablaufsteuerung ist, wie oben erwähnt, ein Eigenbau der Universität Heidelberg und beinhaltet, genauso wie die Rechnerschnittstelle, *keine* programmierbaren Komponenten. Dies führt zum Einen zu einer Inflexibilität, z. B. bei der Einstellung der Repetitionsrate der Messung, und zum Anderen zu einer Komplexität in der Aufgabenteilung innerhalb des Messsystems.
- **Verschlussblende.** Die Irisblende wird in regelmäßigen Abständen, typischerweise einer Minute, automatisch verschlossen, um die Signalstärke *ohne* anregenden Laser, also den thermischen Hintergrund, zu bestimmen. Verändert sich die thermische Strahlung während dieses Zeitraums, entsteht bei der Auswertung der ELIF-Daten ein systematischer Fehler. Zudem ist bei stark fluktuierender thermischer Strahlung, wie sie durch heiße Partikel hervorgerufen werden kann, mit einer deutlichen Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu rechnen.
- **Manueller Wechsel der ND-Filter.** Der bisherige Aufbau sieht nur einen manuellen Wechsel der Neutraldichtefilter vor. Bei dynamischen Messbedingungen erfordert dies eine ständige Überprüfung der Signalstärken durch den Experimentator und gegebenenfalls einen Eingriff desselben. Ein unbeaufsichtigter Dauerbetrieb, z. B. zur Überwachung von Anlagen, ist in diesem Fall nicht möglich.
- **Fehlende Charakterisierung des Messsystems.** Für die Planung künftiger Messvorhaben ist die Charakterisierung des ELIF-Systems bezüglich Nachweisgrenze, Messbereich und Genauigkeit essentiell. In [32] erfolgt zwar eine erste Abschätzung der Nachweisgrenze und in [24] ist eine Fehlerabschätzung im konkreten Fall zu finden, jedoch fehlt eine allgemeine Analyse der Fehlerquellen und Grenzen des Messgerätes.
- **Mangelnde Analyse der Selbstabsorption.** Die einzigen Veröffentlichungen, die sich mit Selbstabsorption im Zusammenhang mit der ELIF-Messtechnik beschäftigen, sind [32, 11]. Jedoch untersuchten die Autoren nur NaCl und verwendeten eine 90° -Messanordnung mit einem verhältnismäßig schmalen und intensiven Laserstrahl. Die dort angegebene Schwelle für das Eintreten von Selbstabsorption muss

daher sowohl für Natrium als auch für Kalium bei den verwendeten Messbedingungen, vor allem der Ein-Fenster-Anordnung, überprüft werden.

Die folgenden Kapitel, die, neben den theoretischen Grundlagen, den Kern dieser Arbeit darstellen, befassen sich mit einer Neugestaltung, Erweiterung und Charakterisierung der Messtechnik zur Beseitigung der oben genannten Probleme und Nachteile. Dabei liegt das Hauptaugenmerk darauf, das Messsystem zu einem zuverlässigen und auch von *nicht*-Spezialisten einfach zu bedienenden Gerät weiterzuentwickeln. So wird in *Kapitel 4* eine neu entwickelte Justiereinheit und das zugehörige Justierschema vorgestellt, mit denen es möglich ist, das Messgerät an beliebigen Messobjekten anzuwenden. Zudem wird auch die, hinsichtlich einer weitgehend winkelunabhängigen Detektionswahrscheinlichkeit der Photonen, verbesserte und neu ausgelegte Detektionseinheit vorgestellt und deren wesentliche konstruktiven Aspekte erläutert. Die sich hieraus, im Wechselspiel mit der Justiereinheit, ergebenden Randbedingungen bei der Anwendung der Messtechnik werden erarbeitet und fließen in eine Handlungsanweisung für den Experimentator ein. *Kapitel 5* behandelt anschließend das neue, softwarebasierte, integrierte Steuerungs- und Auswertekonzept sowie dessen Umsetzung. Dieses bringt zum Einen eine Vereinfachung und ermöglicht zum Anderen eine Automatisierung des ND-Filterwechsels und eine sehr schnelle Messung der Hintergrundstrahlung durch Verzicht auf eine mechanische Blende. In *Kapitel 6* geht es um die Kalibrierung und Charakterisierung des fertigen Messsystems, wobei auch eine grundlegende Untersuchung der Selbstabsorption bei der vorliegenden Ein-Fenster-Anordnung erfolgt. Zuletzt werden Beispielmessungen gezeigt, unter Anderem die erstmalige Anwendung der Messtechnik in einem Vergasungsreaktor im Pilot-Maßstab.

4 Optischer Aufbau

In diesem Kapitel werden die neu entwickelte Justiereinheit und das zugehörige Justierschema vorgestellt. Mit diesen ist die Messtechnik an (nahezu) beliebigen Messobjekten anwendbar. Dabei muss lediglich auf die Wahl einer passenden Brennweite und Messblende geachtet werden, was zum Schluss dieses Kapitels diskutiert wird. Als Vorbereitung hierzu muss jedoch zunächst auch die Detektionseinheit genauer betrachtet werden.

4.1 Justiereinheit und Justierschema

Abbildung 4.1 zeigt ein Schema der Justiereinheit, die der Ein-Fenster-Anordnung von Gottwald et al. [25] folgt. Der entscheidende Unterschied zu deren Ein-Fenster-Modul besteht jedoch in einer Justierbarkeit sowohl des Glasfaserbündels als auch des Laserstrahl-Spiegels, was hier *nicht* gezeichnet ist. Zudem ist sie im Allgemeinen nicht fest mit dem Messobjekt verbunden. Die Justiereinheit setzt sich folgendermaßen zusammen: Der anregende Laser (dicker Balken) und der diesem überlagerte Justierlaser (gepunktete Linie) werden mit Hilfe zweier *justierbarer Spiegel* (1 und 2) auf die Justiereinheit ausgerichtet, wobei der erste auf einer Schiene am Laser befestigt ist und der zweite direkt mit der Justiereinheit verbunden ist. Anschließend passieren die Strahlen ein *UV-Quarzglasfenster* (3) und *zwei herausnehmbare Justierblenden* (4 und 5), die sich lediglich während der Ausrichtung des (Justier-)Lasers auf die Detektionseinheit im Strahlengang befinden (siehe unten; da der Justierlaser für das Folgende keine Rolle mehr spielt, wird er ab hier nicht weiter beachtet.) Anschließend trifft der Strahl des Excimerlasers auf die sogenannte *Laserblende* (6), die aus dem relativ breiten Strahlprofil einen kreisrunden Bereich von normalerweise 1 cm Durchmesser „herausschneidet“. Der nun räumlich definierte Strahl passiert eine *UV-Quarzglasscheibe* (7) im 45°-Winkel, die etwa 10 % des Pulses reflektiert. Der reflektierte Anteil wird

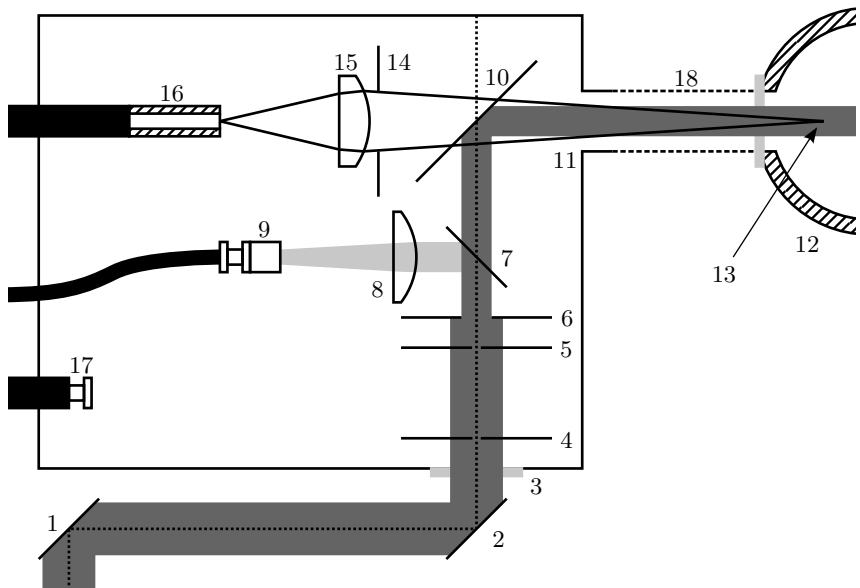


Abbildung 4.1: Schema der Justiereinheit. Einzelheiten sind dem Text zu entnehmen.

durch eine plankonvexe *UV-Quarzglaslinse* ($f = 40$ mm) (8) auf den *Energie-monitor* (9) gebündelt. Der transmittierte Anteil geht auf den *dielektrischen Laserstrahlspiegel* (10), der diesen wiederum auf eine *Öffnung* (11) der Justiereinheit in Richtung des *Messobjektes* (12) lenkt. Das in einem beliebigen Punkt (13) des Messvolumens entstehende Fluoreszenzlicht geht nun wiederum zu einem Teil in „Rückrichtung“ durch den Laserstrahlspiegel und die *Messblende* (14) und wird anschließend durch einen *Achromaten* ($f = 30$ mm), dem „Fluoreszenzsammelachromaten“, (15) auf das *Glasfaserbündel* (16) mit 3 mm aktivem Durchmesser abgebildet. Da die Detektionseinheit bis auf die messobjektseitige Öffnung und einen Gaseinlass (17) (halbwegs) gasdicht gestaltet ist, lässt sie sich durch Letzteren mit Stickstoff spülen. Wird nun der Spalt zwischen der Öffnung der Justiereinheit und dem optischem Port des Messobjektes (halbwegs) abgedichtet (18), kann auch der Strahlengang des Lasers bis zum Eintritt in das Messvolumen (bzw. in das angrenzende Fenster) gespült werden. Dies dient dazu, den Laser absorbierende Gase, vor allem heißen Sauerstoff, fern zu halten, da diese die Messung verfälschen würden. Zudem kann in Messungen *ohne* messobjektseitige Scheibe bei sorgfältiger Wahl des Stickstoffdurchflusses ein Eintreten von Alkalien in den optischen Port verhindert und zugleich ein definiertes Messvolumen geschaffen werden.

Wie oben erwähnt, ist zum Einen das Faserbündel justierbar: Es kann sowohl entlang der optischen Achse verschoben werden, als auch senkrecht dazu „horizontal“ und „vertikal“. Dies dient der Fokussierung und Positionierung des Bildes des Fluoreszenzvolumens. Zum Anderen ist auch der Laserstrahlspiegel um zwei Achsen durch seinen Mittelpunkt drehbar: um die vertikale Achse, womit sich die horizontale Ablenkung des Strahls einstellen lässt, und um die Achse des einfallenden Strahls, womit sich die vertikale Ablenkung des Strahls einstellen lässt. Wenn der Querschnitt des Laserstrahls echt kleiner als die Messöffnung ist¹ und echt kleiner als das messobjektseitige Bild des Faserbündels (siehe Abschnitt 4.3), dann lässt sich mit oben genannten Freiheitsgraden folgendes Justierschema anwenden:

- i) Die Justiereinheit wird per Augenmaß auf den optischen Zugang ausgerichtet. Dabei ist lediglich sicherzustellen, dass der Laserstrahl den

¹Der Durchmesser des Laserstrahls kann bei Bedarf mit der Laserblende reduziert werden. Streng genommen muss zudem die Fluenz über den „ausgeschnittenen“ Strahlquerschnitt homogen sein. Im praktischen Fall ist dies hinreichend gegeben.

optischen Zugang (nach erfolgter Justierung) ungehindert durchqueren kann.

- ii) Der Justierlaser wird, bei ausgeschaltetem Excimerlaser, mit Hilfe beider Ablenkspiegel (1 und 2) und beider Justierblenden (4 und 5) auf die Justiereinheit ausgerichtet, wobei darauf zu achten ist, dass beide Ablenkungen ungefähr im 90° -Winkel erfolgen. Dazu wird der Justierlaser zunächst mit Hilfe des ersten Spiegels auf den zweiten gelenkt und mit Hilfe des zweiten irgendwo auf die erste Justierblende. Nun wird ein iteratives Verfahren angewandt, bei dem der erste Spiegel den Justierlaser jeweils auf die Mitte, d. h. die Öffnung, der ersten Blende bringt und der zweite Spiegel den nun sichtbaren Laserfleck auf der zweiten Blende jeweils in Richtung dessen Mitte bewegt, bis dieser verwindet. Nun wird der Justierlaser mit Hilfe des ersten Spiegels wieder in die Mitte der ersten Blende gebracht, usw., bis der Laser schließlich beide Blenden passiert. Dieses Verfahren führt in der Regel nach zwei oder drei Iterationen zum Ziel. Zum Schluss werden beide Justierblenden entfernt.
- iii) Das Glasfaserbündel (16) wird grob in den Fokus des Fluoreszenzvolumens positioniert. Dies entspricht einer etwas größeren Entfernung von der bildseitigen Hauptebene des Fluoreszenzsammelachromaten als der Brennweite (siehe Abschnitt 4.3). Zudem werden dessen seitlichen Freiheitsgrade auf ihre Nullposition gebracht. Ebenso wird der Laserstrahlspiegel (10) in seine „Nullposition“ gebracht.²
- iv) Im Messobjekt wird eine deutlich über der Nachweisgrenze (siehe Kapitel 6.3) liegende Alkalienkonzentration hergestellt, die über den Zeitraum eines folgenden Justierschrittes (typischerweise eine Minute) hinreichend konstant sein muss. Dies ist gegeben, wenn man eindeutig unterscheiden kann, ob ein Signalabfall justier- oder konzentrationsbedingt ist. Bei einem typischen Durchmesser der Messöffnung von etwa 1,5 mal dem Durchmesser des Laserstrahls (oder größer) und einem ebenso großen messobjektseitigen Bild des Faserbündels (siehe Abschnitt 4.3) ist dies erfahrungsgemäß der Fall, wenn die Variation des Signals $\pm 20\%$ nicht übersteigt.

²Für die Höhenverstellung des Spiegels wird dieser am Besten aus seiner Halterung herausgenommen.

- v) Es wird eine Messung gestartet und geprüft, ob ein Signal detektiert wird. Falls nein, kann das Glasfaserbündel bewusst defokussiert und mit der Justierung des Laserstrahlspiegels „gespielt“ werden. Notfalls aber ist das Verfahren ab Schritt i) zu wiederholen. Falls ja, so weiß man, dass zumindest ein Teil des Excimerlasers in das Messvolumen trifft und dass zumindest ein Teil der entstehenden Fluoreszenz auf den Lichtwellenleiter gelangt. Abbildung 4.2a zeigt beispielhaft die Ausgangssituation für das weitere Verfahren. Tatsächlich wird man an dieser Stelle im Allgemeinen noch kein scharfes Bild des Fluoreszenzvolumens auf dem Glasfaserbündel haben (bzw. umgekehrt), der einfacheren Darstellung wegen wird der Umriss des messobjektseitigen Bildes des Faserbündels jedoch „scharf“ gezeichnet. Dies ändert nichts am grundsätzlichen Vorgehen.
- vi) Der Lichtwellenleiter wird horizontal verschoben, bis das Maximum des Signals bzw. die Mitte des Signal-Plateaus erreicht wird. (Abb. 4.2b)
- vii) Der Lichtwellenleiter wird vertikal verschoben, bis das Maximum des Signals bzw. die Mitte des Signal-Plateaus erreicht wird. (Abb. 4.2c)
- viii) Sollte das Glasfaserbündel anfangs stark defokussiert gewesen sein, wird an dieser Stelle eine Nachfokussierung durchgeführt, indem es entlang seiner optischen Achse in das Maximum des Signals bzw. in die Mitte des Signal-Plateaus verschoben wird.
- ix) Der Laserstrahl wird horizontal abgelenkt, bis das Maximum des Signals bzw. die Mitte des Signal-Plateaus erreicht wird. (Abb. 4.2d)
- x) Der Laserstrahl wird vertikal abgelenkt, bis das Maximum des Signals bzw. die Mitte des Signal-Plateaus erreicht wird. (Abb. 4.2e)
- xi) Ergibt sich in den Schritten ix) und x) keine Erhöhung des Signals, so wird zu Schritt xii) übergegangen. Ergibt sich jedoch eine Erhöhung, so wird das Verfahren ab Schritt vi) wiederholt. (Abb. 4.2f–4.2h)
- xii) Zum Schluss wird das Glasfaserbündel, durch Verschieben entlang seiner optischen Achse in die Mitte des entsprechenden Signalplateaus, fokussiert.

Im Übrigen ergeben sich sowohl in Schritt ix) als auch x) Signalplateaus (also *keine lokalen Maxima*) dann und nur dann, wenn das System vollständig justiert ist. Dies kann somit als Kontrolle für eine korrekte Justierung

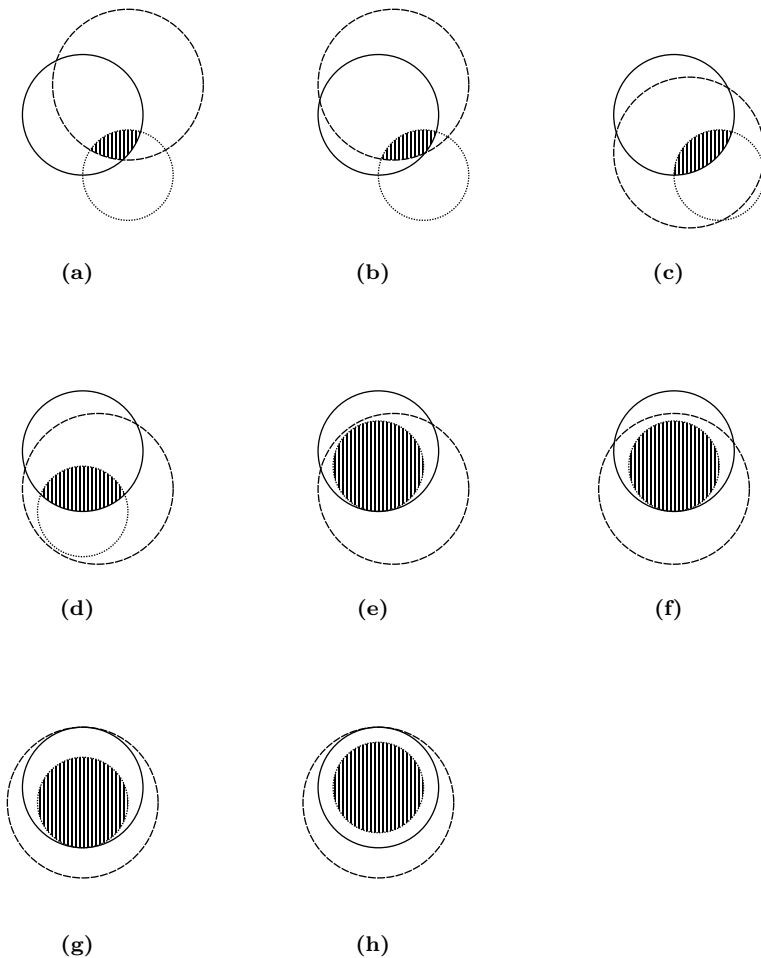


Abbildung 4.2: Justierschema. Dargestellt sind jeweils die Umrisse der Öffnung (durchgezogen), des Laserstrahls (gepunktet) und des messobjektseitigen Bildes des Lichtwellenleiters (gestrichelt). Bei einer homogenen Laserfluenz ist die Fläche der Schnittmenge (schraffiert) proportional zur Signalstärke.

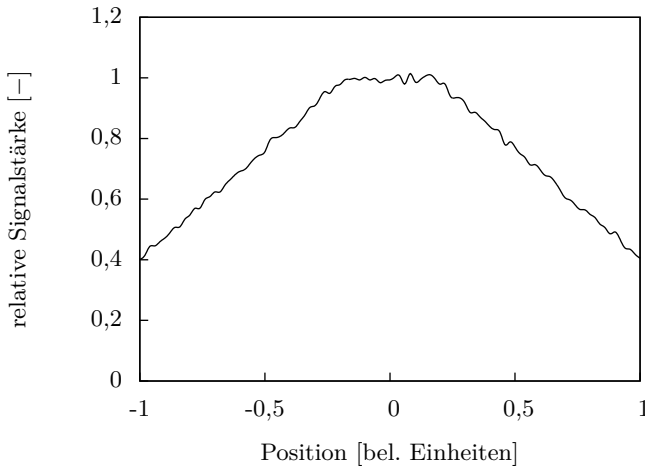


Abbildung 4.3: Berechnetes Signal als Funktion der x- oder y-Auslenkung des Lichtstrahls in Abb. 4.2h. Die Unebenheiten rühren von statistischen Schwankungen der durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen.

dienen. Abbildung 4.3 zeigt ein entsprechendes Signalplateau, welches für die Situation in Abb. 4.2h berechnet wurde. Die Zahl der Iterationen des Verfahrens hängt im Wesentlichen von der anfänglichen Position des Laserstrahls und der relativen Größe dessen Bildes auf dem Lichtwellenleiter ab (siehe auch Abschnitt 4.3). Bei der Justierung kann es passieren, dass eine Grenze eines Freiheitsgrades erreicht wird, bevor das Ende eines Signalplateaus zu sehen ist und somit nicht dessen Mitte bestimmt werden kann. Dies stellt jedoch *kein* Problem dar, da das Erreichen eines Plateaus im Falle der Laserjustierung den erfolgreichen Abschluss der Justierung bedeutet und es im Falle der Faserbündeljustierung nur auf einen ausreichenden Abstand des Faserbündelbildrandes zum fluoreszierenden Volumen ankommt. Anders verhält es sich, wenn sich am Ende des Freiheitsgrades ein lokales Maximum des Signal befindet. In diesem Fall ist die anfängliche Ausrichtung der Justiereinheit unzureichend gewesen und das gesamte Verfahren muss ab

Schritt i), beginnend mit einer Neuausrichtung, wiederholt werden.³ Nach erfolgreicher Durchführung des Schemas ist sichergestellt, dass sowohl der Laserstrahl vollständig in das Messvolumen eingebracht wird, als auch, dass die resultierende Fluoreszenz vollständig auf den Lichtwellenleiter abgebildet wird. Somit sind gesicherte quantitative Messungen, selbst unter erschwerten geometrischen Bedingungen möglich.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass auch Variationen dieses Justierschemas vorstellbar sind, die ebenso zum Ziel führen und eventuell effizienter sind. So kann man z. B. versuchen, mit einem absichtlich stark defokussierten Faserbündel zu justieren, was den „Sichtbereich“ desselben erhöht und so unter Umständen Iterationen spart. Diese Methode wurde allerdings bisher noch nicht hinreichend erprobt.

4.2 Faserbündel und Detektionseinheit

Das Fluoreszenzvolumen wird nach abgeschlossener Justierung vollständig auf das Glasfaserbündel (Leoni, $50\ \mu\text{m}$, $NA = 0,56$, statistisch gemischt, 3 mm aktiver Durchmesser, 5 m Länge) abgebildet und auf jede beleuchtete Faser treffen Strahlen aus verschiedenen Richtungen. Dabei werden in zweidimensionaler Näherung nur Strahlen transmittiert, die sich unterhalb eines Grenzwinkels θ_{\max} zur optischen Achse befinden. Dieser berechnet sich zu

$$\theta_{\max} = \arcsin \frac{NA}{n} \quad (4.1)$$

mit NA , der numerischen Apertur einer Faser, und $n \approx 1$, dem Brechungsindex der umgebenden Luft [36]. Für die hier verwendeten Fasern ergibt sich $\theta_{\max} \approx 34^\circ$. Bei einer genaueren, drei-dimensionalen Analyse ergibt sich, dass auch bestimmte Strahlen unter größeren Winkeln transmittiert werden [53, 54, 62], was hier allerdings ohne Belang ist. Für uns wichtiger ist, dass Photonen unter verschiedenen Winkeln mit derselben Wahrscheinlichkeit transmittiert werden, da man sich dies für die Allgemeingültigkeit

³Eine einfache ‘worst case’-Betrachtung zeigt, dass der Verfahrensweg der einzelnen Freiheitsgrade, insbesondere der seitlichen Freiheitsgrade des Glasfaserbündels, ausreicht, um mindestens eine Fehljustierung von $1,4^\circ$ auszugleichen.

der Kalibrierung zunutze macht (siehe unten). In [43] werden die drei Verlustmechanismen für gebundene Strahlen, d. h. für Strahlen unterhalb des Grenzwinkels, in optischen Fasern detailliert untersucht:

- Fresnelreflexionen an den Endflächen
- Absorption im Faserkern
- Absorption im Fasermantel

Was die Fresnelreflexionen anbelangt, so ergibt sich innerhalb des Grenzwinkels eine nur sehr geringe Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten vom Einfallswinkel [14]. Da der typische Gesamtabschwächungskoeffizient einer Glasfaser deutlich unter dem Grenzwinkel im Bereich von 10 dB/km liegt [39], gehen auf einer Länge von 5 m typischerweise nur 1‰ der Photonen verloren. Somit kann auch ein hieraus folgender Beitrag zur Winkelabhängigkeit vernachlässigt werden. Tatsächlich bestätigen experimentelle Daten für verschiedene Fasertypen und Längen [15], dass bei der hier verwendeten Faserlänge von 5 m die Transmission bis zum halben Grenzwinkel nur um etwa 1 bis 2 % abnimmt. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit keine experimentelle Bestätigung der geringen Winkelabhängigkeit für die konkret verwendeten Fasern durchgeführt werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Fasern besteht darin, dass sogenannte Modenmischung unterhalb einer charakteristischen Länge vernachlässigbar ist [43], d. h., dass die Einkoppelwinkel der Strahlen, bis auf eine Drehung um die optische Achse der Faser, bei der Auskopplung erhalten bleiben. Tatsächlich konnte mit einem einfachen Aufbau, bei dem mit einer Laserdiode unter verschiedenen Winkeln auf das Faserbündel gestrahlt wurde, keine Verbreiterung der ausgangsseitig entstehenden „Lichtringe“ festgestellt werden. Somit ergibt sich insgesamt, dass Licht, welches innerhalb eines Kegels um die optische Achse mit Halbwinkel α auf eine Faser trifft,⁴ diese in einem gleichen Kegel wieder verlässt, wobei der transmittierte Anteil für $\alpha \leq \theta_{\max}/2 \approx 17^\circ$ in guter Näherung unabhängig von α ist. Im Übrigen besitzt das im alten Aufbau verwendete Quarzglasfaserbündel lediglich einen halben Grenzwinkel von ca. $12,5^\circ$, womit die Winkelunabhängigkeit nur für einen deutlich kleineren Bereich bis ca. 6° gegeben ist. Zuletzt sei erwähnt, dass der Lichtwellenleiter statistisch gemischt ist, d. h., dass die einzelnen Fasern von ihrer Verteilung an dem einen Ende des Bündels ausgehend, am anderen Ende zufällig verteilt sind,

⁴In dieser Betrachtung wird der Faserdurchmesser von $50 \mu\text{m}$ vernachlässigt.

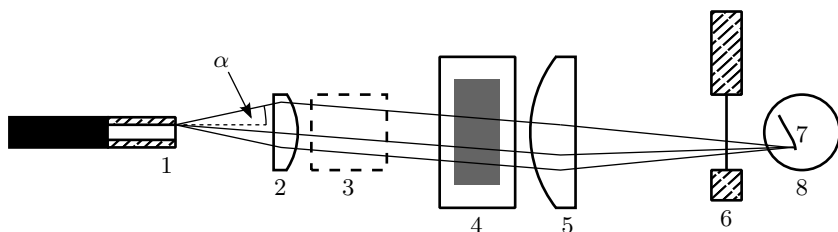


Abbildung 4.4: Kalium-Kanal der neuen Detektionseinheit in der Seitenansicht. Zu sehen ist auch der Strahlengang eines aus einer Randfaser emittierten Lichtkegels. Einzelheiten sind dem Text zu entnehmen.

was im normalen Herstellungsprozess eines Faserbündels *nicht* gegeben ist. Diese Eigenschaft ist ebenso wichtig für eine vom konkreten Messobjekt unabhängige Kalibrierung (siehe unten).

Die neu ausgelegte Detektionseinheit ähnelt dem bisherigen Aufbau, jedoch mit zwei wesentlichen Änderungen: Zum Einen werden statt manueller *motorisierte ND-Filterräder* verwendet, welche einen vollautomatischen Betrieb des ELIF-Systems ermöglichen (siehe Kapitel 5). Zum Anderen werden an Stelle der Zylinderlinsen *sphärische Achromate* verwendet, mit denen das Faserbündel auf die Photokathoden der PMT's *abgebildet* wird (siehe unten). Abbildung 4.4 zeigt den entsprechenden Kalium-Kanal in Seitenansicht. Das Faserbündel (1) emittiert aus jeder Faser Strahlen innerhalb eines Kegels mit halbem Öffnungswinkel α , welche durch den Achromaten ($d = 1''$, $f = 35 \text{ mm}$) (2) parallelisiert werden. Dabei bestimmt sich der Propagationswinkel hinter dem Achromaten aus der Lage der jeweiligen Faser im Bündel, so dass sich für das *gesamte* Faserbündel eine *Winkelverteilung* der Strahlen ergibt. Nach Passieren des dichroitischen Spiegels (3) treffen die Strahlen auf den Filterofen mit Spektralfilter (4). Für den Natriumkanal wird ein Filter von Andover mit $589,0 \text{ nm}$ Zentralwellenlänge und $0,2 \text{ nm}$ Halbwertsbreite verwendet und für den Kaliumkanal ein Filter von

Thorlabs mit 766,5 nm Zentralwellenlänge und 0,3 nm Halbwertsbreite.⁵ Da die Filter bei einer Abweichung der Strahlrichtung von der Senkrechten sehr sensitiv mit einer Verschiebung der Zentralwellenlänge reagieren, ist es für den Aufbau entscheidend, dass sich das Faserbündel tatsächlich in der Brennebene des Achromaten befindet und die Strahlen aus *einer* Faser tatsächlich parallelisiert werden. Nur so kann eine Unabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit von der Winkelverteilung der in die Fasern eingekoppelten Fluoreszenzstrahlen sichergestellt werden. Mit Hilfe eines Berechnungsprogramms von J. Fischbach [18] kann für den Natriumfilter leicht überprüft werden, dass die Verschiebung der Zentralwellenlänge bei einer realistischen Justiertoleranz des Faserbündels vernachlässigbar ist. Anders verhält es sich bei der Winkelverteilung aufgrund der endlichen Ausdehnung des Faserbündels. Hier zeigt sich, dass Licht aus den äußeren Fasern nur noch zu geringen Anteilen transmittiert wird. Dies führt jedoch lediglich zu einer Abnahme der Gesamttransmission und nicht zu einer Abhängigkeit vom konkreten Messobjekt, da die Fasern, wie oben erwähnt, statistisch gemischt sind. Anschließend gelangen die Strahlen jeweils auf den zweiten Achromaten ($d = 2''$, $f = 75 \text{ mm}$) (5), welcher das Glasfaserbündel auf die Ebene durch die Mitte der Photokathode (7) des jeweiligen PMT's (8) mit Abbildungsmaßstab $M_T = 75 \text{ mm}/35 \text{ mm} \approx 2,14$ abbildet (und nicht, wie bisher, nur bündelt). Dies ist wichtig, da nur im Falle einer Abbildung der beleuchtete Bereich unabhängig von der Winkelverteilung der aus dem Bündel austretenden und somit auch der in diesen eintretenden Strahlen (siehe oben) ist. Zusammen mit der statistischen Mischung der Fasern im Bündel erreicht man eine vom Messobjekt unabhängige Ausleuchtung der Photokathoden, was aufgrund derer inhomogenen Anodenempfindlichkeit (siehe Kapitel 3.3) Voraussetzung für eine allgemeingültige Kalibrierung ist. Da jedoch die Photokathode nicht senkrecht zur Strahlrichtung steht, ist es mit diesem Aufbau nicht möglich, eine über das gesamte Faserbündel perfekte Abbildung zu erzielen. Bei einem maximalen Halbwinkel der eingekoppelten Strahlkegel von 15° (siehe unten) und der gegebenen longitudinalen Verschiebung der Randbereiche um ca. $\pm 1,5 \text{ mm}$ folgt ein maximaler „Unschärferadius“ von ca. 0,3 mm in den Randbereichen der Abbildung. Dieser ist zu vergleichen mit typischen signifikanten Variationen der Anodenempfindlichkeit im Bereich von 1 mm [28]. Vor Erreichen der PMT's passieren die Strahlen einen

⁵Es existieren am Lehrstuhl für Energiesysteme zwei im Wesentlichen baugleiche ELIF-Systeme. Bei dem älteren der beiden, „ELIF 1“, wird noch der Kaliumfilter des alten Aufbaus mit einer Halbwertsbreite von 1 nm verwendet.

Neutraldichtefilter (oder auch nicht), wobei anstatt der reflektiven *absorptive* verwendet werden, um zusätzliche Signalbeiträge durch Mehrfachreflexionen zu vermeiden. Zudem wurden die Filterräder jeweils um einen Filter der *optischen Dichte 5* erweitert, was den dynamischen Bereich des Messgerätes weiter erhöht.

Für die Auslegung der Detektionseinheit wurden, unter Beachtung der maximal zulässigen Vergrößerung, verschiedene verfügbare Durchmesser- und Brennweitenkombinationen beider Achromate betrachtet. Dabei wurde der maximale Winkel, bis zu dem das Fluoreszenzlicht alle Aperturen des Systems ungehindert (bis auf Reflexionen) durchquert, optimiert. Dass diese Optimierung nicht-trivial ist, zeigt sich z. B. an der Wahl der Brennweite des ersten Achromaten, bei der eine kürzere Brennweite zwar die jeweiligen Strahlquerschnitte reduziert, zugleich aber größere Winkel hinter dem Achromaten mit sich zieht und umgekehrt. Dabei wurden sämtliche Strahlengänge per Hand berechnet und auch alle relevanten Justiertoleranzen abgeschätzt und in ‘worst case’-Szenarien mit einbezogen. In diesem Entwicklungsschritt wurde auch der aktive Durchmesser des Faserbündels festgelegt, welcher mittelbar die Einkoppelwinkel (siehe Abschnitt 4.3) und unmittelbar dessen Bildgröße auf den Photokathoden beeinflusst. Letztendlich ergibt sich für das vorliegende System ein maximaler Halbwinkel von 15° , für den sichergestellt ist, dass das eingebrachte Licht, bis auf Reflexionen, sämtliche Aperturen passiert. Dabei gilt auch hier, dass die Winkelabhängigkeit der Fresnelreflexionen an optischen Elementen vernachlässigbar ist (siehe Abschnitt 4.1).

Ein weiterer Teil der Arbeit bestand darin, für jede Komponente ein geeignetes Justierverfahren zu finden. So wurde z. B. der Abstand Faserbündel – erster Achromat justiert, indem Licht in die Fasern eingebracht und in 5 m Entfernung ein scharfes Bild auf einem Schirm erzeugt wurde. Anschließend wurde der resultierende Abstand mit Hilfe eines Messschiebers um den Wert korrigiert, der der Differenz zu einer Abbildung im Unendlichen entspricht.

Der maximale Winkel von 15° für die Transmission durch die Detektionseinheit ist zu vergleichen mit dem maximalen Winkel von 17° , für den eine Winkelunabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit durch das Faserbündel gegeben ist. Damit folgt insgesamt, dass *die mittlere Detektionswahrscheinlichkeit eines auf das Glasfaserbündel treffenden Fluoreszenzphotons bis zu einem Winkel von $\alpha_{max} = 15^\circ$, bezogen auf die optischen Achse des Bündels, (nahezu) unabhängig von diesem Winkel und der Größe des Bildes*

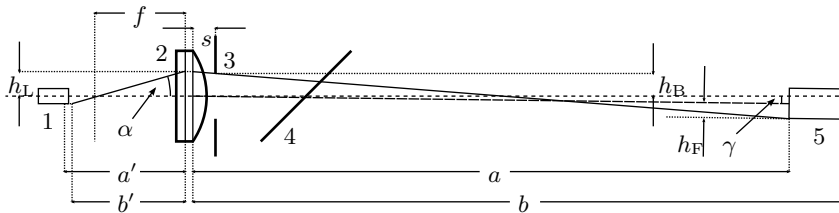


Abbildung 4.5: Skizze zur Bestimmung einer geeigneten Brennweite des Fluoreszenzsammelachromaten und der geeigneten Messblende. Zu sehen ist ein Ausschnitt der Justiereinheit und das Fluoreszenzvolumen: aktiver Bereich des Faserbündels (1), Fluoreszenzsammelachromat (2), Messblende (3), Laserstrahlspiegel (4), Fluoreszenzvolumen (5). Einzelheiten sind dem Text zu entnehmen.

des Fluoreszenzvolumens auf dem Glasfaserbündel und somit vom konkreten Messobjekt ist. Daher ist es möglich, mit Hilfe einer einmaligen Kalibrierung des Messsystems und einfacher geometrischen Betrachtungen, Messungen an beliebigen Objekten zu quantifizieren (siehe Kapitel 5). Wie eine ausreichende Begrenzung des Einkoppelwinkels sichergestellt werden kann, ist Inhalt des nächsten Abschnitts.

4.3 Wahl der Brennweite und der Messblende

In diesem Abschnitt wird zum Einen beschrieben, wie die Brennweite des Fluoreszenzsammelachromaten in der Justiereinheit gewählt werden muss, damit das Bild des Fluoreszenzvolumens auf dem Faserbündel hinreichend klein ist, um das Justierverfahren aus Abschnitt 4.1 anwenden zu können. Zum Anderen wird beschrieben, wie bei gegebener Brennweite der Einkoppelwinkel der Strahlung mit Hilfe der Messblende auf den im vorigen Abschnitt diskutierten maximal zulässigen Winkel α_{\max} begrenzt werden kann. Abbildung 4.5 zeigt einen Ausschnitt der Justiereinheit zusammen mit dem Fluoreszenzvolumen. Für die Wahl der Brennweite und der Blende wird folgendes Verfahren angewandt:

- i) Zunächst wird bei Installation der Justiereinheit am Messobjekt der Abstand a des Fluoreszenzvolumens zum Achromaten minimiert und gemessen.⁶
- ii) Es wird ein Radius des Bildes des Fluoreszenzvolumens von kleiner ungefähr 1 mm empfohlen, was $2/3$ des aktiven Faserbündeldurchmessers entspricht. Prinzipiell kann auch ein kleineres Verhältnis gewählt werden. Allerdings erhöht sich dann der Anteil an detektierter thermischer Strahlung. Bei sehr kleinen Werten würden zudem nur wenige Fasern beleuchtet, was einen nachteiligen Einfluss auf die Güte der statistischen Mischung des Bildes im Bündel hätte (siehe auch Abschnitt 4.2). Für die Brennweite f des Achromaten folgt damit aus der Linsengleichung

$$f \stackrel{!}{\lesssim} \frac{a}{\frac{h_F}{1 \text{ mm}} + 1}, \quad (4.2)$$

wobei h_F den Radius des Laserstrahlquerschnitts darstellt und vorerst nur die vorderste Fluoreszenzebene betrachtet wird. Sollte keine hinreichend kurze Brennweite verfügbar sein, so muss der Abstand a vergrößert werden.

- iii) Mit der Linsengleichung wird die zu a konjugierte Bildweite a' berechnet:

$$a' = \frac{1}{1/f - 1/a} \quad (4.3)$$

- iv) Ebenso werden der Abstand b der *hintersten* Fluoreszenzebene zur objektseitigen Hauptebene des Achromaten, sowie die hierzu konjugierte Bildweite b' bestimmt.
- v) Um den maximal zulässigen Blendenradius h_B zu bestimmen, für den sichergestellt ist, dass das Fluoreszenzlicht mit höchstens α_{\max} in die

⁶Genau genommen handelt es sich um den Abstand zur objektseitigen Hauptebene des Achromaten, welche als solche nicht erkennbar ist. Es reicht jedoch eine Bestimmung auf einige *mm* genau. Ebenso kann die Parallelverschiebung der Strahlen durch den Spiegel vernachlässigt werden.

Fasern eingekoppelt wird, muss zunächst der maximale Einkoppelwinkel α der Strahlen in das Glasfaserbündel abgeschätzt werden:

$$\tan \alpha \leq \frac{h_L + 1,5 \text{ mm}}{b'} + \tan \gamma \quad (4.4)$$

mit h_L , dem beleuchteten Radius des Achromaten, 1,5 mm, dem aktiven Radius des Faserbündels, und γ , der (geschätzten) Justierwinkeltoleranz. Letztere ist aus Gründen der Darstellbarkeit nur auf der rechten Seite von Abb. 4.5 gezeichnet und kann zu einer nachteiligen Verschiebung des Faserbündels aus der optischen Achse führen, was in diesem Fall einer Drehung um den Achromaten in die andere als der gezeichneten Richtung entspricht. Die Justierwinkeltoleranz ergibt sich aus der Güte der anfänglichen Ausrichtung der Justiereinheit auf den optischen Port und kann in typischen Fällen mit 1° angegeben werden. Nach (4.4) kann gefordert werden, dass

$$h_L \stackrel{!}{\leq} (\tan \alpha_{\max} - \tan \gamma) b' - 1,5 \text{ mm}. \quad (4.5)$$

Im Übrigen gilt dann für den tatsächlichen maximalen Einkoppelwinkel auch bei Gleichheit im Allgemeinen $\alpha < \alpha_{\max}$, da (4.4) eine 'worst case'-Betrachtung darstellt (siehe auch unten). Aus Abb. 4.5 erhält man

$$h_L \leq h_B + (h_B + h_F + \tan \gamma a) \frac{s}{a - s}. \quad (4.6)$$

Nach (4.5) und (4.6) kann schließlich für den maximal zulässigen Wert von h_B gefordert werden, dass

$$h_B \stackrel{!}{\leq} ((\tan \alpha_{\max} - \tan \gamma) b' - 1,5 \text{ mm}) \frac{a - s}{a} - (h_F + \tan \gamma a) \frac{s}{a}, \quad (4.7)$$

wobei der Abstand s zwischen Messblende und objektseitiger Hauptebene des Achromaten im vorliegenden Aufbau unter 8 mm liegt und dieser Wert in (4.7) verwendet werden kann.

- vi) Es muss sichergestellt werden, dass auch das Bild des *gesamten* Fluoreszenzvolumens trotz der unvermeidbaren Unschärfe genügend klein auf dem Faserbündel ist. Mit dem Betrag des maximalen transversalen

Abbildungsmaßstabs $|M_T| = a'/a$ und unter Berücksichtigung des maximalen Unschärferadius wird gefordert, dass:

$$\tan \alpha \frac{a' - b'}{2} + \frac{a'}{a} h_F \stackrel{!}{\leq} 1,25 \text{ mm.} \quad (4.8)$$

Somit kann nach (4.4) und (4.6) nach einigen Umformungen wiederum gefordert werden, dass

$$h_B \stackrel{!}{\leq} \frac{a - s}{a} \left[\frac{2b'}{a' - b'} \left(1,25 \text{ mm} - \frac{a'}{a} h_F \right) - 1,5 \text{ mm} - \tan \gamma b' - (h_F + \tan \gamma a) \frac{s}{a - s} \right] \quad (4.9)$$

- vii) Um zu gewährleisten, dass die Abbildung innerhalb der Justiereinheit ungehindert erfolgt, muss zusätzlich gelten, dass

$$h_B \leq 10 \text{ mm} \quad (4.10)$$

und dass

$$h_B \leq 0,9 D/2 \quad (4.11)$$

mit D , der freien Apertur des Achromaten, welche hier ca. 22,9 mm beträgt.

- viii) Für eine einfache Auswertbarkeit der Messdaten, wird außerdem gefordert, dass die Messblende die kleinste Apertur im optischen Zugang zum Messobjekt darstellt (siehe Kapitel 5.4). Dabei muss auch sichergestellt werden, dass bei der gegebenen Justiertoleranz das Fluoreszenzlicht die Blende tatsächlich ungehindert erreichen kann:

$$h_B \stackrel{!}{\leq} r - \tan \beta l, \quad (4.12)$$

wobei β den Winkel zwischen der optischen Achse des Zugangs und der Verbindung Fluoreszenzvolumen – Achromat, r den Radius und l die Länge des optischen Zugangs bezeichnen.

Grundsätzlich bedeutet ein größerer Blendenradius h_B eine größere Signalstärke und damit im Allgemeinen ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis.

Daher wird der Blendenradius im Regelfall unter Beachtung der Bedingungen (4.7), (4.9), (4.10), (4.11) und (4.12) durch Verstellen der entsprechenden Iris maximiert. Als Beispiel würde man bei Werten von $a = 190$ mm und $b = 220$ mm eine Brennweite von $f = 30$ mm verwenden und aus (4.7) erhielte man die engste Begrenzung des Blendenradius auf 6,55 mm.

Eine Alternative zum einfachen Aufbau könnte eine Zwei-Achromaten-Anordnung darstellen, bei der der Abbildungsmaßstab M_T unabhängig von a ist und sich die Fokussierung des Messobjektes über ein Verschieben der Achromate gegeneinander realisieren ließe. Somit würde auch ein eventueller Wechsel des Achromaten entfallen. Nachteile sind jedoch, dass es einen Maximalabstand gibt, bis zu dem fokussiert werden kann und dass bei kurzen Abständen nur ein verhältnismäßig kleiner Blendenradius h_B zulässig wäre.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass es für die Auslegung von optischen Aufbauten kommerzielle Optik-Programme gibt (z. B. „Zemax“), mit denen sich mit geringem Aufwand verschiedene Anordnungen von Optikkomponenten testen lassen. Dabei können insbesondere auch Justiertoleranzen mit berücksichtigt werden. Im Vergleich zu den per Hand durchgeführten, vereinfachten ‘worst case’-Betrachtungen sollte sich bei der numerischen Berechnung des maximalen Blendendurchmessers ein deutlich größerer Wert ergeben. Ähnliches gilt auch für die Auslegung der Detektionseinheit und die Bestimmung des maximal zulässigen Einkoppelwinkels α_{\max} .

5 Steuerung und Auswertung

In diesem Kapitel wird zunächst die neue, softwarebasierte Steuerung mit integrierter online-Auswertung vorgestellt. Dabei behandelt der erste Abschnitt das grundlegende Konzept sowie die Verschaltung der einzelnen elektronischen Komponenten. Anschließend beschäftigt sich der zweite Abschnitt mit dem Ablauf-Steuerprogramm und der online-Auswertung der Messdaten und der dritte mit der Regelung der Filtrerräder. Anschließend widmen sich der vierte und fünfte Abschnitt der Berechnung der Geometrie-Absorptions- sowie der Stoßlöschfaktoren.

Wichtige Vorbemerkung: Im Gegensatz zu den realen, in Kapitel 2 definierten Größen, sind sämtliche numerischen Größen der folgenden Auswerteprogramme von Natur aus dimensionslos. Zudem werden diese nur bis auf konstante Faktoren definiert, da Letztere zweckmäßigerweise in die experimentell zu bestimmenden numerischen Kalibrierfaktoren mit aufgenommen werden. In den folgenden Abschnitten beschränken sich die Betrachtungen daher vielfach auf Proportionalitäten.

5.1 Elektronischer Aufbau

Die wesentliche Neuerung gegenüber dem bisherigen Aufbau besteht darin, dass die Rechner-Schnittstelle und die Hardware-basierte Ablaufsteuerung durch eine programmierbare Echtzeit-Steuerung (Jäger Computergesteuerte Messtechnik ADwin-L16-EXT-ENET mit L16-DIO3) und einen „Verteiler“ ersetzt wurden. Abbildung 5.1 zeigt das entsprechende, modifizierte Schema der Kontroll- und Datenerfassungseinheit mit Detektionseinheit. Es ergeben sich im Vergleich zum bisherigen Aufbau (siehe Abb. 3.3 auf Seite 29) folgende weitere Änderungen: Es gibt zwei zusätzliche, 15-polige Signalleitungen

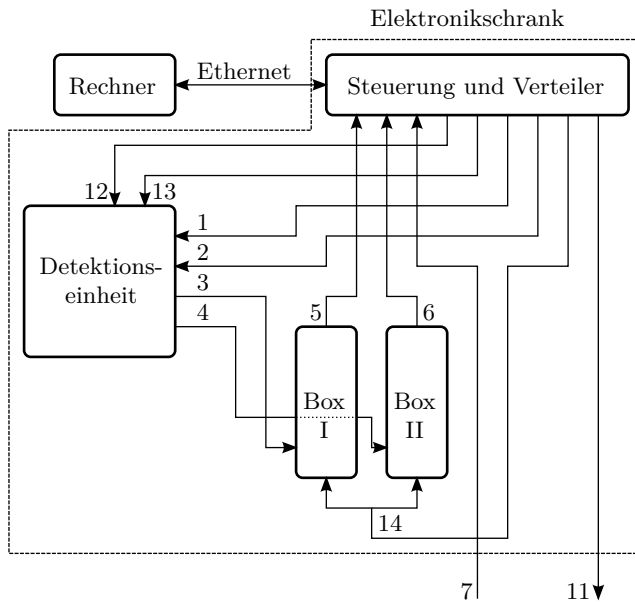


Abbildung 5.1: Schema der neuen Kontroll- und Datenerfassungseinheit mit Detektionseinheit. Spannungsversorgungen sind nicht dargestellt. Einzelheiten sind dem Text zu entnehmen.

(12 und 13) für die Aktivierung der Filtrerrad-Schrittmotoren und das Auslesen des jeweiligen Hallsensors zur Positionsbestimmung (siehe Abschnitt 5.3). Die PMT's werden nicht mehr durch das Signal einer schnellen Photodiode ausgelöst, sondern direkt durch ein digitales Signal der Steuerung (14), womit auch die schnelle Photodiode entfällt.¹ Zudem wird nur noch das Signal des ersten Energiemonitors ($\propto E_{\text{in}}$) (7) erfasst, da es in der verwendeten Ein-Fenster-Anordnung im Allgemeinen kein rückwärtiges Fenster gibt und die transmittierte Energie des Laserpulses ohnehin berechnet werden muss (siehe Abschnitt 5.4). Ebenso entfällt das Signal für das Schließen der Irisblende, weil es mit der neuen Steuerung auch ohne mechanische Verschlussblende möglich ist, eine Messung des Hintergrunds vorzunehmen (siehe Abschnitt 5.2). Außerdem geben die Boxcar-Integratoren *keine* Rückmeldung mehr darüber, ob sie ausgelöst wurden, weil das Auslösen durch die Steuerung zuverlässig ist (ehemals 9 und 10). Letztens erfolgt die Kommunikation zwischen dem Messrechner und der Steuerung im neuen Aufbau über Ethernet, wodurch man sich eine gegebenenfalls im Gebäude vorhandene Netzwerkinfrastruktur zu Nutze machen kann.

Die Steuerung beinhaltet neben einem digitalen Signalprozessor (DSP) einen AD-Wandler mit Multiplexer sowie digitale Ein- und Ausgänge. In dem Verteiler sind die Signalleitungen mit den jeweiligen Pins der Steuerung verbunden.² Tabelle 5.1 zeigt die entsprechende Pinbelegung des ADwin I/O-CONNECTORS. Zusätzlich zu den Signalleitungen aus Abbildung 5.1 finden sich dort auch `E_out`, mit der sich bei Bedarf ein zweiter Energiemonitor auslesen lässt und `HVon_I` bzw. `HVon_II`, die lediglich der Aktivierung der PMT-Spannungsversorgungen dienen. Zudem beinhaltet der Verteiler zwei Schrittmotor-Leistungsendstufen (Nanotec SMC11-2; Jumper 2 geschlossen) für die Aktivierung der Filtrerräder inklusive entsprechender Verschaltung und Schirmung der stromführenden Leitungen, eine Verstärkerschaltung für das PMT-Torsignal (siehe Abb. 5.2) und zwei Verstärkerschaltungen für jeweils einen Energiemonitor³ (siehe Abb. 5.3). Alle weiteren elektrischen Verbindungen

¹Das direkte Auslösen durch die Steuerung hat allerdings den Nachteil, dass die Laserpulse aufgrund eines zeitlich driftenden Auslöseverhaltens des Lasers auf der Zeitskala von mehreren Stunden aus dem Integrationsintervall „herauswandern“, was eine gelegentliche Nachführung des Letzteren erfordert. Dies könnte prinzipiell durch die *zusätzliche* Verwendung einer schnellen Photodiode vermieden werden.

²Die Verbindung der Steuerung mit dem Verteiler erfolgt über zwei 37-adrige Kabel, die im Fall von ELIF 2 der Farbcodierung nach DIN VDE 47100 folgen.

³Die Verstärkungsfaktoren betragen jeweils 10, bei ELIF 1 für `E_out` jedoch 1.

Tabelle 5.1: Pinbelegung des ADwin I/O-CONNECTORS. In der ersten Spalte sind die im Aufbau verwendeten Leitungsbezeichnungen angegeben und in der zweiten, falls vorhanden, die entsprechenden Signalnummern aus Abb. 5.1. Die Pins in Klammern sind nicht direkt, sondern mittels Verstärkerschaltungen kontaktiert. Alle unbenutzten analogen Eingangspins sind geerdet.

		<i>I/O-Pin</i>	
<i>BNC</i>	<i>Signal</i>	<i>Seele</i>	<i>Mantel</i>
E_in	7	(5)	23
E_out		(6)	24
Box_I	5	7	25
Box_II	6	8	26
LaserTr	11	29	17
PMT_I	1	(30)	17
PMT_II	2	(30)	17
BoxTr_I	14	31	17
BoxTr_II	14	31	17
HVon_I		32	17
HVon_II		32	17

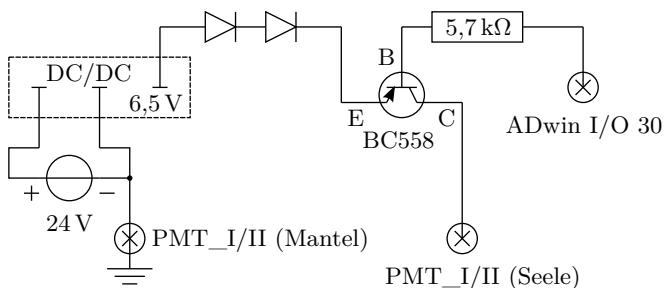


Abbildung 5.2: Verstärkerschaltung für das PMT-Torsignal.

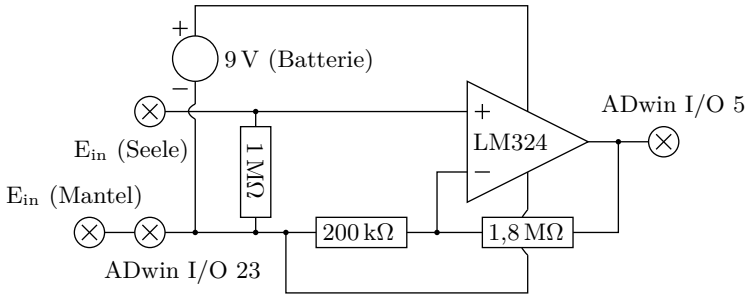


Abbildung 5.3: Verstärkerschaltung für E_{in} . Es gibt eine zweite, analoge Schaltung für E_{out} .

sind, bis auf Spannungsversorgungen, in Anhang A tabelliert.

5.2 Ablaufsteuerung und online-Auswertung

Die Ablaufsteuerung des Messvorgangs erfolgt über das Programm „steuerung.bas“ auf der Echtzeitsteuerung, welches in der Sprache „ADbasic“ geschrieben wurde. Im Folgenden soll der Programmaufbau in seinen Grundzügen beschrieben werden. Der vollständige Programmcode bleibt jedoch dem Anhang B.1 vorbehalten. Der Ablauf erfolgt in Zyklen mit einer Repetitionsrate von 10 Hz für ELIF 1 bzw. 50 Hz für ELIF 2.⁴ In jedem Zyklus können die Register der Steuerung mit einer Taktzeit von 25 ns gelesen und geschrieben werden. In jedem Zyklus wird zunächst der Laser ausgelöst und anschließend das PMT-Tor geöffnet und gleich wieder geschlossen.⁵ Danach werden die Boxcar-Integratoren ausgelöst und die entsprechenden Mittelwerte nach einer Pause für deren Verarbeitung ausgelesen (`box1` und `box2`). Der Einfachheit halber wird im Folgenden nur Kanal 1 behandelt, wobei die Auswertung für Kanal 2 völlig analog ist. In einem Abstand von 100 μ s erfolgt

⁴Die Repetitionsrate ist durch die maximale Repetitionsrate des verwendeten Excimerlasers begrenzt. Bei ELIF 2 wird ein COMPexPro 50 der Firma Coherent verwendet, der eine höhere Repetitionsrate erlaubt.

⁵Die tatsächliche Öffnungszeit der PMT's ist deutlich länger als das Torsignal [1].

nun derselbe Vorgang *ohne* voriges Auslösen des Lasers, um den Beitrag des thermischen Hintergrunds `box1_bg` zu bestimmen. Der kurze Abstand beider Messungen bringt den Vorteil, dass sich die thermische Strahlung, selbst in partikelbeladenen Umgebungen, zwischenzeitlich nicht wesentlich ändern kann, womit daraus entstehende systematische Messfehler vermieden werden (siehe auch Kapitel 3.3). Die Hintergrundmessung wird direkt im Anschluss subtrahiert:

$$\text{sig1} = \text{box1} - \text{box1_bg} + \text{eloff1}, \quad (5.1)$$

wobei der Wert `eloff1` einen durch den Boxcar-Integrator bedingten Versatz der zweiten gegenüber der ersten Messung korrigiert.⁶ Nach insgesamt etwa 200 μs wird das Energiemonitorsignal ausgelesen. Die folgende online-Auswertung erfolgt für den Fall vernachlässigbarer Selbstabsorption entsprechend Gleichung (2.15). Letztere lässt sich umformulieren zu

$$\rho_M = \left\langle \frac{c_M q_M}{\tilde{g}_M} \left(\frac{S_M - S_M^{\text{th}}}{E} - \left\langle \frac{S_M^0}{E} \right\rangle \right) \right\rangle. \quad (5.2)$$

Dabei gelten folgende Relationen:

$$\text{ndm1} = \rho_1 \text{ m}^3, \quad (5.3)$$

also die Teilchendichte 1 in Einheiten von m^{-3} und

$$\text{cal1} * \text{ff1}i \propto \frac{c_1 q_1}{\tilde{g}_1} \quad (5.4)$$

mit `cal1`, dem numerischen Proportionalitätsfaktor (siehe unten), und `ff1i`, dem Abschwächungsfaktor („Filterfaktor“) des aktuellen ND-Filters i . Weiterhin gilt

$$\text{gw1} * \text{sig1} \propto S_1 - S_1^{\text{th}} \quad (5.5)$$

mit der Boxcar-Mittelungszeit in Einheiten von ns `gw1` und der numerischen Pulsenergie

$$\text{e_in} \propto E. \quad (5.6)$$

⁶Der Versatz ist abhängig von der Lage und der Länge des Mittelungsintervalls und muss daher für jede Messeinstellung im Programmcode angepasst werden. Eventuell ließe sich dieser Umstand durch Verwenden von Boxcar-Integratoren der Konkurrenzfirma „SIGNAL RECOVERY“ vermeiden.

Im Folgenden werden

$$S_1^{\text{num}} := \text{gw1} * (\text{box1} - \text{offset}), \quad (5.7)$$

mit `offset` zur Symmetrierung des Wertebereichs, als numerische Signalstärke und

$$S_1^{\text{roh}} := \text{gw1} * \text{ff1i} * \text{sig1} / \text{e_in} \quad (5.8)$$

als Rohsignal referenziert. Für verschwindenden Hintergrund gilt im Übrigen nach (5.1)

$$S_1^{\text{num}} = \text{gw1} * \text{sig1}. \quad (5.9)$$

Der Term $\langle S_M^0/E \rangle$ bezeichnet den Erwartungswert des auf die Pulsenergie normierten Beitrags der Eigenfluoreszenz. Dieser muss entweder vorab bestimmt⁷ oder geschätzt werden (siehe Kapitel 6.2). Momentan ist die Subtraktion des Beitrags durch die Eigenfluoreszenz jedoch *nicht* in der online-Auswertung implementiert. Die Rückmeldung über den aktuellen Filterfaktor `ff1i` kommt aus dem Programm „filter.bas“ für die Steuerung der Filterräder (siehe Abschnitt 5.3) und der jeweils aktuelle Wert von `cal1` muss als Funktion von Partialdrücken und Temperatur der Hauptgase auf dem Messrechner berechnet und der Steuerung übergeben werden.⁸ Dabei gilt

$$\text{cal1} = \frac{C_1 q_1}{G} \quad (5.10)$$

mit dem numerischen Kalibrierfaktor C_1 (siehe Kapitel 6.1), dem numerischen Geometrie-Absorptionsfaktor G (siehe Abschnitt 5.4) und dem (dimensionslosen) Stoßlöschfaktor q_1 (siehe Abschnitt 5.5). In jedem Zyklus $n \in \mathbb{N}$ wird die jeweilige *nicht* gemittelte Teilchendichte $\rho_{M,n}$ gemäß

$$\rho_{M,n} = \frac{c_M q_M}{\tilde{g}_M} \left(\frac{S_M - S_M^{\text{th}}}{E} - \left\langle \frac{S_M^0}{E} \right\rangle \right) \quad (5.11)$$

⁷Der Erwartungswert wird durch einen entsprechenden Mittelwert genähert.

⁸Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen lagen *keine* aktuellen Partialdrücke vor, weshalb eine online-Auswertung hinfällig war (siehe Kapitel 7). Jedoch wurde zur Anpassung des Messwertbereichs des Rohsignals während der Messung `cal1 = cal2 = 0,001` gewählt und es gilt von nun an $0,001 S_M^{\text{roh}} \rightarrow S_M^{\text{roh}}$.

berechnet. Der äußere *Erwartungswert* in (5.2) wird schließlich durch einen exponentiell geglätteten Mittelwert genähert:

$$\rho_M(t_n) \approx \overline{\rho_{M,n}} := (1 - \alpha_M) \overline{\rho_{M,n-1}} + \alpha_M \rho_{M,n} \quad (n \geq 1) \quad (5.12)$$

mit $\overline{\rho_{M,0}} = 0$ und $0 \leq \alpha_M \leq 1$, dem Glättungsfaktor für Kanal M. Analog zu (5.12) wird der Mittelwert $\overline{(\rho_{M,n})^2}$ des Quadrats der Teilchendichte berechnet, mit dem sich wiederum der absolute Standardfehler $\sigma_{\rho_M}(t_n)$ des Mittelwertes schätzen lässt:

$$\sigma_{\rho_M}(t_n) \approx S_{M,n} := \sqrt{\left(\overline{(\rho_{M,n})^2} - (\overline{\rho_{M,n}})^2 \right) \alpha_M} \quad (n \geq 0) \quad (5.13)$$

Dabei stellt $S_{M,n}$ einen absoluten *empirischen* Standardfehler dar. Der entsprechende relative empirische Standardfehler $S_{\text{rel},M,n}$ berechnet sich zu

$$S_{\text{rel},M,n} := \frac{S_{M,n}}{\overline{\rho_{M,n}}}. \quad (5.14)$$

Weiterhin gilt folgende Identität:

$$\mathbf{smf}1 \equiv 1/\alpha_1, \quad (5.15)$$

wobei $\mathbf{smf}1$ ebenso als ‘smoothing factor’ bezeichnet wird. Sei nun $\alpha_M = 1/m$ mit $m \in \mathbb{N}$, dann gilt für die Antwort der Mittelung auf eine Sprungfunktion von 1 auf 0 unmittelbar vor Zyklus n

$$\overline{\rho_{M,n+m}} = \left(1 - \frac{1}{m} \right)^m, \quad (5.16)$$

Für $m \gg 1$ gilt damit nach [74] wiederum

$$\overline{\rho_{M,n+m}} \approx \frac{1}{e}. \quad (5.17)$$

D. h., dass Beiträge zum Mittelwert nach dem m -ten Zyklus auf ihren $1/e$ -ten Teil abgeklungen sind, was wiederum der Zeitkonstanten der Mittelung entspricht. Letztere sollte (durch entsprechende Wahl von $\mathbf{smf}1$) viel kleiner als die charakteristische Zeit sein, in der sich die Teilchendichte ρ_1 wesentlich ändert, da ansonsten reelle Schwankungen der Teilchendichte als statisti-

sche Fehler interpretiert würden (siehe Kapitel 6.3). Zusätzlich zum jeweils aktuellen Mittelwert der Teilchendichte bzw. dessen Standardabweichung berechnet die Ablaufsteuerung den Mittelwert sowie die Standardabweichung des Eingangssignals (`box1 - offset`) jeweils über `smf1` Messungen als Eingangsparameter für die Regelung der ND-Filterräder (siehe Abschnitt 5.3).

Möchte man bei der online-Auswertung Selbstabsorption berücksichtigen, so muss (5.11) durch (2.36) ersetzt werden:

$$\langle S_M \rangle = \frac{\|U\| \overline{W}(\rho_M E)}{c_M} \rho_M E + \langle S_M^{th} \rangle + \langle S_M^0 \rangle \quad (5.18)$$

Nähert man die entsprechende Parametrisierung von $\overline{W}(\rho_M E)$ im aktuellen Wertebereich von $\rho_M E$ durch eine lineare Gleichung, so wird (5.18) zu einer quadratischen Gleichung in ρ_M , welche nach Auflösen in der Steuerung implementiert werden kann. Dabei müssen die jeweils aktuellen Parameter der linearen Näherung vom Messrechner an die Steuerung übergeben werden.

5.3 Regelung der ND-Filterwechsel

Die Neutraldichtefilterräder werden über ein eigenes Programm „filter.bas“ geregelt (siehe Anhang B.2), welches mit niedriger Priorität läuft, d. h. immer nur dann, wenn die Ablaufsteuerung „steuerung.bas“ gerade auf einen neuen Zyklus wartet. Bei Start des Programms werden beide Filterräder zunächst initialisiert, indem die Schrittmotoren so oft aktiviert werden, bis der jeweilige Magnet, der die Referenzposition des Filterrads markiert, auf den jeweiligen Hallsensor trifft.⁹ Diese ist mit dem jeweils stärksten ND-Filter besetzt (OD 5), um eine Übersättigung der PMT's gleich zu Beginn der Messung zu verhindern. Nach erfolgter Initialisierung führt das Programm zum Einen bei Bedarf Filterwechsel durch und meldet zum Anderen die jeweils aktuellen Positionen samt Filterfaktoren (siehe Abschnitt 5.2) rück. Da die relativ hohen, durch Pulsweitenmodulation geregelten Ströme der Schrittmotoren Störungen auf den Signalleitungen induzieren, werden bei deren Aktivierung die Aufzeichnung der Messwerte durch die Ablaufsteuerung gestoppt

⁹Da die Hallsensoren an mehreren benachbarten Schrittmotor-Positionen ansprechen und in der gegebenen Drehrichtung nur die erste wirklich der Referenzposition entspricht, wird eine Mindestschrittzahl von 30 gefordert, bevor die Schrittmotoren ruhen.

(`flagm = 0`) und die Halteströme der Schrittmotoren zwischen allen Filterwechseln ausgeschaltet. Die Filterregelung kann jeweils entweder im manuellen (`man1 = 1` bzw. `man2 = 1`) oder im automatischen Modus (`man1 = 0` bzw. `man2 = 0`) betrieben werden. In Letzterem werden die in der Ablaufsteuerung gemittelten Eingangssignale (`intm1` bzw. `intm2`) sowie die entsprechenden Standardabweichungen der Einzelmessungen (`intsd1` bzw. `intsd2`) addiert, sobald sie zur Verfügung stehen (`read1 = 1`), und mit einer festgelegten oberen (`th1` bzw. `th2`) und unteren Schwelle (`th1 * ff1(i - 1) / ff1(i)` bzw. `th2 * ff2(j - 1) / ff2(j)`) verglichen, um zu entscheiden, ob ein Filterwechsel vorgenommen werden muss. Dabei bezeichnen i und j die aktuellen Filterstufen.

5.4 Berechnung des numerischen Geometrie-Absorptionsfaktors

Der (reale) Geometrie-Absorptionsfaktor \tilde{g}_M ist nach Kapitel 2.2 definiert als

$$\tilde{g}_M = \int dV T(\mathbf{x}) g_M(\mathbf{x}), \quad (5.19)$$

mit der Detektionswahrscheinlichkeit $g_M(\mathbf{x})$ eines in Punkt \mathbf{x} emittierten Fluoreszenzphotons und $T(\mathbf{x})$, der auf die Zahl der Laserpulsphotonen normierten Fluenz des Laserpulses im Messvolumen (und 0 sonst). Im Folgenden sollen diese Größen für die gemäß Kapitel 4 angewandte Justier- und Detektionseinheit hergeleitet werden.

Da die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Fluoreszenzphotons durch das optische System und die Quanteneffizienz der PMT's in guter Näherung als unabhängig von der Richtung des Photons betrachtet werden können (siehe Kapitel 4), werden diese Größen in die numerischen Kalibrierfaktoren C_M mit aufgenommen (siehe auch Vorbemerkung dieses Kapitels). Zusätzlich beinhalten Letztere den Transmissionsgrad *einer* UV-Quarzglasscheibe ($Tr_{\text{vis}} \approx 93\%$ [42]; siehe Kapitel 6.1), wobei auch hier deren geringe Winkelabhängigkeit vernachlässigt wird. Bei Verwenden eines alternativen Materials (z. B. UV-Saphir, $Tr_{\text{vis}} \approx 85\%$ [42]), keiner oder mehrerer Scheiben oder bei Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch Partikel (siehe Kapitel 2.2)

müssen die Kalibrierfaktoren entsprechend korrigiert werden.¹⁰ Da die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Emissionsrichtung eines in Punkt \mathbf{x} emittierten Fluoreszenzphotons homogen ist, ist dessen Detektionswahrscheinlichkeit proportional zum von Punkt \mathbf{x} aus gesehenen Anteil der Messblende am vollen Raumwinkel. Dabei ist nach Kapitel 4.3 sichergestellt, dass die Sicht von \mathbf{x} auf die Messblende tatsächlich frei ist. Sei nun der Koordinatenursprung auf den Blendenmittelpunkt gelegt und die Applikate \mathbf{e}_3 auf die optische Achse in Richtung des Messvolumens. Sei weiterhin a der Blendenradius und x_3 die \mathbf{e}_3 -Komponente von \mathbf{x} . Für kleine Blenden und für Punkte nahe der optischen Achse kann damit in (zweifacher) Kleinwinkelnäherung eine um konstante Faktoren bereinigte Detektionswahrscheinlichkeit der Fluoreszenzphotonen definiert werden als¹¹

$$g(x_3) := \left(\frac{a}{x_3}\right)^2. \quad (5.20)$$

Der Laserstrahl bildet im vorliegenden Fall einen Zylinder entlang der optischen Achse. Somit kann $T(\mathbf{x})$ auch geschrieben werden als

$$T(\mathbf{x}) = R(x_1, x_2) \theta(x_3), \quad (5.21)$$

wobei das (zweidimensionale) Integral über $R(x_1, x_2)$ per Definition gleich 1 ist und $\theta(x_3)$ im Messvolumen der relativen Transmission des Laserstrahls entlang der optischen Achse entspricht und sonst gleich null ist. Letztere berechnet sich mit Hilfe von in der Literatur dokumentierten Absorptionsdaten (siehe [46]) als Funktion der Temperatur und der Partialdrücke aller relevanten Gase [31]. Diese sind zum Einen die unter Verbrennungs- oder Vergasungsbedingungen vorhandenen die Laserstrahlung überhaupt absorbierenden Hauptgase (CO_2 , O_2 und H_2O) und zum Anderen alle Spurenkosten mit hohem Absorptionskoeffizienten [46]. Zu Letzteren gehören insbesondere NH_3 und H_2S , wobei jedoch für H_2S im relevanten Temperaturbereich noch keine Daten vorliegen.

Analog zur Fluoreszenzstrahlung wird auch die Absorption des Laserstrahls durch eine UV-Quarzglasscheibe in den numerischen Kalibrierfaktoren C_M mit berücksichtigt und oben gesagtes gilt entsprechend mit $Tr_{193\text{nm}} \approx 90\%$

¹⁰Sollte es jedoch zu einer *Streuung* der Fluoreszenzphotonen durch Partikel kommen, so sind die folgenden Ausführungen *nicht* anwendbar. Stattdessen kann z. B. auf eine Monte-Carlo-Simulation analog Kapitel 2.5 zurückgegriffen werden.

¹¹Der Index M kann entfallen, weil der Ausdruck unabhängig von der Alkalispesies ist.

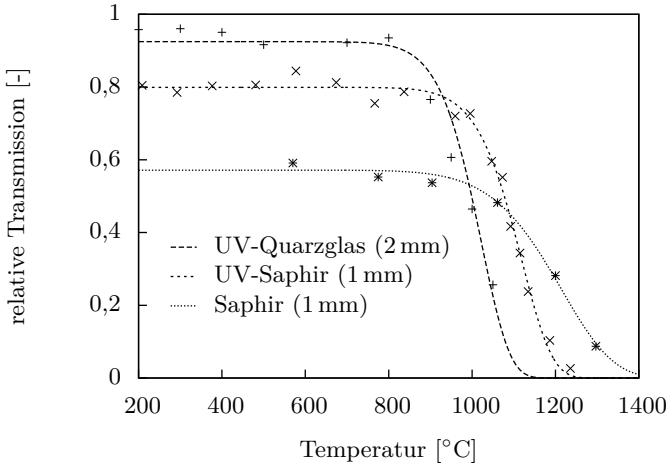


Abbildung 5.4: Transmissionsgrade über der Temperatur mit jeweiliger Parametrisierung (siehe Text).

für UV-Quarzglas und $Tr_{193\text{ nm}} \approx 83\%$ für UV-Saphir [42]. Es ist jedoch zu beachten, dass es bei hohen Temperaturen zu einer mit der Temperatur und Scheibendicke zunehmenden Absorption der Laserstrahlung im Scheibenmaterial und damit zu einer deutlichen Abnahme der transmittierten Laserpulsenergie kommt [70, 20, 52]. Abbildung 5.4 zeigt in einem Rohr-ofen durchgeführte Messungen der Transmissionsgrade dreier verschiedener Scheiben für mehrere Temperaturen zusammen mit entsprechenden Parametrisierungen. Als Fitfunktion T_A für die Absorption in den Scheiben¹² wurde

$$T_A = \exp\left(-\left(a + b \exp\left(-\frac{c}{k_B T}\right)\right)d\right) \quad (5.22)$$

verwendet mit d , der Scheibendicke und k_B , der Boltzmannkonstanten.¹³ Als Ergebnis, nehmen die jeweiligen Transmissionsgrade umgerechnet auf

¹²Daneben tritt auch Reflexion an den Grenzflächen auf, welche jedoch in guter Näherung temperaturunabhängig ist.

¹³Der Ausdruck $\exp(-c/k_B T)$ stellt einen Boltzmannfaktor dar und beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes der Energie c . Dieser könnte z. B. ein absorbierender Punktdefekt im Glas bzw. Kristall sein [52].

eine Scheibendicke von 1 mm bis 800 °C um weniger als 1 % relativ ab. Die besondere Schwierigkeit bei der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit besteht darin, die Temperatur(-verteilung) an der Scheibe zuverlässig zu messen, da diese sich durch Strahlungsverluste von der ihrer Umgebung stark unterscheiden und inhomogen sein kann. Es muss daher im Einzelfall geprüft werden, welchen Einfluss die Scheibenabsorption haben kann (siehe auch Kapitel 7).

Für den numerischen Geometrie-Absorptionsfaktor $G \propto \tilde{g}_M$ ergibt sich damit (ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Scheibentransmission) nach (5.19) schließlich

$$G = \int dx_3 \theta(x_3) g(x_3), \quad (5.23)$$

wobei sich das Integrationsgebiet auf das Messvolumen einschränken lässt, weil $\theta(x_3)$ außerhalb des Messvolumens identisch null ist. Die Berechnung von G erfolgt auf dem Messrechner in dem Octave-Programm „absorptio_n_geometrie.m“, welches in Anhang C.1 zu finden ist.

5.5 Berechnung der Stoßlöschfaktoren

Wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, sind die Stoßlöschfaktoren q_M zur Kompensation der Stoßlöschung abhängig von der Verteilung der Relativgeschwindigkeiten von Alkaliatomen und Hauptgasmolekülen im Messvolumen. Letztere ist jedoch nicht genau bekannt, da sich die (nicht-thermische) Geschwindigkeitsverteilung der Alkaliatome nach derzeitigem Stand nicht berechnen lässt. Stattdessen wird eine thermische, d. h. Maxwell-Boltzmannverteilung der Alkaliatome angenommen und beschrieben, wie sich der daraus resultierende maximale Fehler abschätzen lässt.

Die Löschrates eines bestimmten angeregten Alkaliatoms M^* durch ein bestimmtes Molekül N berechnet sich aus dem entsprechenden Stoßlöschquerschnitt $\sigma_{M^*N}(v_{M^*N,rel})$, wobei $v_{M^*N,rel}$ die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner bezeichnet. Die *durchschnittliche* Löschrates eines zufällig ausgewählten Alkaliatoms M^* durch ein zufällig ausgewähltes Molekül der Spezies N hingegen berechnet sich zweckmäßigerweise aus einem *effektiven*

Wirkungsquerschnitt $\sigma_{M^*N}^{\text{eff}}$, welcher als Funktion der *wahrscheinlichsten* Relativgeschwindigkeit beider Stoßpartner angegeben wird [3].¹⁴ P. Monkhouse hat aus der Literatur effektive Löschquerschnitte für verschiedene Stoßpartner und Relativgeschwindigkeiten gesammelt, welche sie freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat [47]. Insbesondere für Kalium sind jedoch zum Teil wenig Daten vorhanden, so dass die resultierenden Parametrisierungen mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet sind. Im thermischen Fall berechnet sich die wahrscheinlichste Relativgeschwindigkeit $\langle v \rangle_{M^*N,\text{rel}}$ zu

$$\langle v \rangle_{M^*N,\text{rel}} = \sqrt{\frac{2 k_B T}{\mu_{M^*N,\text{rel}}}} \quad (5.24)$$

und die mittlere Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_{M^*N,\text{rel}}$ zu

$$\bar{v}_{M^*N,\text{rel}} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu_{M^*N,\text{rel}}}} \quad (5.25)$$

mit $\mu_{M^*N,\text{rel}}$, der reduzierten Masse und T , der absoluten Temperatur. Im Übrigen gilt dann

$$\langle v \rangle_{M^*N,\text{rel}} \approx 0,8862 \bar{v}_{M^*N,\text{rel}}. \quad (5.26)$$

Damit lassen sich schließlich aus der Temperatur und der Hauptgaszusammensetzung die Stoßlöschfaktoren q_M berechnen [46], was in dem Octave-Programm „stoßloeschung.bas“ (siehe Anhang C.2) auf dem Messrechner erfolgt. Bis auf CH_4 , dessen Beitrag zur Stoßlöschung in typischen Hauptgaszusammensetzungen vernachlässigt werden kann, werden dabei alle relevanten Hauptgase, d. h. N_2 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 und H_2O , berücksichtigt.

Die tatsächliche, nicht-thermische wahrscheinlichste Relativgeschwindigkeit ergibt sich allerdings aus der thermischen Verteilung der Vorgängermoleküle MX , einem Beitrag aus deren Spaltung und einer partiellen Thermalisierung der entstehenden Alkaliatome. Zur Abschätzung des maximalen Fehlers, der durch die Annahme einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung entsteht, muss zunächst die mittlere Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_{M^*N,\text{rel}}$ der Alkaliatome

¹⁴In der Literatur sind auch Löschquerschnitte als Funktion der *mittleren* Relativgeschwindigkeit zu finden. Für den thermischen Fall ist es jedoch einfach möglich, zwischen wahrscheinlichster und mittlerer Relativgeschwindigkeit umzurechnen (siehe Text).

M* bezüglich der Löschmoleküle N direkt nach der Spaltung, d. h. ohne Thermalisierung, betrachtet werden. Nach [3, 40] gilt

$$\bar{v}_{M^*N,rel} \approx \begin{cases} u_{MX} + \frac{\bar{v}_{MX-N,rel}^2}{3u_{MX}} & \text{für } \bar{v}_{MX-N,rel} < u_{MX} \\ \bar{v}_{MX-N,rel} + \frac{u_{MX}^2}{3\bar{v}_{MX-N,rel}} & \text{für } \bar{v}_{MX-N,rel} > u_{MX}, \end{cases} \quad (5.27)$$

wobei $\bar{v}_{MX-N,rel}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Vorgängermoleküle MX bezüglich der Löschmoleküle N bezeichnet und u_{MX} die zusätzliche Geschwindigkeitskomponente von M* aus der Überschussenergie bei der Spaltung von MX (siehe [50] für entsprechende Werte). Hier nicht berücksichtigt werden jedoch Beiträge zu u_{MX} , die aus einer vorigen Besetzung höherer Schwingungs- bzw. Rotationszustände von MX kommen oder in Schwingungs- bzw. Rotationszustände von X gehen.¹⁵ Unter der Näherung, dass (5.26) auch im nicht-thermischen Fall gilt, kann die mittlere Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_{M^*N,rel}$ in die wahrscheinlichste Relativgeschwindigkeit $\langle v \rangle_{M^*N,rel}$ umgerechnet werden. Für Natriumchlorid in einem bar Stickstoff bei 1000 K ergibt sich $\langle v \rangle_{Na^*N_2,rel} = 1053$ m/s und somit $q_{NaCl} = 38,05$.¹⁶ Im Gegensatz dazu würde sich im thermischen Fall $\langle v \rangle_{Na^*N_2,rel} = 1295$ m/s und somit $q_{Na} = 37,93$ ergeben. Damit liegt der relative Fehler aufgrund der Annahme einer thermischen Verteilung in diesem Fall unter 1 %.

¹⁵Letzteres ist natürlich nur bei einem mehratomigen Radikal wie z. B. OH möglich.

¹⁶Im nicht-thermischen Fall ergeben sich für NaCl und NaOH unterschiedliche Löschfaktoren, da sich die Dissoziationsenergien beider Moleküle unterscheiden. Dieser Tatsache wird im Index des Stoßlöschfaktors Rechnung getragen.

6 Kalibrierung und Charakterisierung des Gesamtsystems

Im ersten Abschnitt wird neben der Kalibrierung des ELIF-Systems die in Kapitel 2 hergeleitete Beschreibung der Selbstabsorption auf die vorliegende Geometrie der Ein-Fenster-Anordnung angewandt. Daraus und aus der Begrenzung der linear messbaren integralen Signalstärke werden die oberen Messgrenzen für einen Referenzfall hergeleitet. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der Eigenfluoreszenz des Messaufbaus und im dritten werden statistische und systematische Fehler analysiert, aus denen wiederum Nachweisgrenzen abgeleitet werden. Schließlich werden im letzten Abschnitt weitere Grenzen der Messtechnik behandelt.

Für die Betrachtungen in den folgenden Abschnitten soll an dieser Stelle zunächst der sogenannte *Referenzfall* definiert werden:

- Abstand Blende–Messvolumen: 30 mm
- Blendenradius: 6 mm
- Atmosphäre: 1 bar Stickstoff
- Temperatur an der Messstelle: 800 °C (thermische Strahlung vernachlässigbar)

6.1 Kalibrierung, Selbstabsorption und obere Messgrenze

Die Kalibrierung wurde in einer selbst entwickelten, zu [32, 30] analogen Kalibriervorrichtung durchgeführt (siehe Abb. 6.1). Diese besteht aus einer evakuierbaren UV-Quarzglaszelle, die sich in einer oberen und einer unteren Zone durch getrennte Heizdrahtwicklungen (in gewissen Grenzen) unabhängig temperieren lässt. Am Boden der Zelle befindet sich ein Vorrat aus gleichen Teilen NaCl und KCl, über dessen Temperatur man die Gleichgewichtsdampfdrücke beider Komponenten einstellen kann.¹ Zwischen beiden Heizzonen befindet sich der optische Port, durch den die ELIF-Messungen erfolgen. Die Temperaturmessung für die Regelung der unteren Heizzone findet an der Zellenoberfläche unterhalb des Salzvorrates statt (Thermoelement 1; Typ R) und die für die obere ebenfalls an der Zellenoberfläche, hinter dem optischen Port (Thermoelement 2; Typ K). Das Prinzip bei der Kalibrierung besteht darin, das Rohsignal $\langle S_M^{\text{roh}} \rangle$ bei einer bekannten Alkalimolekül-Teilchendichte und definierten Messbedingungen zu bestimmen und daraus die numerischen Kalibrierfaktoren C_M zu berechnen. Die Teilchendichten ergeben sich dabei aus den jeweiligen Dampfdrücken über das ideale Gasgesetz. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur in jedem Teil der Zelle ausreichend hoch ist, um ein Kondensieren der Alkaliverbindungen zu verhindern.² Dabei erwies sich der optische Port als kritischste Stelle, eine Temperaturdifferenz zwischen Zellboden und Messstelle von 50 °C jedoch als ausreichend. Für die Kalibriermessungen wurde die Zelle evakuiert und in der oberen Zone eine feste Temperatur von 700 °C oder 800 °C gewählt.³ Eigentlich wäre eine einzelne Messung als Kalibrierung ausreichend. Um jedoch sicherzustellen, dass das verwendete Kalibriersystem fehlerfrei funktioniert, wurde über einen Temperaturbereich von 400 °C bis 650 °C gemessen, was mehreren Grö-

¹Es ist dabei zu beachten, dass NaCl und KCl ein Eutektikum bilden. Somit liegen deren Gleichgewichtswerte etwas unterhalb derer Sättigungswerte. Zur Berechnung der Dampfdrücke wurde das thermochemische Computerprogramm „FactSage“ benutzt.

²Die Zelle besitzt zwar ein kaltes Ende, das über einen Schlauch mit der Vakuumpumpe verbunden ist, jedoch ist dieses durch eine Kapillare im heißen Bereich der oberen Heizzone vom Rest der Zelle getrennt. Somit ist gewährleistet, dass die Diffusionsraten in den kalten Bereich hinreichend klein sind, um das Gleichgewicht in der Zelle nicht wesentlich zu stören. Siehe auch [32].

³Entsprechend der in Kapitel 2.2 getroffenen Annahmen, hat die Temperatur im Vakuum keinen Einfluss auf den Kalibrierfaktor.

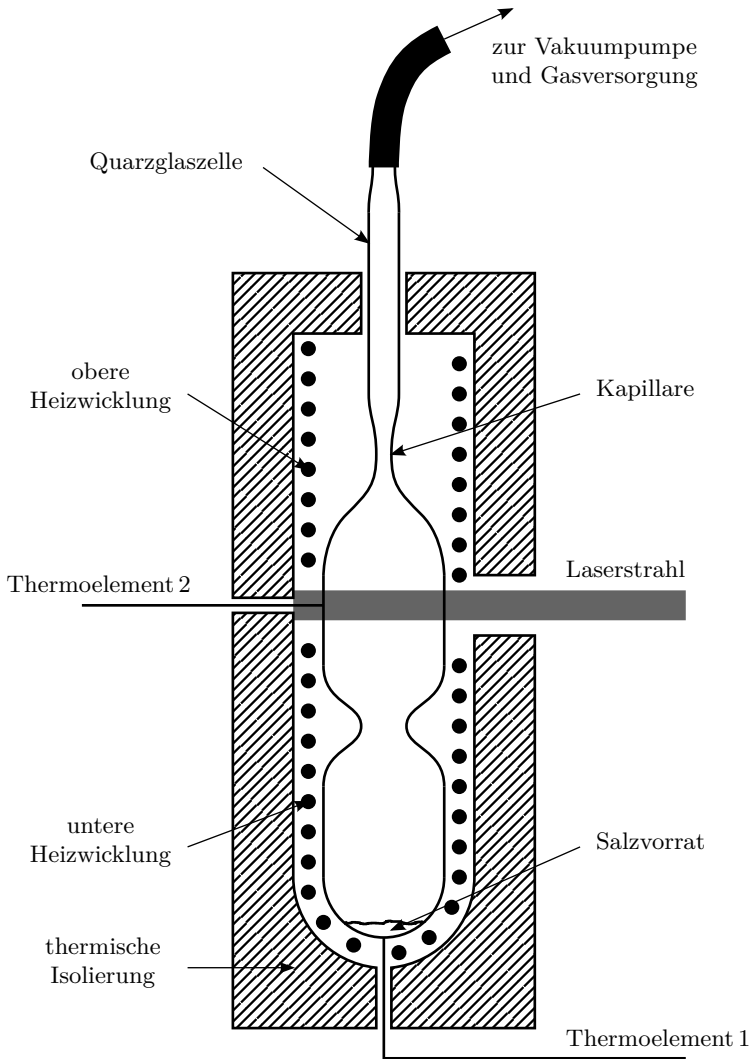


Abbildung 6.1: Kalibriervorrichtung.

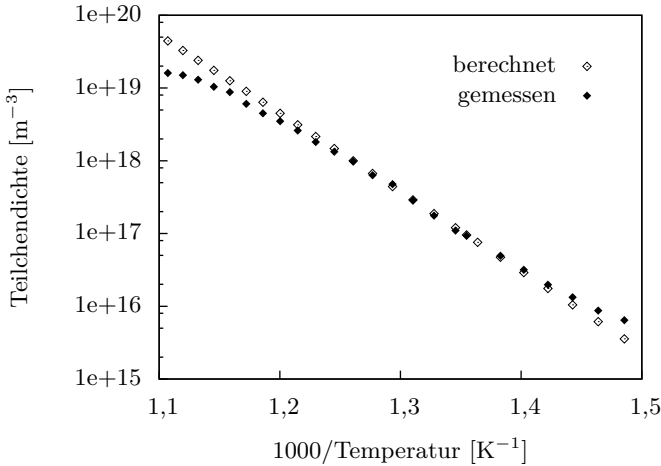


Abbildung 6.2: Skalierte Kalium-Kalibrierkurve für das ELIF 1-System (mit altem Natrium-Spektralfilter) und berechnete Teilchendichte.

ßenordnungen im Dampfdruck entspricht. Abbildung 6.2 zeigt beispielhaft eine Kalium-Kalibrierkurve über der inversen Temperatur in logarithmischer Darstellung zusammen mit der berechneten Teilchendichte. Die Messwerte wurden dabei derart skaliert, dass sich eine möglichst gute Überdeckung beider Kurven ergibt. Der hieraus resultierende Skalierfaktor stellt den gesuchten numerischen Kalibrierfaktor für Kalium C_K dar. Wie man erkennt, weicht die gemessene von der berechneten Kurve im Bereich niedriger sowie hoher Temperaturen stark ab. Bei niedrigen Temperaturen lässt sich diese Abweichung durch Salzurückstände oberhalb des Zellbodens erklären, an denen durch das Temperaturgefälle in der Zelle höhere Temperaturen und damit Dampfdrücke herrschen, als im Zellboden. Bei mittleren Temperaturen gehen diese Rückstände in die Gasphase über und es stellt sich ein Dampfdruck entsprechend der Temperatur am Zellboden ein. Bei hohen Temperaturen und damit hohen Teilchendichten jedoch macht sich Selbstabsorption bemerkbar, was zu einem Abflachen der Messkurve führt (siehe Kapitel 2.5). Dass es sich hier tatsächlich um Selbstabsorption handelt, kann an einer im Vergleich zum Fall moderater Teilchendichten veränderten zeitlichen Form der Fluoreszenzpulse gesehen werden (siehe Abb.6.3). Entscheidend für die

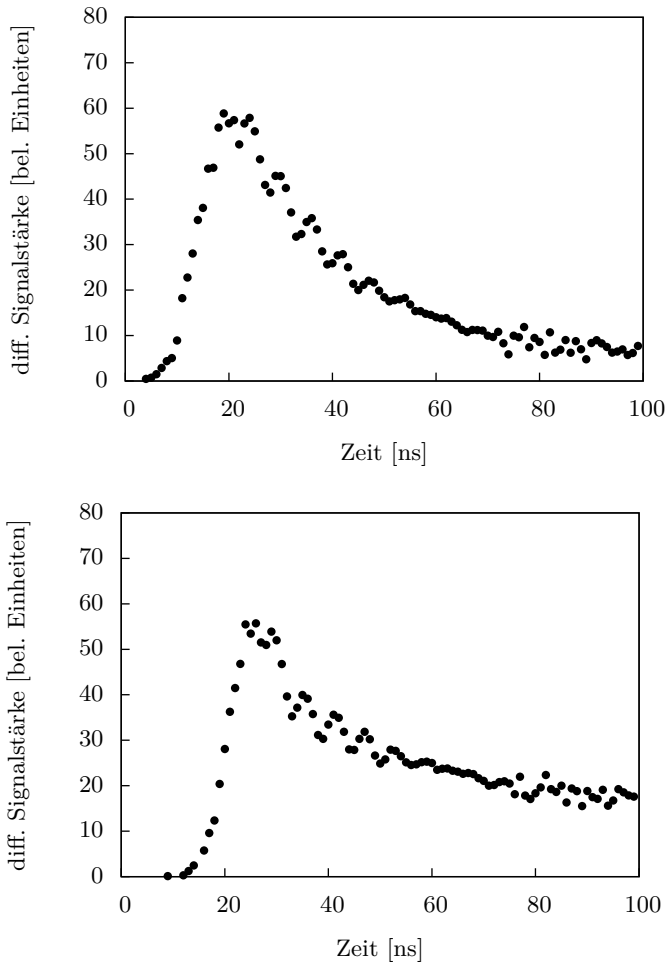


Abbildung 6.3: Mit dem Oszilloskop aufgenommene Signalverläufe bei moderater (oben) und hoher (unten) Teilchendichte. Zu beachten ist der langsamere „Ausklang“ der unteren Kurve aufgrund von Selbstabsorption. Dabei können komplexe Prozesse auch zu anderen Pulsformen führen (siehe Kapitel 2.5). Die Verschiebung des Anstiegs nach rechts liegt lediglich an einer Veränderung der Auslösedauer des Laserpulses.

Gültigkeit der Messung im mittleren Bereich ist die Übereinstimmung der Steigungen der Messkurve und der berechneten Kurve, da dies ein eindeutiger Hinweis darauf ist, dass sich kein Kondensat an einer wärmeren Stelle als dem Zellboden befindet.⁴ Dabei führt eine Temperaturdifferenz von 10 °C bei den gegebenen Messbedingungen schon zu einer deutlich erkennbaren Änderung der Steigung, was im relevanten Temperaturbereich weniger als einem Faktor 2 in der Teilchendichte entspricht. Bei der Durchführung der Kalibrierungen wurde allerdings nicht bedacht, dass sich bei den Messungen im Vakuum aufgrund der fehlenden Stoßmischung zwischen den D₁- und D₂-Zuständen der Alkaliatome Abweichungen der Kalibrierfaktoren vom Druckfall ergeben (siehe Fußnote 4 auf Seite 10). Zweckmäßigerweise sollte die Kalibrierung in einer Stickstoff⁵-Atmosphäre von größer als 0,1 bar Druck durchgeführt werden, obwohl dann der Effekt der Stoßlöschung korrigiert werden muss. Zusätzlich zur Bestimmung der Kalibrierfaktoren ließe sich somit auch eine typische Schwelle für das Einsetzen von Selbstabsorption im Druckfall bestimmen. Glücklicherweise sind in [29, 71] Besetzungszahlverhältnisse der D₁- und D₂-Zustände nach der Spaltung von Natrium- bzw. Kalium-Jodid durch Vakuum-UV-Licht zu finden. Unter der Annahme, dass diese für die jeweiligen Chloride gleich sind, lassen sich damit die entsprechenden Kalibrierfaktoren für den Druckfall berechnen. Tabelle 6.1 zeigt die resultierenden numerischen Kalibrierfaktoren für ELIF 1 und ELIF 2.

Im Folgenden soll die vereinfachte Beschreibung der Selbstabsorption nach Kapitel 2.5 auf die vorliegende Ein-Fenster-Anordnung angewandt werden und es gelten die am Ende desselben Kapitels genannten Voraussetzungen: Nach (2.37) berechnet sich die zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeit eines Fluoreszenzphotons, das Messvolumen ohne Absorption zu verlassen, zu

$$P = \int_0^1 d\chi \exp\left(-\int ds \alpha_M(\mathbf{x}(s)) \chi\right) = \frac{\exp\left(-\int ds \alpha_M(\mathbf{x}(s))\right) - 1}{-\int ds \alpha_M(\mathbf{x}(s))}. \quad (6.1)$$

⁴Die Einhaltung dieses Kriteriums stellte sich mit der verwendeten Kalibriervorrichtung als äußerst schwierig dar. Dies lag wahrscheinlich an zu hohen Rückständen aus dem jeweiligen Vorversuch und bei neuen Zellen an der technischen Schwierigkeit, das Salz rückstandsfrei auf den Zellboden zu bringen. Für zukünftige Messungen empfiehlt sich daher der Aufbau einer überarbeiteten, besser handhabbaren Kalibriervorrichtung. Alternativ zum statischen Aufbau, lassen sich dabei auch durchströmte Systeme verwirklichen [38, 9].

⁵Es sind auch andere Gase verwendbar, jedoch bietet Stickstoff den Vorteil, die Laserstrahlung nicht zu absorbieren.

Tabelle 6.1: Numerische Kalibrierfaktoren C_M . Da für Natrium die (vermeintlichen) Übereinstimmungsbereiche zwischen berechneten und gemessenen Kurven sehr klein sind, müssen die entsprechenden Werte als vorläufig betrachtet werden. Beachte zudem Fußnote 8 auf Seite 59.

	Natrium	Kalium
ELIF 1	$1,20 \cdot 10^{13}$	$1,35 \cdot 10^{13}$
ELIF 2	$2,95 \cdot 10^{13}$	$2,31 \cdot 10^{13}$

Es kann genähert werden, dass die Strecke, die ein detektiertes Photon im Anregungs-Zylinder des Lasers zurücklegt, gleich dem Abstand dessen Emissionspunktes \mathbf{x} zum detektorseitigen Ende des Messvolumens ist.⁶ Ist zudem die Laserfluenz über den Querschnitt des anregenden Zylinders homogen und die Absorption des Lasers im Messvolumen vernachlässigbar ($\theta(x_3) = 1$ im Messvolumen und null sonst), so vereinfacht sich (6.1) zu

$$P = P(x_3) = \frac{\exp\left(\left(x_3^0 - x_3\right) \alpha_M\right) - 1}{\left(x_3^0 - x_3\right) \alpha_M}. \quad (6.2)$$

Dabei bezeichnet x_3 , wie in Kapitel 5.4, die \mathbf{e}_3 -Projektion von \mathbf{x} und x_3^0 den Abstand des Messvolumens zum Blendenmittelpunkt. Damit kann (5.23) für den numerischen Geometrie-Absorptionsfaktor für nicht vernachlässigbare Selbstabsorption modifiziert werden zu

$$G = \int dx_3 \theta(x_3) g(x_3) P(x_3). \quad (6.3)$$

Unter der weiteren Annahme, dass der Raumwinkel der Blende für alle Punkte im Messvolumen etwa gleich ist ($g(x_3) = \text{const.}$), kann (6.3) analytisch gelöst werden [75]:

$$G \propto \int_{x_3^0}^{x_3^1} dx_3 P(x_3) = \frac{\ln(\Delta x_3 \alpha_M) + \Gamma(0, \Delta x_3 \alpha_M) + \gamma}{\alpha_M} \quad (6.4)$$

⁶Für ein Photon, das innerhalb des Zylinders propagiert, entspricht dies genau der Kleinwinkelnäherung. Zudem ist die Zahl der Photonen, die den Zylinder *vor* dem Ende des Messvolumens verlassen, klein, weil die Messblende nur unwesentlich größer als der Durchmesser des Zylinders ist.

mit $\Delta x_3 = (x_3^1 - x_3^0)$, der Länge des Messvolumens, $\Gamma(a, x)$, der unvollständigen Gammafunktion der oberen Grenze, und γ , der Euler-Mascheroni-Konstanten. Abbildung 6.4 oben zeigt den resultierenden Zusammenhang zwischen G und dem Absorptionskoeffizienten α_M für $\Delta x_3 = 1$. Dabei ist nach (2.38) α_M für konstante Laserpulsenergie proportional zur Teilchendichte ρ_M . Abbildung 6.4 unten zeigt das entsprechende Rohsignal $\langle S_M^{\text{roh}} \rangle$ in beliebigen Einheiten für den Fall $\alpha_M = \rho_M$ über der Teilchendichte ρ_M . Dies dient nur der Illustrierung des Signalverlaufs unter Einfluss der Selbstabsorption. Der tatsächliche Proportionalitätsfaktor mit seinen Abhängigkeiten jedoch wurde bisher (und auch in dieser Arbeit) *nicht* ausreichend untersucht und bleibt möglicher Gegenstand zukünftiger Forschung. Daher kann der Effekt der Selbstabsorption nach derzeitigem Stand nicht korrigiert werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in [11] angegebene Schwelle nur für Natrium und die dort verwendete 90°-Anordnung gilt. Insbesondere ist durch die Ein-Fenster-Anordnung, bei der der Großteil der detektierten Photonen eine wesentlich längere Strecke durch das Anregungsvolumen zurücklegt, und den exponentiellen Zusammenhang in (6.1) mit einem deutlich früheren Einsetzen dieses Effektes zu rechnen.

Zum Einen führt die nicht-Berücksichtigung der Selbstabsorption zu einer oberen Messgrenze, weil (bei gegebener Pulsenergie E) nur bis zu einem bestimmten Schwellwert für ρ_M ein ausreichend linearer Zusammenhang zwischen Rohsignal und Teilchendichte gegeben ist. Die in [11] für NaCl ermittelte Schwelle für das Eintreten von Selbstabsorption im unteren Prozentbereich liegt bei etwa 20 ppm NaCl, was bei 800 °C einer Teilchendichte von etwa 10^{20} m^{-3} entspricht. Zum Anderen ist der Messbereich begrenzt durch die maximale numerische Signalstärke bei der maximalen Filterstufe, für die die PMT's noch hinreichend linear arbeiten. Im Referenzfall ist dies für Natrium und Kalium bei typischen Pulsenergien und ohne Berücksichtigung der Selbstabsorption für Teilchendichten bis über 10^{21} m^{-3} gegeben. Für den Referenzfall ergibt sich somit insgesamt, dass die obere Messgrenze momentan durch das Einsetzen der Selbstabsorption bestimmt ist, wobei nach oben gesagtem *kein* konkreter Wert angegeben werden kann. Bei Berücksichtigung der Selbstabsorption jedoch, ließe sich die obere Messgrenze um mindestens 1 Größenordnung erhöhen, wobei die Nichtlinearität des Rohsignals einen zusätzlichen Beitrag zur Erhöhung leisten würde. Zudem könnte die obere Messgrenze durch einen größeren Abstand oder reduzierte Pulsenergie im Prinzip beliebig ausgedehnt werden.

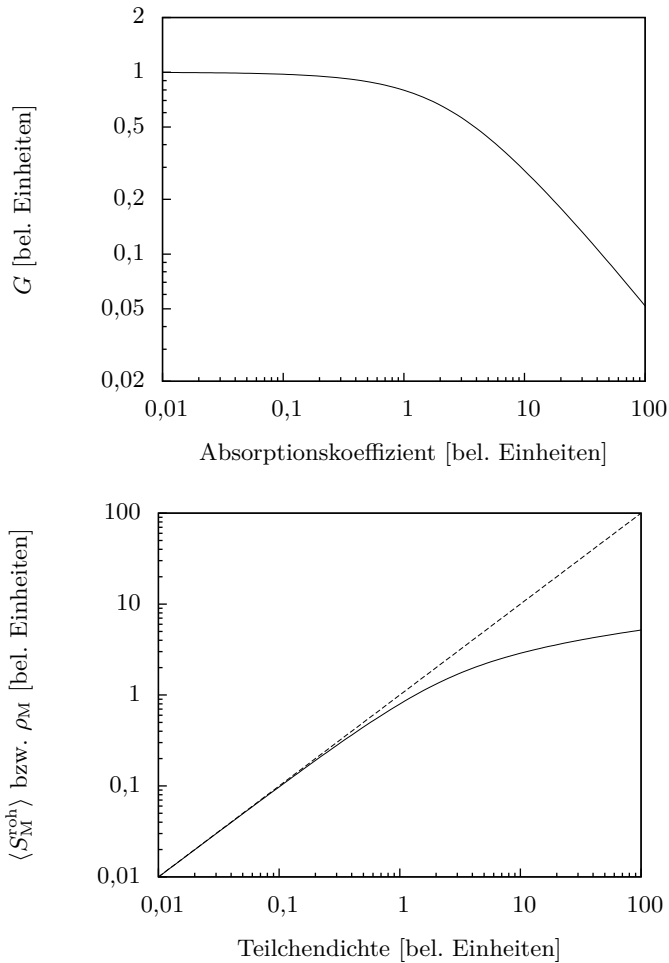


Abbildung 6.4: Oben: Numerischer Geometrie-Absorptionsfaktor G als Funktion des Absorptionskoeffizienten für $\Delta x_3 = 1$. Unten: Resultierendes Rohsignal $\langle S_M^{\text{roh}} \rangle$ bzw. Teilchendichte ρ_M als Funktion der Teilchendichte für $\alpha_M = \rho_M$.

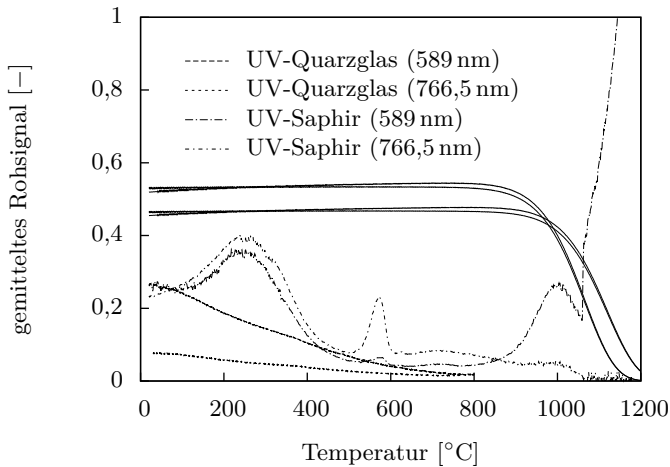


Abbildung 6.5: Fluoreszenz einer UV-Quarzglas- und einer UV-Saphir-Scheibe umgerechnet auf den Referenzfall für ELIF 2 und eine Scheibendicke von $d = 1$ mm (unterbrochene Kurven). Beachte auch Fußnote 8 auf Seite 59. Es ist stets ein kleiner Beitrag von den rückwärtigen Keramikwänden vorhanden. Die kleinen Signalerhöhungen zwischen 500 °C und 600 °C bei der Saphir-Messung sind auf eine Verunreinigung im Messobjekt zurückzuführen. Die durchgezogenen Kurven stellen die entsprechenden, rückwärts berechneten Rohsignale für Alkalimolekül-Konzentrationen von jeweils 5 ppb dar. Die Messung der Saphirscheiben-Fluoreszenz erfolgte gemeinsam mit M. Stetka.

6.2 Eigenfluoreszenz des Messaufbaus

Neben der Fluoreszenz der Alkaliatome auf den jeweiligen D-Linien findet auch eine breitbandige Fluoreszenz der mit dem Laser bestrahlten Festkörper statt. Abbildung 6.5 zeigt die Beiträge über der Temperatur einer UV-Quarzglas- und einer UV-Saphir-Scheibe bei jeweils 589 nm und 766,5 nm (unterbrochene Kurven). Dabei ist zu beachten, dass diese Fluoreszenz, vor allem bei niedrigen Temperaturen, deutlich länger als die normalerweise gewählte Integrationszeit von 40 ns andauert, so dass deren genaue Höhe und

Verlauf stark von dem jeweils gewählten Integrations-Intervall abhängen können. Zusätzlich zu der Fluoreszenz eventueller Scheiben (und Wände) findet auch eine unvermeidbare Fluoreszenz des Laserspiegels statt. Zwar spielt deren Temperaturabhängigkeit keine Rolle, weil sich Letzterer stets im Kalten befindet, jedoch ist deren Höhe abhängig von den konkreten Einstellungen, die sich bei der Justierung auf das Messobjekt ergeben. Den größten Einfluss hat dabei, bei gegebener Brennweite, der Abstand des Faserbündels zum Achromaten und damit zum Spiegel. Die Wahl der Brennweite an sich spielt dagegen eine untergeordnete Rolle.⁷ Für entfernte Messobjekte und damit einer Bildweite nahe der Brennweite ergeben sich für die Rohsignale Werte zwischen ca. 0,06 und 0,09 bei 589 nm bzw. zwischen ca. 0,007 und 0,016 bei 766,5 nm.⁸ Glücklicherweise ist der Beitrag der Eigenfluoreszenz zum Messsignal im Verhältnis zu dem typischer Teilchendichten ($\rho_M > 10$ ppb) unter typischen Messbedingungen klein, so dass sich Ersterer in vielen Fällen vernachlässigen lässt. Zur Messung niedriger Teilchendichten empfiehlt es sich jedoch, wenn möglich, den Beitrag der Eigenfluoreszenz des Gesamtaufbaus über der Temperatur im Vorfeld zu messen, um diesen bei der Auswertung berücksichtigen zu können. Dabei ist zu beachten, dass sich die Fluoreszenz rückwärtiger Scheiben und Wände durch Absorption der Laserstrahlung im Hauptgas reduzieren kann.

6.3 Fehleranalyse und Nachweisgrenzen

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen statistischen und systematischen Fehlern. Während die ersten rein zufällig sind und das Ergebnis einer Messung unabhängig vom Ergebnis einer anderen Messung ist, fasst man unter systematischen Fehlern alle diejenigen zusammen, die eben nicht rein zufällig sind und sich aus einer unvollkommenen Kontrolle des Messvorgangs ergeben. In der Praxis ergeben sich im Allgemeinen folgende Schwierigkeiten: Erstens ist es oft schwierig, systematische Fehler zu identifizieren, vor allem, wenn es

⁷Neben den Einstellungen hängt die Fluoreszenz des Spiegels auch vom verwendeten Substrat und der Art der Beschichtung ab. In Versuchen zeigte sich, dass Calcium-Fluorid im Vergleich zu UV-Quarzglas weniger fluoresziert (um ca. den Faktor 3 bei 589 nm) und über einen größeren Winkelbereich keine nennenswerte Zunahme zeigt.

⁸Beachte dabei Fußnote 8 auf Seite 59.

keine (bzw. keine ausreichend genaue) unabhängige Methode gibt, ein Messergebnis zu verifizieren. Zweitens ist es bei der Messung zeitabhängiger Größen oft schwierig zu unterscheiden, zu welchem Anteil die Varianz eines Signals auf Messfehler und nicht auf Schwankungen der zu messenden Größe selbst zurück zu führen ist. Drittens ist es oft nicht möglich, zwischen statistischen und systematischen Fehlern klar zu unterscheiden, weil auch systematische Fehler eine aus Sicht des Experimentators zufällige Komponente bzw. Zeitabhängigkeit aufweisen können. In diesem Abschnitt werden zunächst alle identifizierten statistischen und systematischen Fehler analysiert und daraus eine Formel für den sich ergebenden maximalen relativen Gesamtfehler als Funktion der numerischen Signalstärke, der numerischen Laserpulsenergie und der Mittelungszahl hergeleitet. Aus dieser Formel werden dann zum Einen die *a priori* Grenzen für diesen Fehler im unten näher spezifizierten Standardfall und zum Anderen die Nachweisgrenzen für den Referenzfall hergeleitet.

Als eine Quelle statistischer Fehler konnte das schon in Kapitel 2.2 erwähnte Schrotrauschen identifiziert werden, das daher rührt, dass pro Laserpuls nur endlich viele Fluoreszenzphotonen detektiert werden. Die zugrundeliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt einer Poisson-Statistik und lässt sich für große Photonenzahlen durch eine Gauß-Verteilung nähern. Sei nun $\langle n \rangle$ der Erwartungswert der in einem Laserpuls detektierten Fluoreszenzphotonen, dann ergibt sich die entsprechende relative Standardabweichung σ_{rel} als

$$\sigma_{\text{n,rel}} := \frac{\sigma_n}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{\langle n \rangle}}{\langle n \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (6.5)$$

mit n , der Zahl der tatsächlich detektierten Photonen. Bei den verwendeten elektronischen Einstellungen errechnet sich die Zahl der detektierten Photonen als Funktion der numerischen Signalstärke zu

$$n \approx 1,9 \cdot 10^{-4} S_{\text{M}}^{\text{num}}. \quad (6.6)$$

Somit ergibt sich nach (5.8) für den relativen Standardfehler des Rohsignals aufgrund von Schrotrauschen

$$\sigma_{\text{rel,S}} \approx 72,5 \frac{1}{\sqrt{S_{\text{M}}^{\text{num}}}}. \quad (6.7)$$

Tabelle 6.2: Absolute Anteile nullter Ordnung der statistischen Standardfehler (σ) und der maximalen Beträge der systematischen Messabweichungen (s) der Größen **sig1**, **sig2** und **e_in**. Die systematischen Schwankungen erfolgen jeweils mit einer charakteristischen Zeit von ca. einer Minute.

	sig1	sig2	e_in
σ	~ 200	~ 200	~ 10
s	60	23	15

Dabei ist zu beachten, dass die Signalstärke immer auch einen Beitrag durch Eigenfluoreszenz (siehe Abschnitt 6.2) und im Allgemeinen auch durch Hintergrundstrahlung beinhaltet. Zur Bestimmung der restlichen Fehlerquellen wurden sogenannte Leermessungen durchgeführt, indem der Laserstrahl geblockt und die ND-Filter auf die höchsten Stufen gestellt wurden. Somit werden hier, bis auf das Schrotrauschen, nur absolute Fehler nullter Ordnung betrachtet, also solche, die von der Messgröße unabhängig sind (siehe auch unten). Die Messgrößen, die in die Berechnung des Rohsignals eingehen, sind nach (5.8) **sig1** bzw. **sig2** und **e_in**. Diese wurden nun zum Einigen auf einer Zeitskala von ca. 1 s hinsichtlich ihrer Standardabweichungen charakterisiert, welche praktisch dem jeweiligen statistischen Fehler entsprechen. Zum Anderen wurden sie über Intervalllängen von jeweils 1 s gemittelt und die verbleibenden Schwankungen der Mittelwerte hinsichtlich ihrer Amplituden charakterisiert, welche praktisch dem jeweiligen maximalen systematischen Fehler entsprechen.⁹ Tabelle 6.2 zeigt die sich ergebenden absoluten Standardabweichungen der statistischen Fehler und die absoluten maximalen Beträge der systematischen Fehler. Bei vernachlässigbarer Hintergrundstrahlung und der normalerweise gewählten Integrationszeit von 40 ns ergibt sich nach (5.8)

⁹Für eine strikte Trennung zwischen statistischen und systematischen Fehlern müssten die Intervalllängen gegen null gehen und gleichzeitig die Zahl der Messungen pro Intervall gegen unendlich. Bei der gegebenen Repetitionsrate von 50 Hz gewährleistet die Wahl der Intervalllänge von 1 s eine ausreichende Statistik für die Bestimmung des statistischen Fehlers und hält die verbleibenden *statistischen* Schwankungen der Mittelwerte gegenüber den systematischen gering. Wird der so ermittelte systematische Fehler jedoch auf Messungen mit kleinerer Zeitkonstante angewandt, so könnte es zu einer Unterbewertung des systematischen und somit des Gesamtfehlers kommen.

und (5.9) für den entsprechenden relativen Standardfehler des Rohsignals aufgrund statistischer Fehler von **sig1** und **sig2** ohne Schrotrauschen

$$\sigma_{\text{rel,sig}} \approx 8000 \frac{1}{S_{\text{M}}^{\text{num}}}. \quad (6.8)$$

Analog folgt für die maximalen relativen Messabweichungen des Rohsignals aufgrund systematischer Fehler von **sig1** und **sig2**

$$s_{\text{rel,sig1}} \approx 2500 \frac{1}{S_{\text{Na}}^{\text{num}}} \quad (6.9)$$

für Natrium und

$$s_{\text{rel,sig2}} \approx 1000 \frac{1}{S_{\text{K}}^{\text{num}}} \quad (6.10)$$

für Kalium. Für den relativen Standardfehler des Rohsignals aufgrund statistischer Fehler der Energiemessung ergibt sich

$$\sigma_{\text{rel,E}} \approx 10 / \langle \mathbf{e_in} \rangle \quad (6.11)$$

mit dem Erwartungswert $\langle \mathbf{e_in} \rangle$ der numerischen Pulsenergie. Zuletzt ergibt sich für die maximale relative Messabweichung des Rohsignals aufgrund systematischer Fehler von der Energiemessung

$$s_{\text{rel,E}} \approx 15 / \langle \mathbf{e_in} \rangle. \quad (6.12)$$

Der maximale relative *Gesamtfehler* des Rohsignals bei Mittelung über m Pulse folgt damit zu

$$s_{\text{rel,Na}} \approx \sqrt{\frac{1}{m} \left(\sigma_{\text{rel,S}}^2 + \sigma_{\text{rel,sig}}^2 + \sigma_{\text{rel,E}}^2 \right)} + s_{\text{rel,sig1}} + s_{\text{rel,E}} \quad (6.13)$$

für Natrium und analog für Kalium.

Im „Standardfall“ kann bei einer Messung sowohl die Eigenfluoreszenz des Aufbaus als auch die Hintergrundstrahlung vernachlässigt werden und die numerische Signalstärke liegt zwischen ihrem maximal erlaubten Wert und etwa einem Zehntel desselben, also zwischen 650000 und etwa 65000.¹⁰ Bei

¹⁰Bei automatischem Filterwechsel ist Letzteres für alle Filterstufen größer oder gleich eins automatisch gegeben. Jedoch kann die numerische Signalstärke um den Betrag

einer Mittelung über 1 s, einer Repetitionsrate von 50 Hz und einer mittleren numerischen Pulsenergie von 2000 ergibt sich nach (6.13), (5.8) und (5.9) für den maximalen relativen Gesamtfehler des Rohsignals

$$0,02 < s_{\text{rel,Na}} \lesssim 0,09 \quad \text{bzw.} \quad 0,02 < s_{\text{rel,K}} \lesssim 0,07. \quad (6.14)$$

Zur Ermittlung des Gesamtfehlers in beliebigen *realen* Messungen hingegen, wird in (6.13) der berechnete relative statistische Fehler (Wurzelausdruck) zweckmäßigerweise durch den relativen empirischen Standardfehler (5.14) ersetzt, weil Letzterer sich direkt aus den Messdaten berechnet.¹¹ Je nach gewählter Zeitkonstante enthält dieser jedoch auch größere oder kleinere Anteile systematischer Fehler und Schwankungen der zu messenden Größe selbst, was zu einer leichten Überbewertung des Gesamtfehlers führen kann.

Möchte man die Nachweisgrenzen des Messsystems ermitteln, so können die Beiträge von Eigenfluoreszenz nicht mehr vernachlässigt werden, weil diese bei geringen numerischen Signalstärken die jeweilige Größe des Schrotrauschens wesentlich mitbestimmen. Hier werden nur die Beiträge durch die Fluoreszenz des Laserspiegels berücksichtigt, da sich alle anderen Quellen im Prinzip vermeiden lassen. Bei ansonsten gleichen Messbedingungen ist (6.13) weiterhin gültig. Jedoch gilt für $\sigma_{\text{rel,S}}$ abweichend von (6.7)

$$\sigma_{\text{rel,S}} \approx 72,5 \frac{\sqrt{S_{\text{M}}^{\text{num}}}}{S_{\text{M}}^{\text{num}} - S_{\text{M}}^{\text{num},0}} \quad (6.15)$$

und in (6.8), (6.9) bzw. (6.10) muss $S_{\text{M}}^{\text{num}}$ durch $(S_{\text{M}}^{\text{num}} - S_{\text{M}}^{\text{num},0})$ ersetzt werden. Dabei bezeichnet $S_{\text{M}}^{\text{num},0}$ den jeweiligen Beitrag der Eigenfluoreszenz zur numerischen Signalstärke. Für Letzteren gilt nach Abschnitt 6.2 bei der gegebenen Pulsenergie und Filterstufe null

$$S_{\text{Na}}^{\text{num},0} \lesssim 180000 \quad \text{bzw.} \quad S_{\text{K}}^{\text{num},0} \lesssim 32000. \quad (6.16)$$

des absoluten empirischen Standardfehlers nach unten abweichen (siehe Anhang B.2 und unten).

¹¹Somit werden neben dem Schrotrauschen auch eventuelle weitere absolute statistische Fehler höherer Ordnung berücksichtigt. Vergleiche zwischen berechnetem und empirischem Fehler zeigen jedoch, dass deren Einfluss vernachlässigbar ist.

Werden nun die Nachweisgrenzen definiert als diejenigen Werte, bei denen der jeweilige maximale relative Gesamtfehler ein Drittel beträgt und löst man die Gleichung

$$s_{\text{rel},M} = 1/3 \quad (6.17)$$

nach der numerischen Signalstärke auf, so ergibt sich

$$S_{\text{Na},\text{min}}^{\text{num}} \lesssim 202000 \quad \text{bzw.} \quad S_{\text{K},\text{min}}^{\text{num}} \lesssim 42400. \quad (6.18)$$

Daraus berechnen sich wiederum die minimalen nachweisbaren Konzentrationen $c_{M,\text{min}}$ für den Referenzfall und ELIF 2 zu

$$c_{\text{Na},\text{min}} \lesssim 0,1 \text{ ppb} \quad \text{bzw.} \quad c_{\text{K},\text{min}} \lesssim 0,05 \text{ ppb}. \quad (6.19)$$

Anmerkungen: Durch die Beschränkung auf absolute systematische Fehler nullter Ordnung (siehe oben), könnten die tatsächlichen systematischen Fehler im Prinzip höher als die berechneten liegen. Da jedoch bei erfolgtem Filterwechsel und damit unstetiger Änderung von S_M^{num} keine deutlichen Unstetigkeiten der Mittelwerte beobachtet werden können und auch die Linearität der Energiemessung (im verwendeten Energie-Bereich) bestätigt wurde (siehe Abschnitt 6.4), können zumindest wesentliche systematische Abweichungen höherer Ordnung ausgeschlossen werden. Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen spielen absolute Fehler höherer Ordnung in S_M^{num} ohnehin eine untergeordnete Rolle, da die entsprechenden relativen Fehler im Grenzfall $S_M^{\text{num}} \rightarrow 0$ verschwinden. Es sei an dieser Stelle jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die hier durchgeführte Fehleranalyse *keine* Modellfehler bzw. fehlerhafte Parametrisierung (z. B. für die Stoßlöschung) bei der Auswertung der Rohsignale berücksichtigen kann. Um diese zu identifizieren, müssten unabhängige Messungen durchgeführt werden, was am Fehlen geeigneter Messtechnik scheitert.¹² Zudem fließen bei der Auswertung, auch Messfehler der Temperatur und Hauptgaszusammensetzung ein (siehe Kapitel 5.2). Insbesondere bei hohen Drücken können kleine Abweichungen in der Gaszusammensetzung, aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von den jeweiligen Partialdrücken (siehe [31]), zu großen Abweichungen in der Lasertransmission führen. Diese Messabweichungen stellen jedoch kei-

¹²Es gibt jedoch Alkalienmesstechniken, die zu ELIF teilweise komplementär sind und somit gewisse, gegenseitige Rückschlüsse auf die Validität der Messtechniken zulassen. Siehe z. B. [48].

ne Eigenschaft der ELIF-Apparatur an sich dar und können nicht in aller Allgemeinheit behandelt werden.

6.4 Weitere Grenzen der Messtechnik

Neben den in Kapitel 2 genannten, generellen Randbedingungen der Messtechnik, der Begrenzung der Temperatur durch eine eventuelle Scheibe (siehe Kapitel 5.4), der Nachweisgrenze (siehe Abschnitt 6.3) und der oberen Messgrenze, bedingt durch die Sättigung der PMT's oder Einsetzen von Selbstabsorption (siehe Abschnitt 6.1), können zwei weitere Beschränkungen der ELIF-Messtechnik in Erscheinung treten: die Begrenzung der linear messbaren Pulsenergie und die endliche Breite der verwendeten Spektralfilter.

Abbildung 6.6 zeigt die numerische Pulsenergie über der mit einem leistungsfähigen Energiemonitor (Gentec QE50) am Ausgang der Justiereinheit gemessenen Pulsenergie für ELIF 1 unter Verwendung des ELIF 2-Lasers. Da die jeweiligen Wertepaare mit gegenseitigem zeitlichen Versatz aufgenommen wurden, ergeben sich geringe Abweichungen durch Schwankungen der Pulsenergie. Es ist jedoch über den gesamten einstellbaren Pulsenergiebereich keine deutliche Abweichung von der Linearität festzustellen.¹³

Was die endliche Breite der Spektralfilter betrifft, so wurde in den bisherigen Betrachtungen stets angenommen, dass die jeweilige Breite der D₂-Linien deutlich kleiner als die Breite des entsprechenden Spektralfilters ist. In diesem Fall kann für den jeweiligen gesamten (relevanten) Frequenzbereich der D₂-Linien in guter Näherung eine konstante Transmissionswahrscheinlichkeit der Photonen angenommen werden. Unter Berücksichtigung der natürlichen Linienbreiten ist obige Annahme im Vakuum und bei niedrigen Temperaturen sehr gut erfüllt. Jedoch führen sowohl der Dopplereffekt als auch Stöße mit Hauptgasteilchen (siehe Kapitel 2.2) zu einer Zunahme der Linienbreiten und die Stöße zudem zu einer eventuellen Verschiebung der Linienschwerpunkte. Die Gültigkeit obiger Annahme ist daher bei hohen Temperaturen oder Drücken zu prüfen. In [58] wird die D₁-Linie von Kalium in einem

¹³Es ist jedoch zu beachten, dass der ELIF 1-Laser höhere Pulsenergien erzeugen kann und dass der in der ELIF 2-Justiereinheit verbaute Energiemonitor, trotz Baugleichheit, deutlich empfindlicher ist. Daher muss der lineare Energiebereich in allen anderen Kombinationen von Laser und Justiereinheit gesondert überprüft werden.

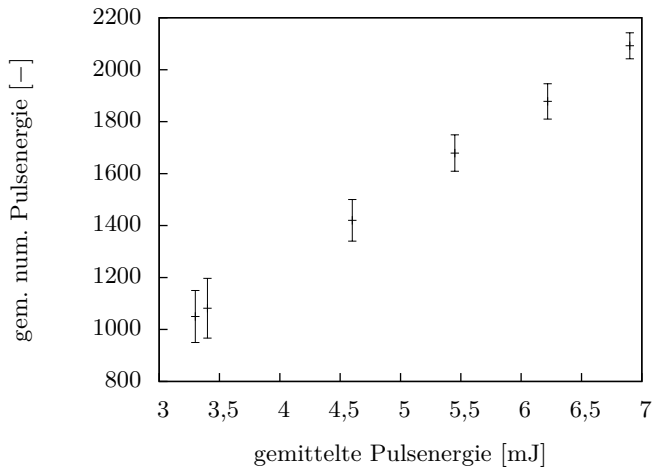


Abbildung 6.6: Gemittelte numerische Pulsenergie über der gemittelten Pulsenergie für ELIF 1 unter Verwendung des ELIF 2-Lasers. Die entsprechenden Standardabweichungen (der Einzelmessungen) sind als Balken gezeichnet und sind in erster Linie auf Schwankungen der Pulsenergie selbst zurück zu führen.

Flugstrom-Verbrennungsreaktor bei 11,2 bar und 1267 °C untersucht und es ergibt sich, maßgeblich bestimmt durch Stoßverbreiterung, eine Halbwertsbreite von 60 GHz bei einer Rotverschiebung von 20 GHz. Dies bedeutet eine Verschiebung des langwelligen „Linienrandes“ um 0,1 nm gegenüber dem Schwerpunkt. Bei einer Halbwertsbreite des Filters von 0,2 nm etwa, würde bereits ein wesentlicher Teil der Photonen eine deutlich geringere Transmissionswahrscheinlichkeit besitzen. Leider stehen momentan keine (parametrisierten) D₂-Linienprofile für Natrium und Kalium zu Verfügung. Unter der Annahme jedoch, dass deren Stoßverbreiterung und -verschiebung ähnlich ist, kann bei einer Halbwertsbreite des Spektralfilters von 0,2 nm bis zu einem Druck von ca. 3 bar mit einer nur unwesentlich beeinträchtigten Transmissionswahrscheinlichkeit gerechnet werden. Um bei höheren Drücken zu messen, empfiehlt sich allerdings der Einsatz breitbandigerer Filter.

7 Anwendungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit konkreten Anwendungen der entwickelten ELIF-Apparatur zur Verdeutlichung deren Leistungsvermögens. Im ersten Abschnitt werden Messungen in einem atmosphärischen Flugstromreaktor im Labormaßstab gezeigt. Dabei werden zunächst die Alkalienkonzentrationen bei der Vergasung von drei Braunkohlen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1000 °C und 1500 °C präsentiert und Besonderheiten bei der Messung im Flugstromprozess erarbeitet. Anschließend wird das Zeitauflösungsvermögen der Apparatur anhand einer Beispielmessung näher betrachtet. Im zweiten Abschnitt werden die in einer Thermowaage (engl. thermo-gravimetical analyser; TGA) freigesetzten Alkalienkonzentrationen derselben Braunkohlen unter präzise kontrollierten Bedingungen über einen Temperaturbereich von 100 °C bis 1100 °C miteinander verglichen. Im dritten Abschnitt werden kontinuierliche Messungen in einem Biomasse-Wirbelschichtvergaser im Pilotmaßstab gezeigt, aus denen sich unter anderem ein wichtiger Schluss über das Verhalten der Alkalien im Wirbelbett ziehen lässt.

7.1 Messungen in einem Flugstromvergaser

Die Messungen wurden in einem atmosphärischen, elektrisch beheizbaren Flugstromreaktor durchgeführt, bei dem pulverförmige Kohle über eine Dosiervorrichtung in den oberen Teil eines senkrechten Reaktionsrohres zusammen mit einem definierten Gasstrom definierter Zusammensetzung eingebracht wird. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage ist in [69] zu finden. Im Gegensatz zu [ebd.] jedoch wurde in der Dosiereinheit eine Förderschnecke mit geringerem Durchsatz verwendet und auf etwa 60 % Höhe des Reaktionsrohres befanden sich 3 optische Ports. Die innenseitigen Enden Letzterer bildete jeweils eine UV-Saphirscheibe, die mit Hilfe einer Feder an die jeweilige Bohrung im Reaktionsrohr gepresst wurde. Der verwendete

Tabelle 7.1: Alkalienanteile bezogen auf die Gesamtkohlemasse der verwendeten Braunkohlen zusammen mit den resultierenden Alkalien-Massenströmen. Die Proben wurden in einem Gemisch aus 8 Teilen Salpetersäure und 3 Teilen Flußsäure aufgeschlossen und anschließend durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) analysiert. Durch die starke Säure werden auch die meisten mineralisch gebundenen Alkalien gelöst.

		BK 1	BK 2	BK 3
Massenanteil Na	[ppm]	1356	891	81
Massenanteil K	[ppm]	148	174	107
Massenstrom Kohle	[g/h]	22	38	45
Massenstrom Na	[mg/h]	29,8	33,9	3,6
Massenstrom K	[mg/h]	3,3	6,6	4,8

optische Zugang wurde durch die Justiereinheit mit Stickstoff gespült. Am unteren Ende des Reaktionsrohres wurde ein Teil des Prozessgases abgesaugt und einem Gasmessgerät zugeführt, in welchem CO-, H₂-, CO₂- und CH₄-Konzentrationen aufgezeichnet wurden.

Es wurden drei Braunkohlen (BK 1–3) mit jeweils einem O:C-Verhältnis von 1 und einer Verweilzeit im Reaktionsrohr von 1,5 s vergast. Die Korngrößen bei BK 1 und 3 lagen zwischen 80 μm und 160 μm und bei BK 2 unter 1000 μm . Durch Aufschluss von Kohleproben in starker Säure und anschließender Analyse durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurden die jeweiligen Gesamt-Alkalienanteile bezogen auf die Gesamtkohlemasse bestimmt. Tabelle 7.1 zeigt die entsprechenden Ergebnisse zusammen mit den resultierenden Alkalien-Massenströmen.

Zunächst wird in Abb. 7.1 das Natrium-Rohsignal einer Messung gezeigt, bei der die Kohlezufuhr zwei mal für jeweils eine Minute angeschaltet wurde. Des Weiteren ist die gemessene CO-Konzentration zu sehen, deren zeitlicher Verzögerung von ca. 100 s hier herausgerechnet wurde. Es können zwei Beobachtungen gemacht werden: Zum Einen liegt das zeitliche Auflösungsvermögen der CO-Messung bei ca. 40 s. Zum Anderen schwankt das ELIF-Signal mit einer Periode von ca. 12 s. Dabei übersteigt die Amplitude der Schwankung die maximale Messabweichung um ein Vielfaches, was auf den ungleichmäßigen Kohleeintrag durch die Förderschnecke zurückzuführen ist. Damit ist zu

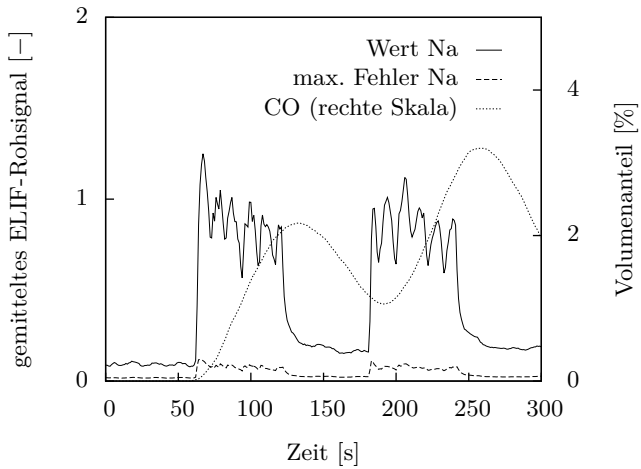


Abbildung 7.1: Zeitlich aufgelöste ELIF-Messung von Natrium zusammen mit der gemessenen CO-Konzentration im Flugstromvergaser. Die CO-Messung wurde zur besseren Übersichtlichkeit um ihren zeitlichen Verzug von ca. 100 s korrigiert.

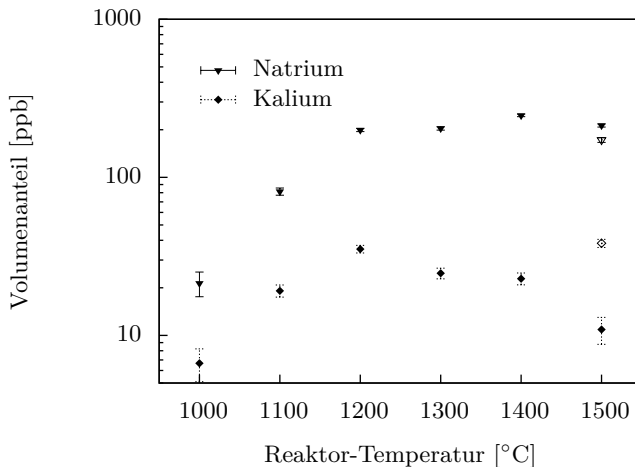


Abbildung 7.2: Natrium- und Kalium-Konzentrationen bei der Vergasung von BK 1 im Flugstromreaktor inkl. maximaler Messabweichungen (Balken). Bei 1500 °C sind zusätzliche Messpunkte eingetragen (leeres Dreieck und leere Raute), welche am Ende der Messkampagne aufgenommen wurden, um eine eventuelle Beeinträchtigung der Messung durch Verschmutzung der Saphir-Scheibe zu entdecken. Siehe Text.

erwarten, dass auch die Konzentrationen der Vergasungsprodukte, insbesondere CO, ähnlichen Schwankungen unterliegen. Da jedoch das Gasmessgerät diese nicht auflösen kann und die jeweils aktuelle Gaszusammensetzung für die Auswertung der Rohsignale benötigt wird, ist eine genaue Quantifizierung der Messdaten nicht möglich. Im Folgenden wird daher für die Auswertung vereinfachend eine reine Stickstoffatmosphäre angenommen. Für den Extremfall, dass sich die freigesetzten Alkalien in reiner CO-Umgebung befinden, würden die tatsächlichen Konzentrationen jedoch um ca. einen Faktor 2 unterschätzt.

Abb. 7.2 bis 7.4 zeigen Messungen der Alkalienkonzentrationen bei der Vergasung der drei Braunkohlen zwischen 1000 °C und 1500 °C. Dabei wurden die maximalen Messabweichungen gemäß Kapitel 6.3 ausgewertet und sind als Balken dargestellt. Die verhältnismäßig großen Nachweisgrenzen von

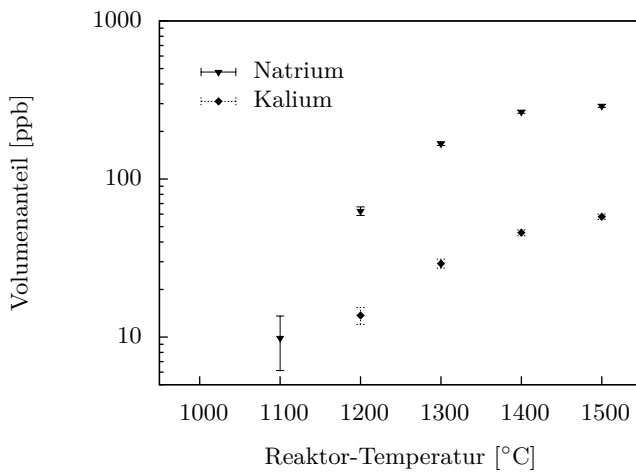


Abbildung 7.3: Natrium- und Kalium-Konzentrationen bei der Vergasung von BK 2 im Flugstromreaktor inkl. maximaler Messabweichungen (Balken). Siehe Text.

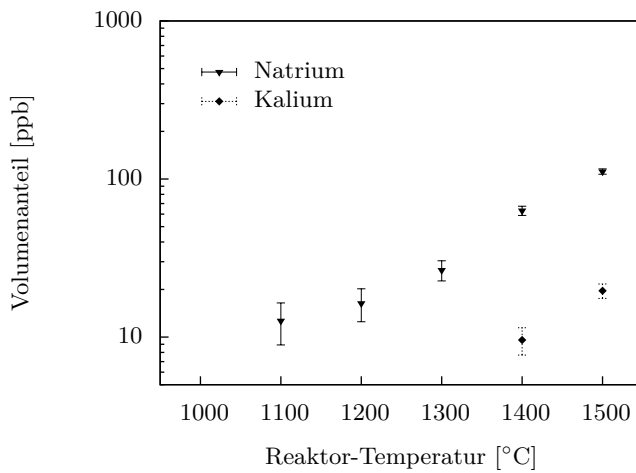


Abbildung 7.4: Natrium- und Kalium-Konzentrationen bei der Vergasung von BK 3 im Flugstromreaktor inkl. maximaler Messabweichungen (Balken). Siehe Text.

Tabelle 7.2: Umsetzungsquoten der Alkalien in die Gasphase von BK 1–3 bei 1200 °C.

		BK 1	BK 2	BK 3
Umsetzungsquote Na	[%]	0,36	0,10	0,24
Umsetzungsquote K	[%]	0,97	0,19	< 0,1

etwa 5 ppb sind auf den großen Abstand Messblende – Messvolumen (ca. 0,7 m), den großen Abstand Laser – Justiereinheit (ca. 3 m), was zu einer kleinen Pulsenergie führt, und eine zu diesem Zeitpunkt ungünstige Einstellung der PMT-Sperrspannungen zurückzuführen. Wie erwartet, steigt zunächst die Alkalienfreisetzung bei allen drei Kohlen, vor allem BK 1 und BK 2, mit der Temperatur stark an. Bei höheren Temperaturen beginnen die Alkalienkonzentrationen von BK1 und BK2 jedoch zu stagnieren. Dabei setzt BK 1 (Abb. 7.2) im Vergleich zu den beiden anderen Kohlen Alkalien offenbar schon bei niedrigeren Temperaturen frei und zeigt dafür auch schon bei niedrigeren Temperaturen eine Stagnation.¹ Dies bestätigt, dass sich bei verschiedenen Kohlen neben der Höhe der Alkalienfreisetzung auch dessen Temperaturverhalten stark unterscheiden kann. Des Weiteren können aus den gemessenen Alkalienkonzentrationen², dem bekannten Volumenstrom im Reaktor und den Alkalienmassenströmen (siehe Tab. 7.1) die jeweiligen Umsetzungsquoten der Alkalien in die Gasphase³ berechnet werden. Tab. 7.2 zeigt die entsprechenden Werte bei 1200 °C. Diese variieren beträchtlich und decken sich mit Beobachtungen in der Literatur (siehe Kapitel 1), wenn auch sich die Prozessbedingungen stark unterscheiden.

In Bezug auf die Messtechnik kann eine interessante Beobachtung gemacht werden: Obwohl der Saphirscheiben-Transmissionsgrad für den Laser ab ca. 1000 °C stark abnimmt (siehe Kapitel 5.4), kann hier bis 1500 °C Reaktor-

¹Die Kalium-Konzentrationen nehmen bei BK 1 zu höheren Temperaturen sogar wieder ab. Wiederholungsmessungen bei 1500 °C am Ende der Messkampagne (leeres Dreieck und leere Raute in Abb. 7.2) zeigen jedoch, dass dies offensichtlich auf Inhomogenität des Brennstoffs zurück zu führen ist.

²Es wird eine radiale Gleichverteilung der Alkalienkonzentrationen im Reaktionsrohr angenommen. Tatsächlich zeigte sich aber, dass die gemessenen Konzentrationen empfindlich von der Ausrichtung des Kohledosierrohrs abhingen. Während den hier vorgestellten Messungen blieb Letztere unverändert.

³Im Übrigen bilden sich bei den hier gegebenen, reduzierenden Bedingungen keine (kondensierten) Alkalisulfate (siehe Kapitel 1).

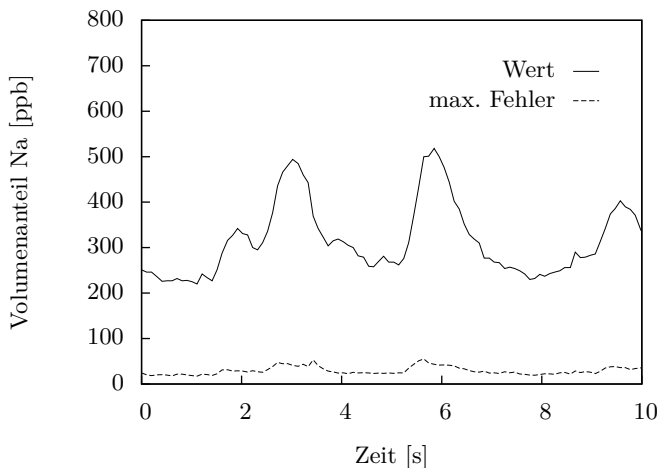


Abbildung 7.5: Messung der Natrium-Konzentration im Flugstromreaktor mit einer zeitlichen Auflösung von 0,1 s.

temperatur kein solcher Effekt festgestellt werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Reaktionsrohr, vor allem bei hohen Temperaturen, in der Nähe des optischen Ports, starke Wärmestrahlungsverluste erfährt, womit die Saphir-Scheibe samt ihrer Umgebung um mehrere hundert Grad Celsius kälter sein dürfte als das restliche Reaktionsrohr. Dieser grundsätzlich zu begrüßende Umstand bedingt jedoch gewisse Unsicherheiten bei der Berechnung der Stoßlöschfaktoren und des Transmissionsgrades der Scheibe (siehe Kapitel 5.4) und kann einen Einfluss auf die Verteilung und die Aggregatzustände der Alkalimolekülspezies an der Messstelle haben.

Um das zeitliche Auflösungsvermögen des entwickelten ELIF-Systems zu demonstrieren, wurde eine Messung mit Glättungsfaktor $\alpha_M = 0,2$ durchgeführt, was bei der gegebenen Repetitionsrate von 50 Hz einer Zeitkonstanten für die Mittelung des Messsignals von 0,1 s entspricht (siehe Kapitel 5.2). Abbildung 7.5 zeigt einen kurzen Ausschnitt für Natrium zusammen mit der nach Abschnitt 6.3 berechneten maximalen Messabweichung. Wie man leicht erkennt, übersteigen auch hier die Schwankungen des Messsignals die jeweilige maximale Messabweichung um ein Vielfaches.

7.2 Charakterisierung von Brennstoffen in einer Thermowaage

Die Messungen im Flugstromreaktor stellen eine integrale Betrachtung der Alkalienfreisetzung unter realistischen Bedingungen dar, d. h., es werden alle Alkalien gemessen, die im Flugstromprozess bis zur Messstelle im Reaktor freigesetzt werden. Dabei werden unter anderem wichtige Faktoren, wie die Aufheizrate richtig dargestellt. Dem sind jedoch zwei Nachteile gegenüberzustellen: Zum Einen ist die Bedienung eines Flugstromreaktors aufwändig und Prozessbedingungen schwer kontrollierbar (z. B. ungleichmäßiger Kohleeintrag) und zum Anderen ist es nicht möglich, die Alkalienfreisetzung differentiell, also die Alkalienfreisetzungsraten in Abhängigkeit der Temperatur, zu untersuchen. Eine besser geeignete Anlage stellt eine mit optischen Ports ausgestattete Thermowaage (TGA) dar [35], mit der Brennstoffproben unter definierten Bedingungen mit definierter Rate erhitzt werden können. Zudem kann über die gravimetrische Funktion der TGA der Umsetzungsgrad der Kohle aufgezeichnet werden, wenn auch dies keine Notwendigkeit darstellt.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurde die in [35] verwendete, mit optischen Ports ausgestattete TGA verwendet, wobei das Schutzrohr durch ein neues mit Gas-Absaugung im oberen Bereich ersetzt wurde, so dass verschmutztes Gas nicht wie bisher an der Saphir-Scheibe vorbei geleitet werden muss. Letzteres hatte in früheren Versuchen mit Kohle zu einer irreversiblen Verschmutzung der Scheibe im Abkühlvorgang geführt. Bei den Versuchen wurde eine streng reduzierende Atmosphäre aus 5 % H_2 und 95 % N_2 bei einem Normdurchfluss von 1 l/h verwendet. Die Aufheizrate betrug 5 K/min. Abbildung 7.6 zeigt entsprechende Messungen mit den drei Braunkohlen (BK 1–3) aus Abschnitt 7.1. Wie bei den Flugstrom-Messungen kann auch hier ein sehr unterschiedliches Alkalien-Freisetzungsverhalten der drei Kohlen beobachtet werden. Auffällig ist jedoch, dass sich die jeweiligen Freisetzungsprofile für Natrium und Kalium stark ähneln. Des Weiteren sind bei BK 1 und 2 um etwa 200 °C Alkalienkonzentrationen zu sehen, die Größenordnungen über den den Sättigungsdampfdrücken entsprechenden Konzentrationen der Alkalichloride und -hydroxide liegen, was darauf schließen lässt, dass zumindest in diesem Temperaturbereich weitere Alkalimolekülspezies im Spiel sind. Zwischen etwa 800 °C und 900 °C kann bei

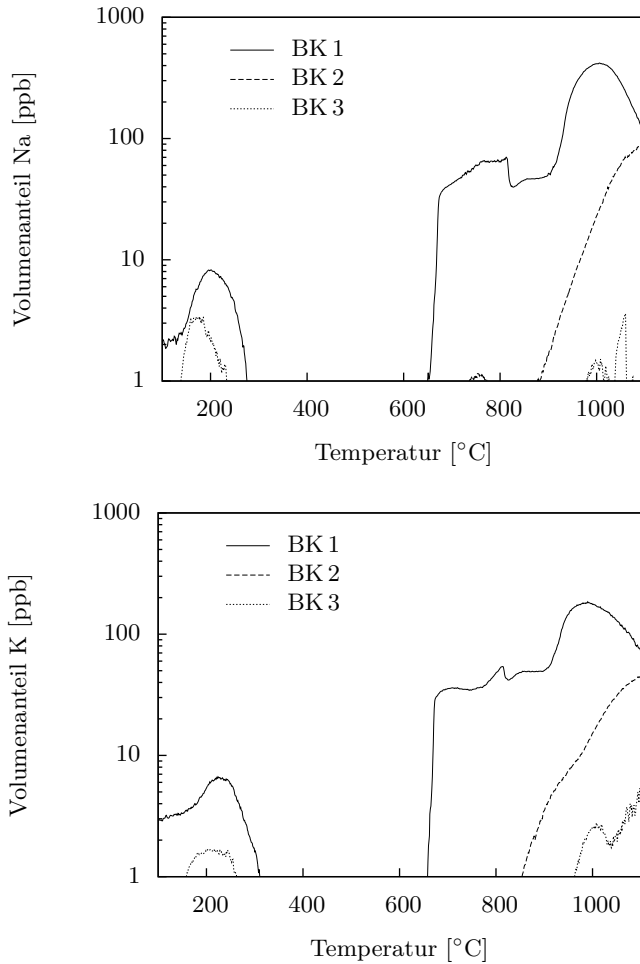


Abbildung 7.6: Vergleich der Natrium- (oben) und Kaliumkonzentrationen (unten) für BK 1–3 unter streng reduzierenden Bedingungen (95 % H_2 und 95 % N_2) bei einem Normdurchfluss von 11/h und einer Heizrate von 5 K/min. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier auf die Angabe von spezifischen Fehlergrenzen verzichtet. Diese Messungen erfolgten gemeinsam mit M. Stetka.

Tabelle 7.3: Standard-Betriebsbedingungen der Wirbelschichtanlage. S:B bezeichnet das Dampf-zu-Brennstoff-Massenverhältnis.

Druck	1 bar
Betttemperatur	800 °C
S:B	1

BK 1 ein deutlicher Einbruch der Freisetzung festgestellt werden. Dies konnte schon in früheren Versuchen an der Thermowaage sowohl bei Kohle als auch bei einem Gemisch aus einem Gettermaterial und NaCl beobachtet werden [34] und ist wahrscheinlich auf eine in diesem Temperaturbereich besonders effektive Einbindung der Alkalien in die mineralischen Bestandteile der Kohle zurückzuführen. Ein entscheidender Nachteil der Messungen in der TGA ist, dass durch die kleinen Aufheizraten, was effektiv langen Verweilzeiten der Brennstoffproben entspricht, der Vorrat an aktiven Alkalien noch vor Erreichen hoher Temperaturen erschöpft ist, womit Messungen über 1100 °C in der Regel nicht möglich sind.

7.3 Messungen in einem Wirbelschichtvergaser

In diesem, letzten Abschnitt werden Messungen in einem Biomasse-Wirbelschichtvergaser im Pilotmaßstab vorgestellt. Diese wurden gemeinsam mit M. Mayerhofer durchgeführt und in [17] ausführlich veröffentlicht. Alkalien spielen in Wirbelschichtanlagen eine wichtige Rolle, da sie zu Agglomeration von Bettpartikeln und daraus folgend zu einer Defluidisierung des Betts führen können [4]. Des Weiteren können Alkalien zu einer Vergiftung von Katalysatoren, z. B. in Brennstoffzellen, bewirken [64].

Bei dem verwendeten Versuchsreaktor handelt es sich um eine elektrisch beheizte stationäre Wirbelschichtanlage, die mit Wasserdampf als Vergasungsmedium arbeitet. Die Standard-Betriebsbedingungen sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. In diesen Versuchen wurde als Bettmaterial Olivin mit Korngrößen zwischen 0,1 mm und 0,3 mm verwendet. Direkt über der Wirbelschicht wurde ein Teil des Produktgases durch einen Sintermetall-Filter hindurch über eine konstant über 700 °C beheizte Leitung zu einer ebenfalls

Tabelle 7.4: Alkaliengehalte der trockenen Biomassen.

		Agrol	Weide	DDGS
K	[%]	0,044	0,250	1,760
Na	[%]	0,008	0,021	0,350

beheizten ELIF-Messzelle geführt. Die Messung der (trockenen) Gaszusammensetzung erfolgte hinter der Zelle und die des Dampfgehaltes über eine eigene Leitung. Abbildung 7.7 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus.

Es wurden drei pelletierte Brennstoffe verwendet: Agrol (80 % Fichte + 20 % Kiefer), Weide und Trockenschlempe (engl. drier distillers grains with solubles; DDGS). Die jeweiligen Alkaliengehalte sind Tab. 7.4 zu entnehmen. Zunächst wurden alle drei Brennstoffe unter Standard-Betriebsbedingungen vergast, um deren Alkalienfreisetzung zu vergleichen. Abbildung 7.8 zeigt die resultierenden mittleren Konzentrationen. Dabei stellen die eingezeichneten Balken im Wesentlichen die jeweiligen Standardabweichungen der *tatsächlichen* Konzentrationen dar und sind nur zu einem geringen Anteil auf Messfehler der ELIF-Apparatur zurückzuführen. Wie nach den Verteilungen der Alkalien in den Brennstoffen (siehe Tab. 7.4) zu erwarten, liegen die Kaliumkonzentrationen deutlich höher als die von Natrium. Vergleicht man die Brennstoffe untereinander, so erkennt man zwar eine Korrelation zwischen Alkaliengehalten und Gasphasenkonzentrationen, welche jedoch nicht proportional ist. Z. B. ist der Kaliumgehalt von DDGS um einen Faktor 40 höher als der von Agrol, die entsprechenden Gasphasenkonzentrationen unterscheiden sich jedoch nur um einen Faktor 2,2. Vergleicht man die Konzentrationen mit denen von ELIF-Messungen bei der *Verbrennung* von Biomasse in einer (zirkulierenden) Quarzsand-Wirbelschichtanlage [23], so fällt vor allem auf, dass die dort gemessenen Kaliumkonzentrationen um mehr als zwei Größenordnungen über den hiesigen liegen, obwohl die Kaliumgehalte der Brennstoffe sich ähneln. Grund hierfür könnten neben den unterschiedlichen Prozessbedingungen auch unterschiedliche Arten des Vorkommens der Alkalien in den Brennstoffen sein (siehe Kapitel 1).

Als nächstes wurden die Auswirkungen von Variationen der Prozessparameter auf die Alkalienkonzentrationen untersucht. Ausgehend von den Standard-Betriebsbedingungen wurde jeweils ein Parameter innerhalb der in Tab. 7.5 gegebenen Grenzen variiert. Dabei ist der einzige Parameter, der in manchen

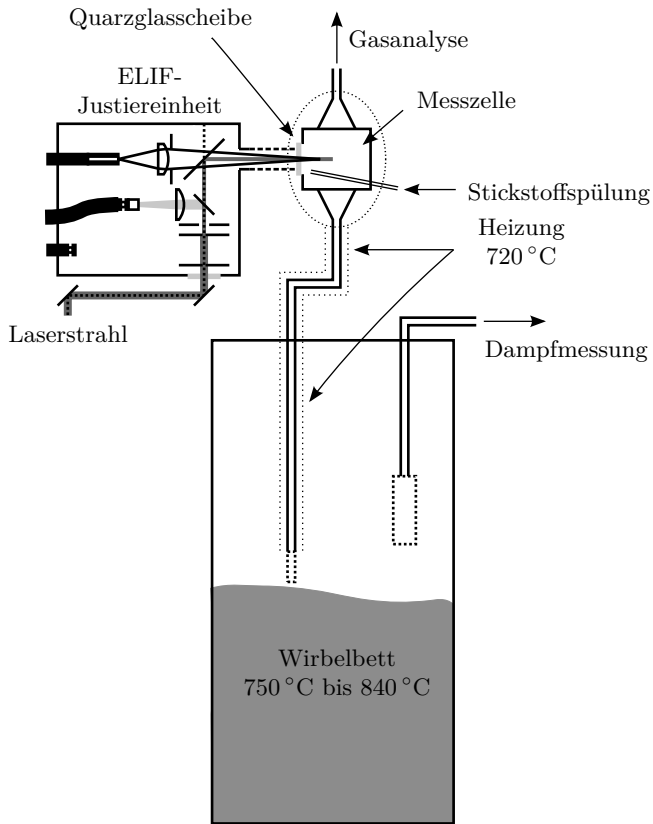


Abbildung 7.7: Schema des Biomasse-Wirbelschichtvergaser mit angeschlossener Messtechnik. Die Hauptableitung des Produktgases ist nicht eingezeichnet.

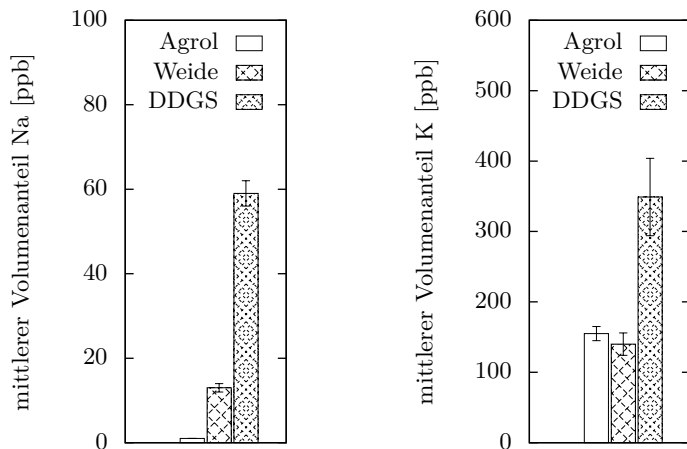


Abbildung 7.8: Mittlere Alkalienkonzentrationen der drei Brennstoffe für die Standard-Betriebsbedingungen mit entsprechenden Standardabweichungen (Balken). Letztere sind hauptsächlich auf Schwankungen der Alkalienkonzentrationen selbst zurückzuführen und nicht auf Messfehler der ELIF-Apparatur.

Tabelle 7.5: Wertebereiche der untersuchten Prozessparameter der Wirbelschichtanlage. S:B bezeichnet das Dampf-zu-Brennstoff-Massenverhältnis.

Druck	1 – 2 bar
Betttemperatur	750 – 840 °C
S:B	0,75 – ∞

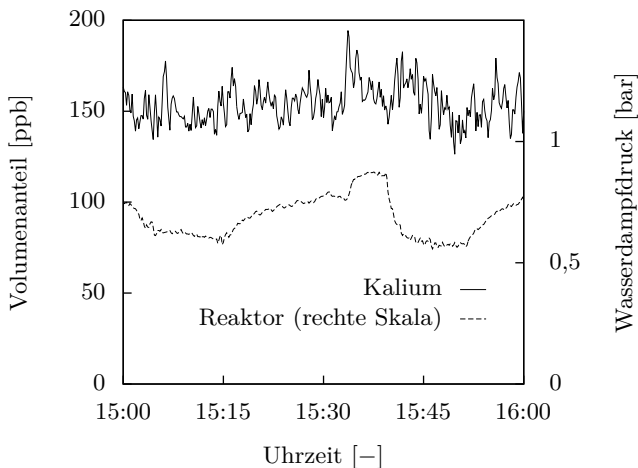


Abbildung 7.9: Messung mit Agrol im Wirbelschichtvergaser. Der Dampfanteil wurde im Laufe des Versuchs variiert (rechte Skala).

Fällen (z. B. Kalium bei DDGS) einen Einfluss zeigte, der Gesamt-Druck. So ist z. B. in Abbildung 7.9 eine Messung bei der Vergasung von Agrol zu sehen, bei der nur der Dampfanteil variiert wurde und bei der *keine* Korrelation mit der Kaliumkonzentration festzustellen ist. Besonders interessant ist, der Bereich zwischen 15:32 und 15:39, in welchem die Brennstoffzufuhr sogar komplett abgeschaltet wurde. Auch hier kann keine signifikante Änderung der Kalium-Konzentration gesehen werden. Dies deutet darauf hin, dass der Großteil der freigesetzten Alkalien zunächst im Bett aufgenommen wird, um anschließend wieder freigesetzt zu werden. Das Wirbelbett würde somit einen großen Puffer für die freigesetzten Alkalien darstellen. Diese Vermutung wird durch die in Abb. 7.10 gezeigte Messung mit Agrol weiter bestärkt: Die kontinuierliche Abnahme der Natriumkonzentration über den gesamten Messbereich einer Stunde kann dadurch erklärt werden, dass das Bett in der vorangegangenen DDGS-Messung mit Natrium „kontaminiert“ worden war, welches nun langsam wieder aus dem Bett freigesetzt wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in [26] beschrieben. Tatsächlich fanden sich bei der Analyse des Bettmaterials nach Beendigung der Messkampagne erhebliche

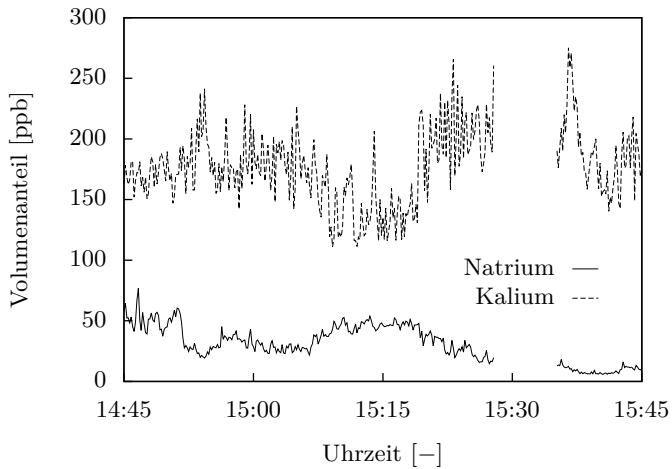


Abbildung 7.10: Messung mit Agrol im Wirbelschichtvergaser, nachdem das Bett in einer DDGS-Messung mit Alkalien „kontaminiert“ worden war. Die Messlücke ist auf einen Ausfall der Dampfmessung zurückzuführen, ohne die eine Auswertung der ELIF-Daten nicht möglich ist.

Tabelle 7.6: Alkaliengehalte des Olivins vor und nach der Versuchskampagne.

		Natrium	Kalium
vorher	[%]	0,00	0,00
nachher	[%]	0,14	0,71

Mengen Alkalien (siehe Tab. 7.6), was sich ebenso mit Berichten in der Literatur deckt [64].

Abschließend kann an dieser Stelle erwähnt werden, dass Abb. 7.9 und 7.10 die Fähigkeit der entwickelten ELIF-Apparatur, über längere Zeitintervalle kontinuierlich zu messen, gut belegen. Diese Eigenschaft ist Voraussetzung für die online-Überwachung von Alkalienkonzentrationen in realen Kraftwerken (siehe Kapitel 1).

8 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist, ein funktionsfähiges und leistungsfähiges ELIF-Messgerät zu entwickeln, das den in dieser Arbeit gesteckten Zielen voll gerecht wird. Diese sind, neben der Einhaltung von generellen Anforderungen an eine Alkalienmesstechnik (siehe Kapitel 1), insbesondere dessen Anwendbarkeit auch durch Nicht-Spezialisten und dessen Zuverlässigkeit. Letztere konnte bei diversen am Lehrstuhl für Energiesysteme durchgeführten Messungen bestätigt werden (siehe Kapitel 7). Die Anwendbarkeit durch Nicht-Spezialisten wiederum wird vor allem durch die Herleitung und exakte Beschreibung des Justierverfahrens gewährleistet, wenn auch die vielseitige Einsetzbarkeit der Messtechnik eine gewisse Komplexität in ihrer Handhabung mit sich bringt.

Was die technischen Errungenschaften im Einzelnen betrifft, lässt sich vor allem die Justiereinheit (siehe Kapitel 4) hervorheben. Diese besitzt einen wesentlichen Neuheitswert, indem sie das bisherige, in vielen Anwendungen bestehende, fundamentale Problem des Fehlens einer zuverlässigen Justiermöglichkeit löst. Zudem ermöglicht das neue Steuerungs- und Auswertekonzept, neben einer Vereinfachung, die erstmalige quasi-instantane Bestimmung der Hintergrundstrahlung und die Vollautomatisierung der Messtechnik durch die Regelung der ND-Filterräder (siehe Kapitel 5).

Des Weiteren bieten die konsequente Herleitung und Darstellung der zugrundeliegenden Theorie (siehe Kapitel 2) und die vollständige Charakterisierung des Messsystems (siehe Kapitel 4, 5 und 6) eine solide Grundlage für das Verständnis der Messtechnik und gewährleistet auch, dass eventuelle Weiterentwicklungen direkt an den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen anknüpfen können.

Jedoch müssen an dieser Stelle auch zwei Rückschlüsse genannt werden. So hat sich die in dieser Arbeit konstruierte Kalibriervorrichtung als sehr schwer

kontrollierbar erwiesen, so dass die (schließlich) erfolgreichen Kalibrierversuche nicht ausreichend überprüft werden konnten. Zudem ist es aus demselben Grund nicht gelungen, systematische *experimentelle* Untersuchungen der Selbstabsorption durchzuführen, wenn auch große Fortschritte bei ihrer *theoretischen* Beschreibung für die vorliegende Messanordnung gemacht werden konnten (siehe Kapitel 2.5 und 6.3).

Des Weiteren könnten auch Details des Messgerätes selbst verbessert werden: Zum Einen könnte die Benutzerfreundlichkeit durch das Programmieren einer graphischen Benutzeroberfläche für die Steuerung weiter erhöht werden. Zum Anderen könnten konstruktive Verbesserungen, wie z. B. das zusätzliche Verwenden einer schnellen Photodiode zur Vermeidung des „Herauswanderns“ des Laserpulses aus den Integrationsintervallen der Boxcars (siehe Fußnote 1 auf Seite 55), vorgenommen werden.

Für Anwendungen, in denen höhere Nachweisgrenzen ausreichen, könnte die Justiereinheit gegenüber dem jetzigen Stand verkleinert und auch ein kleinerer Laser (mit geringerer Pulsenergie) verwendet werden. Alternativ zu den in den Filteröfen temperierten Spektralfiltern mit *weicher* Beschichtung könnten auch Filter mit *harter* Beschichtung verwendet werden, welche nicht temperiert werden müssen.¹ Dies böte wiederum die Möglichkeit, sich auf einen Messkanal zu beschränken, indem beide Filter über ein Filterrad gewechselt werden.² Damit könnte auch der Elektronikschrank deutlich kompakter gestaltet werden. Allerdings könnten in diesem Fall beide Messungen nicht mehr gleichzeitig erfolgen.

Während es sich bei eben genannten um konstruktive Aspekte handelt, wären die experimentelle Untersuchung der Selbstabsorption und die Aufnahme fehlender Daten, etwa der Linienspektren der D₂-Linien, von grundlegenderer Bedeutung. Ebenso könnten die bei der Auswertung verwendeten Daten auf ihre Gültigkeit bei hohen Drücken (über 10 bar) getestet werden.

Jedoch ist, wie so oft, der Treiber für die Generierung fundamentaler Daten die Anwendung selbst, so dass in der näheren Zukunft der Fokus auf die Anwendung, Bestätigung und Herausforderung der Messtechnik gelegt werden

¹Die Wirtschaftlichkeit dieser hart beschichteten Filter hängt davon ab, ob die benötigten Zentralwellenlängen auf dem Markt verfügbar sind oder entsprechende Filter eigens hergestellt werden müssen.

²Dies lässt sich in gewissem Umfang auch auf die Detektion weiterer Wellenlängen z. B. zur Messung anderer Metallspezies erweitern (siehe auch Kapitel 3.1).

sollte, nicht zuletzt auch um ihre Bekanntheit zu steigern. Interessant wären vor allem ausführliche parametrische Studien (siehe auch Kapitel 1). Eine besondere Bedeutung kommt hierbei simultanen Messungen mit verschiedenen Alkalienmesstechniken wie SI oder LIBS zu, weil diese teilweise komplementär sind, d. h. sich ergänzende Informationen liefern (siehe Kapitel 1), durch ihre redundanten Informationen vor allem aber auch eine Verifizierung der einzelnen Messtechniken erlauben.

A Elektrische Verbindungen

Tabelle A.1: Pinbelegung des DIGITAL I/O-Verbinders. JST(6)_I bzw. JST(6)_II bezeichnen den jeweiligen 6-fachen JST-Stecker der Schrittmotor-Leistungsendstufen und SubD15_I bzw. SubD15_II die jeweilige 15-polige Signalleitung für die Ansteuerung der Schrittmotoren.

		<i>I/O-Pin</i>
JST(6)_I	Pin 2	1
	Pin 3	2
	Pin 4	3
	Pin 6	4
JST(6)_II	Pin 2	5
	Pin 3	6
	Pin 4	7
	Pin 6	8
SubD15_I	Pin 8	18
	Pin 13	19
	Pin 11	20
SubD15_II	Pin 8	18
	Pin 13	19
	Pin 11	21

Tabelle A.2: Restliche direkte Verbindungen. JST(4)_I bzw. JST(4)_II bezeichnen den jeweiligen 4-fachen JST-Stecker der Schrittmotor-Leistungsendstufen. Siehe auch Tab. A.1.

SubD15_I	Pin 1	JST(4)_I	Pin 1
	Pin 2		Pin 2
	Pin 3		Pin 3
	Pin 4		Pin 4
SubD15_II	Pin 1	JST(4)_II	Pin 1
	Pin 2		Pin 2
	Pin 3		Pin 3
	Pin 4		Pin 4
JST(6)_I	Pin 1	+24 V	
	Pin 5	Erde	
JST(6)_II	Pin 1	+24 V	
	Pin 5	Erde	

Tabelle A.3: Verbindungen mit Zwischenglied. Siehe auch Tab. A.1.

SubD15_I	Pin 8	560 Ω	SubD15_I	Pin 11
	Pin 11	33 nF		Erde
SubD15_II	Pin 8	560 Ω	SubD15_II	Pin 11
	Pin 11	33 nF		Erde

B Quellcode der Steuerung

B.1 steuerung.bas

```
#define flag par_1
#define flagm par_2
#define init1 par_3
#define init2 par_4
#define pos1 par_5
#define pos2 par_6
#define read1 par_7
#define read2 par_8
#define man1 par_9
#define man2 par_10
#define sync par_11
#define time par_12
#define hall par_13
#define e par_21

#define ndm1 fpar_1
#define ndmsd1 fpar_2
#define cal1 fpar_3
#define smf1 fpar_4
#define ff1 fpar_5
#define intm1 fpar_6
#define intsd1 fpar_7
#define ndma1 fpar_8
#define ndmsda1 fpar_9

#define ndm2 fpar_11
#define ndmsd2 fpar_12
#define cal2 fpar_13
#define smf2 fpar_14
#define ff2 fpar_15
#define intm2 fpar_16
#define intsd2 fpar_17
#define ndma2 fpar_18
#define ndmsda2 fpar_19

#define em fpar_21
#define esd fpar_22

#define offset 32768
#define esmf 500

'control on
'measure
'initiate wheel 1
'initiate wheel 2
'wheel position 1
'wheel position 2
'read intensity 1
'read intensity 2
'manual filter change 1
'manual filter change 2
'synchronize wheels
'measured time interval
'hall sensor
'energy too low

'mean of number density 1
'standard deviation of mean 1
'calibration factor 1
'smoothing factor 1
'filter factor 1
'mean of intensity 1
'standard deviation of intensity 1
'mean of number density (alternative) 1
'standard deviation of mean (alternative) 1

'mean of number density 2
'standard deviation of mean 2
'calibration factor 2
'smoothing factor 2
'filter factor 2
'mean of intensity 2
'standard deviation of intensity 2
'mean of number density (alternative) 2
'standard deviation of mean (alternative) 2

'energy mean
'energy standard deviation

'offset of ADC
'energy smoothing factor
```

```

#define gw1 40                                'gate width 1 in ns
#define gw2 40                                'gate width 2 in ns
#define eloff1 2690                          'electronic offset 1
#define eloff2 2900                          'electronic offset 2
#define eoff 390                             'energy offset

dim box1, box2, box1_bg, box2_bg, sig1, sig2, e_in, i, j, start, stop as long
dim esqm, esmfinv, smfinv1, smfinv2, bgm1, bgm2, bgsqm1, bgsqm2, bgsd1 as float
dim bgsd2, nd1, nd2, ndsqm1, ndsqm2, nda1, nda2, ndsqma1, ndsqma2 as float
dim ints1, ints2, intsq1, intsq2 as float
dim data_1[3000], data_2[3000], data_3[3000], data_4[3000] as float as fifo
dim data_5[3000], data_6[3000], data_11[3000], data_12[3000] as float as fifo
dim data_13[3000], data_14[3000] as float as fifo
dim data_7[3000], data_8[3000], data_9[3000] as long as fifo

init:
  processdelay = 800000
  e = 0
  flag = 0
  read1 = 0
  read2 = 0
  cal1 = 0.001
  cal2 = 0.001
  smf1 = 50
  smf2 = 50
  ndm1 = 0
  ndm2 = 0
  ndmsd1 = 0
  ndmsd2 = 0
  ndma1 = 0
  ndma2 = 0
  ndmsda1 = 0
  ndmsda2 = 0
  em = 0
  esd = 0
  esqm = 0
  bgm1 = 0
  bgm2 = 0
  bgsqm1 = 0
  bgsqm2 = 0
  ndsqm1 = 0
  ndsqm2 = 0
  ndsqma1 = 0
  ndsqma2 = 0
  ints1 = 0
  ints2 = 0
  intsq1 = 0
  intsq2 = 0
  i = 0
  j = 0
  poke(204000C0h, 001010b)                    'initiate digout

event:
  if (flag = 1) then

    rem measure after excitation

```



```

poke(204000C4h, 000001b)           'trigger laser
sleep(7)
poke(204000C8h, 000010b)           'open pmt gate
poke(204000C4h, 000010b)           'close pmt gate
sleep(3)
poke(204000C4h, 000100b)           'trigger boxcars
sleep(2)
poke(204000C8h, 000101b)           'untrigger boxcars and laser
sleep(500)
box1 = adc(5)                       'measure boxcar 1
box2 = adc(7)                       'measure boxcar 2

rem measure background
sleep(176)
poke(204000C8h, 000010b)           'open pmt gate
poke(204000C4h, 000010b)           'close pmt gate
sleep(4)
poke(204000C4h, 000100b)           'trigger boxcars
sleep(1)
poke(204000C8h, 000100b)           'untrigger boxcars
sleep(500)
box1_bg = adc(5)                   'measure boxcar 1
box2_bg = adc(7)                   'measure boxcar 2

rem subtract background
sig1 = box1 - box1_bg + eloff1      'incl. correction for electronic offset
sig2 = box2 - box2_bg + eloff2      'incl. correction for electronic offset

rem measure pulse energy
sleep(2175)
e_in = adc(1) - offset - eoff

if (flagm = 1) then

rem calculate energy mean
esmfinv = 1 / esmf
em = (1 - esmfinv) * em + esmfinv * e_in 'energy mean
esqm = (1 - esmfinv) * esqm + esmfinv * e_in ^ 2 'energy square mean
esd = sqrt(esqm - em ^ 2)           'estimate of energy sd

rem calculate background mean 1
smfinv1 = 1 / smf1                  'inverse of smoothing factor 1
bgm1 = (1 - smfinv1) * bgm1 + smfinv1 * box1_bg 'mean 1
bgsqm1 = (1 - smfinv1) * bgsqm1 + smfinv1 * box1_bg ^ 2 'mean of squares 1
bgsd1 = sqrt(bgsqm1 - bgm1 ^ 2)     'estimate of sd 1

rem calculate background mean 2
smfinv2 = 1 / smf2                  'inverse of smoothing factor 2
bgm2 = (1 - smfinv2) * bgm2 + smfinv2 * box2_bg 'mean 2
bgsqm2 = (1 - smfinv2) * bgsqm2 + smfinv2 * box2_bg ^ 2 'mean of squares 2
bgsd2 = sqrt(bgsqm2 - bgm2 ^ 2)     'estimate of sd 2

rem calculate number density 1
if ((e_in > 0) and (e_in > em / 2)) then
nd1 = gw1 * call * ff1 * sig1 / e_in 'number density 1
ndm1 = (1 - smfinv1) * ndm1 + smfinv1 * nd1 'mean 1

```

```

    ndsqm1 = (1 - smfinv1) * ndsqm1 + smfinv1 * nd1 ^ 2 'mean of squares 1
    ndmsd1 = sqrt((ndsqm1 - ndm1 ^ 2) * smfinv1) 'estimate of sd of mean1
endif

rem calculate number density 2
if ((e_in > 0) and (e_in > em / 2)) then
    nd2 = gw2 * cal2 * ff2 * sig2 / e_in 'number density 2
    ndm2 = (1 - smfinv2) * ndm2 + smfinv2 * nd2 'mean 2
    ndsqm2 = (1 - smfinv2) * ndsqm2 + smfinv2 * nd2 ^ 2 'mean of squares 2
    ndmsd2 = sqrt((ndsqm2 - ndm2 ^ 2) * smfinv2) 'estimate of sd of mean2
endif

rem calculate number density (alternative) 1
if ((e_in > 0) and (e_in > em / 2)) then
    nda1 = gw1 * cal1 * ff1 * (box1 - bgm1 + eloff1) / e_in 'number density 1
    ndma1 = (1 - smfinv1) * ndma1 + smfinv1 * nda1 'mean 1
    ndsqma1 = (1 - smfinv1) * ndsqma1 + smfinv1 * nda1 ^ 2 'mean of squares 1
    ndmsda1 = sqrt((ndsqma1 - ndma1 ^ 2) * smfinv1) 'estimate of sd of mean 1
endif

rem calculate number density (alternative) 2
if ((e_in > 0) and (e_in > em / 2)) then
    nda2 = gw2 * cal2 * ff2 * (box2 - bgm2 + eloff2) / e_in 'number density 2
    ndma2 = (1 - smfinv2) * ndma2 + smfinv2 * nda2 'mean 2
    ndsqma2 = (1 - smfinv2) * ndsqma2 + smfinv2 * nda2 ^ 2 'mean of squares 2
    ndmsda2 = sqrt((ndsqma2 - ndma2 ^ 2) * smfinv2) 'estimate of sd of mean 2
endif

rem synchronize filter wheels
if (sync = 1) then
    sync = 0
    i = 0
    j = 0
endif

rem check intensity on pmt 1
ints1 = ints1 + (box1 - offset) * 305.175E-6
intsqs1 = intsqs1 + ((box1 - offset) * 305.175E-6) ^ 2
inc i
if (i >= smf1) then
    intm1 = ints1 / i
    intsd1 = sqrt(1 / (i - 1) * (intsqs1 - ints1 ^ 2 / i))
    i = 0
    ints1 = 0
    intsqs1 = 0
    read1 = 1
endif

rem check intensity on pmt 2
ints2 = ints2 + (box2 - offset) * 305.175E-6
intsqs2 = intsqs2 + ((box2 - offset) * 305.175E-6) ^ 2
inc j
if (j >= smf2) then
    intm2 = ints2 / j
    intsd2 = sqrt(1 / (j - 1) * (intsqs2 - ints2 ^ 2 / j))
    j = 0

```

```

    ints2 = 0
    intsq2 = 0
    read2 = 1
endif

rem check pulse energy
if (e_in <= 0) then e = 1

endif

rem monitor data in array
data_1 = ndm1
data_2 = ndm2
data_3 = ndmsd1
data_4 = ndmsd2
data_5 = intm1
data_6 = intm2
data_7 = sig1
data_8 = sig2
data_9 = e_in
data_11 = ndma1
data_12 = ndma2
data_13 = ndmsda1
data_14 = ndmsda2

endif

start = read_timer()
stop = read_timer()
time = stop - start - 9

```

B.2 filter.bas

```

#include ADwL16.inc

#define flag par_1
#define flagm par_2
#define init1 par_3
#define init2 par_4
#define pos1 par_5
#define pos2 par_6
#define read1 par_7
#define read2 par_8
#define man1 par_9
#define man2 par_10
#define sync par_11
#define time par_12
#define hall par_13

#define ndm1 fpar_1
#define ndmsd1 fpar_2
#define call1 fpar_3

'control on
'measure
'initiate wheel 1
'initiate wheel 2
'wheel position 1
'wheel position 2
'read intensity 1
'read intensity 2
'manual filter change 1
'manual filter change 2
'synchronize wheels
'measured time interval
'hall sensor

'mean of number density 1
'standard deviation of mean 1
'calibration factor 1

```

```

#define smf1 fpar_4           'smoothing factor 1
#define ff1 fpar_5           'filter factor 1
#define intm1 fpar_6         'mean of intensity 1
#define intsd1 fpar_7        'standard deviation of intensity 1

#define ndm2 fpar_11         'mean of number density 2
#define ndmsd2 fpar_12      'standard deviation of mean 2
#define cal2 fpar_13         'calibration factor 2
#define smf2 fpar_14         'smoothing factor 2
#define ff2 fpar_15         'filter factor 2
#define intm2 fpar_16        'mean of intensity 2
#define intsd2 fpar_17      'standard deviation of intensity 2

#define em fpar_21           'energy mean
#define esd fpar_22         'energy standard deviation

#define f10 1.0              'filter factors wheel 1
#define f11 10.72
#define f12 95.5
#define f13 1230.0
#define f14 13180.0
#define f15 117900.0

#define f20 1.0              'filter factors wheel 2
#define f21 9.376
#define f22 89.13
#define f23 1096.0
#define f24 9333.0
#define f25 104700.0

#define th1 5.0              'threshold 1
#define th2 5.0              'threshold 2
#define t1 100               'cycles to wait after enabling
#define t2 50                'cycles to wait before disabling
#define t3 50                'cycles to wait before remeasuring

dim h, h1, h2, rot1, rot2, mpos1, mpos2, s1, s2, i1, i2 as long
dim clock1, clock2, dir1, dir2, n1, n2, p1, p2, c, enab1, enab2, d as long
dim data_10[10000] as long as fifo

init:
  processdelay = 10
  conf_dio_e(0001b)
  poke(20400454h, 00DDh)
  init1 = 1
  init2 = 1
  rot1 = 0
  rot2 = 0
  c = 0
  enab1 = 0
  enab2 = 0
  d = 0

event:

  rem measure filter wheels

```

```

if ((init1 = 1) or (init2 = 1)) then
  read1 = 0
  read2 = 0
  h1 = digin_word1_e()           'measure position
  sleep(100)
  h2 = digin_word1_e()         'remeasure position
  if (h1 = h2) then            'compare
    h = h1
  else
    h = -1
  endif
endif
endif

rem filter wheel 1 initiation
if (init1 = 1) then
  flagm = 0                     'stop measurements
  if (((h and 256) > 0) and (h > 0)) and (rot1 > 30)) then 'initiation complete?
    rot1 = 0
    init1 = 0
    pos1 = 5
    mpos1 = 667
    enab1 = 0
    s1 = 0
    i1 = 0
    ff1 = f15
  endif
  if (((h and 256) > 0) and (init1 = 0)) then 'test wheel position
    clock1 = 0
  else
    if (c < t1) then
      enab1 = 1
    else
      dir1 = 0
      clock1 = 1
      inc rot1
    endif
  endif
endif
endif

rem filter wheel 2 initiation
if (init2 = 1) then
  flagm = 0                     'stop measurements
  if (((h and 512) > 0) and (h > 0)) and (rot2 > 30)) then 'initiation complete?
    rot2 = 0
    init2 = 0
    pos2 = 5
    mpos2 = 667
    enab2 = 0
    s2 = 0
    i2 = 0
    ff2 = f25
  endif
  if (((h and 512) > 0) and (init2 = 0)) then 'test wheel position
    clock2 = 0
  else
    if (c < t1) then

```

```
        enab2 = 1
    else
        dir2 = 0
        clock2 = 1
        inc rot2
    endif
endif
endif

rem automatic operation 1
if (((init1 = 0) and (man1 = 0)) and ((s1 = 0) and (read1 = 1))) then
    read1 = 0
    selectcase pos1
    case 0
        if (intm1 + intsd1 > th1) then
            flagm = 0
            s1 = 1
            n1 = 134
            dir1 = 0
            pos1 = 1
            mpos1 = 134
            ff1 = f11
        endif
    case 1
        if (intm1 + intsd1 > th1) then
            flagm = 0
            s1 = 1
            n1 = 133
            dir1 = 0
            pos1 = 2
            mpos1 = 267
            ff1 = f12
        endif
        if (intm1 + intsd1 < th1 * f10 / f11) then
            flagm = 0
            s1 = 1
            n1 = 134
            dir1 = 1
            pos1 = 0
            mpos1 = 0
            ff1 = f10
        endif
    case 2
        if (intm1 + intsd1 > th1) then
            flagm = 0
            s1 = 1
            n1 = 133
            dir1 = 0
            pos1 = 3
            mpos1 = 400
            ff1 = f13
        endif
        if (intm1 + intsd1 < th1 * f11 / f12) then
            flagm = 0
            s1 = 1
            n1 = 133
        endif
    endselect
endif
```

```
        dir1 = 1
        pos1 = 1
        mpos1 = 134
        ff1 = f11
    endif
case 3
    if (intm1 + intsd1 > th1) then
        flagm = 0
        s1 = 1
        n1 = 134
        dir1 = 0
        pos1 = 4
        mpos1 = 534
        ff1 = f14
    endif
    if (intm1 + intsd1 < th1 * f12 / f13) then
        flagm = 0
        s1 = 1
        n1 = 133
        dir1 = 1
        pos1 = 2
        mpos1 = 267
        ff1 = f12
    endif
case 4
    if (intm1 + intsd1 > th1) then
        flagm = 0
        s1 = 1
        n1 = 133
        dir1 = 0
        pos1 = 5
        mpos1 = 667
        ff1 = f15
    endif
    if (intm1 + intsd1 < th1 * f13 / f14) then
        flagm = 0
        s1 = 1
        n1 = 134
        dir1 = 1
        pos1 = 3
        mpos1 = 400
        ff1 = f13
    endif
case 5
    if (intm1 + intsd1 < th1 * f14 / f15) then
        flagm = 0
        s1 = 1
        n1 = 133
        dir1 = 1
        pos1 = 4
        mpos1 = 534
        ff1 = f14
    endif
endselect
endif
```

```
rem automatic operation 2
if (((init2 = 0) and (man2 = 0)) and ((s2 = 0) and (read2 = 1))) then
  read2 = 0
  selectcase pos2
  case 0
    if (intm2 + intsd2 > th2) then
      flagm = 0
      s2 = 1
      n2 = 134
      dir2 = 0
      pos2 = 1
      mpos2 = 134
      ff2 = f21
    endif
  case 1
    if (intm2 + intsd2 > th2) then
      flagm = 0
      s2 = 1
      n2 = 133
      dir2 = 0
      pos2 = 2
      mpos2 = 267
      ff2 = f22
    endif
    if (intm2 + intsd2 < th2 * f20 / f21) then
      flagm = 0
      s2 = 1
      n2 = 134
      dir2 = 1
      pos2 = 0
      mpos2 = 0
      ff2 = f20
    endif
  case 2
    if (intm2 + intsd2 > th2) then
      flagm = 0
      s2 = 1
      n2 = 133
      dir2 = 0
      pos2 = 3
      mpos2 = 400
      ff2 = f23
    endif
    if (intm2 + intsd2 < th2 * f21 / f22) then
      flagm = 0
      s2 = 1
      n2 = 133
      dir2 = 1
      pos2 = 1
      mpos2 = 134
      ff2 = f21
    endif
  case 3
    if (intm2 + intsd2 > th2) then
      flagm = 0
      s2 = 1
```



```
        n2 = 134
        dir2 = 0
        pos2 = 4
        mpos2 = 534
        ff2 = f24
    endif
    if (intm2 + intsd2 < th2 * f22 / f23) then
        flagm = 0
        s2 = 1
        n2 = 133
        dir2 = 1
        pos2 = 2
        mpos2 = 267
        ff2 = f22
    endif
case 4
    if (intm2 + intsd2 > th2) then
        flagm = 0
        s2 = 1
        n2 = 133
        dir2 = 0
        pos2 = 5
        mpos2 = 667
        ff2 = f25
    endif
    if (intm2 + intsd2 < th2 * f23 / f24) then
        flagm = 0
        s2 = 1
        n2 = 134
        dir2 = 1
        pos2 = 3
        mpos2 = 400
        ff2 = f23
    endif
case 5
    if (intm2 + intsd2 < th2 * f24 / f25) then
        flagm = 0
        s2 = 1
        n2 = 133
        dir2 = 1
        pos2 = 4
        mpos2 = 534
        ff2 = f24
    endif
endselect
endif

rem manual operation 1
if (((init1 = 0) and (man1 = 1)) and ((s1 = 0) and (c = 0))) then
    read1 = 0
    selectcase pos1
    case 0
        p1 = 0
        ff1 = f10
    case 1
        p1 = 134
```

```
        ff1 = f11
    case 2
        p1 = 267
        ff1 = f12
    case 3
        p1 = 400
        ff1 = f13
    case 4
        p1 = 534
        ff1 = f14
    case 5
        p1 = 667
        ff1 = f15
endselect
if (mpos1 < p1) then
    flagm = 0
    n1 = p1 - mpos1
    dir1 = 0
    s1 = 1
endif
if (mpos1 > p1) then
    flagm = 0
    n1 = mpos1 - p1
    dir1 = 1
    s1 = 1
endif
mpos1 = p1
endif

rem manual operation 2
if (((init2 = 0) and (man2 = 1)) and ((s2 = 0) and (c = 0))) then
    read2 = 0
    selectcase pos2
        case 0
            p2 = 0
            ff2 = f20
        case 1
            p2 = 134
            ff2 = f21
        case 2
            p2 = 267
            ff2 = f22
        case 3
            p2 = 400
            ff2 = f23
        case 4
            p2 = 534
            ff2 = f24
        case 5
            p2 = 667
            ff2 = f25
    endselect
    if (mpos2 < p2) then
        flagm = 0
        n2 = p2 - mpos2
        dir2 = 0
    endif
endif
```

```
s2 = 1
endif
if (mpos2 > p2) then
    flagm = 0
    n2 = mpos2 - p2
    dir2 = 1
    s2 = 1
endif
mpos2 = p2
endif

rem loop 1
if (s1 = 1) then
    if (i1 < n1) then
        if (c < t1) then
            enab1 = 1
        else
            clock1 = 1
            inc i1
        endif
    else
        clock1 = 0
        i1 = 0
        s1 = 0
        enab1 = 0
    endif
endif

rem loop 2
if (s2 = 1) then
    if (i2 < n2) then
        if (c < t1) then
            enab2 = 1
        else
            clock2 = 1
            inc i2
        endif
    else
        clock2 = 0
        i2 = 0
        s2 = 0
        enab2 = 0
    endif
endif

rem enable or disable wheels
if ((enab1 = 1) or (enab2 = 1)) then
    poke(20400454h, 00CCh)
    inc c
    d = 0
else
    c = 0
    if (d < t2 + t3) then
        inc d
    else
        d = 0
    endif
endif
```

```
    flagm = 1
  endif
  if (d >= t2) then poke(20400454h, 00DDh)
endif

rem activate filter wheels
if (dir1 = 1) then poke(20400474h, 0002h)           'set direction 1
if (dir2 = 1) then poke(20400474h, 0020h)           'set direction 2
if ((clock1 = 1) or (clock2 = 1)) then sleep(20)   'wait to settle
if (clock1 = 1) then poke(20400494h, 0004h)         'clock wheel 1
if (clock2 = 1) then poke(20400494h, 0040h)         'clock wheel 2
poke(20400474h, 00CCh)                             'reinitiate

rem monitor filter position
hall = digin_word1_e()
data_10 = h
```

C Programmcode der Auswertung

C.1 absorbtion_geometrie.m

```
clear

% T in Kelvin
% p in bar
% sigma in cm^2
% k bezogen auf mm

global a
global off
global l

% siehe Hartinger et al.

function y=k0(T)
y=5.61*exp(-3298/T);
endfunction

function y=b3(T)
y=9.9145*exp((T-1091.4)/454.7)^2;
endfunction

function y=k02(x,p02,T)
y=(k0(T)*b3(T)^.5)/(b3(T)+p02*x)^.5*1e-1;
endfunction

function y=kC02(T)
y=7.59*exp(-3617/T)*1e-1;
endfunction

% siehe HVG-Bericht (Monkhouse)

function y=sigH20(T)
y=exp(32.1627-5.7426*(T/1000)+13.9331/(T/1000)+(-16.0154+3.2252*(T/1000)
-8.7988/(T/1000))*1.94)*1e-19;
endfunction

function y=kH20(T)
y=sigH20(T)/1.381e-23/T*1e-2;
endfunction
```

```

function y=kC0(T)
y=7.59*exp(-3617/T)*1e-3;
endfunction

function y=sigH2S(T)
y=6.3e-18;
endfunction

function y=kH2S(T)
y=sigH2S(T)/1.381e-23/T*1e-2;
endfunction

function y=kNH3(T)
y= 230*(1-exp(-1370/T))*(300/T)*9.869e-2;
endfunction

function y=f(x,T,pC02,pH20,p02,pC0,pH2S,pNH3) % Absorptionsfunktion
y=exp(-(kC02(T)*pC02+kH20(T)*pH20+kC0(T)*pC0+kH2S(T)*pH2S+kNH3(T)*pNH3)*x)
*exp(-k02(x,p02,T)*p02*x);
endfunction

% Beispiel zur Berechnung des gekoppelten Geometrie-Absorptionsfaktors
%
% a=6 % Blendenradius in mm
% off=229.5 % Abstand Blende - Messvolumen in mm
% l=36 % Länge Messvolumen in mm
%
% function y=g(x)
% global a
% global off
% global l
% y=f(x,1073.15,0,0,0,0,0,0)*a^2/(x+off)^2;
% endfunction
%
% [v,ier,nfun,err]=quad("g",0,l)

```

C.2 stossloeschung.m

```

% T in Kelvin
% p in bar
% sonst SI

function y=nN2(pN2,T) % Teilchendichte
y=pN2*1e5/(1.381e-23*T);
endfunction

function y=nO2(pO2,T)
y=pO2*1e5/(1.381e-23*T);
endfunction

```

```
function y=nH2(pH2,T)
y=pH2*1e5/(1.381e-23*T);
endfunction

function y=nCO(pCO,T)
y=pCO*1e5/(1.381e-23*T);
endfunction

function y=nCO2(pCO2,T)
y=pCO2*1e5/(1.381e-23*T);
endfunction

function y=nH2O(pH2O,T)
y=pH2O*1e5/(1.381e-23*T);
endfunction

% Na*

% N2
function y=vNaN2(T) % mittlere rel. Geschwindigkeit
y=40.94*sqrt(T);
endfunction

function y=sNaN2(T) % Löschquerschnitt
y=3.696e-16*(vNaN2(T)*0.886)^(-1.0405); % 0.886 entspricht Umrechnung auf
% WAHRSCHEINLICHSTE rel. Geschw.
endfunction

function y=qNaN2(pN2,T) % Löschrates
y=nN2(pN2,T)*sNaN2(T)*vNaN2(T);
endfunction

% O2
function y=vNaO2(T)
y=39.8*sqrt(T);
endfunction

function y=sNaO2(T)
y=1.4721e-17*exp(-0.0027013*(vNaO2(T)*0.886));
endfunction

function y=qNaO2(pO2,T)
y=nO2(pO2,T)*sNaO2(T)*vNaO2(T);
endfunction

% H2
function y=vNaH2(T)
y=107*sqrt(T);
endfunction

function y=sNaH2(T)
y=4.63e-17*vNaH2(T)^(-0.762);
endfunction

function y=qNaH2(pH2,T)
y=nH2(pH2,T)*sNaH2(T)*vNaH2(T);
```

```
endfunction

% CO
function y=vNaCO(T)
y=40.95*sqrt(T);
endfunction

function y=sNaCO(T)
y=3.004e-25*vNaCO(T)^2-1.254e-21*vNaCO(T)+1.581e-18;
endfunction

function y=qNaCO(pCO,T)
y=nCO(pCO,T)*sNaCO(T)*vNaCO(T);
endfunction

% CO2
function y=vNaCO2(T)
y=37.4*sqrt(T);
endfunction

function y=sNaCO2(T)
y=-5.864e-19*log(vNaCO2(T)*0.886)+4.809e-18;
endfunction

function y=qNaCO2(pCO2,T)
y=nCO2(pCO2,T)*sNaCO2(T)*vNaCO2(T);
endfunction

% H2O
function y=vNaH2O(T)
y=45.8*sqrt(T);
endfunction

function y=sNaH2O(T)
y=2.76e-20;
endfunction

function y=qNaH2O(pH2O,T)
y=nH2O(pH2O,T)*sNaH2O(T)*vNaH2O(T);
endfunction

% Stossloeschfaktor Na*
function y=qNa(pN2,pO2,pH2,pCO,pCO2,pH2O,T)
y=(qNaN2(pN2,T)+qNaO2(pO2,T)+qNaH2(pH2,T)+qNaCO(pCO,T)+qNaCO2(pCO2,T)
+qNaH2O(pH2O,T)+6.15e7)/6.15e7;
endfunction

% K*

% N2
function y=vKN2(T)
y=36*sqrt(T);
endfunction

function y=sKN2(T)
```



```
y=4.36e-16*(vKN2(T)*0.886)^(-1.102);  
endfunction
```

```
function y=qKN2(pN2,T)  
y=nN2(pN2,T)*sKN2(T)*vKN2(T);  
endfunction
```

```
% O2  
function y=vK02(T)  
y=34.7*sqrt(T);  
endfunction
```

```
function y=sK02(T)  
y=51.45e-20;  
endfunction
```

```
function y=qK02(p02,T)  
y=n02(p02,T)*sK02(T)*vK02(T);  
endfunction
```

```
% H2  
function y=vKH2(T)  
y=105*sqrt(T);  
endfunction
```

```
function y=sKH2(T)  
y=3.14e-20;  
endfunction
```

```
function y=qKH2(pH2,T)  
y=nH2(pH2,T)*sKH2(T)*vKH2(T);  
endfunction
```

```
% CO  
function y=vKC0(T)  
y=36.0*sqrt(T);  
endfunction
```

```
function y=sKC0(T)  
y=45.5e-20;  
endfunction
```

```
function y=qKC0(pC0,T)  
y=nC0(pC0,T)*sKC0(T)*vKC0(T);  
endfunction
```

```
% CO2  
function y=vKC02(T)  
y=31.9*sqrt(T);  
endfunction
```

```
function y=sKC02(T)  
y=66.6e-20;  
endfunction
```

```
function y=qKC02(pC02,T)
```

```
y=nCO2(pCO2,T)*sKC02(T)*vKC02(T);
endfunction

% H2O
function y=vKH20(T)
y=41.42*sqrt(T);
endfunction

function y=sKH20(T)
y=2.52e-20;
endfunction

function y=qKH20(pH20,T)
y=nH20(pH20,T)*sKH20(T)*vKH20(T);
endfunction

% Stossloeschfaktor K*
function y=qK(pN2,pO2,pH2,pCO,pCO2,pH20,T)
y=(qKN2(pN2,T)+qKO2(pO2,T)+qKH2(pH2,T)+qKC0(pCO,T)+qKC02(pCO2,T)
+qKH20(pH20,T)+3.79e7)/3.79e7;
endfunction
```

Literaturverzeichnis

- [1] *Datenblatt Hamamatsu C1392-56*.
- [2] J. B. Anderson, J. Maya, M. W. Grossman, R. Lagushenko und J. F. Waymouth. Monte Carlo treatment of resonance-radiation imprisonment in fluorescent lamps. *Phys. Rev. A*, 31(5):2968–2975, 1985.
- [3] J. R. Barker und R. E. Weston. Energy-dependent cross sections for quenching of Na(3p²P) by several gases. *The Journal of Chemical Physics*, 65(4):1427–1442, 1976.
- [4] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijn und J. R. van Ommen. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(5):633 – 666, 2008.
- [5] S. G. Buckley, C. S. Mcenally, R. F. Sawyer, C. P. Koshland und D. Lucas. Metal Emissions Monitoring Using Excimer Laser Fragmentation-Fluorescence Spectroscopy. *Combustion Science and Technology*, 118(1-3):169–188, 1996.
- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Der Weg zur Energie der Zukunft – sicher, bezahlbar und umweltfreundlich. Online verfügbar auf http://www.bmu.de/energiewende/beschluesse_und_massnahmen/doc/47465.php, Juni 2011.
- [7] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. Online verfügbar auf <http://www.bmu.de/energiewende/downloads/doc/46394.php>, September 2010.

- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. 10PunkteSofortprogramm zum Energiekonzept. Online verfügbar auf <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2012/03/2012-03-28-bericht-10-punkte-sofortprogramm-energiekonzept.htm>, März 2012.
- [9] B. L. Chadwick, R. A. Ashman, A. Campisi, G. J. Crofts, P. D. Godfrey, P. G. Griffin, A. L. Ottrey und R. J. S. Morrison. Development of techniques for monitoring gas-phase sodium species formed during coal combustion and gasification. *International Journal of Coal Geology*, 32(1-4):241–253, 1996.
- [10] B. L. Chadwick, G. Domazetis und R. J. S. Morrison. Multiwavelength Monitoring of Photofragment Fluorescence after 193 nm Photolysis of NaCl and NaOH: Application to Measuring the Sodium Species Released from Coal at High Temperatures. *Analytical Chemistry*, 67(4):710–716, 1995.
- [11] B. L. Chadwick und R. J. S. Morrison. Monte Carlo Simulation of Radiation Trapping and Quenching of Photofragment Fluorescence after 193 nm Photolysis of NaCl. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(13):1931–1934, 1995.
- [12] J. Daily und C. Chan. Laser-induced fluorescence measurement of sodium in flames. *Combustion and Flame*, 33:47–53, 1978.
- [13] P. Davidovits und D. C. Brodhead. Ultraviolet Absorption Cross Sections for the Alkali Halide Vapors. *The Journal of Chemical Physics*, 46(8):2968–2973, 1967.
- [14] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2. Elektrizität und Optik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2004.
- [15] J. Dugas, M. Sotom, L. Martin und J. Cariou. Accurate characterization of the transmittivity of large-diameter multimode optical fibers. *Applied Optics*, 26(19):4198–4208, 1987.
- [16] B. L. Earl, R. R. Herm, S. M. Lin und C. A. Mims. Photodissociation of NaI Vapor and the Energy Dependence of the Quenching of Na($3p^2P$) by Foreign Gases. *The Journal of Chemical Physics*, 56(2):867–882, 1972.

- [17] C. Erbel, M. Mayerhofer, P. Monkhouse, M. Gaderer und H. Spliethoff. Continuous in situ measurements of alkali species in the gasification of biomass. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2):2331 – 2338, 2013.
- [18] J. Fischbach. Persönliche Mitteilung, 2010.
- [19] C. Forsberg, M. Broström, R. Backman, E. Edvardsson, S. Badieli, M. Berg und H. Kassman. Principle, calibration, and application of the in situ alkali chloride monitor. *Review of Scientific Instruments*, 80(2):023104, 2009.
- [20] S. Franke, H. Lange, H. Schoepp und D. H. Witzke. Temperature dependence of VUV transmission of synthetic fused silica. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 39(14):3042–3046, 2006.
- [21] P. Glarborg. Hidden interactions - Trace species governing combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):77–98, 2007.
- [22] P. Glarborg und P. Marshall. Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates. *Combustion and Flame*, 141(1-2):22–39, 2005.
- [23] M. P. Glazer, N. A. Khan, W. de Jong, H. Spliethoff, H. Schürmann und P. Monkhouse. Alkali Metals in Circulating Fluidized Bed Combustion of Biomass and Coal: Measurements and Chemical Equilibrium Analysis. *Energy & Fuels*, 19(5):1889–1897, 2005.
- [24] U. Gottwald. *Quantitative Bestimmung der Alkalikonzentrationen im Abgas von technischen Kohleverbrennungsanlagen durch Excimerlaser-induzierte Fragmentierungsfluoreszenz-Spektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.
- [25] U. Gottwald und P. Monkhouse. Single-port optical access for spectroscopic measurements in industrial flue gas ducts. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 69(2):151–154, 1999.
- [26] U. Gottwald, P. Monkhouse und B. Bonn. Dependence of alkali emissions in PFB combustion on coal composition. *Fuel*, 80(13):1893 – 1899, 2001.

- [27] U. Gottwald, P. Monkhouse, N. Wulgaris und B. Bonn. Simultaneous detection of nickel and potassium in the flue gas of a fluidised bed coal combustor by excimer laser-induced fragmentation fluorescence. *Fuel Processing Technology*, 80(2):143 – 153, 2003.
- [28] Hamamatsu Photonics K.K. Photomultiplier Tubes – Basics and Applications. Online verfügbar <http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD>, Februar 2006.
- [29] H. G. Hanson. Fluorescence Intensity Ratio of Sodium Doublet Observed in the Optical Dissociation of Sodium Iodide Vapor. *Journal of Chemical Physics*, 27(2):491–494, 1957.
- [30] K. T. Hartinger, S. Nord und P. B. Monkhouse. Quenching of fluorescence from Na(3^2P) and K(4^2P) atoms following photodissociation of NaCl and KCl at 193 nm. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 64(3):363–367, 1997.
- [31] K. T. Hartinger, S. Nord und P. B. Monkhouse. Temperature- and pressure-dependent absorption coefficients for CO₂ and O₂ at 193 nm. *Journal of Applied Physics B*, 70:133–137, 2000.
- [32] T. Hartinger. *Berührungsfreie Bestimmung absoluter Konzentrationen von Alkaliverbindungen in Verbrennungsabgasen durch Excimerlaser induzierte Fragmentierungsfluoreszenz-Spektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1994.
- [33] T. K. Hartinger, B. P. Monkhouse und J. Wolfrum. Determination of Alkali Traces in Coal Combustion by Excimer-Laser Induced Fragmentation Fluorescence. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie*, 97(12):1731–1734, 1993.
- [34] T. Haselsteiner, C. Erbel, C. Kunze und H. Spliethoff. An in situ optical gas phase analysis approach for TGA: Its assessment and application. *Applied Energy*, 88(12):5200–5207, 2011.
- [35] F. Hauk. *Entwicklung einer Thermowaage zur Untersuchung des Alkaliverhaltens bei höchsten Drücken und Temperaturen*. Dissertation, Technische Universität München, 2011.
- [36] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg, 2005.

- [37] J. J. Helble, S. Srinivasachar, A. A. Boni, O. Charon und A. Modestino. Measurement and Modeling of Vapour-Phase Sodium Chloride Formed During Pulverized Coal Combustion. *Combustion Science and Technology*, 81(4-6):193–205, 1992.
- [38] V. Häyrynen. *Plasma Excited Atomic Resonance Line Spectroscopy as a Method for Real-Time Detection of Alkali Metals in Combustion Gases*. Dissertation, Tampere University of Technology, 2003.
- [39] D. B. Keck. Spatial and Temporal Power Transfer Measurements on a Low-Loss Optical-Waveguide. *Applied Optics*, 13(8):1882–1888, 1974.
- [40] E. Kennard. *Kinetic theory of gases: with an introduction to statistical mechanics*. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1938.
- [41] A. A. Khan, W. de Jong, P. J. Jansens und H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1):21–50, 2009.
- [42] Laseroptik. Online verfügbar auf http://www.laseroptik.de/index.php?Substrates:Transmission_Curves, 2012.
- [43] A. Messica, A. Greenstein und A. Katzir. Theory of fiber-optic, evanescent-wave spectroscopy and sensors. *Applied Optics*, 35(13):2274–2284, 1996.
- [44] W. Mojtahedi und R. Backman. The fate of sodium and potassium in the pressurized fluidized-bed combustion and gasification of peat. *Journal of the Institute of Energy*, 62(453):189–196, 1989.
- [45] P. Monkhouse. On-line diagnostic methods for metal species in industrial process gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28(4):331–381, 2002.
- [46] P. Monkhouse. On-line spectroscopic and spectrometric methods for the determination of metal species in industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(2):125–171, 2011.
- [47] P. Monkhouse. Persönliche Mitteilung, 2011.

- [48] P. B. Monkhouse, U. A. Gottwald, K. O. Davidsson, B. Lönn, K. Engvall und J. B. C. Pettersson. Phase discrimination of alkali species in PCFB combustion flue gas using simultaneous monitoring by surface ionisation and photofragmentation fluorescence. *Fuel*, 82(4):365–371, 2003.
- [49] M. Müller. *Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken*. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2009.
- [50] R. C. Oldenborg und S. L. Baughcum. Photofragment fluorescence as an analytical technique: application to gas-phase alkali chlorides. *Analytical Chemistry*, 58(7):1430–1436, 1986.
- [51] H. Oleschko, A. Schimroszyk, H. Lippert und M. Müller. Influence of coal composition on the release of Na-, K-, Cl-, and S-species during the combustion of brown coal. *Fuel*, 86(15):2275 – 2282, 2007.
- [52] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang und A. D. Drabold. Atomistic origin of Urbach tails in amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 100(20):206403(4), 2008.
- [53] R. J. Potter. Transmission Properties of Optical Fibers. *Journal of the Optical Society of America*, 51(10):1079–1089, 1961.
- [54] R. J. Potter, R. Tynan und E. Donath. Light-Collecting Properties of a Perfect Circular Optical Fiber. *Journal of the Optical Society of America*, 53(2):256–260, 1963.
- [55] S. F. Rice, M. D. Allendorf, M. Velez und J. M. Almanza. Detection of NaOH vapor in glass furnaces using excimer laser photofragmentation spectroscopy. *Glass Science and Technology*, 78(2):45–53, 2005.
- [56] I. F. W. Romey, J. Garnish und J. M. Bemtgen, Herausgeber. *Diagnostics of alkali and heavy metal release; Clean technologies for solid fuels (1996 - 1998)*. Europäische Kommission, Essen, 1998.
- [57] W. L. Saw, G. J. Nathan, P. J. Ashman und Z. T. Alwahabi. Assessment of the release of atomic Na from a burning black liquor droplet using quantitative PLIF. *Combustion and Flame*, 156(7):1471–1479, 2009.

- [58] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert und V. Ebert. In situ detection of potassium atoms in high-temperature coal-combustion systems using near-infrared-diode lasers. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(11):2347–2359, 2002.
- [59] H. Schürmann, S. Unterberger, K. R. G. Hein, P. B. Monkhouse und U. Gottwald. The influence of fuel additives on the behaviour of gaseous alkali-metal compounds during pulverised coal combustion. *Faraday Discussions*, 119:433–444, 2001.
- [60] D. E. Self und J. M. C. Plane. Absolute photolysis cross-sections for NaHCO_3 , NaOH , NaO , NaO_2 and NaO_3 : implications for sodium chemistry in the upper mesosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(1):16–23, 2002.
- [61] J. A. Silver, D. R. Worsnop, A. Freedman und C. E. Kolb. Absolute photodissociation cross-sections of gas-phase sodium-chloride at room temperature. *Journal of Chemical Physics*, 84(8):4378–4384, 1986.
- [62] A. W. Snyder und J. D. Love. *Optical waveguide theory*. Science paperbacks; 190. Chapman & Hall, London, 2000.
- [63] T. Sorvajärvi, J. Saarela und J. Toivonen. Optical detection of potassium chloride vapor using collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy. *Optics Letters*, 37(19):4011, 2012.
- [64] H. Spliethoff. *Power Generation from Solid Fuels*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [65] S. Srinivasachar, J. Helble, D. Ham und G. Domazetis. A kinetic description of vapor-phase alkali transformations in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 16(4):303–309, 1990.
- [66] D. A. Steck. Sodium D Line Data. Online verfügbar auf <http://steck.us/alkalidata> (Revision 2.1.4, 23. Dezember 2010), 2010.
- [67] A. Terenin. Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. II. *Zeitschrift für Physik*, 37(1-2):98–125, 1926.
- [68] T. G. Tiecke. Properties of Potassium. Online verfügbar auf <http://staff.science.uva.nl/~walraven/walraven/Publications.htm>, Mai 2011.

- [69] A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach und H. Spliethoff. Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization. *Fuel*, 102(0):396 – 403, 2012.
- [70] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5):1324–1324, 1953.
- [71] K.-C. Wang, K.-C. Lin und W.-T. Luh. 193 nm photodissociation of KI: Branching ratio and collisional mixing rate of $K(5^2P_J)$ doublets. *The Journal of Chemical Physics*, 96(1):349–355, 1992.
- [72] M. Wellinger, S. Biollaz, J. Wochele und C. Ludwig. Sampling and online analysis of alkalis in thermal process gases with a novel surface ionization detector. *Energy & Fuels*, 25(9):4163–4171, 2011.
- [73] L. J. Wibberley und T. F. Wall. Alkali-ash reactions and deposit formation in pulverized-coal-fired boilers: the thermodynamic aspects involving silica, sodium, sulphur and chlorine. *Fuel*, 61(1):87 – 92, 1982.
- [74] Wikipedia. Eulersche Zahl. Online verfügbar auf http://de.wikipedia.org/wiki/Eulersche_Zahl, 2012.
- [75] WolframAlpha. Online verfügbar auf <http://www.wolframalpha.com/>, 2012.