

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Analytische Chemie
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie

Photoakustische Spektroskopie zur Emissionsüberwachung

CHRISTOPH BERGER

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

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Köhler
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Reinhard Nießner
2. apl. Prof. Dr. Christoph Haisch

Die Dissertation wurde am 22.06.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Chemie am 06.07.2017 angenommen.

KURZFASSUNG

Die Konzentration bestimmter Spurengase in der Atmosphäre, wie z.B. Distickstoffmonoxid (N_2O), hat einen erheblichen Einfluss auf unser Klima. Eine erhöhte Konzentration von N_2O verstärkt den Treibhauseffekt und den Abbau der Ozonschicht. Zwei Quellen von anthropogenem N_2O , die im Fokus zahlreicher Untersuchungen stehen, sind Verbrennungsmotoren und Abwasseraufbereitungsanlagen. Um diese Quellen bezüglich ihrer N_2O -Emission zu charakterisieren und zu optimieren, wird ein System zur online-Messung benötigt. Das zentrale Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist die Herstellung und Evaluierung einer solchen Messmethode. Verwendet wird dabei das photoakustische Messprinzip.

Das Prinzip der Photoakustik basiert auf der energetischen Umwandlung von Licht in Schallwellen innerhalb eines zu untersuchenden Mediums. Diese Schallwellen können anschließend mit einem Mikrofon detektiert werden. Mit dieser Technik ist es möglich, kostengünstige, robuste und sensitive Systeme zur In-situ-Messung zu realisieren. Kombiniert mit einer Extraktionsmethode, wie z.B. *stripping* oder Membranextraktion, sind Messungen sowohl in der flüssigen als auch in der gasförmigen Phase möglich.

Zwei mobile PA-Systeme für die In-situ-Messung von N_2O wurden im Laufe dieser Forschungsarbeit entwickelt. Ersteres basiert auf einem 2,9- μm -DFB-Laser, einer PA-Messzelle, einem Mikrofon und einem Lock-in-Verstärker. Ein 2f-Wellenlängenmodulationschema wird angewendet, um Störsignale durch Absorption an den Zellwänden und Fenstern zu unterdrücken und die Sensitivität zu erhöhen. Dieses System erreicht ein Detektionslimit von etwa 2 ppm N_2O in Luft. Das zweite System basiert auf einem 4,5- μm -Quantenkaskadenlaser, mit welchem die stärkeren Absorptionsbanden in diesem spektralen Bereich nutzbar sind. Mit diesem System ist die Quantifizierung von N_2O in Luft unterhalb der atmosphärischen Konzentration von 320 ppb bis hin zu einer Konzentration von 67 ppb möglich. Die mit diesem System durchgeführten Messungen an einer Abwasseraufbereitungsanlage sind äußerst vielversprechend. Ein Vergleich mit einem kommerziellen Messsystem zur Messung der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase zeigt eine gute Korrelation der beiden Systeme.

Schlagwörter: Photoakustik, Quantenkaskadenlaser, Lock-in-Verstärker, Distickstoffmonoxid (N_2O)

ABSTRACT

Trace gases like nitrous oxide (N_2O) increase the greenhouse effect and contribute to the depletion of the ozone layer. Relevant sources of anthropogenic nitrous oxide are combustion engines and wastewater treatment plants. In order to investigate the production of nitrous oxide in these sources under different process parameters, an online measurement system for the detection of nitrous oxide is needed. The main part of this thesis is the development and evaluation of such a detection system based on photoacoustic spectroscopy.

Photoacoustic (PA) spectroscopy has proven to be a very sensitive method for gas analysis. The principle of PA spectroscopy is the conversion of absorbed light energy into acoustical waves which can be detected by means of a microphone. The robustness and simplicity of some PA techniques allow for in situ monitoring. Combined with a gas extraction technique like stripping or hollow fiber membranes, it is possible to measure nitrous oxide in the liquid and in the gas phase with one system.

Two mobile PA systems for in situ monitoring of nitrous oxide were developed. The first consists of a 2.9- μm distributed feedback laser, a PA cell, a microphone, and an integrated lock-in amplifier. A 2f-wavelength modulation is applied to achieve high sensitivity and avoid noise, which is caused by the absorption of the laser light at the cell wall or windows. This setup has a limit of detection (LOD) of 2 ppm N_2O in air. The second system is based on a 4.5- μm quantum cascade laser (QCL), which enables the usage of strong absorption bands of N_2O in this spectral region. With this device, it is possible to quantify N_2O concentrations well below the atmospheric concentration of 320 ppb, down to 67 ppb.

The results of measurements at the wastewater treatment plants are promising. A comparison of the QCL-PA system with a commercial N_2O sensor for liquid phase analysis shows a good correlation between both systems.

Keywords: photoacoustic spectroscopy, quantum cascade laser, lock-in amplification, nitrous oxide

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juni 2012 bis Mai 2015 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. Reinhard Nießner. Betreut wurde die Arbeit von Dr. Christoph Haisch.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Nießner für die Bereitstellung des äußerst interessanten Themas. Bei Dr. Christoph Haisch bedanke ich mich für die hervorragende Betreuung.

Ich bedanke mich bei Kathrin Schwarzmeier und Klemens Thaler für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich auch speziell bei Sebastian Wiesemann und Roland Hoppe bedanken, die sowohl durch Anregungen bei der Planung als auch durch die präzise und anspruchsvolle Fertigung diverser Bauteile wesentlich zu meiner Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

I	Einleitung	1
	1. Motivation	1
	2. Distickstoffmonoxid (N₂O)	2
	2.1. Anthropogenes N ₂ O	2
	3. Die Analytik von Spurengasen	3
	3.1. Gaschromatographie.....	3
	3.2. Elektrochemische Sensoren.....	4
	3.3. Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (MOX)	5
	3.4. Absorptionsspektroskopie	5
	3.4.1. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR).....	5
	3.4.2. Laserabsorptionsspektroskopie (LAS)	6
	3.4.3. Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy.....	7
	3.4.4. Photoakustische Spektroskopie	7
II	Theorie	9
	1. Der photoakustische Effekt	9
	2. Grundlagen	10
	2.1. Absorption von Licht	10
	2.2. Relaxation und Lebensdauer	12
	2.2.1. Einfluss von H ₂ O auf die V-T-Relaxation.....	14
	2.3. Linienbreiten	14
	2.3.1. Die natürliche Linienbreite	15
	2.3.2. Dopplerverbreiterung.....	15
	2.3.3. Stoßverbreiterung	16
	2.3.4. Voigt-Profil.....	16
	2.4. Entstehung einer Schallwelle	17
	2.4.1. Gepulste Anregung	18

2.4.2.	Modulierte Anregung	20
2.5.	Modulationstechniken	21
3.	Photoakustische Zelle	23
3.1.	Akustische Resonatoren	25
3.1.1.	Hohlraumresonator	25
3.1.2.	Helmholtz-Resonator	27
3.2.	Verlustprozesse und Gütefaktor	29
4.	QEPAS.....	30
III	Experimenteller Teil	32
1.	Komponenten eines PA-Systems	32
1.1.	Anregungsquelle.....	32
1.2.	Messzelle und Detektor	34
1.3.	Signalverarbeitung	37
2.	Aufbau des 2,9-μm-PA-Systems	39
2.1.	Alternatives Zelldesign, Verstärker und Mikrofon	40
2.2.	Soundkarte als AD-Wandler (Software Lock-in-Verstärker) ...	44
2.3.	Piezoelektrischer Sensor	44
3.	Aufbau des QCL-PA-Systems	46
3.1.	Wellenlängenstabilisierung	49
4.	Steuerungs- und Auswertesoftware	50
5.	Messaufbau und Durchführung.....	52
5.1.	Bestimmung der optimalen Versuchsparameter.....	52
5.1.1.	2,9- μ m-PA-System mit piezoelektrischem Sensor.....	52
5.1.2.	QCL-PA-System.....	53
5.2.	Bestimmung der Sensitivität	53
5.3.	Vergleich der Lock-in-Verstärker	53
5.4.	Extraktion mittels Membransystem	54
5.5.	Extraktion mittels Ausblasen	55

IV	Ergebnisse und Diskussion	57
1.	2,9-μm-PA-System	57
1.1.	ON-OFF-Modulation	57
1.2.	2f-Modulation.....	60
1.3.	Kalibrierung bei hohen Konzentrationen	63
1.4.	Test des softwaregestützten Lock-in-Verstärkers	64
2.	2,9-μm-PA-System mit alternativem Zelldesign	66
2.1.	Bestimmung der optimalen Parameter	66
2.2.	Bestimmung der Sensitivität	66
2.3.	MEMS-Mikrofon und differentielle Messmethode.....	67
2.4.	Asymmetrische Volumina im Helmholtz-Resonator	68
3.	2,9-μm-PA-System mit piezoelektrischem Sensor	69
3.1.	Bestimmung der optimalen Parameter	69
3.2.	Bestimmung der Sensitivität	70
4.	QCL-PA-System	72
4.1.	Bestimmung der optimalen Parameter	72
4.2.	Wellenlängenbestimmung	73
4.3.	Kalibrierung	75
4.4.	Einfluss von Feuchtigkeit.....	76
4.5.	Kalibrierung bei hohen Konzentrationen	78
4.6.	Soundkarte als Analog-Digital-Wandler	80
5.	Einsatz des QCL-PA-Systems	81
5.1.	Extraktion mittels Membran.....	81
5.2.	Extraktion mittels Ausblasen	82
6.	Vergleich der verschiedenen Systeme	86
V	Literaturverzeichnis	90
	Anhang	97

I EINLEITUNG

1. Motivation

Ziel der Doktorarbeit ist es, ausgehend von etablierten Methoden der Spurengasanalytik ein sensitives und zuverlässiges System zur Online-Emissionsüberwachung zu entwickeln. Abgasanalyse und -überwachung sind gerade in der heutigen Zeit wichtige und notwendige Werkzeuge. Sie können Erkenntnisse in der Prozesssteuerung ermöglichen und die Emission gefährlicher oder klimarelevanter Stoffe verhindern bzw. minimieren. Eine interessante und wichtige Gruppe dieser Stoffe sind die Spurengase, die aufgrund ihrer geringen Konzentration in der Atmosphäre hohe Anforderungen an das Messsystem stellen. Viele dieser Spurengase haben einen erheblichen Einfluss auf das Klima und eine umfangreiche Untersuchung möglicher Quellen ist daher unerlässlich [1].

2. Distickstoffmonoxid (N₂O)

Ein Spurengas, das zunehmend in den Fokus aktueller Untersuchungen gerät, ist Distickstoffmonoxid (N₂O), auch bekannt unter dem Trivialnamen „Lachgas“. N₂O ist ein geruchloses und farbloses Gas, das vor allem im Bereich der Medizin bzw. Zahnmedizin Anwendung findet. Dort wird es zur Schmerzbehandlung oder als Narkosemittel eingesetzt. Außerhalb der Medizin wird es z.B. zur Leistungssteigerung von Verbrennungsmotoren verwendet, da sich bei der Aufspaltung von N₂O ein im Vergleich zu Luft höherer Sauerstoffanteil ergibt.

N₂O ist mit einer Verweilzeit in der Troposphäre von ca. 150 Jahren äußerst inert und zeigt in seiner Eigenschaft als lineares, dreiatomiges Molekül starke Absorptionsbanden im infraroten Spektrum [2, 3]. Mit einem Treibhauspotential von 310 trägt es trotz seiner geringen Konzentration in der Atmosphäre von etwa 300 ppbv zu etwa 6% zur globalen Erwärmung bei [2, 4, 5]. Zusätzlich ist N₂O indirekt zu etwa 70 % für den Abbau der Ozonschicht verantwortlich, da es sich in der Stratosphäre durch Photolyse in NO umwandelt, welches als Katalysator bei der Aufspaltung von O₃ fungiert [2].

Ein Großteil der N₂O-Emissionen ist natürlichen Quellen zuzuschreiben. Der Vergleich der vorindustriellen (285 ppbv) mit der heutigen Konzentration (314 ppbv) und eine aktuelle Wachstumsrate von 0,8 ppbv pro Jahr zeigt jedoch, dass anthropogenes N₂O die Entwicklung nachhaltig und negativ beeinflussen [1].

2.1. Anthropogenes N₂O

Quellen von anthropogenem N₂O lassen sich folgenden Bereichen zuordnen: Verbrennung von fossilen Brennstoffen, chemische Industrie, Landwirtschaft und Abwasseraufbereitung [6]. Die mit Abstand größte Quelle stellt dabei mit mehr als 50 % der gesamten Emissionen die Landwirtschaft da. Der dort eingesetzte Stickstoffdünger wird unter bestimmten Bedingungen in N₂O umgesetzt und anschließend abgegeben. Im Bereich der fossilen Brennstoffe lässt sich zwischen industrieller und verkehrsbedingter Emission unterscheiden. Der Anteil der verkehrsbedingten Emission ist umstritten und wird mit 3,3% bis hin zu 23% der gesamten anthropogenen Emission abgeschätzt [7]. Unsicher ist z.B. der Anteil, der durch die Nutzung von Dreiwegekatalysatoren entsteht. Diese erzeugen

bei der Reduktion von NO mit CO als Nebenprodukt N₂O [7]. Die im Bereich der Abwasseraufbereitung hervorgerufene Emission von N₂O liegt bei einem Anteil von etwa 3 %. In diesem Bereich wird bis zum Jahre 2020 mit einer 13%igen Steigerung gerechnet [5].

3. Die Analytik von Spurengasen

Die Analytik der Spurengase findet Anwendung in den verschiedensten Bereichen. Diese sind z.B. die Umweltanalytik und die Untersuchung von Treibhausgasen, die Kontrolle von Industrieprozessen, der Nachweis von gefährlichen oder giftigen Stoffen im Bereich der Arbeitsplatzüberwachung und die medizinische Diagnostik, bei der Krankheitsindikatoren in der Atemluft nachgewiesen werden [8-10]. Genauso zahlreich wie die Anwendungsgebiete sind auch die Anforderungen, die an die Spurengasanalytik gestellt werden. Je nach Anwendungsfall bedarf es neben einer hohen Sensitivität und Selektivität einen hohen dynamischen Umfang. Online-Messmethoden erfordern zusätzlich Zuverlässigkeit und Robustheit. Je nach Anwendung und Anforderung haben sich verschiedene Techniken etabliert, die sich grob in Gaschromatographie, elektrochemische Sensorik und optische Spektroskopie einteilen lassen.

3.1. Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein häufig verwendetes Werkzeug der analytischen Chemie. Sie basiert auf der Auftrennung des zu analysierenden Gasgemisches mittels einer stationären Phase (Trennsäule) und einer mobilen Phase (Trägergas). Für die anschließende Detektion der separierten Bestandteile kann je nach Anforderung eine Vielzahl an Detektoren eingesetzt werden. Zwei Detektortypen, die für den Nachweis von Spurengasen und speziell N₂O eingesetzt werden, sind das Massenspektrometer (MS) und der Elektroneneinfangdetektor (ECD, *electron capture detector*) [11-15]. Im Massenspektrometer wird das zu untersuchende Gas zunächst ionisiert. Anschließend werden die Ionen in Abhängigkeit ihres Masse-Ladungs-Verhältnis aufgetrennt und detektiert. Der Vorteil dieser Technik ist eine hohe Sensitivität, hohe Selektivität, gleichzeitige Messung mehrerer Komponenten und ein breites Feld an möglichen Analyten. Nachteile sind die niedrige zeitliche Auflösung und der kleine lineare Messbereich. Die Nachweisgrenze (*limit of detection*) für N₂O beträgt 20 ppb mit einer zeitlichen Auflösung von 18 Messungen pro

Stunde und einem linearen Messbereich bis 80 ppm [15]. Die ECD-Technik wird bei Stoffen mit hoher Elektronenaffinität eingesetzt. Die von einer Elektronenquelle emittierten Elektronen werden dabei von dem relevanten Gas aufgenommen. Die restlichen Elektronen werden detektiert. Die Differenz zum Blindwert ergibt das Messsignal. Auch mit dieser Technik ist es möglich, atmosphärisches Lachgas nachzuweisen. Die Nachweisgrenze liegt bei 93 ppb mit einer oberen Grenze des linearen Messbereichs von 1,9 ppm [12]. Obwohl die ECD-Technik bereits vielfach Anwendung bei der Detektion von Lachgas gefunden hat, gab es Probleme mit der Querempfindlichkeit gegenüber CO₂ und Nichtlinearität [16-18]. Neuere ECD-Verfahren konnten dies beheben, weisen jedoch immer noch einen im Vergleich zum Massenspektrometer äußerst kleinen linearen Messbereich auf [12].

3.2. Elektrochemische Sensoren

Elektrochemische Sensoren werden größtenteils zur Detektion von Sauerstoff und giftigen Stoffen wie Kohlenstoffmonoxid und Schwefelwasserstoff verwendet. Sie bestehen üblicherweise aus einer Messelektrode und einer Gegenelektrode, die über einen Elektrolyten verbunden sind. Eine gasdurchlässige Membran lässt den Analyten passieren, diskriminiert unerwünschte Bestandteile und verhindert ein Austreten des Elektrolyten. Der Analyt wird katalytisch an der Messelektrode oxidiert bzw. reduziert, was zu einem messbaren Stromfluss zwischen den Elektroden führt. Basierend auf diesem Grundprinzip konnten Sensoren mit einer Empfindlichkeit im ppm und sogar im ppb-Bereich für verschiedene Gase entwickelt werden [19]. Die Vorteile dieser Technik sind günstige Herstellungskosten, niedriger Energiebedarf und der große lineare Messbereich. Nachteile sind die kurze Lebensdauer, die Temperaturabhängigkeit und die teils starke Querempfindlichkeit [20]. Für die Bestimmung von N₂O-Konzentrationen gibt es einen kommerziellen, elektrochemischen Sensor (Unisense, Dänemark), der N₂O sowohl in wässriger Lösung als auch in der Gasphase nachweisen kann. Die Sensitivität wird in wässriger Lösung mit 0,1 µM angegeben. Die garantierte Lebensdauer beträgt zwei Monate. Für die Messung in der Gasphase wird keine Nachweisgrenze angegeben. Bekannte Querempfindlichkeiten sind NO, H₂S und CO₂. Die zeitliche Auflösung beträgt unter 15 s.

Hohe Konzentrationsdynamiken führten in einem frühen Entwicklungsstadium des Sensors außerdem zu Fehlmessungen [20]. Angaben zum aktuellen Stand dieser Problematik gibt es nicht.

3.3. Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (MOX)

Halbleiter-Gassensoren benutzen n- oder p-leitende Metalloxide zur Detektion verschiedener Gase. Die Technik basiert auf der reversiblen Leitfähigkeitsänderung des Halbleitermaterials durch Absorption bzw. Desorption des zu untersuchenden Gases. Dabei sind Empfindlichkeiten bis in den ppb-Bereich möglich [21, 22]. Typische Anwendungsgebiete sind die Detektion von CO, CO₂ und NO_x [23]. Der Vorteil ist ein günstiger Herstellungspreis durch Massenfertigung, eine lange Lebensdauer und eine hohe zeitliche Auflösung. Nachteile der Technik sind Querempfindlichkeiten, vor allem zu Feuchtigkeit, und eine hohe Betriebstemperatur. Ein modifizierter Zinndioxid-Sensor ist in der Lage, N₂O-Konzentration im Bereich von 10 – 300 ppm bei einer Betriebstemperatur von 500 °C zu detektieren. [24, 25]. Querempfindlichkeiten werden nicht erwähnt [24, 25].

3.4. Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie nutzt die Tatsache, dass Photonen Übergänge zwischen Energiezuständen innerhalb des Atoms bzw. Moleküls anregen können und dabei absorbiert werden. Die notwendigen Energien dieser Übergänge sind wie die Zustände charakteristisch für das jeweilige Molekül und erlauben damit eine Identifizierung. Eine besondere Rolle nehmen dabei die Vibrationsübergänge im infraroten Spektralbereich ein. Viele Gase lassen sich in diesem Spektralbereich identifizieren und äußerst selektiv und sensitiv quantifizieren. Die wichtigsten Techniken sind dabei die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie, die Nahinfrarotspektroskopie und die Laserabsorptionsspektroskopie.

3.4.1. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR)

Das FTIR-Spektrometer ist ein nicht dispersives Messgerät, das heute den Standard in der Infrarotspektroskopie darstellt. Der große Vorteil des FTIR-Spektrometers ist die gleichzeitige Messung des gesamten Spektralbereichs. Dazu wird das Licht einer Breitband-Strahlungsquelle zunächst durch das zu untersuchende Medium, anschließend durch ein

angepasstes Michelson-Interferometer und auf einen Detektor geleitet. Abhängig von der Stellung eines beweglichen Spiegels interferiert die nicht absorbierte elektromagnetische Strahlung am Detektor. Das damit aufgezeichnete Interferogramm stellt eine Überlagerung aller zeitlich aufgezeichneten Interferenzinformationen dar. Eine Fourier-Transformation überführt die Rohdaten vom Zeit- in den Frequenzraum, was einem klassischen Absorptionsspektrum entspricht. Neben dem Vorteil der gleichzeitigen Messung mehrerer Komponenten zeigt das FTIR-Spektrometer eine hohe Sensitivität. Mit einer ausreichend hohen Mittelungszeit (> 1 min) sind Nachweisgrenzen von unter 1 ppb für N_2O erreichbar [26, 27]. Nachteile der FTIR sind neben der langen Mittelungszeit die hohen Kosten und der vergleichsweise komplizierte Kalibrations- und Auswerteprozess.

3.4.2. Laserabsorptionsspektroskopie (LAS)

Die Infrarot-Lasertechnik und die damit verbundenen Applikationen haben in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte gemacht. Quantenkaskadenlaser (QCL, *quantum cascade laser*) und Interband-Kaskaden-Laser (ICL, *interband cascade laser*) erreichen optische Leistungen im Bereich von 50 - 200 mW bei geringer spektraler Breite (< 30 MHz), sind über einen kleinen Wellenlängenbereich durchstimmbare und lassen sich im kontinuierlichen Modus bei Raumtemperatur betreiben [28]. Die breite Palette an verfügbaren QCL/ICL-Laserdioden im MIR-Spektralbereich ermöglicht eine Vielzahl neuer Anwendungen in der Gasanalyse. Die fundamentalen Vibrationsübergänge in diesem Bereich zeichnen sich durch hohe Absorptionskoeffizienten aus, was verbunden mit einer guten spektralen Leistungsdichte der Laserquelle eine hohe Sensitivität verspricht. Nachweisgrenzen im ppq-Bereich wurden erreicht [29]. Neben der Sensitivität bietet die LAS eine hohe zeitliche Auflösung (< 1 s), benötigt in der Regel keine Probenvorbereitung und ermöglicht somit Echtzeit-in-situ-Messungen. Ein großer Nachteil der Technik im Vergleich zum FTIR ist die Einschränkung auf ausgewählte Analyten. Je nach Wellenlängenbereich der durchstimmbaren Laserquelle lässt sich mitunter nur ein Analyt detektieren. Bestimmte Laserquelle, wie z.B. EC-QCLs (*external cavity quantum cascade laser*), haben einen größeren durchstimmbaren Bereich und ermöglichen die Detektion mehrerer Analyten. Neben der Wahl der Laserquelle ist auch das Detektionsschema ein zentrales und entscheidendes Element der LAS. Verschiedene Techniken haben sich dabei über die Zeit entwickelt. Die direkte Absorptionsspektroskopie (DAS), wellenlängenmodulierte

Spektroskopie (WMS), *Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy* (CEAS) und photoakustische Spektroskopie (PAS) sind nur einige der vielen Techniken, die momentan Verwendung finden [28].

3.4.3. Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy

Die CEAS ist eine spezielle Form der Laserabsorptionsspektroskopie. Dabei wird die Sensitivität der Messung erhöht, indem das Laserlicht in einen, mit Analyt gefüllten optischen Resonator eingekoppelt und anschließend die Absorption des Laserlichts gemessen wird. Da nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Absorption direkt proportional zum Lichtweg innerhalb des Mediums ist, wird somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert und eine sensitivere Messung ermöglicht. Je nach Größe und Qualität des Resonators sind dabei effektive Weglängen von über 1000 km möglich [30]. Ein Spezialfall der CEAS ist die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie. In der CRDS wird gemessen, wie die Intensität des Laserlichts innerhalb der optischen Kavität nach Abschalten der Laserquelle abklingt. Abhängig von der Qualität der Kavität und der Stärke der Absorption durch den eingefüllten Analyten wird das Laserlicht unterschiedlich stark bzw. schnell abgeschwächt. Die Dauer bis zur Abschwächung auf $1/e$ der Anfangsintensität wird Abklingzeit genannt. Die CRDS gehört zu den leistungsstärksten Nachweismethoden in der Gasanalytik und hat sich vor allem in der Langzeitmessung von atmosphärischen Spurengasen bewährt. Oftmals wird zur Klassifizierung verschiedener CRDS-Systeme nicht die maximale Empfindlichkeit, sondern die Präzision angegeben. Es wurde z.B. gezeigt, dass bei einer Messdauer von 1 s eine Präzision von etwa 0,3 ppb N₂O in Luft erreichbar ist [31].

3.4.4. Photoakustische Spektroskopie

Die photoakustische Spektroskopie basiert auf der Absorption optischer Energie und der anschließenden Umwandlung in Schallwellen. Eine detaillierte Beschreibung des Effekts und der Grundlagen wird in Kapitel II geliefert. PAS wird in den unterschiedlichsten Bereichen der Spurengasanalytik angewendet. Beispiele dafür sind Atmosphärenforschung, die Untersuchung vulkanischer Aktivität, Landwirtschaft, industrielle Prozesssteuerung, Arbeitsplatzsicherheit, medizinische Diagnostik und Abgasanalyse in der Automobilin-

dustrie [32-36]. Auch kostengünstige tragbare Sensoren für die Detektion von schädlichen Gasen oder als Rauchmelder sind auf dem Markt erhältlich [37]. Im Bereich der Detektion von N_2O gibt es mehrere Ansätze, die je nach Art und Aufbau des photoakustischen Systems unterschiedliche Sensitivitäten und Einschränkungen mit sich bringen.

Zwei kommerzielle Produkte, die zur Detektion von N_2O eingesetzt werden, sind der LSE N2O-4405 Analyzer von Enviro Technology Services (UK) und der Photoacoustic Gas Monitor INNOVA 1314i von LumaSense Technologies, Inc (USA). Der LSE N2O-4405 Analyzer basiert auf einem QCL und einem Longitudinalresonator. Das System besitzt laut Datenblatt eine Nachweisgrenze von 5 ppb (1σ) bei einer zeitlichen Auflösung von 120 s und einem Volumenstrom von 80 ml/min [38]. In einer wissenschaftlichen Studie von Kang et al. wurde die Empfindlichkeit des LSE-Systems mit 25 ppb bei einer Ansprechzeit von etwa 3,5 min bestimmt [4]. Der INNOVA 1314i basiert auf einer Breitbandlichtquelle mit mechanischer Modulation und vorgeordnetem Filterrad. Dies ermöglicht die Detektion einer Vielzahl verschiedener Gase. Die Nachweisgrenze für N_2O wird mit 30 ppb (2σ) bei einer Ansprechzeit von 27 s angegeben [39]. Fluktuationen im Wasserdampfgehalt können durch eine gleichzeitige Bestimmung der Wasserdampfkonzentration kompensiert werden. Gleiches gilt für andere mögliche Querempfindlichkeiten, wobei sich die Ansprechzeit mit jeder weiteren Konzentrationsbestimmung erhöht.

Eine spezielle Form der photoakustischen Spektroskopie ist die QEPAS (*Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy*), bei der ein Schwingquarz anstatt eines Mikrofons zur Detektion der Schallwelle eingesetzt wird (siehe Kapitel II, Abschnitt 4). Mit Hilfe eines QEPAS-Systems konnte unter Laborbedingungen eine Nachweisgrenze von 4 ppb (1σ) bei einer Ansprechzeit von 3 s erreicht werden [38]. Erreicht wurde diese Empfindlichkeit bei einem Druck von 66 mbar und einem Volumenstrom von 50 – 70 ml/min. Im Bereich der Abgasanalyse wurde ein QCL-PA-System mit einer Nachweisgrenze von 83 ppb zur Bestimmung der N_2O -Emission von Dieselmotoren ohne Katalysator eingesetzt [40]. Gemessen wurde dabei nicht in situ. Die gefilterten Gasproben wurden in Behältern vom Motorenprüfstand zum PA-System gebracht. Sechs verschiedene Sorten Diesel/Biodiesel wurden vermessen. Die N_2O -Konzentration der Gasproben lag zwischen 1,70 ppm und 2,72 ppm [41].

II THEORIE

1. Der photoakustische Effekt

Der photoakustische Effekt bezeichnet die Erzeugung von Schallwellen durch die Absorption eines Lichtstrahls in einer gasförmigen, flüssigen oder festen Probe [42]. Wird Licht einer bestimmten Wellenlänge in einer solchen Probe absorbiert, werden dadurch die Moleküle auf ein höheres Rotations-, Vibrations- oder Elektronenniveau angehoben [43]. Diese angeregten Zustände geben ihre Energie anschließend entweder als spontane oder stimulierte Emission in Form von Strahlung oder strahlungslos als kinetische Energie durch Kollisionen mit den umgebenden Atomen oder Molekülen ab [44]. Da die Lebensdauer der Rotations- und Vibrationszustände bis zu einer spontanen Emission meist deutlich länger ist als die Zeit bis zu einer Relaxation über Kollisionsprozesse, wird nahezu die komplette Energie in kinetische Energie umgewandelt [45]. Dies führt zu einer lokalen Erhöhung der Temperatur und nach der kinetischen Gastheorie somit des Drucks. Verändert sich die Energie des einfallenden Lichtstrahls nun periodisch, überträgt sich diese Veränderung auf den Druck. Es entstehen periodische Druckschwankungen respektive Schallwellen, deren Frequenz durch die Energieänderung des Lichtstrahls bestimmt wird (Abb. 1). Entdeckt wurde dieser Effekt bereits im Jahre 1880 von Alexander Graham Bell, konnte jedoch aus Mangel an passenden Lichtquellen und Detektionsmethoden erst deutlich später in der Analytik eingesetzt werden [46]. 1938 wurde das erste PA-System vorgestellt. Basierend auf einer breitbandigen Lichtquelle und einem dispersiven Element konnten geringe Konzentrationen von CO_2 in Stickstoff gemessen werden [47]. Die erste Laserquelle wurde 1968 von Kerr und Atwood in der Photoakustik eingesetzt. Dort wurden erstmals ein gepulster Rubinlaser bzw. kontinuierlicher CO_2 -Laser eingesetzt, um die Konzentration von Wasserdampf bzw. CO_2 zu bestimmen [48].

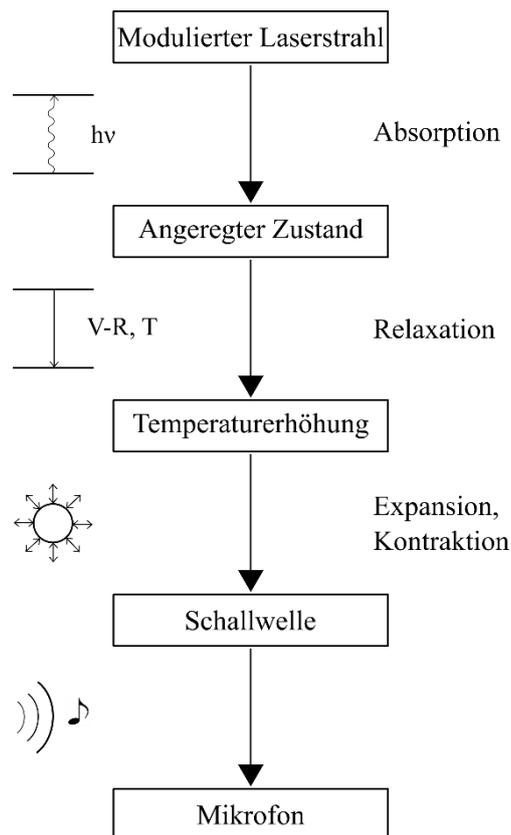


Abb. 1 Schematische Darstellung des photoakustischen Effekts (nach [49])

2. Grundlagen

2.1. Absorption von Licht

Grundlage der hier vorgestellten photoakustischen Methode ist die Absorption von Licht in Molekülen. Die innere Energie eines Moleküls kann eine Vielzahl diskreter Energiezustände annehmen. Der tiefste stabile Energiezustand wird Grundzustand genannt. Höhere Zustände werden als angeregte Zustände bezeichnet. Bei der Absorption von Licht der Wellenlänge ν kann es im Molekül zu einem Übergang zwischen einem diskreten Zustand E_m zu einem angeregten Zustand E_n kommen.

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (1)$$

Die innere Energie des Moleküls setzt sich aus der elektronischen Energie, der Schwingungsenergie und der Rotationsenergie zusammen [50]. Abhängig von der Wellenlänge

bzw. Energie des Photons werden bei der Absorption unterschiedliche Energieanteile angeregt. So werden im sichtbaren und ultravioletten Bereich größtenteils elektronische Übergänge und im infraroten Bereich Schwingungs- und Rotationsübergänge angeregt [50]. Auch Kombinationsübergänge und Übergänge in Energiezustände höherer Ordnung (Oberschwingungen) können angeregt werden. Die Rate, mit der Übergänge angeregt werden, ist dabei für verschiedene Übergänge unterschiedlich. Sie hängt von der spektralen Energiedichte $\rho(\nu)$, der Besetzungsdichte des Zustands E_m und dem Einsteinkoeffizienten für induzierte Absorption B_{mn} ab [50].

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\nu) \quad (2)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Besetzungsdichte N_m des Energieniveaus E_m die Boltzmann-Verteilung, wobei g_m das statistische Gewicht, N die Gesamtzahl der Moleküle und Z die Zustandssumme über alle Eigenschwingungen ist [45]:

$$N_m = \left(\frac{g_m N}{Z} \right) e^{\frac{-E_m}{kT}} \quad (3)$$

Üblicherweise beschreibt man die Absorption in der Spektroskopie über eine Abnahme der Intensität, da man diese direkt messen kann. Für eine Ansammlung von Molekülen, die in einem Volumen homogen verteilt sind, kann dazu das Lambert-Beer'sche Gesetz verwendet werden:

$$\lg \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (4)$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt das Verhältnis von einfallender Intensität I_0 und transmittierter Intensität I_t und setzt dieses mit der Stoffmengenkonzentration c , der Schichtdicke d und dem dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten ε_λ in Zusammenhang. Dabei wird davon ausgegangen, dass Streuung, Beugung und Reflexion vernachlässigbar bzw. durch Referenzmessungen korrigierbar sind.

2.2. Relaxation und Lebensdauer

Der Begriff Relaxation bezeichnet den Übergang eines angeregten Systems in einen Gleichgewichts- bzw. Grundzustand. Die Zeitspanne, in der die Besetzungsdichte des angeregten Zustands auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgesunken ist, wird Lebensdauer des angeregten Zustands genannt [45]. Die Energie des angeregten Zustands kann bei der Relaxation abhängig von der Anregung und den vorherrschenden Bedingungen strahlend oder strahlungslos abgegeben werden. Die strahlenden Prozesse lassen sich dabei in induzierte und spontane Emission aufteilen. Die Veränderung der Besetzungsdichte N_n bei spontaner Emission ist [50]:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \quad . \quad (5)$$

Im Gegensatz zur spontanen Absorption ist dN_n/dt unabhängig von der spektralen Leistungsdichte und A_{nm} ist der Einsteinkoeffizient für spontane Emission. Er hängt mit dem Einsteinkoeffizienten für induzierte Absorption über folgenden Ausdruck zusammen [50]:

$$A_{nm} = 8\pi h c \nu^3 B_{nm} \quad . \quad (6)$$

Die Lebensdauer des angeregten Zustands im Fall der Abregung hängt dabei von der Übergangswahrscheinlichkeit P_m für alle möglichen Übergänge zu verschiedenen tieferen Energieniveaus ab [51]:

$$A_n = \sum_m A_{nm} \quad . \quad (7)$$

Nach Integration von (5) und Substitution von A_{nm} mit A_n ergibt sich mit den Anfangsbedingungen $N_n(t = 0) = N_0$:

$$N_n = N_0 e^{-t A_n} \quad . \quad (8)$$

Nach der Zeit $t = \tau_n = 1/A_n$ ist die Besetzungsdichte auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgesunken. Diese Zeitspanne wird mittlere spontane Lebensdauer genannt. man erkennt, dass die Lebensdauer umgekehrt proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit ist.

Die induzierte Emission ist analog zur induzierten Absorption abhängig von der spektralen Energiedichte $\rho(\nu)$. Mit dem Einsteinkoeffizienten für stimulierte Emission B_{nm} gilt [50]:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\nu) \quad . \quad (9)$$

Strahlungslose Relaxationsprozesse sind vibronische Relaxation, *internal conversion* (IC) und *intersystem crossing* (ISC) [52]. Bei der vibronischen Relaxation führt die abgegebene Energie in den Teilchen der Umgebung entweder zu einer Erhöhung der kinetischen Energie (V-T-Relaxation) oder wird in Form von Rotations- oder Vibrationsenergie aufgenommen. Bei der IC und ISC findet zunächst ein Übergang des angeregten Atoms bzw. Moleküls in einen niedrigeren elektronischen Zustand statt bevor die restliche Energie über vibronische Relaxation an die Umgebung abgegeben wird. Dabei findet IC im Gegensatz zur ISC zwischen Energieniveaus mit gleicher Multiplizität statt [52]. Nach der ISC kann es neben einer Abregung durch vibronische Relaxation auch zur strahlender Relaxation kommen (Phosphoreszenz).

In der Photoakustik spielt vor allem die V-T-Relaxation eine entscheidende Rolle, da durch sie die Energie der Photonen in kinetische Energie und somit in Wärme umgewandelt wird. Bei der Anregung von Vibrationszuständen spielen strahlende Relaxationsprozesse in der Regel keine Rolle. Die Dauer bis zu einer spontanen Emission ist bei Vibrationszuständen deutlich länger als die Dauer bis zu einer Abregung mittels vibronischer Relaxation [53]. Typische Relaxationszeiten für vibronische Relaxation unter atmosphärischen Bedingungen liegen im Bereich von 10^{-6} s bis 10^{-9} s. Im Gegensatz dazu liegen die Relaxationszeiten der strahlenden Relaxation im Bereich von 10^{-1} s bis 10^{-3} s [54].

2.2.1. Einfluss von H₂O auf die V-T-Relaxation

Die Relaxationszeit der V-T-Relaxation hängt von den umgebenden Teilchen und deren Vibrations- und Rotationsniveaus ab. Es hat sich gezeigt, dass eine höhere H₂O-Konzentration zu geringeren Relaxationszeiten führen kann [55]. Zum Beispiel ist bei bestimmten Vibrationsniveaus die V-T-Relaxationsrate von O₂ um den Faktor 10⁵ erhöht, wenn H₂O anstatt O₂ oder N₂ als Kollisionspartner gewählt wird [56].

In der Photoakustik kann die Verkürzung der V-T-Relaxation zu einer deutlichen Signal-erhöhung führen. Ist die V-T-Relaxation langsam im Vergleich zur Modulationsfrequenz der Anregungsquelle, können innerhalb einer Periodendauer nicht alle Vibrationsniveaus ihre Energie über V-T-Relaxation abgeben. Eine Verringerung der Relaxationszeit ermöglicht es, dass mehr Vibrationsniveaus ihr Energie abgeben können und steigert somit das PA-Signal. Signalerhöhungen von 10² wurden durch die Anhebung des Wasserdampfgehalts bereits festgestellt [57]. Besonders bei PA-Systemen mit hoher Modulationsfrequenz (z.B. QEPAS-Systeme) kann der Einfluss der V-T-Relaxation erhebliche Auswirkungen auf die Sensitivität haben. Dies zeigt sich z.B. am gezielten Einsatz von SF₆, welches sich ähnlich wie Wasserdampf als Katalysator für die V-T-Relaxation eignet [38].

2.3. Linienbreiten

Im Gegensatz zum historisch bedingten Sprachgebrauch handelt es sich bei Emissions- und Absorptionslinien nicht um diskrete Linien. Drei wesentliche Effekte sorgen dafür, dass die emittierte bzw. absorbierte elektromagnetische Strahlung eine gewisse Bandbreite besitzt: Die natürliche Linienverbreiterung, die Doppler-Verbreiterung und die Stoßverbreiterung. Aufgrund dieser Effekte beobachtet man eine Frequenzverteilung der emittierten bzw. absorbierten Intensität um eine mittlere Frequenz ν_0 [51]. Das Intervall zwischen den Frequenzen, bei denen die Intensität auf die Hälfte der mittleren Frequenz abgesunken ist, wird volle Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half maximum*) genannt.

2.3.1. Die natürliche Linienbreite

Aufgrund der begrenzten Lebensdauer τ_n eines angeregten Zustandes und der Energie-Zeit- Unschärferelation lässt sich die Energie E_n nur bis auf $\Delta E_n = \hbar/\tau_n$ bestimmen [51].

Für die Halbwertsbreite $\delta\nu$ ergibt sich damit:

$$\delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_n} \quad (10)$$

Das normierte Intensitätsprofil dieser Verteilung nennt sich Lorentz-Profil und mit der natürlichen Linienbreite γ und der Halbwertsbreite $\delta\nu = \gamma/2\pi$ gilt [51]:

$$\frac{I(\omega)}{I_0} = g(\omega) = \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} g(\omega)d\omega = 1 \quad (11)$$

Die natürliche Linienbreite ist üblicherweise klein im Vergleich zur Doppler- und Stoßverbreiterung und ist für angeregte Rotations- und Schwingungszustände vernachlässigbar [50, 58].

2.3.2. Dopplerverbreiterung

Sowohl der Betrag als auch die Richtung der Molekülgeschwindigkeiten eines Gases sind nicht für alle Moleküle gleich, sondern folgen im thermischen Gleichgewicht der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung. Aufgrund des Dopplereffekts bewirkt diese Geschwindigkeitsverteilung eine gleichartige Intensitätsverteilung über die Frequenz, welche Dopplerverbreiterung genannt wird. Das Intensitätsprofil entspricht dabei dem Profil einer Normalverteilung um die mittlere Frequenz ν_0 . Die Linienbreite berechnet sich mit der Lichtgeschwindigkeit c , der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T und der Teilchenmasse m über:

$$\delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}} \quad (12)$$

Im sichtbaren Spektralbereich ist die Dopplerverbreiterung um etwa zwei Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite und stellt bei Gasen unter niedrigem Druck die dominierende Ursache für die beobachtete Linienbreite dar [51].

2.3.3. Stoßverbreiterung

Für Drücke über ca. 133 mbar (100 Torr) wird die Linienverbreiterung von der Stoß- bzw. Kollisionsverbreiterung dominiert [59]. Das Linienprofil entspricht dabei, wie bei der natürlichen Linienverbreiterung, einem Lorentz-Profil. Die Stoßverbreiterung rührt von der Wechselwirkung zwischen zwei sich annähernden Atomen bzw. Molekülen und der damit verbundenen Verschiebung der Energieniveaus her. Dabei hängt die Verbreiterung vom Abstand der beiden Stoßpartner ab. In einem Gasgemisch sind diese Abstände statistisch um einen Mittelwert verteilt und werden vom Druck und der Temperatur bestimmt [51]. Bei einer festen Temperatur hängt die Linienbreite $\delta\nu_s$ linear über den Stoßverbreiterungskoeffizienten b_c mit dem Druck p ab. Der Koeffizient wird dabei üblicherweise experimentell bestimmt [59].

$$\delta\nu_s = 2b_cp \quad (13)$$

2.3.4. Voigt-Profil

Befindet man sich in einem Bereich, in dem weder Doppler- noch Stoßverbreiterung vernachlässigbar sind, ist das resultierende Intensitätsprofil eine Kombination beider Profile und wird Voigt-Profil genannt. Mathematisch gesehen stellt das Voigt-Profil $V(x)$ eine Faltung des Gauß-Profils $G(x)$ und des Lorentz-Profils $L(x)$ dar:

$$V(x) = (G * L)(x) = \int G(\tau) \cdot L(x - \tau) d\tau \quad (14)$$

Die Linienbreite des Voigt-Profils $\delta\nu_V$ lässt sich näherungsweise aus der Linienbreite des Gauß- und des Lorentz-Profils berechnen [60]:

$$\delta\nu_V = 0,5346 \cdot \delta\nu_L + \sqrt{0,2166 \cdot (\delta\nu_L)^2 + (\delta\nu_G)^2} \quad (15)$$

Da die Berechnung der Faltung aufwändig ist, wird zur Vereinfachung oftmals das Pseudo-Voigt-Profil verwendet, welches eine einfache Linearkombination des Gauß- und Lorentz-Profiles darstellt [61].

$$V(x) = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x) \quad (16)$$

Der Faktor η bestimmt dabei das Mischungsverhältnis des Gauß- und Lorentz-Anteils. Abb. 2 zeigt ein Gauß- und ein Lorentz-Profil mit gleicher Linienbreite und das resultierende Pseudo-Voigt-Profil für $\eta = 1/2$.

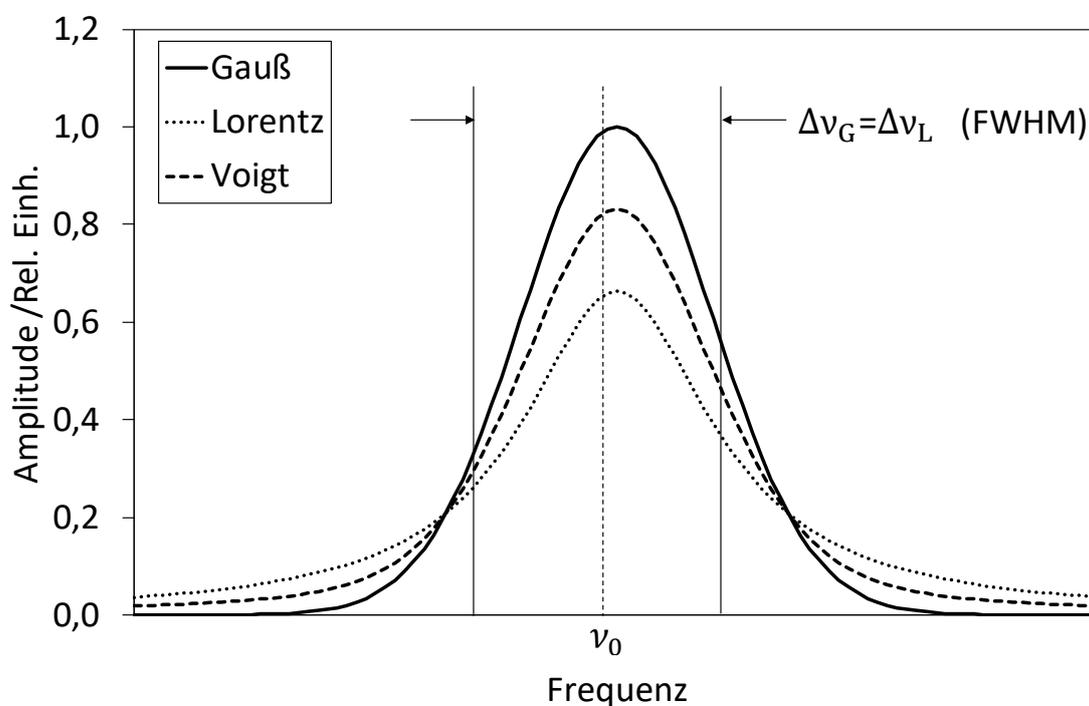


Abb. 2 Vergleich eines Gauß- und Lorentz-Profiles mit gleicher Linienbreite und das resultierende Pseudo-Voigt-Profil bei gleicher Gewichtung.

2.4. Entstehung einer Schallwelle

Der Begriff „Schall“ bezeichnet eine Druck- bzw. Auslenkungswelle, die sich in Gasen und Flüssigkeiten als Longitudinalwelle und in Festkörpern als Transversalwelle ausbreitet. In Gasen ist diese Schalldruckwelle dem statischen Druck überlagert und kann abhängig von der Frequenz zum Beispiel vom menschlichen Ohr oder von einem Mikrophon

detektiert werden. In der Photoakustik bewirkt die Absorption eines Lichtpulses oder eines kontinuierlichen, modulierten Lichtstrahls und die anschließende Umwandlung in Wärmeenergie die Entstehung einer solchen Schallwelle.

2.4.1. Gepulste Anregung

Bei der gepulsten Anregung wird ein einzelner zeitlich begrenzter Lichtpuls betrachtet. Nach Absorption des Lichtpulses dauern die Relaxationsprozesse bis zur Abgabe der überschüssigen Energie an [49]. Typische Pulsdauern sind im Bereich von Nanosekunden und daher kurz im Vergleich zur Reaktionszeit eines PA-Systems, welche im Bereich von Millisekunden liegt [49]. In der folgenden Herleitung wird anstatt des dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten ε der natürliche Absorptionskoeffizient μ verwendet [62]:

$$\mu_{10} = \frac{\mu}{\ln(10)} = \varepsilon \cdot c \quad . \quad (17)$$

Ausgehend vom Lambert-Beer'schen Gesetz (4) wird der dekadische molare Absorptionskoeffizient durch den natürlichen Absorptionskoeffizienten μ ersetzt:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \ln(10) \cdot \lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \ln(10) \cdot \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d = \mu \cdot c \quad . \quad (18)$$

Die einfallende Intensität I_0 und die transmittierte Intensität I_t werden durch die proportionalen Energien E_0 und E_t ersetzt. Es ergibt sich:

$$E_t = E_0 e^{-\mu d} \quad . \quad (19)$$

Aufgrund der Energieerhaltung bei Vernachlässigung von Streueffekten gilt:

$$E_0 = E_a + E_t \quad . \quad (20)$$

Für die absorbierte Energie E_a ergibt sich durch Einsetzen von (19) in (20):

$$E_a = E_0(1 - e^{-\mu d}) \quad . \quad (21)$$

Nach Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion ergibt sich daraus für $\mu d \ll 1$:

$$E_a \approx E_0 \mu d \quad . \quad (22)$$

Wie bereits in 2.2 beschrieben, kann die strahlende Relaxation vernachlässigt werden, weshalb die komplette absorbierte Energie E_a in thermische Energie E_{th} umgewandelt wird. Damit ergibt sich mit der spezifischen Wärmekapazität C_p , der Dichte ρ und dem Volumen V nach Einsetzen von (22) für die Temperaturänderung:

$$\Delta T = \frac{E_{th}}{C_p \rho V} = \frac{E_a}{C_p \rho V} \approx \frac{E_0 \mu d}{C_p \rho V} \quad . \quad (23)$$

Die resultierende Volumenänderung findet adiabatisch statt und lässt sich mit Hilfe des Volumenausdehnungskoeffizienten β formulieren:

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \quad . \quad (24)$$

Über die Definition des Kompressionsmoduls K und der Schallgeschwindigkeit c_0 ergibt sich nach Einsetzen von (24):

$$\Delta p = -K \frac{\Delta V}{V_0} = -c_0^2 \rho \frac{\Delta V}{V_0} = -c_0^2 \rho \beta \Delta T \quad . \quad (25)$$

Nach Einsetzen von (23) in (24) ergibt sich:

$$\Delta p \approx -c_0^2 \rho \beta \frac{E_0 \mu d}{C_p \rho V} \approx -\frac{c_0^2 \beta}{C_p F} E_0 \mu \quad . \quad (26)$$

Bei konstanter Geometrie ist die bestrahlte Fläche ebenfalls konstant und die Druckänderung zeigt folgenden proportionalen Zusammenhang:

$$\Delta p \propto \frac{c_0^2 \beta}{C_p} E_0 \mu \quad \text{oder} \quad \Delta p \propto \frac{c_0^2 \beta}{C_p} E_0 \varepsilon c \quad . \quad (27)$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient β ist für alle Gase in etwa gleich und unterscheidet sich kaum von dem eines idealen Gases. Er kann daher als konstant angesehen werden.

Die Schallgeschwindigkeit und die spezifische Wärme hängen von der Stoffzusammensetzung und von den vorherrschenden Bedingungen (Dichte, Temperatur) ab. Bei annähernd gleichbleibenden Bedingungen ist die Druckänderung somit proportional zur eingestrahnten Energie E_0 , der Stoffkonzentration c und dem dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten ε .

2.4.2. Modulierte Anregung

Bei der modulierten Anregung wird eine modulierte Lichtquelle Ψ mit der Kreisfrequenz ω verwendet:

$$\Psi = \Psi_0(1 + e^{i\omega t}) \quad . \quad (28)$$

Sie sorgt dafür, dass innerhalb des absorbierenden Gases mit der Gesamtzustandsdichte N , angeregte Energiezustände mit der Zustandsdichte N' erzeugt werden. Die Anregungsrate R hängt dabei von der Lichtquelle und dem Wirkungsquerschnitt σ ab:

$$R = \Psi\sigma \quad . \quad (29)$$

Mit der Lebenszeit der angeregten Zustände τ ergibt sich für die Änderung der angeregten Zustände:

$$\frac{dN'}{dt} = (N - N')R - N' \left(R + \frac{1}{\tau} \right) \quad . \quad (30)$$

Die Lebenszeit setzt sich dabei aus einem strahlenden Anteil τ_n und einem strahlungslosen Anteil τ_r zusammen, wobei der strahlende Anteil vernachlässigt werden kann (siehe 2.2):

$$(\tau)^{-1} = (\tau_n)^{-1} + (\tau_r)^{-1} \cong (\tau_n)^{-1} \quad . \quad (31)$$

Setzt man (28) in (30) ein und löst die Differentialgleichung erhält man:

$$N' = \frac{N\Psi_0\sigma\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} e^{i(\omega t - \varphi)} \quad . \quad (32)$$

Dabei ist mit $\varphi = \arctan(\omega\tau)$. Die Wärmeproduktionsrate R ist nun mit dem planckschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenzahl der Lichtquelle $\tilde{\nu}_{las}$:

$$H = N' \left(\frac{hc\Delta\tilde{\nu}}{\tau_n} \right) = N' \left(\frac{hc\tilde{\nu}_{las}}{\tau} \right) . \quad (33)$$

Nach Einsetzen von (32) in (33) erhält man:

$$H = H_0 e^{i(\omega t - \varphi)} . \quad (34)$$

Dabei ist H_0 die Amplitude der Wärmeproduktionsrate und I_0 die Amplitude der Lichtintensität:

$$H_0 = \frac{N\sigma I_0}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \quad \text{and} \quad I_0 = \Psi_0 hc\tilde{\nu}_{las} . \quad (35)$$

Bei Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich vereinfacht sich (35) mit $\omega\tau \ll 1$ zu:

$$H_0 = N\sigma I_0 . \quad (36)$$

Die Wärmeproduktionsrate und somit auch das PA-Signal hängt nach (36) von der Gesamtzustandsdichte, dem Wirkungsquerschnitt und der Intensität des modulierten Lichtstrahls ab.

2.5. Modulationstechniken

Zur Modulation einer Lichtquelle werden in der Photoakustik verschiedene Techniken verwendet. Abb. 3 zeigt einen Vergleich dieser Techniken für kontinuierliche Lichtquellen. Unabhängig von der Technik ist das Ziel eine modulierte Absorption und damit eine Schallwelle zu erzeugen. Grob lassen sich die Techniken in Intensitätsmodulation und Wellenlängenmodulation aufteilen. Bei der Intensitätsmodulation wird die Lichtquelle üblicherweise mit konstanter Wellenlänge betrieben und mechanisch mit Hilfe eines Choppers abwechselnd unterbrochen und durchgelassen. Alternativ kann die Lichtquelle, sofern technisch möglich, mit fester Frequenz ein- und ausgeschaltet werden. In beiden

Fällen ist der resultierende Lichtstrahl in der Intensität moduliert. Ein großer Nachteil der Intensitätsmodulation ist die Anfälligkeit gegenüber Absorption des Lichtstrahls im Fenster und an den Wänden der photoakustischen Zelle [63]. Da dies nie ganz auszuschließen ist, ergibt sich dadurch ein Hintergrundsignal, welches das Signal-zu-Rausch-Verhältnis vermindert. Umgehen kann man dieses Problem mit der Wellenlängenmodulation. Dort wird die Lichtquelle nicht in der Intensität, sondern in ihrer Wellenlänge moduliert. Voraussetzung ist neben der technischen Machbarkeit, dass das Absorptionsprofil über ein Maximum verfügt. Eine Modulation der Wellenlänge über dieses Maximum führt zu einer modulierten Absorption. Da die Fenster und die Wände der photoakustischen Zelle in der Regel breitbandig absorbieren, wird dort zwar weiterhin Licht absorbiert, jedoch ist diese Absorption nicht moduliert, sondern konstant [63]. Sie trägt somit nicht zum Hintergrund des Signals bei. Bei dieser einfachen Art der Wellenlängenmodulation wird das Messsignal bei der Modulationsfrequenz der Lichtquelle demoduliert (1f-Modulation). Eine Erweiterung der Technik ist die 2f-Wellenlängenmodulation. Bei dieser wird das Messsignal bei der doppelten Modulationsfrequenz demoduliert. Zusätzlich werden die Breite und der Mittelpunkt der Modulation so gewählt, dass das Absorptionsmaximum überschritten wird. Wie in Abb. 3 (d) zu erkennen, wird während einer Modulationsperiode sowohl das Maximum als auch das Minimum zweimal erreicht. Der Vorteil dieser Technik ist eine stärkere Unterdrückung des Fenster- und Wandsignals. Da z.B. Laserdioden bei einer Wellenlängenmodulation über den Laserdiodenstrom gleichzeitig eine leichte Intensitätsmodulation erfahren, ist bei einer 1f-Wellenlängenmodulation dem Messsignal das Signal einer Intensitätsmodulation überlagert. Dieser Anteil ist mit dem üblichen Fenster- und Wandsignal behaftet und vermindert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Bei einer 2f-Demodulation spielt dieser Anteil keine Rolle, da er bei der einfachen Modulationsfrequenz auftritt.

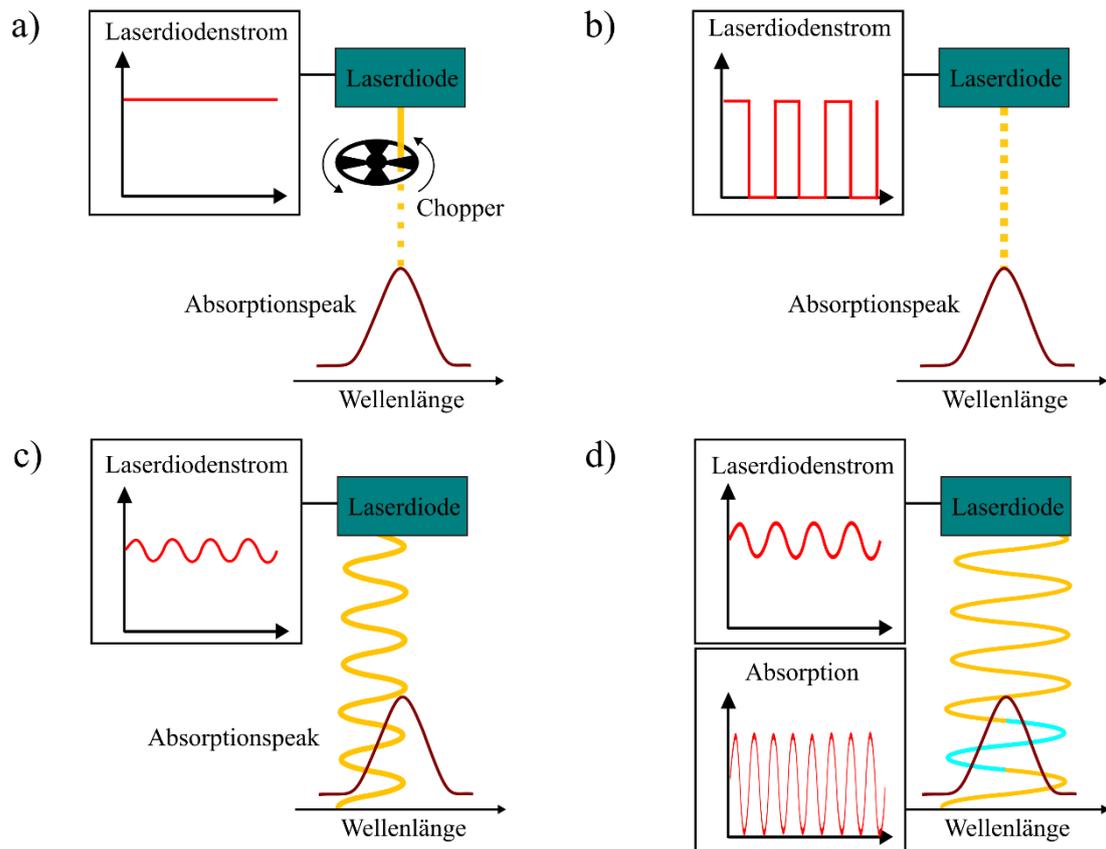


Abb. 3 Übersicht der verschiedenen Modulationstechniken: (a) Intensitätsmodulation mittels Choppers, (b) Intensitätsmodulation mittels rechteckförmigem Laserdiodenstrom, (c) 1f-Wellenlängenmodulation, (d) 2f-Wellenlängenmodulation

3. Photoakustische Zelle

Der Begriff „Photoakustische Zelle“ bezeichnet die Vorrichtung, in der das Licht absorbiert wird und die Detektion der induzierten Schallwelle stattfindet. Bestandteile einer solchen PA-Zelle sind der akustische Resonator, Puffervolumina, Fenster zur Einkopplung des Laserstrahls, Mikrofon(e) zur Detektion der Schallwelle und Ein- und Ausgang für das zu untersuchende Gas. Abb. 4 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Zell-Designs, die in der Photoakustik Anwendung finden.

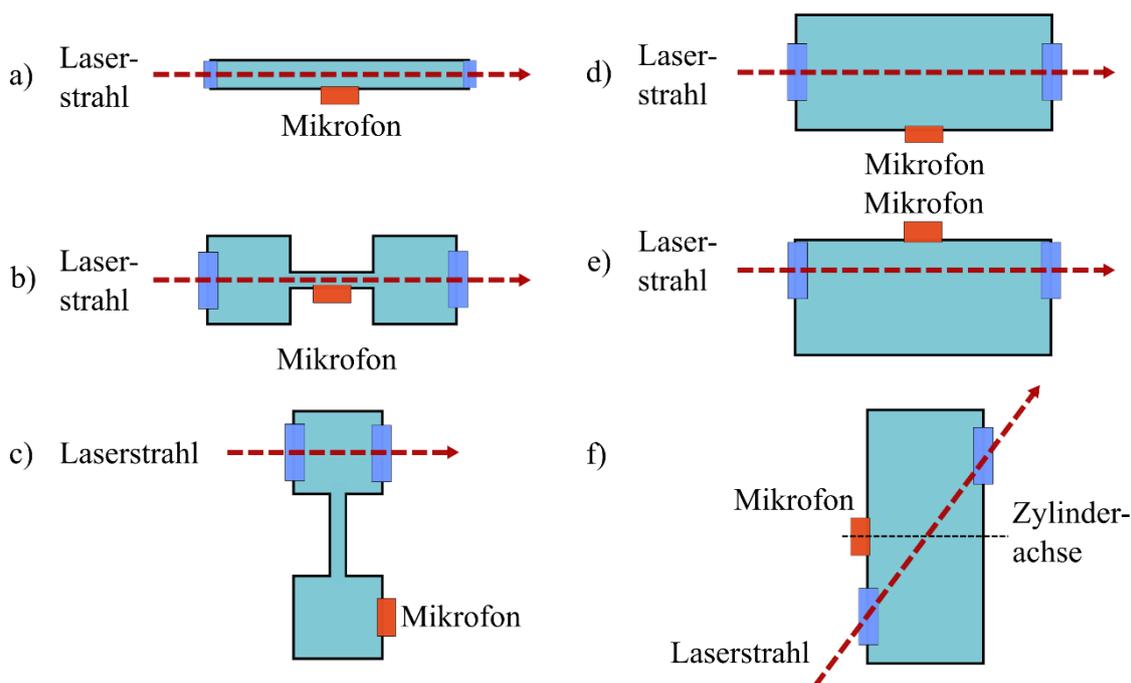


Abb. 4 Übersicht verschiedener Zelldesigns zur Ausnutzung der akustischen Resonanz: (a) beidseitig geschlossener Zylinder zur Anregung der longitudinalen Mode, (b) offener Zylinder mit Puffervolumina, (c) Helmholtz-Resonator, (d) beidseitig geschlossener Zylinder zur Anregung der radialen Mode, (e) asymmetrische Einstrahlung zur Anregung der azimuthalen Mode und (f) Zelle zur Anregung der radialen Mode und gleichzeitiger Unterdrückung des durch die Fensterabsorption hervorgerufenen Störsignals (nach [64]).

PA-Zellen können resonant und nichtresonant betrieben werden [64]. Nichtresonante Zellen werden mit einer Modulationsfrequenz betrieben, die weit unterhalb der kleinsten Resonanzfrequenz der PA-Zelle liegt. Typisch sind dabei Modulationsfrequenzen von weniger als 100 Hz [65]. Ein Grund für den nichtresonanten Betrieb ist oftmals eine Limitierung der Lichtquelle bezüglich ihrer Modulationsgeschwindigkeit. Aufgrund der niedrigen Frequenz sind nichtresonante PA-Zellen besonders anfällig gegenüber $1/f$ -Rauschen. Vorteile von nichtresonanten Zellen sind die geringere Anfälligkeit gegenüber Änderungen in der Gaszusammensetzung und das geringere Volumen bzw. Oberfläche der Zelle. Dadurch bieten sich nichtresonante Zellen zur Messung von stark adsorbierenden Molekülen, wie z.B. NH_3 , an [65]. Bei resonanten PA-Zellen wird die Modulationsfrequenz auf eine Eigenfrequenz der PA-Zelle gesetzt. Dies führt zu einer deutlichen akustischen Verstärkung. Resonante PA-Zellen werden im Abschnitt 3.1 im Detail beschrieben.

3.1. Akustische Resonatoren

Je nach Bauart lässt sich mittels eines Resonators die Schallamplitude um ein Vielfaches (bis zu 10^4) erhöhen [66]. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung der Messempfindlichkeit des PA-Systems. Resonatoren in der Photoakustik bestehen aus schallharten Materialien und umschließen das zu untersuchende Gas in einem nahezu geschlossenen Hohlraum. Reflektionen der induzierten Schallwelle an den Innenwänden des Hohlraums führen bei passender Geometrie und Frequenz zu konstruktiver Interferenz. Eine stehende akustische Welle bildet sich aus. In der Photoakustik finden größtenteils zwei Arten von Resonatoren Anwendung: der Helmholtz-Resonator und der Hohlraumresonator.

3.1.1. Hohlraumresonator

In der Photoakustik werden bis auf wenige Ausnahmen, die ein kugelförmiges Volumen verwenden, zylindrische Hohlraumresonatoren verwendet [66]. Je nach Geometrie des Hohlraums und Wellenlänge der induzierten Schallwelle können in solchen zylindrischen Resonatoren unterschiedliche stehende Wellen (Moden) entstehen (Abb. 5). Für den Fall, dass die akustische Wellenlänge kleiner ist als der Radius und die Länge des Zylinders, können drei Moden (longitudinal, azimutal und radial) angeregt werden. Die dazugehörigen Resonanzfrequenzen f_{mnk} lassen sich mit Hilfe von (37) berechnen. Dabei ist c die Schallgeschwindigkeit, R der Radius und L die Länge des Zylinders. Die Variablen m (radial), n (azimutal) und k (longitudinal) sind die Eigenwerte der jeweiligen Moden. $\alpha_{m,n}$ lässt sich über die Bessel-Funktion J_m berechnen und ist die m -te Lösung der Gleichung $dJ_m/dr = 0$, wobei $r = R$ gilt [67].

$$f_{mnk} = \frac{c}{2} \left[\left(\frac{\alpha_{mn}}{R} \right)^2 + \left(\frac{k}{L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (37)$$

Die Grundfrequenzen berechnen sich mit:

$$f_{100} = \frac{\alpha_{10}c}{2R} \quad f_{010} = \frac{\alpha_{01}c}{2R} \quad f_{001} = \frac{c}{2L} \quad . \quad (38)$$

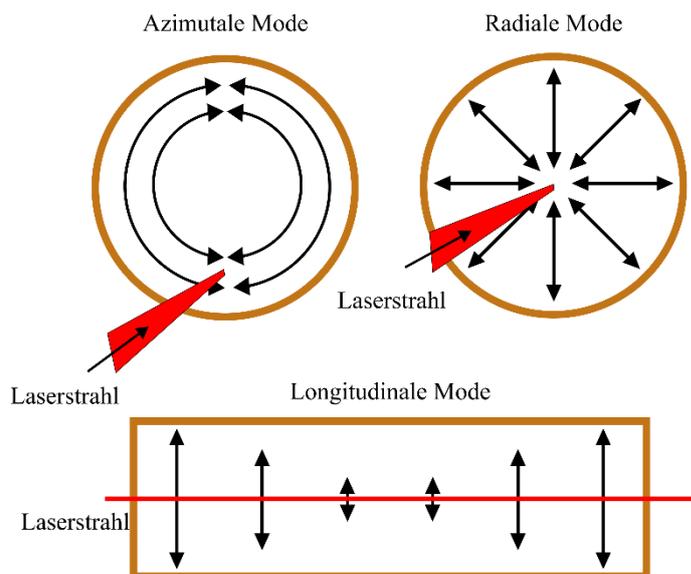


Abb. 5 Schematische Darstellung der akustischen Moden in einem zylinderförmigen Hohlraumresonator [68].

Ist der Radius des Zylinders deutlich kleiner als die akustische Wellenlänge, können ausschließlich die longitudinalen Moden angeregt werden. Die Resonanzfrequenzen ergeben sich aus (37) zu:

$$f_k = \frac{kc}{2L_{eff}} \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (39)$$

Dabei wird die Länge des Zylinders L durch die effektive Länge L_{eff} ersetzt. Die effektive Länge des Zylinders ist für beidseitig geschlossene Zylinder gleich der realen Länge. Für einseitig oder beidseitig offene Zylinder muss die reale Länge des Zylinders um eine sogenannte Endkorrektur Δl ergänzt werden [69]:

$$L_{eff} = L + \Delta l \quad (40)$$

Für einen einseitig geschlossenen Zylinder gilt mit dem Radius R des Zylinders: $\Delta l = 0,6R$. Für einen beidseitig offenen Zylinder gilt: $\Delta l = 1,2R$. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass die Endkorrektur mit der Frequenz leicht zunimmt [70]. An einer offe-

nen Seite vollzieht die Druckwelle bei der Reflektion einen Phasensprung. An einer geschlossenen Seite ist dies nicht der Fall. Die Resonanzfrequenzen berechnen sich daher für einen beidseitig geschlossenen/offen Zylinder über:

$$f_n = \frac{nc}{2L_{eff}} \quad n = 1,2,3, \dots, \quad . \quad (41)$$

Ein einseitig geschlossener Zylinder zeigt folgende Resonanzfrequenzen:

$$f_{2m-1} = \frac{(2m-1)c}{4L_{eff}} \quad m = 1,2,3, \dots, \quad . \quad (42)$$

3.1.2. Helmholtz-Resonator

Ein Helmholtz-Resonator besteht in seiner einfachsten Ausführung aus einem Hohlraum, der über ein Rohr mit der Umgebungsluft verbunden ist. Er ist das akustische Äquivalent eines mechanischen Masse-Feder-Systems, bei dem die Luft innerhalb des Rohres die träge Masse darstellt. Die Rückstellkraft ergibt sich durch den Druck innerhalb des Hohlraums, der sich erhöht, wenn Luft in das Volumen gedrückt wird. Die Resonanzfrequenz eines solchen Systems berechnet sich über:

$$f = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{V \cdot L_{eff}}} \quad . \quad (43)$$

Dabei ist c die Schallgeschwindigkeit, A die Querschnittsfläche des Halses, V das Volumen des Hohlraums und L_{eff} die durch die Endkorrektur korrigierte Länge des Halses.

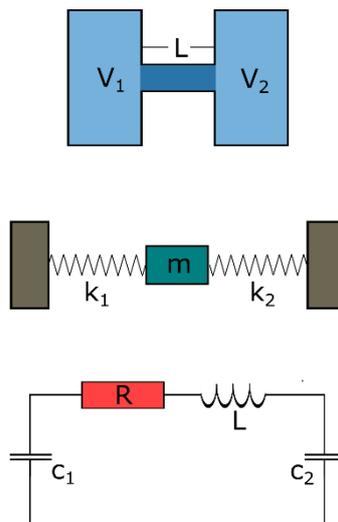


Abb. 6 Schematische Darstellung eines Helmholtz-Resonators und mechanisches bzw. elektrisches Äquivalent.

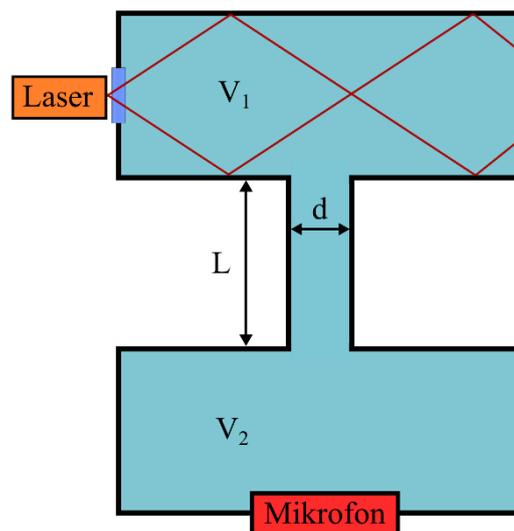


Abb. 7 Schematische Darstellung eines Helmholtz-Resonators mit divergenter Laserstrahlung

Da ein solcher Resonator aufgrund seiner offenen Bauform anfällig gegenüber Störgeräuschen der Umgebung ist, wird in der Photoakustik eine geschlossene Bauart bevorzugt (Abb. 7). Dabei werden zwei durch ein Rohr verbundene Volumina V_1 und V_2 verwendet und das Volumen V wird durch das effektive Volumen V_{eff} ersetzt.

$$\frac{1}{V_{eff}} = \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \quad (44)$$

Die Resonanzfrequenz berechnet sich zu:

$$f = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{V_{eff} \cdot L_{eff}}} \quad (45)$$

3.2. Verlustprozesse und Gütefaktor

Die Verstärkung durch akustische Resonanz wird durch verschiedene Verlustprozesse limitiert, welche sich in Volumen- und Oberflächeneffekte unterteilen lassen. Volumeneffekte treten im freien Raum des Resonators auf und sind größtenteils auf Gleichgewichtsprozesse innerhalb des Gases zurückzuführen. Oberflächeneffekte basieren auf der Wechselwirkung zwischen der Zelle und dem Gas. Zu den Oberflächeneffekten zählen Reflektionsverluste aufgrund der Nachgiebigkeit der Zellwände, Dissipation an der Mikrofonmembran, Streuung der Schallwellen an Öffnungen im Resonator (z.B. Mikrofon, Gaszuführung und Fenster) und Viskositäts- und Wärmeverluste an den Zellwänden [71]. Die Viskositätsverluste entstehen aufgrund der Tatsache, dass das oszillierende Gas in der Nähe der Zellwände abgebremst wird. Die Wärmeverluste werden durch die deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit des Zellwandmaterials im Vergleich zum Gas hervorgerufen. Beide Effekte lassen sich im Gegensatz zu den anderen Oberflächeneffekten schlecht minimieren und machen den größten Anteil der Oberflächenverluste aus [72]. Zu den Volumeneffekten zählen Relaxationseffekte, Diffusionseffekte, Abstrahleffekte und Viskositäts- und Wärmeverluste innerhalb des Gases. Diffusionseffekte, Viskositäts- und Wärmeverluste lassen sich üblicherweise vernachlässigen [64]. Eine Abstrahlung des Schalls durch Öffnungen im Resonator kann durch Nutzung von akustischen Impedanzen vermindert werden, spielt jedoch gerade in zylinderförmigen Resonatoren eine dominante Rolle [64]. Der Verlust aufgrund von Relaxationseffekten durch Übergänge zwischen Translations-, Rotations- und Vibrationszuständen hängt stark von der Gaszusammensetzung und dem Anteil an mehratomigen Gasen ab. Ein höherer Anteil von mehratomigen

Gasen, wie z.B. Wasserdampf, bietet eine Mehrzahl an möglichen Rotations- und Vibrationszuständen und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers.

Ein Maß für die Dämpfung eines Resonators ist der Gütefaktor oder Q-Faktor. Er ist mit der gespeicherten Energie W und dem Energieverlust innerhalb einer Periode V definiert über:

$$Q = 2\pi \frac{W}{V} . \quad (46)$$

Der Q-Faktor bestimmt die Verstärkung des photoakustischen Signals durch den Resonator, wenn dieser bei seiner Resonanzfrequenz betrieben wird. Die Amplitude des PA-Signals ist mit einer Modulation bei der Resonanzfrequenz um den Faktor Q höher als bei einer Frequenz, die weit entfernt von der Resonanz liegt. Bestimmen lässt sich der Q-Faktor über folgenden Zusammenhang:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} . \quad (47)$$

Dabei ist f_0 die Resonanzfrequenz und Δf die Halbwertsbreite. Für zylinderförmige Resonatoren wird ein Q-Faktor von 10 bis 50 erreicht [72]. Mit sphärischen Resonatoren ist ein Q-Faktor von bis zu 1000 möglich [73]. Dabei ist zu beachten, dass die Resonanzfrequenz und somit der Q-Faktor der PA-Zelle von der Schallgeschwindigkeit und damit von der Temperatur und der molaren Masse des Gases abhängt. Stark wechselnde Bedingungen bezüglich Gaszusammensetzung und Temperatur in der PA-Zelle können daher zu Signalunterschieden führen. In solchen Fällen ist eine PA-Zelle mit niedrigem Q-Faktor vorzuziehen, da bei einem breiteren Resonanzprofil eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu einem geringeren Signalunterschied führt. Ein weiterer Vorteil von PA-Zellen mit niedrigem Q-Faktor ist das geringere Gewicht und die geringere Größe.

4. QEPAS

Eine spezielle Form der photoakustischen Spektroskopie ist die QEPAS (*quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*), bei der ein Schwingquarz anstatt eines Mikrofons zur Detektion der Schallwelle eingesetzt wird. Schwingquarze in Form von Stimmgabeln

werden z.B. als Taktgeber in Quarzuhren verwendet und sind daher preiswert und kompakt. Bei einer Vielzahl der kommerziell erhältlichen Schwingquarze beträgt die Resonanzfrequenz 2^{15} Hz (32768 Hz). Im verkapselten, evakuierten Zustand liegt der Q-Faktor bei 20.000 oder mehr, bei normalem Luftdruck sinkt der Q-Faktor auf etwa 8.000 [74]. In einem kommerziellen Schwingquarz sind die Zinken der Stimmgabel etwa 3,2 mm lang und haben eine Grundfläche von 0,40 mm x 0,33 mm. Der Spalt zwischen den Zinken beträgt etwa 0,30 mm [37]. Da das mechanische Design der Schwingquarze auf ihre Funktion als Taktgeber und nicht auf die als Sensor hin optimiert wurden, gibt es mittlerweile auch speziell für die Photoakustik angefertigte Schwingquarze. Diese bieten benutzerdefinierte Abmessungen und akustische Eigenschaften, wie z.B. einen größeren Spalt oder eine geringere Resonanzfrequenz [75].

Die kompakte Form und die Unabhängigkeit von den akustischen Eigenschaften der Messzelle ermöglichen kleine und an die Anwendung angepasste Zelldesigns. Gleichzeitig ist mit der QEPAS aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber externen Hintergrundgeräuschen eine hohe Sensitivität möglich. Typisches akustisches Hintergrundrauschen verhält sich umgekehrt proportional zur Frequenz und ist daher im Bereich über 10 kHz sehr gering [74]. Die geringe Halbwertsbreite der Resonatorfrequenz von etwa 4 Hz sorgt dafür, dass nur Komponenten in diesem schmalen Bereich um die Resonanzfrequenz zur Signalerzeugung beitragen, und diskriminiert somit einen Großteil des Hintergrundrauschens. Zusätzlich ist der Schwingquarz nur bei symmetrischer Anregung piezoelektrisch aktiv (Abb. 8). Bei einer akustischen Wellenlänge von etwa 1 cm bei 32 kHz in Luft und einem Zinkenabstand von 0,30 mm erzeugen Schallwellen, die außerhalb der Zinken entstehen, somit kein Signal [37].

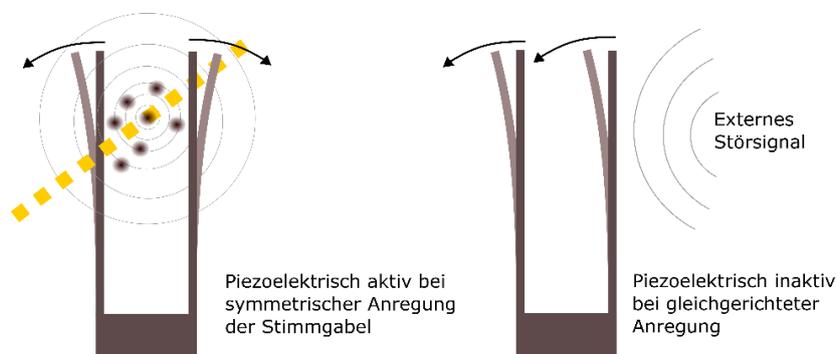


Abb. 8 Schematische Darstellung der photoakustischen Signalerzeugung mittels eines Schwingquarzes und der Unempfindlichkeit gegenüber externen Störsignalen

III EXPERIMENTELLER TEIL

1. Komponenten eines PA-Systems

Photoakustische Instrumente gibt es entsprechend ihrer vielfältigen Anwendungsgebiete in unterschiedlichen Ausführungen. Je nach Anwendung basieren jedoch die meisten auf den gleichen Grundkomponenten. Abb. 9 zeigt schematisch einen solchen photoakustischen Aufbau. Im Wesentlichen besteht der Aufbau aus einer modulierbaren Anregungsquelle, einer Messzelle, einem Detektor und einer anschließenden Signalverarbeitung.

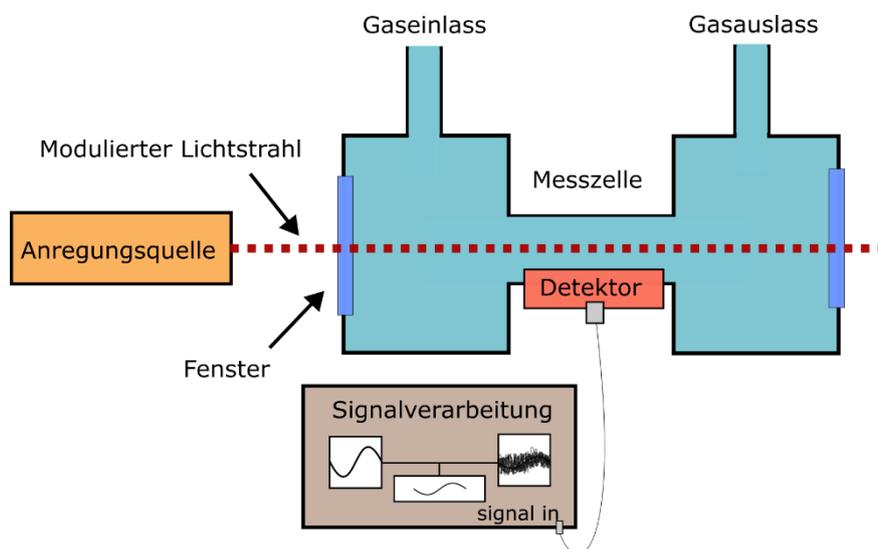


Abb. 9 Schematische Darstellung eines photoakustischen Aufbaus.

1.1. Anregungsquelle

Viele Eigenschaften des PA-Systems hängen von der Art und Qualität der Anregungsquelle ab. Da die meisten Moleküle im Wellenlängenbereich zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ absorbieren und das PA-Signal proportional zur optischen Leistung der Anregungsquelle ist, eignen sich laserbasierte Lichtquellen mit ihrer hohen spektralen Leistungsdichte besonders gut für die Anwendung in PA-Systemen [76]. In wenigen Fällen werden auch breitbandige, inkohärente Lichtquellen in Kombination mit optischen Filtern eingesetzt [77]. Viele unterschiedliche Lasertypen wurden bereits in der Photoakustik eingesetzt. Hervorzuheben sind dabei CO- und CO₂-Laser, optisch parametrische Oszillatoren und

Halbleiterlaser [78]. Halbleiterlaser lassen sich grob nach der Bauform und ihrer emittierten Wellenlänge kategorisieren. Um eine geringe spektrale Breite zu erhalten, welche eine hohe Selektivität des PA-Systems ermöglicht und Querempfindlichkeiten zwischen verschiedenen Gasen verhindert, können sogenannten DFB-Laserdioden (*distributed feedback*) verwendet werden. Diese basieren im Gegensatz zu den Fabry-Pérot-Laserdioden nicht auf zwei gegenüberliegenden, spiegelnden Flächen zur Formung eines Fabry-Pérot-Resonators, sondern besitzen eine eindimensionale Gitterstruktur als selektives Element. Diese Gitterstruktur ermöglicht eine starke Unterdrückung (> 32 dB) der Seitenmoden und damit spektrale Linienbreiten von etwa 10 MHz [79]. Typische Linienbreiten der Rotations-Schwingungs-Übergänge von den zu untersuchenden Molekülen sind mit etwa 5 GHz bei atmosphärischem Druck deutlich breiter [79]. DFB-Laserdioden bieten somit eine hohe Selektivität und erlauben über ihre Temperatur eine Anpassung der Emissionswellenlänge. Dies ermöglicht eine Abtastung der Absorptionslinien.

Standard DFB-Laserdioden sind mittlerweile mit Emissionswellenlängen im Bereich zwischen 760 nm und 3000 nm erhältlich und erreichen optische Ausgangsleistungen von bis zu 5 mW [80]. Viele klimarelevante Gase besitzen Absorptionsbänder in diesem Spektralbereich, wobei der Absorptionskoeffizient teilweise mehrere Größenordnungen kleiner ist als im MIR (mittleres Infrarot), da es sich lediglich um Oberschwingungen handelt [81]. Trotzdem lassen sich mit diesen Laserdioden PA-Systeme mit Sensitivitäten im ppm- und sogar im ppb-Bereich bauen [82].

Der Wellenlängenbereich über 3000 nm, in dem die Übergänge der Grundschwingungen angeregt werden, lässt sich mit speziellen DFB-Laserdioden erreichen. ICLs decken den Bereich von 3000 nm bis 5000 nm ab [83]. QCLs erreichen Wellenlängen bis in den Terahertzbereich [84]. Beide Typen lassen sich mittlerweile bei Raumtemperatur betreiben und erreichen Leistungen zwischen 5 mW und 200 mW. In ihrer Eigenschaft als DFB-Laserdioden besitzen sie zudem eine geringe spektrale Linienbreite (< 30 MHz) und lassen sich über einen kleinen Wellenlängenbereich durchstimmen.

Abb. 10 zeigt den Absorptionskoeffizienten von N_2O in Abhängigkeit der Wellenlänge. Im Bereich um $4,5 \mu\text{m}$ lassen sich die fundamentalen Absorptionsbänder erkennen, die sich durch hohe Absorptionskoeffizienten auszeichnen. Da die Intensität des PA-Signals

direkt proportional zur Absorption ist (27), verspricht eine Anregung in diesem Wellenlängenbereich die höchste Sensitivität.

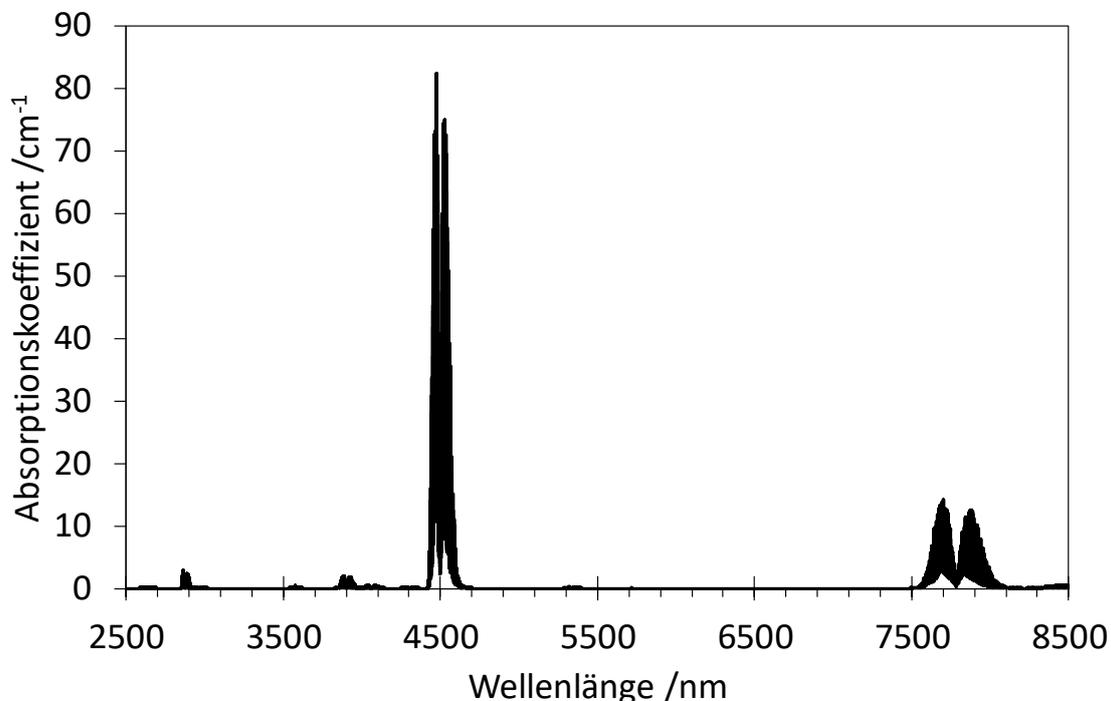


Abb. 10 Absorptionskoeffizienten von N_2O in Abhängigkeit der Wellenlänge. (Datenbank: HITRAN, Temperatur: 296 K, Druck: 1013 mbar, Linienprofil: Voigt-Profil)

1.2. Messzelle und Detektor

Form und der Betriebsmodus der Messzelle können je nach Anwendungsgebiet stark variieren. In den meisten Fällen wird ein resonanter Betrieb mit einem longitudinalen Hohlraumresonator verwendet. Dieser bietet ein hohes Maß an Symmetrie bezüglich der Strahlführung und lässt sich vor allem in Bereichen einsetzen, bei denen Miniaturisierung eine geringe Priorität hat. Zur Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sind viele verschiedene Formen dieses Zelltyps verwendet worden [85]. Dabei unterscheiden sich die Designs größtenteils in der Wahl der Materialien, der Anzahl und der Sensitivität der Mikrofone und in der Anordnung aller Bestandteile.

Das Material der Zelle beeinflusst die Adsorptionseigenschaften, die Empfindlichkeit des Systems gegenüber externen Störgeräuschen und die Verluste über Oberflächeneffekten

[64]. Als bevorzugtes Material wird oftmals rostfreier Stahl verwendet [85]. Weitere Materialien, die Anwendung finden, sind unter anderem Messing, Teflon und Polypropylen [86].

Abhängig von der verwendeten Lichtquelle werden die Fenster so gewählt, dass eine maximale Transmission des einfallenden Lichts erreicht wird. Dies steigert das PA-Signal und vermindert gleichzeitig den akustischen Hintergrund durch Absorption des Anregungslichts in den Fenstern. Da eine Absorption innerhalb der Fenster nie komplett vermieden werden kann, werden sie zusätzlich über Puffervolumina vom Resonator getrennt. Bei polarisiertem Anregungslicht können die Fenster im Brewster-Winkel positioniert werden, um die Transmission des parallel polarisierten Lichtanteils zu maximieren.

Die Gaszuführungen werden in der Regel mit Verbindungsstücken mit definierter akustischer Impedanz versehen. Diese sind so dimensioniert, dass externe Schallwellen, welche die Resonanzfrequenz des Resonators aufweisen, reflektiert werden und anschließend destruktiv interferieren ($\lambda/4$ - Prinzip) [85].

Als Schalldetektor werden üblicherweise Elektretmikrofone eingesetzt. Diese gehören zur Gruppe der Kondensatormikrofone. Sie sind mit etwa 5 mm Durchmesser äußerst kompakt und benötigen im Gegensatz zu normalen Kondensatormikrofonen keine zusätzliche Spannungsversorgung. Hauptbestandteil dieser Mikrofone ist ein Plattenkondensator, der von einer Membran und einer elektrisch isolierten Metallplatte gebildet wird. Eine Auslenkung der Membran, wie sie beim Auftreffen einer Schallwelle entsteht, führt zu einer messbaren Kapazitätsänderung. Die dafür notwendige Betriebsspannung am Plattenkondensator wird durch eine Elektretfolie bereitgestellt. Für eine effiziente Einkopplung der im Resonator entstehenden Schallwellen muss das Mikrofon am Bauch der stehenden Welle positioniert werden. Betrachtet man die Grundschiwingung in einem beidseitig offenen Longitudinalresonator, ist dies in der Mitte des Resonators. Je nach Aufbau können dabei auch mehrere Mikrofone in einer Gruppe fungieren und so die Sensitivität steigern [87].

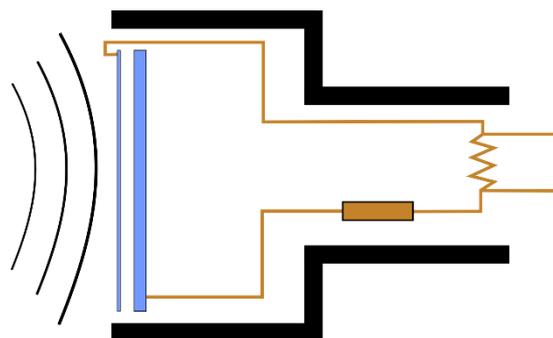


Abb. 11 Schematische Darstellung eines Kondensatormikrofons.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme wurde mit einer Ausnahme die in Abb. 13 gezeigte Messzelle verwendet. Diese wurde bereits in früheren Systemen erfolgreich eingesetzt und über mehrere Versuche hin optimiert [88, 89]. Die Messzelle besteht aus Messing und einem aus Quarz gefertigten Longitudinalresonator. Der Resonator besitzt, mit Luft gefüllt, eine Resonanzfrequenz von etwa 4 kHz. Zur Detektion findet ein EK-23029 Mikrofon von Knowles (USA) Anwendung. Es ist über eine feine Bohrung in der Mitte des Resonators mit diesem verbunden und zeigt im Frequenzbereich zwischen 2 kHz und 6 kHz eine Sensitivität von 30 mV/Pa (Abb. 12), welche außerhalb dieses Bereichs jedoch stark abfällt. Das Mikrofon lässt sich bis zu einer Temperatur von 63°C betreiben. Zur Einkopplung des Laserstrahls werden je nach verwendeter Wellenlänge wahlweise Quarz- oder Siliziumfenster verwendet.

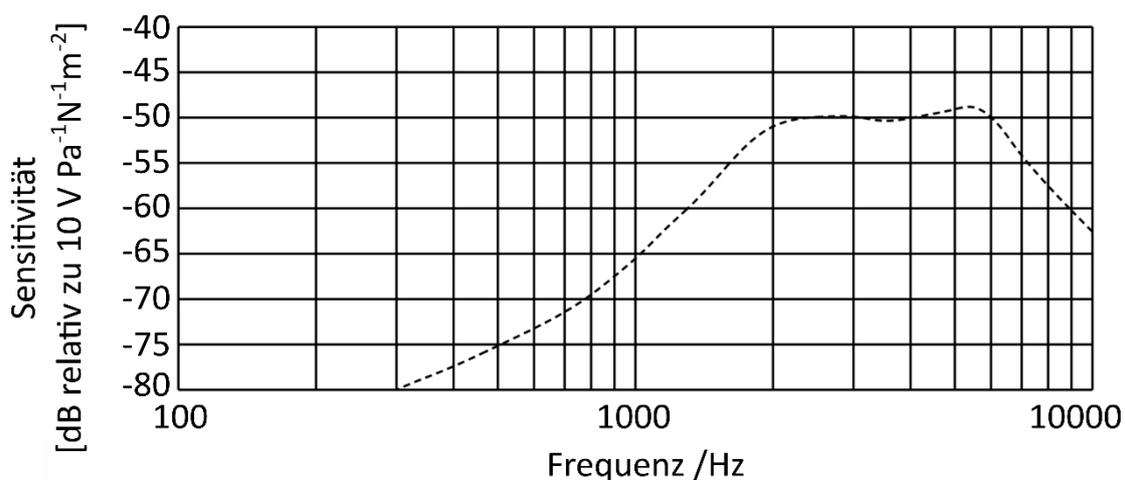


Abb. 12 Sensitivität des EK-23029 Elektretmikrofons in Abhängigkeit der Frequenz entnommen aus dem Datenblatt des Bauteils. Für eine bessere Leserlichkeit wurde die Achsenbeschriftung vergrößert und übersetzt.



Abb. 13 PA-Messzelle

1.3. Signalverarbeitung

Um die in der Messzelle induzierten Schallwellen mit einem Mikrofon möglichst genau nachzuweisen, bedarf es einer speziellen Signalverarbeitung. Aufgabe dieser Signalverarbeitung ist die Verstärkung des Signals und das anschließende Herausfiltern aus dem Rauschhintergrund. Zur Kompensation seiner hohen Ausgangsimpedanz ist der Plattenkondensator des Elektretmikrofons mit einem Impedanzwandler ausgestattet. Dieser basiert auf einem Feldeffekttransistor und ist zusammen mit dem Plattenkondensator im Gehäuse des Mikrofons verkapselt. Ein anschließender Vorverstärker mit einer Verstärkung von 20 bis 40 dB übergibt das Signal an einen Lock-in-Verstärker. Der Lock-in-Verstärker ist ein äußerst schmalbandiger Bandpassfilter (bis zu 0,01 Hz) und ermöglicht, Nutzsignale in einem tausendfach höheren Hintergrund zu messen. Voraussetzung dafür ist eine Referenz $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref})$, welche die Frequenz des Nutzsignals $V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig})$ hat. Liegt ein solches Referenzsignal vor, kann das Nutzsignal im Lock-in-Verstärker mit der Referenz multipliziert werden:

$$\begin{aligned}
 V_{psd} &= V_{sig} V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \\
 &= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) \\
 &\quad - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad .
 \end{aligned} \tag{48}$$

Nur Anteile mit gleicher Frequenz $\omega_r = \omega_L$ ergeben nach der Multiplikation ein Gleichspannungssignal. Dieses hängt ausschließlich vom Eingangssignal V_{sig} und der Phasendifferenz $\theta_{sig} - \theta_{ref}$ zwischen Nutz- und Referenzsignal ab.

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (49)$$

Entstehende Wechselspannungssignale bei unterschiedlichen Frequenzen $\omega_r \neq \omega_L$ werden mittels eines Tiefpassfilters herausgefiltert. Die Zeitkonstante des Tiefpassfilters bestimmt dabei die Bandbreite. In einem photoakustischen Aufbau ist die Frequenz der Anregung bekannt und wird entweder vom mechanischen Chopper oder dem Laserdiodentreiber als Referenz an den Lock-in-Verstärker geliefert.

In einem sogenannten *Single-Phase-Lock-in-Verstärker* kann die Phase der Referenz so angepasst werden, dass die Phasendifferenz gleich null wird. Anschließend kann das Eingangssignal V_{sig} bestimmt werden. In einem *Dual-Phase-Lock-in-Verstärker* wird das Nutzsignal zusätzlich mit einer um 90° verschobenen Referenz multipliziert. Man erhält:

$$V_{psd2} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (50)$$

Es entstehen zwei Signale, wobei eines proportional zum Kosinus und eines proportional zum Sinus der Phasendifferenz ist:

$$\begin{aligned} V_{psd} &\sim V_{sig} \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \\ V_{psd2} &\sim V_{sig} \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \end{aligned} \quad (51)$$

Mit der Phasendifferenz $\theta = \theta_{sig} - \theta_{ref}$ lassen sich die beiden Signale als Komponenten eines Vektors mit dem Betrag R schreiben:

$$\begin{aligned} X &= V_{sig} \cos\theta & Y &= V_{sig} \sin\theta \\ R &= \sqrt{X^2 + Y^2} = \sqrt{V_{sig}^2 \cos^2\theta + V_{sig}^2 \sin^2\theta} = V_{sig} \end{aligned} \quad (52)$$

Der Betrag des Vektors ist phasenunabhängig und ergibt das Nutzsignal. Gleichzeitig lässt sich die Phasendifferenz zwischen Nutzsignal und Referenzsignal bestimmen:

$$\theta = \tan^{-1}(Y/X) \quad . \quad (53)$$

2. Aufbau des 2,9- μm -PA-Systems

Das PA-System, welches in Abb. 15 schematisch dargestellt ist, basiert auf einer 2,9- μm -DFB-Laserdiode von Nanoplus (Deutschland), die mit einer optischen Leistung von bis zu 5,5 mW emittiert und einen durchstimmbaren Bereich von 2893 nm bis 2900 nm besitzt. Die Laserdiode besitzt ein integriertes Peltierelement und einen NTC-Thermistor. Zur Steuerung wird der Mehrkanal-Laserdioden-Kontroller LDC1000 von Thorlabs (USA) verwendet. Das LDC1005-Modul wird zur Regelung des Laserdiodenstroms, das ITC1022-Modul zur Regelung der Laserdiodentemperatur verwendet. Die Modulation des Laserdiodenstroms übernimmt das LDC1005-Modul. Die Art der Modulation sowie die Modulationstiefe und Frequenz kann über einen analogen Eingang bestimmt werden. Das Modulationssignal wird wahlweise vom Lock-in-Verstärker SR850 von Stanford Research (USA) oder von einem per Labview von National Instruments (USA) gesteuerten Arduino geliefert.



Abb. 14 Foto einer Nanoplus Laserdiode (Quelle: Nanoplus)

Der modulierte Laserstrahl wird zunächst zur Kollimation durch eine Linse geleitet. Dabei wird eine asphärische Linse von Thorlabs (USA) verwendet, um den Effekt der sphärischen Aberration zu minimieren. Anschließend wird der kollimierte Laserstrahl durch die in 1.2. beschriebene Messzelle geleitet (Abb. 15).

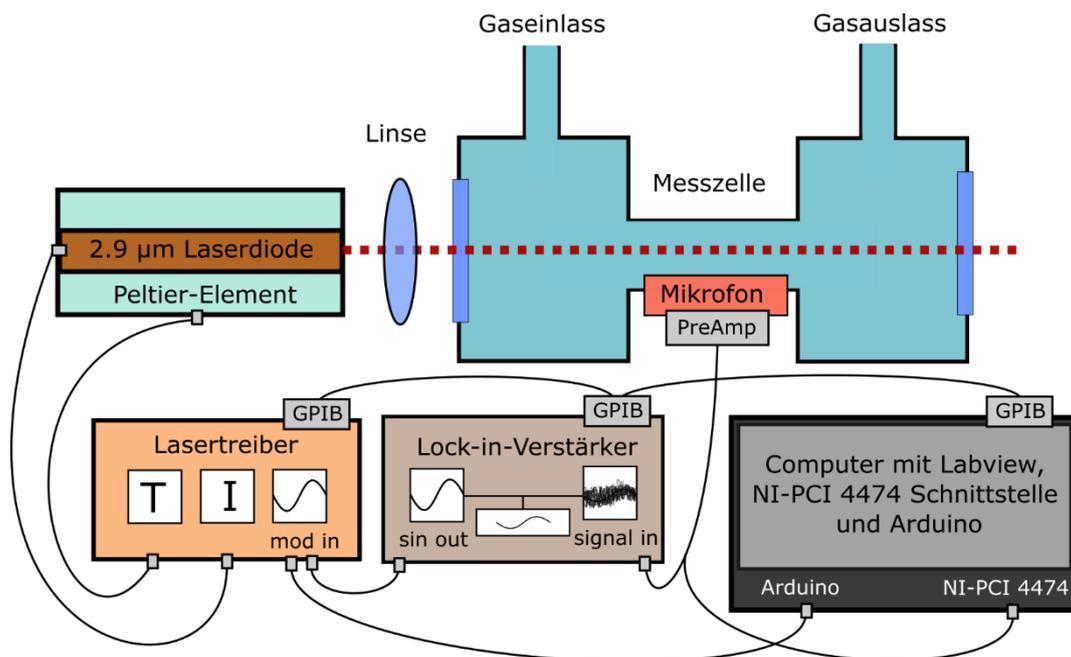


Abb. 15 Schematische Darstellung des 2,9- μm -PA-Systems.

Das entstehende elektrische Signal wird vorverstärkt und entweder mit Hilfe des SR850 Lock-in-Verstärkers oder einem softwaregestützten Lock-in-Verstärker demoduliert. Zur Einspeisung des Mess- und Modulationssignals in den softwaregestützten Lock-in-Verstärker wird ein NI-PCI 4474 A/D-Wandler von National Instruments (USA) verwendet. Der SR850 Lock-in-Verstärker sowie der LDC1000 Laserdiodentreiber werden per Labview über eine GPIB-Schnittstelle gesteuert.

2.1. Alternatives Zelldesign, Verstärker und Mikrofon

Ein alternatives Zelldesign, in welchem zwei verbundene Kavitäten einen Helmholtz-Resonator bilden, wird in Abb. 16 gezeigt. Die Messzelle kann direkt auf die Laserdiode aufgesetzt werden. Es muss daher keine Linse verwendet werden. In der Mitte der Messzelle befindet sich der Einlass für das Laserlicht, welches dadurch in eine der beiden Kavitäten geleitet wird. Das Wandmaterial dieser Kavitäten besteht aus poliertem Aluminium, so dass das eingeleitete Laserlicht mehrfach reflektiert wird. Seitlich einführbare Kolben bestimmen die Größe der Volumina. In einem der Kolben befindet sich ein Mikrofon. Beide Kolben sind so dimensioniert, dass sie einen Gasfluss zwischen den Volumina und den Gasanschlüssen erlauben. Die Form des Resonators ist so gewählt, dass die

Resonanzfrequenz im Bereich der maximalen Sensitivität des Mikrofons liegt. Eine Simulation basierend auf der Finite-Elemente-Methode (FEM) mit Comsol Multiphysics zeigt die zu erwartende Eigenfrequenz des Resonators (Abb. 18).

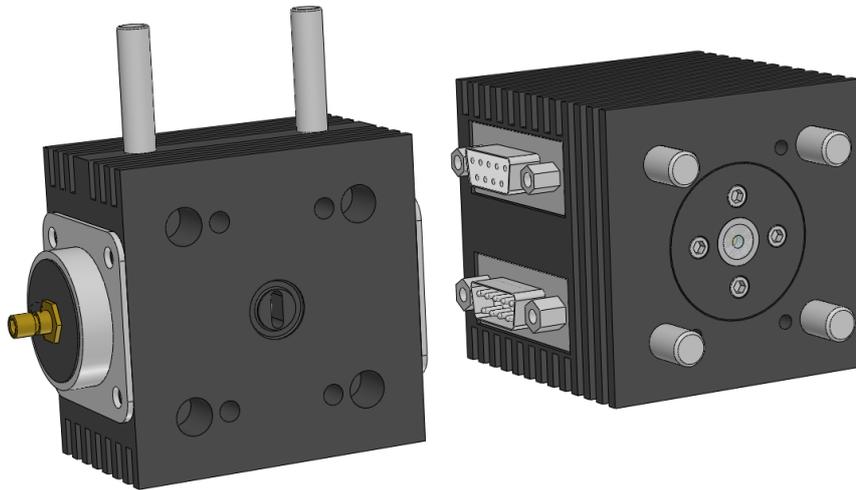


Abb. 16 Helmholtz-Resonator (links) und 2,9 μm -Laser (rechts).

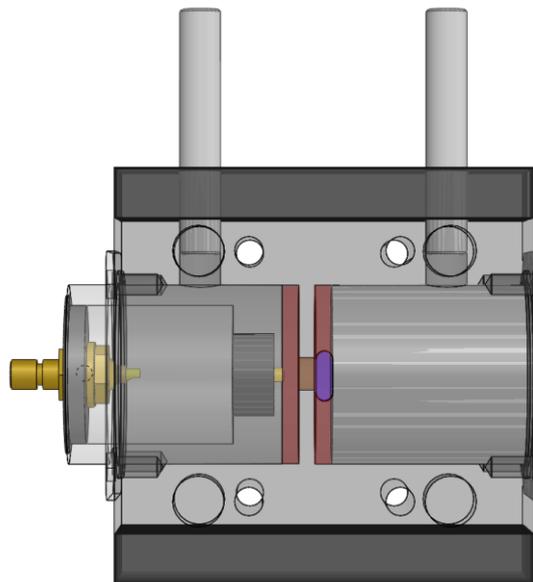


Abb. 17 Erste Version des Helmholtz-Resonators mit kleinem Resonatorvolumen (rot), Gasanschlüssen oben und Öffnung zur Einkopplung des Laserstrahls (blau).

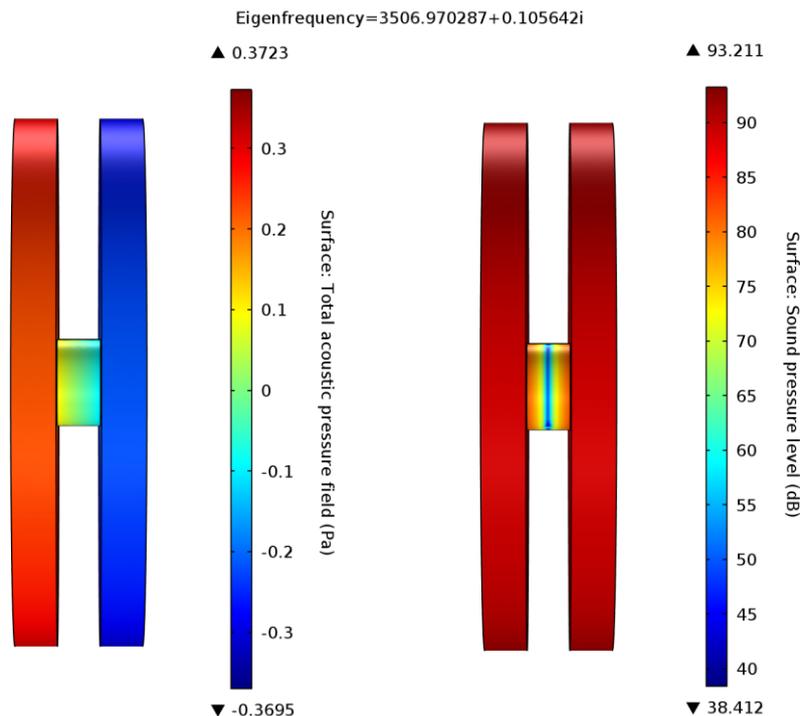


Abb. 18 Comsol-Simulation des akustischen Drucks (links) und des Schalldrucklevels (rechts) des Helmholtz-Resonators bei einer seiner Eigenfrequenzen.

Bei der zweiten Version der Helmholtz-Messzelle ist, im Gegensatz zur ersten Version, die Gaszuführung seitlich angebracht und bildet mit einem veränderbaren Volumen und zwei dünnen Röhrchen einen akustischen Filter, um externe Störgeräusche herauszufiltern und die Sensitivität zu erhöhen. Das Mikrofon wurde zu diesem Zweck leicht versetzt. Die Dimensionen des Resonators bleiben unverändert.

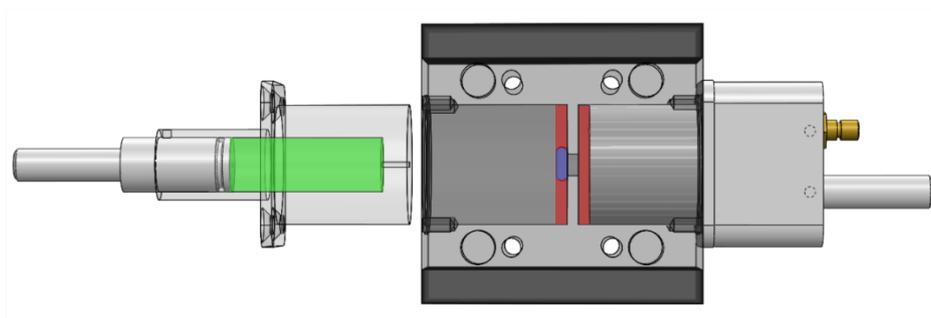


Abb. 19 Zweite Version des Helmholtz-Resonators mit veränderter Gaszuführung, vorgesetztem akustischem Filter (grün), Resonatorvolumen (rot) und Öffnung zur Einkopplung des Laserstrahls.

In einer dritten Version der Helmholtz-Messzelle wird ein *Micro-Electro-Mechanical System* (MEMS)-Mikrofon SPM0408LE5H-TB von Knowles (USA) eingesetzt (Abb. 20). Das Mikrofon besitzt eine im Bereich 100 Hz bis 10.000 Hz nahezu konstante Sensitivität von 126 mV/Pa und lässt sich bis zu einer Temperatur von 100°C betreiben. Die Ausgangsimpedanz beträgt mit etwa 200 Ω nur etwa 1/30 der Ausgangsimpedanz des EK-23029, was die Verwendung von Vorverstärkern mit geringerer Eingangsimpedanz ermöglicht und dessen Wärmerauschen senkt.

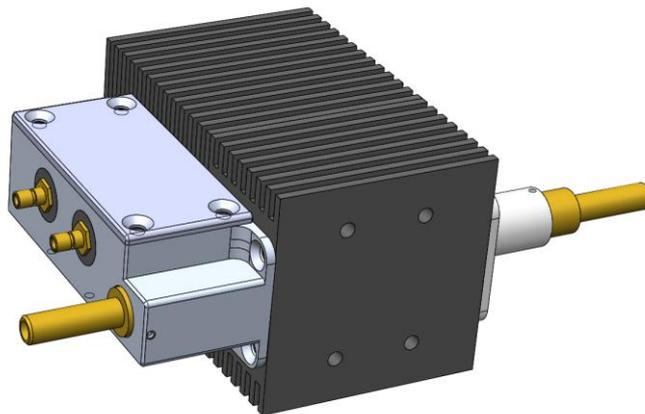


Abb. 20 Dritte Version des Helmholtz-Resonators mit MEMS-Mikrofon und integriertem Verstärker aufgesetzt auf dem 2,9- μm -Laser.

Der Vorverstärker wird zur Minimierung von elektromagnetischen Störeinflüssen möglichst nah am Mikrofon montiert. Mikrofon und Vorverstärker sind zusätzlich durch ein Gehäuse abgeschirmt. Um weitere Störsignale zu filtern, wird eine zweite Mikrofon-Verstärker-Einheit verwendet (Abb. 21). Beide Mikrofone sind gegenüberliegend angeordnet. Ihre Signale sind bei eintretender Helmholtz-Resonanz um 180° phasenverschoben. Gleichphasige Störsignale werden bei Differenzenbildung der Signale eliminiert, die um 180° phasenverschobenen Signale werden konstruktiv addiert.

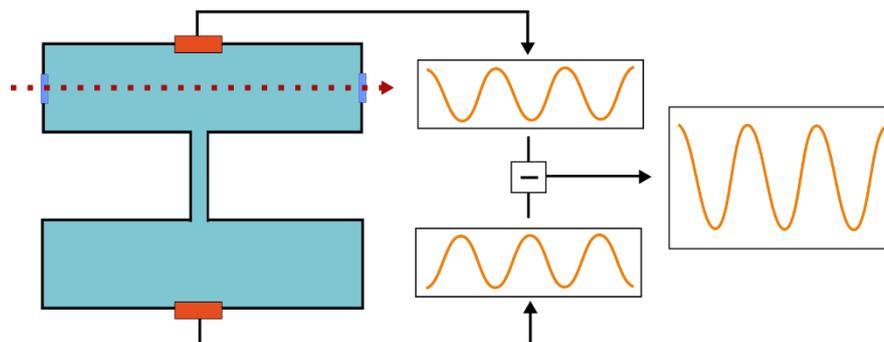


Abb. 21 Schema der differentiellen Messmethode bei einem Helmholtz-Resonator und zwei Detektoreinheiten.

2.2. Soundkarte als AD-Wandler (Software Lock-in-Verstärker)

Als kostengünstige Alternative zum NI-PCI 4474 A/D-Wandler von National Instruments wird eine handelsübliche PC-Soundkarte Xonar DG von Asus (Taiwan) zur Digitalisierung des Messsignals verwendet. Der NI-PCI-4474 A/D-Wandler hat eine Auflösung von 24 Bit, eine Abtastrate von 102,4 kS/s und kann 4 Signale gleichzeitig mit einer maximalen Spannung von ± 10 V entgegennehmen. Im Gegensatz dazu erlaubt die PC-Soundkarte eine Abtastung von 96 kHz mit 24 Bit bei zwei Kanälen gleichzeitig. Die maximale Eingangsspannung beträgt in etwa ± 2 V. Über einen Adapter und einen Spannungswandler werden die TTL-Referenzspannung und das Messsignal in die Soundkarte eingespeist und mit Hilfe eines in Labview programmierten Lock-in-Verstärkers verarbeitet.

2.3. Piezoelektrischer Sensor

In einem alternativen Aufbau wird anstatt eines Mikrofons ein Schwingquarz als Schallwandler verwendet. Eine Miniaturstimmgabel befindet sich im Inneren des evakuierten Gehäuses, das zunächst, wie in Abb. 22 zu sehen, geöffnet werden muss. Im Vakuum besitzt der Schwingquarz eine Resonanzfrequenz von 2^{15} (32.768) Hz. Im geöffneten Zustand ist die Resonanzfrequenz leicht nach unten verschoben.

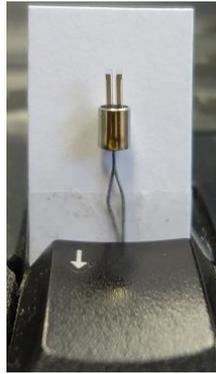


Abb. 22 Bild eines geöffneten Schwingquarzes.

Der geöffnete Schwingquarz kann in die in Abb. 23 zu sehende Halterung eingesetzt werden. Er ist dort mit dem Koaxialstecker elektrisch verbunden. Die Halterung kann jederzeit leicht entfernt werden, was den Austausch defekter Schwingquarze erleichtert. Im unteren Teil der Messzelle ist der Vorverstärker integriert. Der obere Teil besitzt zwei Fenster und Gasanschlüsse. Er wird auf dem unteren Teil montiert und schirmt somit die Schwingquarzhalterung von der Umgebungsluft ab. Der Laserstrahl wird zwischen die Zinken der Miniaturstimmgabel fokussiert. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass die Zinken nicht direkt vom Laserstrahl getroffen werden, da dies zu einem Hintergrundsignal und somit zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt [75]. Die Vorverstärkereinheit besitzt einen Eingangskanal, der es erlaubt, ein elektrisches Signal am Schwingquarz anzulegen. Dies ermöglicht die Charakterisierung des Schwingquarzes im Hinblick auf seine Resonanzfrequenz und seinen Q-Faktor ohne die Verwendung eines Laserstrahls. Aufgrund der geringen Bandbreite der Resonanz wird zur elektrischen Anregung ein AFG2021 Funktionsgenerator von Tektronix (USA) mit einer Frequenzauflösung von 1 μHz verwendet. Dieser liefert auch das Modulationssignal an den LDC-1000 Laserdiodentreiber.

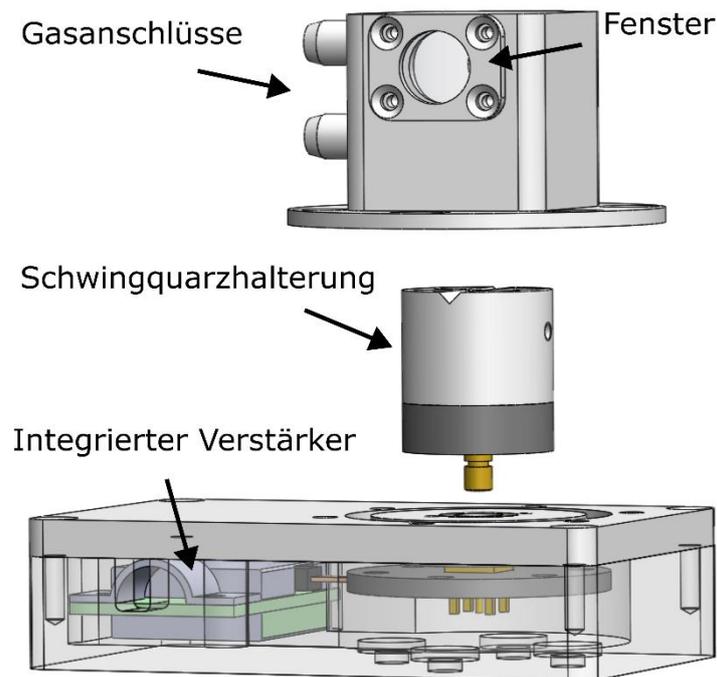


Abb. 23 Messzelle und Verstärkereinheit zur Verwendung des Schwingquarzes als photoakustischer Sensor.

3. Aufbau des QCL-PA-Systems

Das hier beschriebene PA-System, welches auch die Quantifizierung von N_2O ermöglichen soll, basiert auf einem $4,5\text{-}\mu\text{m}$ -Quantenkaskadenlaser von AdTech Optics (USA) und erlaubt die Anregung der N_2O -Moleküle bei ihrer stärksten Absorptionsbande. Im Vergleich zum Spektralbereich um $2,9\text{ }\mu\text{m}$ ist der Absorptionskoeffizient bei $4,5\text{ }\mu\text{m}$ 10 bis 20-mal größer. Die Laserdiode liefert eine maximale optische Leistung von 134 mW und emittiert je nach Stromfluss und Temperatur mit einer Wellenlänge zwischen 4530 nm und 4540 nm. Durch ein integriertes Peltier-Element wird die Temperatur der Laserdiode geregelt. Die dabei entstehende Abwärme wird durch eine Kompaktwasserkühlung abgeführt. Als TEC-Treiber wird ein TEC-1089 und als Laserdioden-Treiber ein LDD-1124 von Meerstetter Engineering GmbH (Schweiz) verwendet (Abb. 25). Beide Treiber sind nicht mit Labview kompatibel, weshalb die Steuerung mit Hilfe einer durch Labview gesteuerten Mikrocontroller-Plattform (Arduino) stattfindet. Mit Hilfe der Mikrocontroller-Plattform werden kurze Spannungspulse am Tasteranschluss des TEC-Trei-

bers angelegt und simulieren Tastendrucke, die die Solltemperatur des Treibers schrittweise erhöhen bzw. absenken. Eine Rechteckspannung am Eingang des LD-Treibers wirkt als Trigger, um die Frequenz der internen Modulation des LD-Treibers zu steuern. Dies ist notwendig, da der LD-Treiber trotz interner Modulationsmechanismen die Frequenz nicht als Referenz ausgeben kann, was eine Lock-in-Verstärkung unmöglich machen würde. Die interne Modulation ist auf eine sinus- bzw. dreiecksförmige Modulation begrenzt, eine ON/OFF- Modulation ist nicht möglich.

Der kollimierte Laserstrahl wird mit Hilfe zweier Goldspiegel durch zwei Messzellen geführt. Die erste Messzelle kann mit einem zu untersuchenden Gasgemisch gefüllt werden. Die zweite Messzelle wird mit einer hohen Konzentration (ca. 1000 ppm) N_2O gefüllt und verschlossen. Sie dient der Stabilisierung der Wellenlänge am Absorptionsmaximum (siehe 3.1). Beide Messzellen enthalten ein EK-23029 Mikrofon, welche über einen Vorverstärker mit einem NI-PCI 4474 Datenerfassungsmodul verbunden sind. Das Signal der Messzelle wird mit einem softwarebasierten Lock-in-Verstärker bei $2f$, das Signal der Referenzzelle bei $3f$ demoduliert. Die Feuchte und die Temperatur des zu untersuchenden Gasgemisches wird mittels eines HYT 221 Feuchte- und Temperatursensors von IST AG (Schweiz) bestimmt. Dieser wird über eine I²C-Schnittstelle mit Hilfe des Arduino ausgelesen. Das gesamte System ist in einem mobilen Gehäuse integriert (Abb. 27).

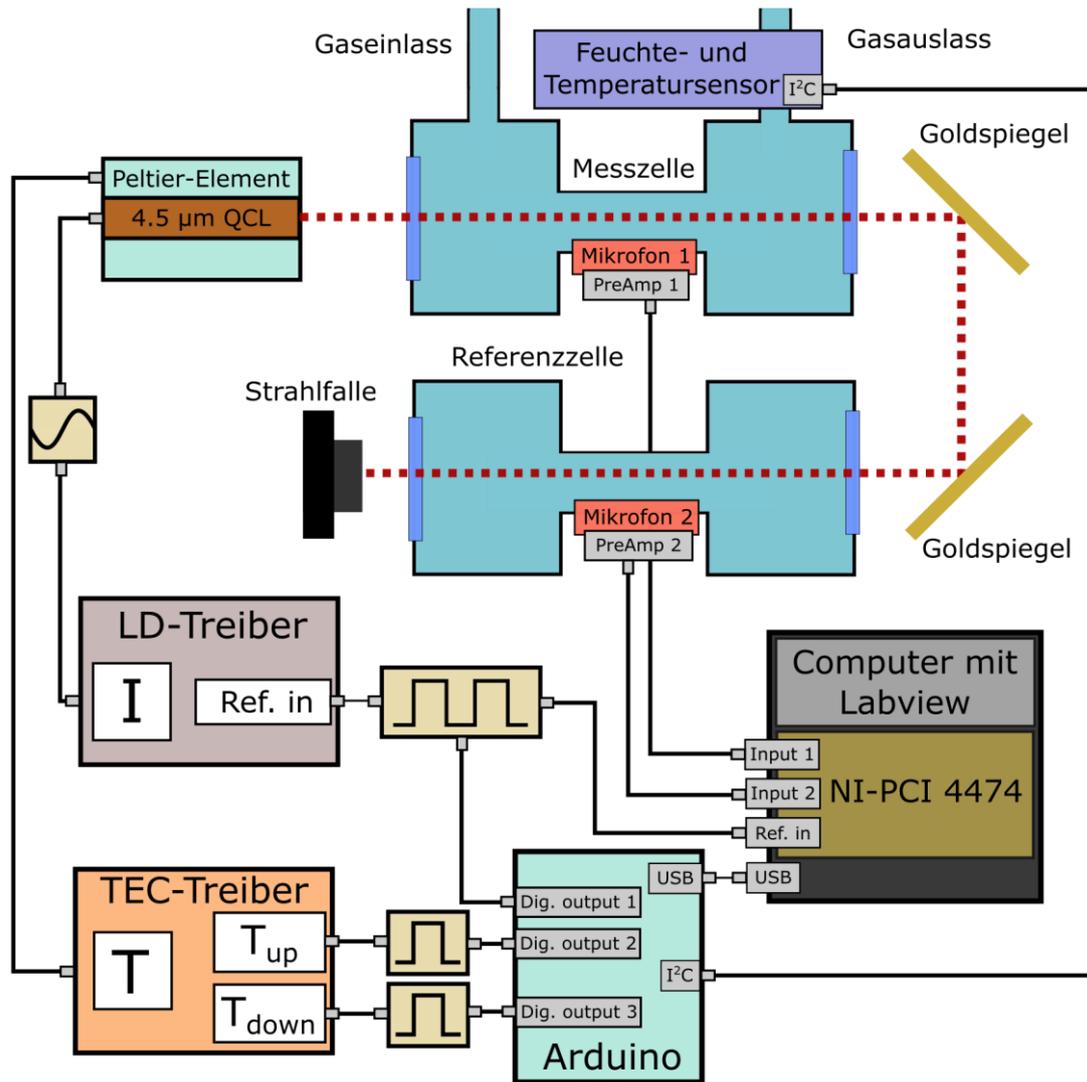


Abb. 24 Schematische Darstellung des QCL-PA-Systems.

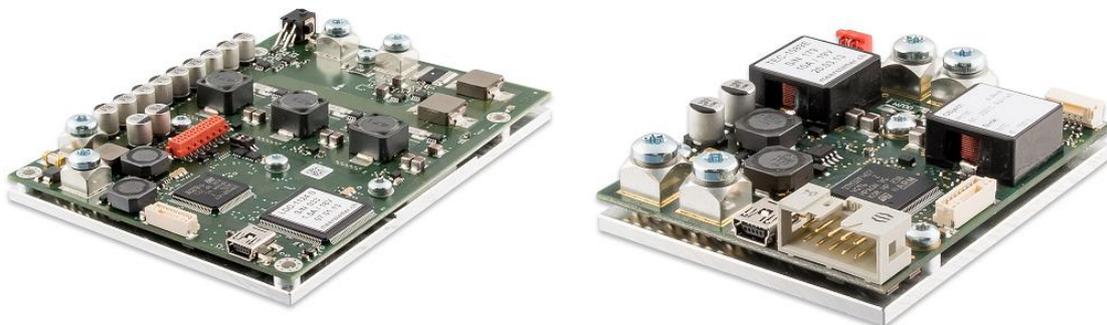


Abb. 25 TEC- und LD-Treiber von Meerstetter Engineering GmbH (Schweiz).

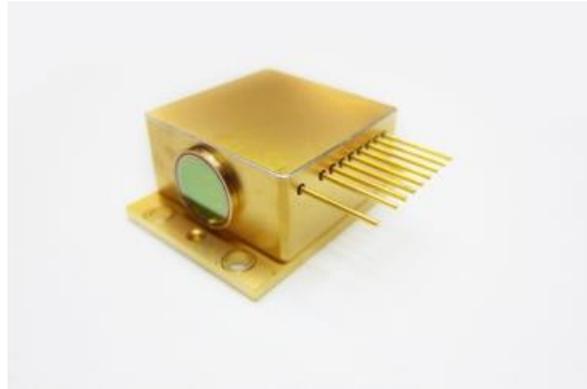


Abb. 26 QCL im HHL-Gehäuse mit integrierter kollimierender Linse (Quelle: EQ Photonics).

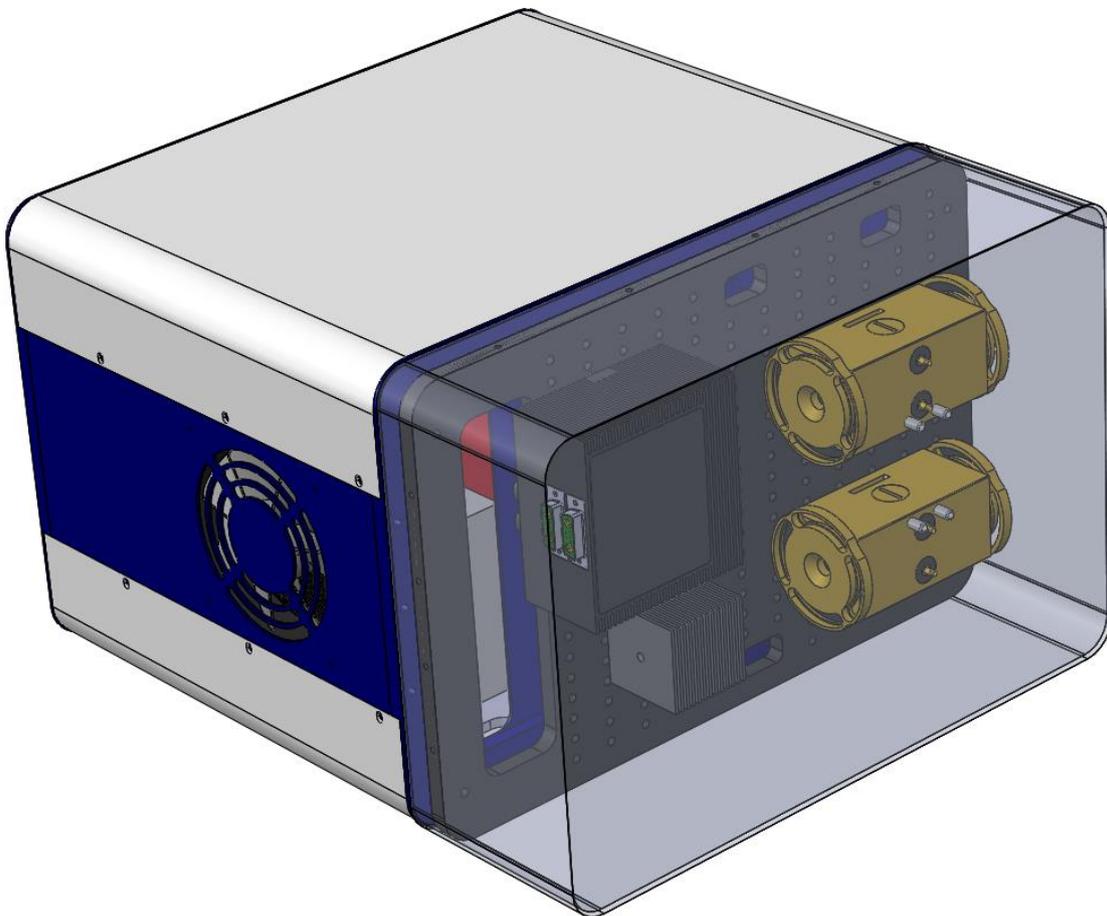


Abb. 27 Mobiles QCL-PA-System inkl. Hardware zur Steuerung und Auswertung.

3.1. Wellenlängenstabilisierung

Die emittierte Wellenlänge der Laserdiode wird durch die Betriebstemperatur bestimmt. Die automatische Temperaturregelung des verwendeten TEC-Treibers sorgt dafür, dass

eine ausgewählte Temperatur gehalten wird. Als Sensor wird dabei ein im Gehäuse der Laserdiode verbauter Thermistor verwendet. Im Gegensatz zum 2,9- μm -PA-System ist diese Art der Temperaturregelung im QCL-PA-System jedoch nicht ausreichend, um eine stabile Wellenlänge zu gewährleisten. In der Folge lässt sich die Laseremission nicht auf einer gewählten Wellenlänge halten. Daher ist im QCL-PA-System eine Wellenlängenstabilisierung implementiert, die als Regelgröße das PA-Signal einer Referenzzelle verwendet. Die Referenzzelle ist mit 1000 ppm N_2O gefüllt. Anders als in der Messzelle wird das PA-Signal der Referenzzelle bei der dreifachen Anregungsfrequenz ($3f$) demoduliert. Bei Wellenlängenmodulation über ein Absorptionsmaximum stellt das $3f$ -Signal die Ableitung des $2f$ -Signals dar. Somit ist das $3f$ -Signal am Absorptionsmaximum gleich Null. Ist die Wellenlänge zu lang, ist das $3f$ -Signal negativ. Ist die Wellenlänge zu kurz, ist das $3f$ -Signal positiv. Die Temperatur der Laserdiode kann basierend auf dem Vorzeichen des $3f$ -Signals erhöht oder vermindert werden. Ist das $3f$ -Signal in einem bestimmten Intervall um Null, ist keine Nachregelung notwendig. Voraussetzung für diese Art der Wellenlängenstabilisierung ist, dass die Temperatur zu Beginn der Messung manuell auf das Absorptionsmaximum eingestellt wird.

4. Steuerungs- und Auswertesoftware

Die Steuer- und Auswertesoftware wurden komplett in Labview programmiert. Hauptbestandteil ist der Lock-in-Verstärker, der auf einem von National Instruments entwickelten Demo-VI (Virtuellen Instrument) basiert und leicht abgeändert wurde. Die Software ermöglicht Rampen der Laserdiodentemperatur, um wahlweise Absorptionsmaxima oder die Resonanzfrequenz der Messzelle zu suchen. Die Wellenlängenstabilisierung ermöglicht es trotz Schwankungen der Laserdiodentemperatur eine konstante Wellenlänge am Absorptionsmaximum zu halten. Ein Arduino wird als Schnittstelle zur Steuerung der Laserdiode und zum Auslesen des Feuchtesensors verwendet. Labview bietet dazu passende Treiber an. Zur Umsetzung dieser Funktionen in einem einzigen interaktiven Labview-Programm wird eine Zustandsmaschine verwendet. Der Vorteil der Zustandsmaschine gegenüber Sequenzen ist Flexibilität und Kontrolle. Bei flachen Sequenzen gibt es eine definierte Reihenfolge der einzelnen Zustände und der Anwender kann bis zum

Ende der Sequenz nicht mit dem Programm interagieren. Zustandsmaschinen können beliebig zwischen den einzelnen Zuständen wechseln und Interaktionen sind in jedem Zustand möglich.

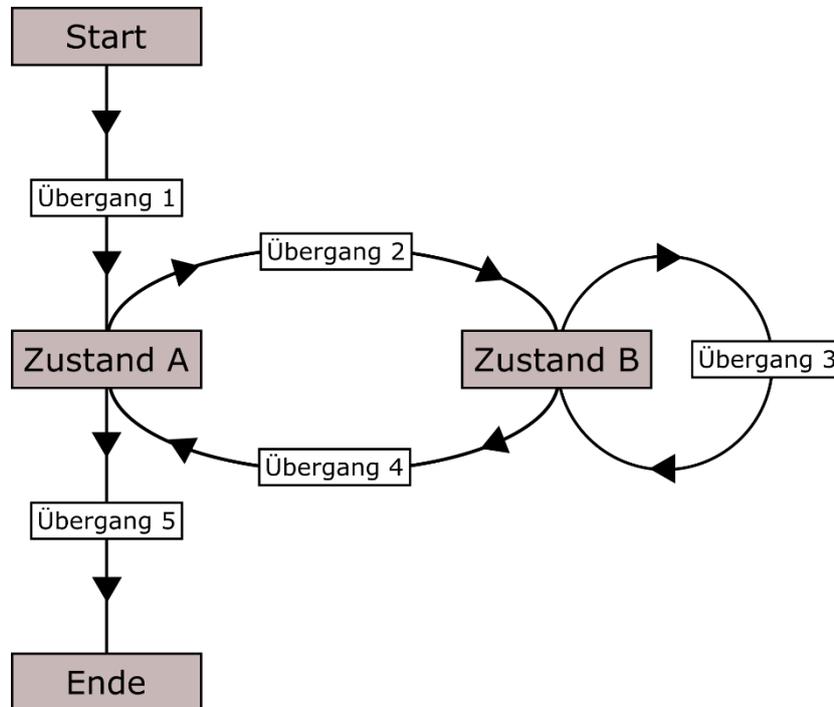


Abb. 28 Schematische Darstellung einer Zustandsmaschine (*state machine*).

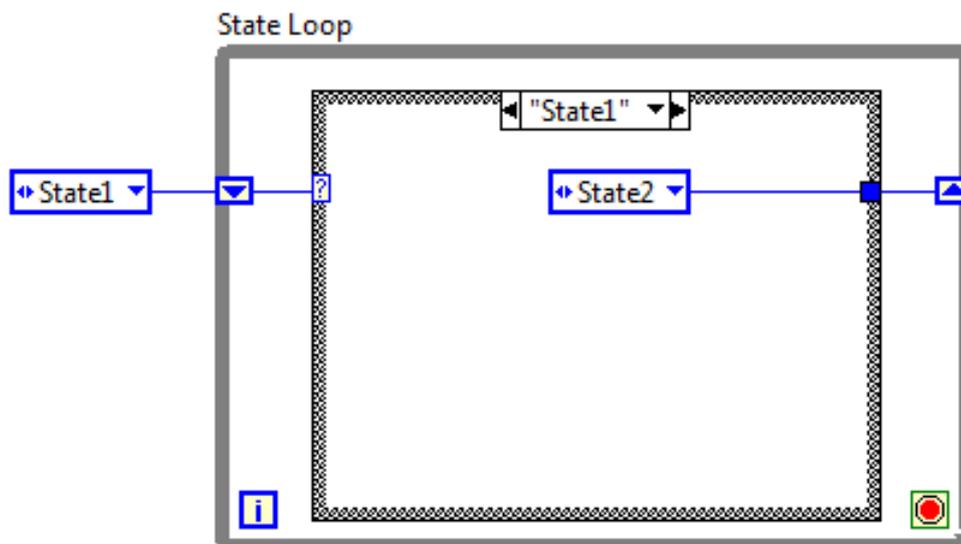


Abb. 29 Implementierung einer Zustandsmaschine in Labview.

5. Messaufbau und Durchführung

5.1. Bestimmung der optimalen Versuchsparameter

Laserdiodentemperatur, Laserdiodenstrom, Modulationsfrequenz, Modulationstiefe und Modulationsart sind die zentralen Versuchsparameter. Da die Optimierung dieser Parameter ein vorhandenes PA-Signal erfordert, können sie nicht unabhängig voneinander optimiert werden. Einige Startparameter müssen zuvor sinnvoll gewählt werden. Die optimale Modulationsfrequenz bzw. Resonanzfrequenz der PA-Zelle ist oftmals aus der Simulation der PA-Zellen-Geometrie näherungsweise bekannt oder kann mit einem integrierten Mikrofon bestimmt werden, wenn ein solches integriert ist. Als Modulationsart kann zunächst die ON-OFF-Modulation gewählt werden, da die Modulationstiefe dabei entfällt. Die Laserdiodentemperatur und der Laserdiodenstrom bestimmen die Leistung und die Wellenlänge des Lasers. Diese Abhängigkeit ist im Datenblatt der Laserdiode über meist wenige Messpunkte beschrieben. Zur genauen Bestimmung der Wellenlänge der Laserdiode kann ein Spektrometer verwendet werden. Steht kein passendes Spektrometer zur Verfügung, kann die Wellenlänge mit Hilfe eines Vergleichs des Absorptionsprofils mit einer Datenbank bestimmt werden. Dazu wird ein Gas in ausreichend hoher Konzentration und mit Absorptionsmaxima innerhalb des Wellenlängenbereichs des Lasers in die PA-Zelle geleitet. Eine Temperaturrampe bei festem Laserdiodenstrom sollte bei richtiger Wahl der übrigen Parameter ein Absorptionsspektrum ergeben. Durch Abgleich mit der HITRAN Datenbank kann die Wellenlänge bestimmt werden. Wird eine andere Modulationsart gewählt, muss beachtet werden, dass das Absorptionsspektrum je nach Art entsprechend die 1. oder die 2. Ableitung des ON-OFF-Spektrums ergibt. Die Modulationstiefe kann dabei näherungsweise über die Strom-Wellenlängen-Transferfunktion der Laserdiode bestimmt werden. Auch der Spannungs-Strom-Umrechnungsfaktor des Laserdiodentreibers muss dabei beachtet werden. Eine experimentelle Bestimmung der optimalen Modulationstiefe kann anschließend über das PA-Signal erfolgen.

5.1.1. 2,9- μm -PA-System mit piezoelektrischem Sensor

Die Resonanz des piezoelektrischen Sensors hat eine geringe Halbwertsbreite. Eine grobe Abschätzung der Resonanzfrequenz ist nicht ausreichend, da die Justage des Laserstrahls

ein PA-Signal erfordert. Eine genaue Bestimmung der Resonanzfrequenz ist daher unerlässlich. Dies erfolgt über eine elektrische Anregung der Miniaturstimmgabel mit einer sinusförmigen Spannung und gleichzeitiger Aufzeichnung des Stromflusses. Dabei wird die Frequenz in mHz-Schritten im Bereich der zu erwartenden Resonanz erhöht. Wichtig dabei ist, dass für wechselnde Gaskompositionen die Resonanzfrequenz immer wieder neu bestimmt werden muss. Nach erfolgreicher Bestimmung der Resonanzfrequenz kann das PA-Signal zur Justage des Laserstrahls verwendet werden. Dabei wird eine 2f-Modulation gewählt.

5.1.2. QCL-PA-System

Das QCL-PA-System basiert auf einem OEM-Laserdiodentreiber. Durch die stark begrenzten Schnittstellen und der fehlenden Möglichkeit der Integration des Treibers in Labview gibt es Einschränkungen in der Durchführung. Eine ON-OFF-Modulation sowie eine automatische Kontrolle der Modulationstiefe und -frequenz sind nicht möglich. Daher ist es unerlässlich die Resonanzfrequenz der Zelle vorher anderweitig zu bestimmen. Da die hier verwendete PA-Zelle bei ähnlichen Gasgemischen bereits im 2,9- μm -Aufbau verwendet wurde, ist die Resonanzfrequenz bereits bekannt. Bei längeren Messungen muss aufgrund einer Temperaturdrift die Wellenlängenstabilisierung aktiviert werden.

5.2. Bestimmung der Sensitivität

Zur Bestimmung der Sensitivität der PA-Systeme werden vorgemischte Kalibriergase von der Westfalen AG (Deutschland) verwendet. Die Konzentrationen 100%, 1%, 2000 ppm, 200 ppm und 20 ppm N_2O in Stickstoff werden über eine Anordnung von Schläuchen, Nadelventilen und Schwebkörper-Durchflussmessern der Firma Rota (Deutschland) mit Stickstoff bzw. Luft gemischt, um die gewünschte N_2O -Konzentration zu erhalten. Zur Steuerung der Luftfeuchte des Gasgemisches wird ein Teil des Stickstoffs bzw. der Luft durch Wasser geleitet. Das anschließende Gemisch wird dem PA-System zugeführt und vermessen. Jede Messung wird dabei siebenmal durchgeführt.

5.3. Vergleich der Lock-in-Verstärker

Um einen Vergleich verschiedener Lock-in-Verstärker zu ermöglichen, wird das Ausgangssignal des Mikrofonverstärkers parallel an einem SR850 Lock-in-Verstärker von

Stanford Research (USA) und an einem NI-PCI 4474 Datenerfassungsmodul von National Instruments (USA) angelegt. Das Datenerfassungsmodul ist in einem PC verbaut, auf welchem ein softwaregestützter Lock-in-Verstärker unter Labview das Signal verarbeitet. Die Zeitkonstante beträgt in beiden Lock-in-Verstärkern 300 ms. Verschiedene N_2O -Konzentrationen werden mit dem 2,9- μm -PA-System vermessen und die relative Standardabweichung beider Lock-in-Verstärker verglichen. Die Messungen finden bei einem durchschnittlichen Laserdiodenstrom von 160 mA, einer Laserdiodentemperatur von 27,6 °C und einer Modulationsfrequenz von 2 kHz statt. Die Modulationsart ist eine 2f-Modulation mit einer Modulationstiefe von 12 mA. Jede Messung wird siebenmal durchgeführt.

In einem zweiten Versuch wird nach dem gleichen Prinzip die relative Standardabweichung zweier softwaregestützter Lock-in-Verstärker bei verschiedenen N_2O -Konzentrationen verglichen. Dabei unterscheiden sich die beiden in der Wahl ihrer Analog-Digital-Wandler. Ein System verwendet ein NI-PCI 4474 Datenerfassungsmodul, das andere eine Standard-PC-Soundkarte. Bei der Soundkarte wird das TTL-Referenzsignal durch einen vorgeschalteten Spannungsteiler halbiert, um die maximale Eingangsspannung der Soundkarte nicht zu überschreiten. Verglichen werden die beiden im QCL-PA-System bei einer durchschnittlichen Laserdiodentemperatur von 320 mA, einer Laserdiodentemperatur von 20,1 °C und einer Modulationsfrequenz von 2 kHz. Die Modulationsart ist eine 2f-Modulation mit einer Modulationstiefe von 30 mA. Jede Messung wird siebenmal durchgeführt.

5.4. Extraktion mittels Membransystem

Um eine Messung der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase mittels der PA-Systeme zu ermöglichen, muss zuvor eine Extraktion des N_2O s durchgeführt werden. Zwei Methoden, die im Folgenden untersucht werden, sind die Extraktion mittels eines Membransystems und mittels Ausblasen. Abb. 30 zeigt den Aufbau, der zur Messung der N_2O -Konzentration in einer Wassersäule über eine Membran verwendet wurde. Dabei wird eine Wassersäule in Intervallen mit reinem N_2O durchspült. Über eine Pumpe wird kontinuierlich Wasser dem Membransystem zugeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Partialdrücke an den Membranoberflächen diffundiert N_2O durch die Membran und wird

durch ein Trägergas (Luft) zum PA-System transportiert. Gleichzeitig wird die N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase mit einem elektrochemischen Sensor von Unisense (Dänemark) gemessen.

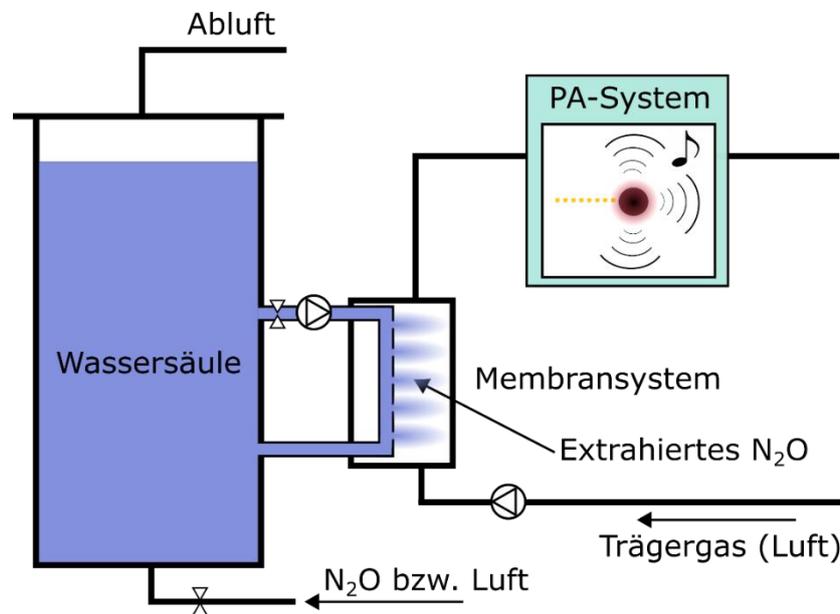


Abb. 30 Schematischer Aufbau der Bestimmung der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase einer Wassersäule mittels Membranextraktion.

5.5. Extraktion mittels Ausblasen

Verunreinigungen in der zu untersuchenden Flüssigkeit können die Extraktion mittels Membransystem erschweren bzw. unmöglich machen. Trotz Filtration kann es zu einem Verstopfen der Poren kommen, was die Extraktionseffizienz und somit die anschließende Messung beeinflusst. Abb. 31 zeigt den Versuchsaufbau zur Extraktion mittels Ausblasen. Zur Extraktion wird ein gewisses Volumen der mit N_2O beladenen Flüssigkeit in einen Turm gepumpt und anschließend mit Luft durchspült. Um ein gleichmäßiges und feines Blasenbild zu erzeugen, wird das Trägergas durch einen porösen Stein gepumpt. Dies erhöht die Oberfläche der Gasbläschen und somit die Diffusion des N_2O von der flüssigen in die Gasphase. Das beladene Trägergas wird dem PA-System zugeführt und die N_2O -Konzentration bestimmt. Gleichzeitig wird die N_2O -Konzentration im Bioreaktor mit einem elektrochemischen Sensor von Unisense (Dänemark) gemessen.

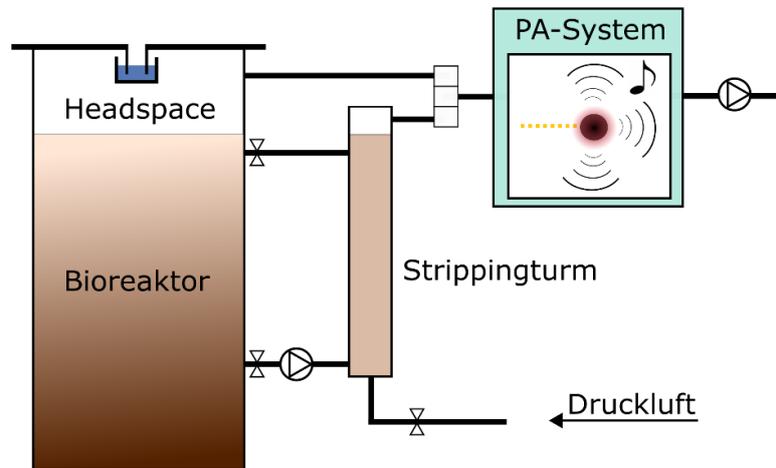


Abb. 31 Schematischer Aufbau der Bestimmung der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase eines Bioreaktors mittels Ausblasen.

IV ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. 2,9- μm -PA-System

1.1. ON-OFF-Modulation

Die in Abb. 32 gezeigten Messungen des 2,9- μm -PA-Systems mittels ON-OFF-Modulation zeigen die Resonanzfrequenzen der PA-Zelle für 200 ppm und reinem N_2O . Eine deutliche Verschiebung des Maximums ist zu erkennen. Dies lässt sich mit der Änderung der Schallgeschwindigkeit, welche von der Dichte abhängt, erklären. Das PA-Signal des reinen N_2O ist um etwa drei Größenordnungen größer. Da der Sensor vorwiegend zur Bestimmung von geringen Konzentrationen ($< 1\%$) verwendet wird, wird in nachfolgenden Versuchen eine Modulationsfrequenz von 4 kHz bzw. 2 kHz (2f-Modulation) verwendet.

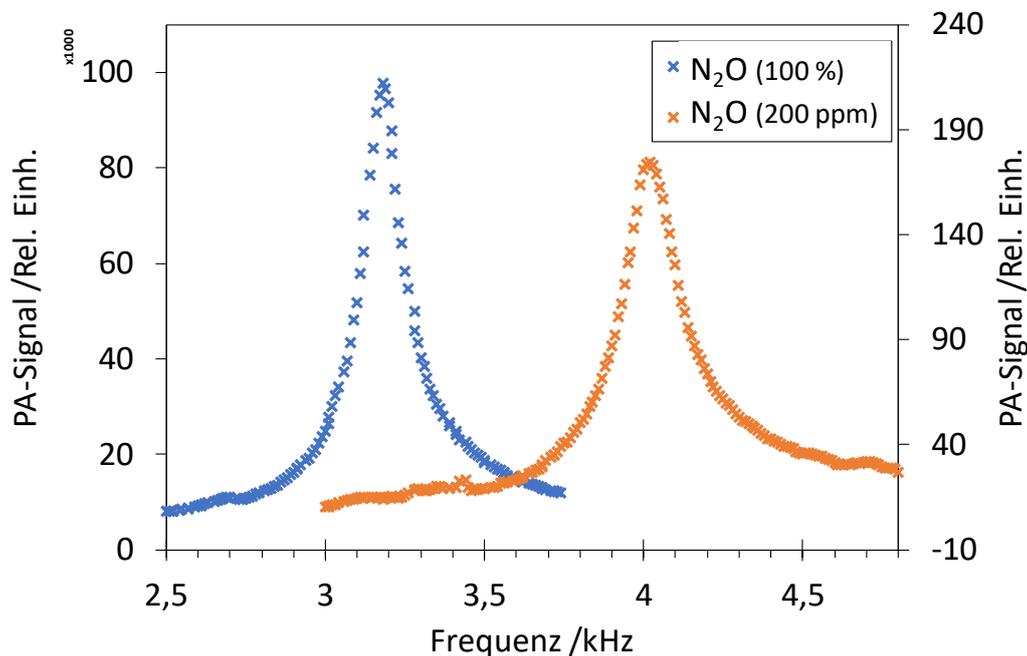


Abb. 32 PA-Signal in Abhängigkeit der Frequenz der Lasermodulation bei reinem N_2O und 200 ppm N_2O (mittlerer Laserdiodenstrom: 80 mA).

Zur Charakterisierung der Laserdiode bezüglich der emittierten Wellenlänge wird das PA-Signal von 70 ppm N_2O in Abhängigkeit der Laserdiodentemperatur aufgezeichnet

(Abb. 33) und mit einer datenbankbasierten Simulation (Abb. 34) verglichen. Die Werte der Simulation basieren auf der HITRAN-Datenbank. Dargestellt werden in Abb. 34 der Absorptionskoeffizient von 70 ppm N_2O und 1 % H_2O im Wellenlängenbereich der Laserdiode. Ein Abgleich der Maxima aus Messung und Simulation (Abb. 35) ermöglicht die Zuordnung der einzelnen Maxima und die Bestimmung einer linearen Übertragungsfunktion. Die Maxima des gemessenen Luftspektrums sind dem H_2O -Anteil der Luft zuzuschreiben. Beim PA-Spektrum mit 70 ppm N_2O handelt es sich offensichtlich um eine Überlagerung des N_2O - und des H_2O -Spektrums. Beide Spektren der Messung zeigen ein deutliches Hintergrundsignal. Zusätzlich nehmen die Signalstärken mit zunehmender Wellenlänge leicht ab. Letzteres kann damit erklärt werden, dass mit zunehmender Laserdiodentemperatur die optische Leistung der Laserdiode und damit das PA-Signal schwächer wird. Das Hintergrundsignal ist auf die hier verwendete Intensitätsmodulation zurückzuführen, welche anfällig gegenüber Absorption des Anregungslichts in Fenster- und Wandsignal ist

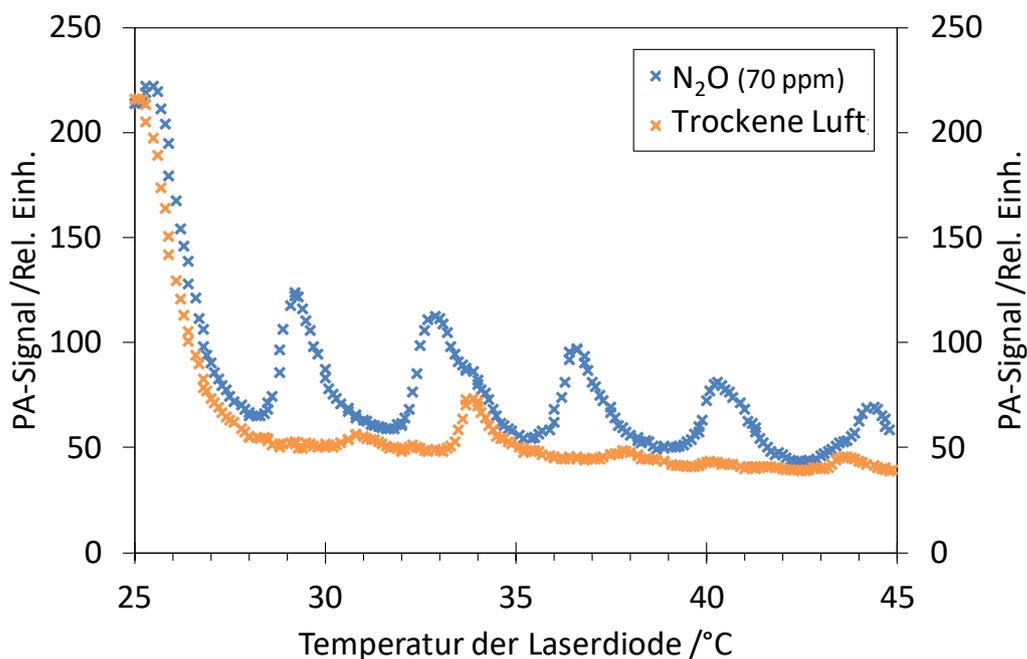


Abb. 33 PA-Signal in Abhängigkeit der Laserdiodentemperatur bei Raumluft und 70 ppm N_2O (mittlerer Laserdiodenstrom: 80 mA, Modulationsfrequenz: 4,002 kHz).

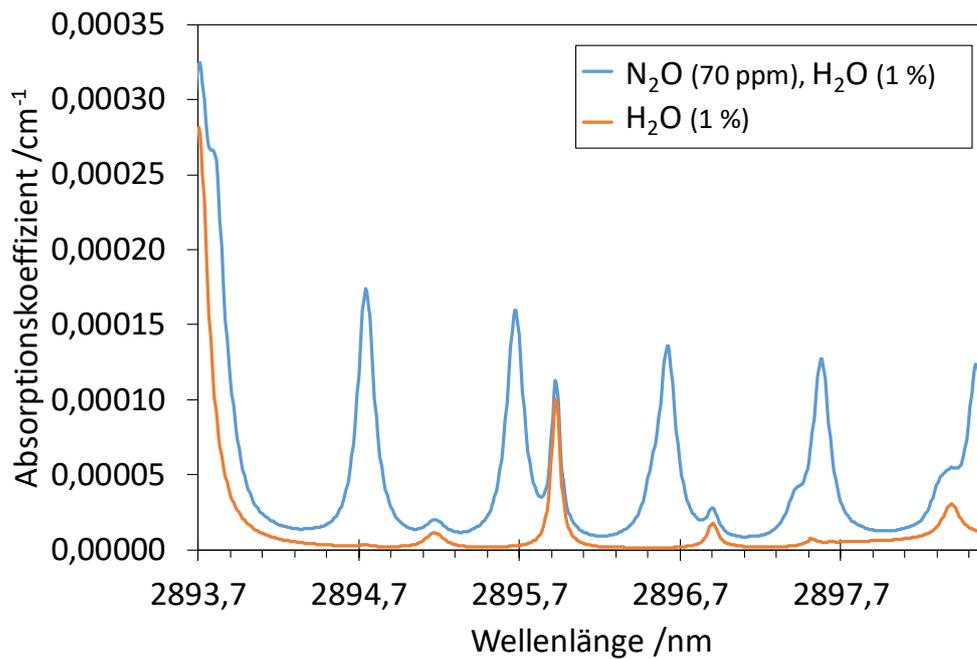


Abb. 34 Absorptionskoeffizienten von H₂O und N₂O in Abhängigkeit der Wellenlänge im Tuningbereich der 2,9- μm -Laserdiode. (Datenbank: HITRAN, Temperatur: 296 K, Druck: 1013 mbar, Linienprofil: Voigt-Profil)

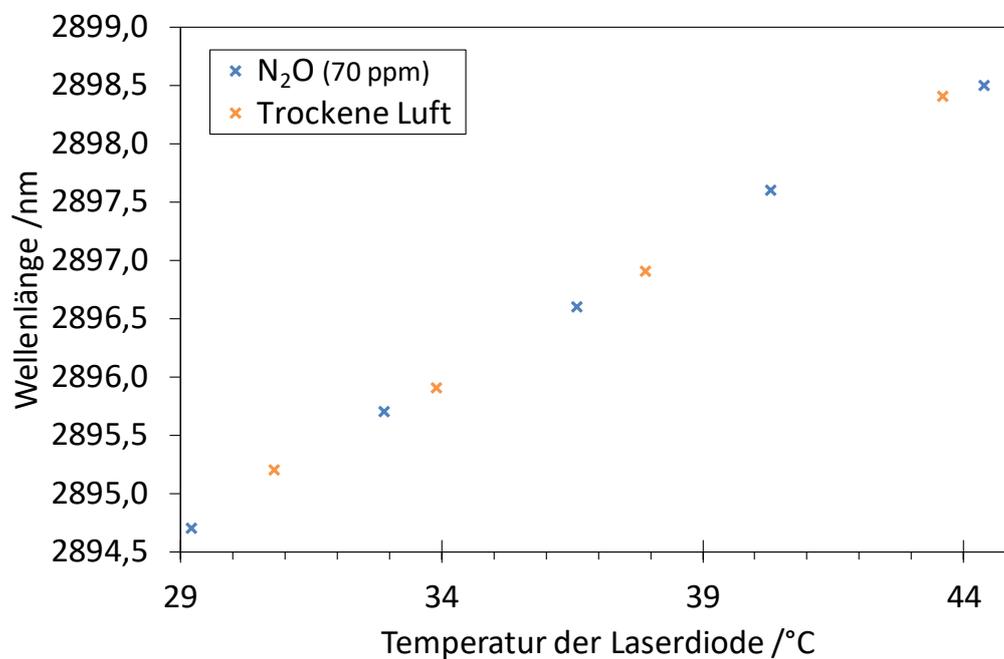


Abb. 35 Zuordnung der Wellenlänge zu der Laserdiodentemperatur der N₂O- und H₂O-Maxima aus den gemessenen PA-Spektren (Abb. 33) und der HITRAN-Simulation (Abb. 34).

In Abb. 36 ist das PA-Signal in Abhängigkeit verschiedener N_2O -Konzentrationen dargestellt. Für die Messung wurde das identifizierte N_2O -Absorptionsmaximum bei 2894,7 nm gewählt. Diese Wellenlänge ermöglicht das höchste Signal und zeigt dabei keine Überlagerung mit H_2O -Absorptionsbanden. Die Messwerte zeigen einen linearen Zusammenhang. Die Nachweisgrenze wird über das 3σ -Verfahren berechnet und ergibt einen Wert von 2,07 ppm.

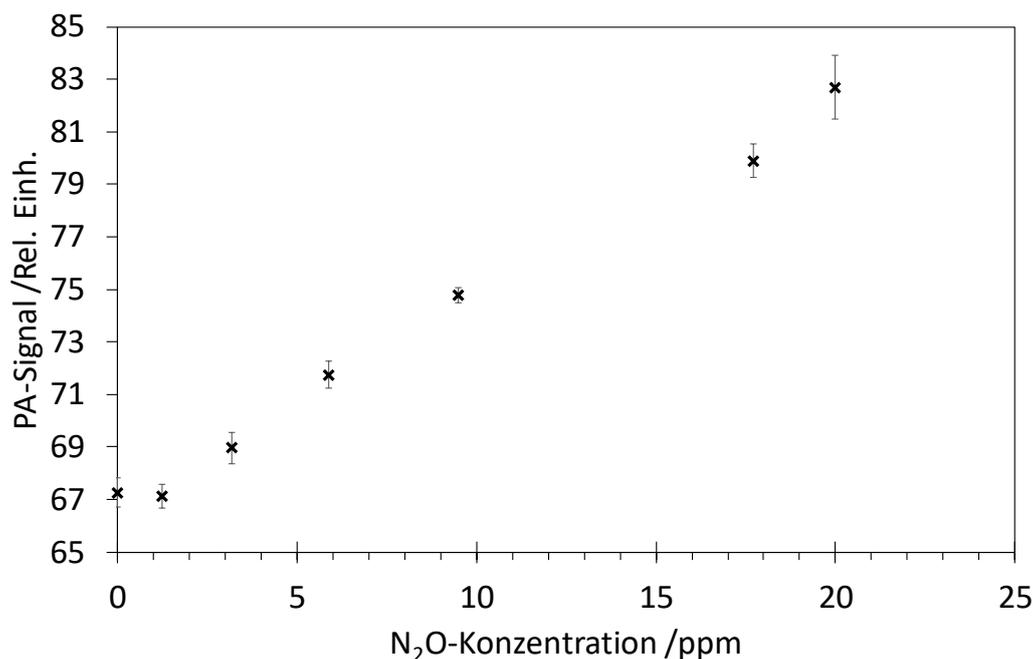


Abb. 36 PA-Signal in Abhängigkeit der N_2O -Konzentration (mittlerer Laserdiodenstrom: 80 mA, Laserdiodentemperatur: 29,2 °C, Modulationsfrequenz: 4,002 kHz, Anzahl der Messungen pro Konzentration: $n = 7$, Fehlerbalken: 3σ).

1.2. 2f-Modulation

Zur Reduktion des Hintergrundsignals und Steigerung der Sensitivität wird im Folgenden eine 2f-Modulation zur Messung der N_2O -Konzentration verwendet. Aufgrund des höheren durchschnittlichen Laserdiodenstroms von 160 mA gegenüber der ON-OFF-Modulation wird eine reduzierte Laserdiodentemperatur von 27,6 °C benötigt, um eine Wellenlänge von 2894,7 nm zu erreichen. In Abb. 37 ist das PA-Signal einer nicht näher bestimmten N_2O -Konzentration in Abhängigkeit der Modulationsamplitude aufgetragen. Die Modulationsfrequenz 2 kHz und somit die Hälfte der Resonanzfrequenz der PA-

Zelle. Die Modulationsamplitude ist hier die Spannung, die am analogen Modulations-
eingang des LDC1005-Laserdiodentreibers angelegt wird. Es ist deutlich zu erkennen,
dass das Signal mit steigender Amplitude zunimmt und bei etwa 0,2 Vrms sein Maximum
erreicht.

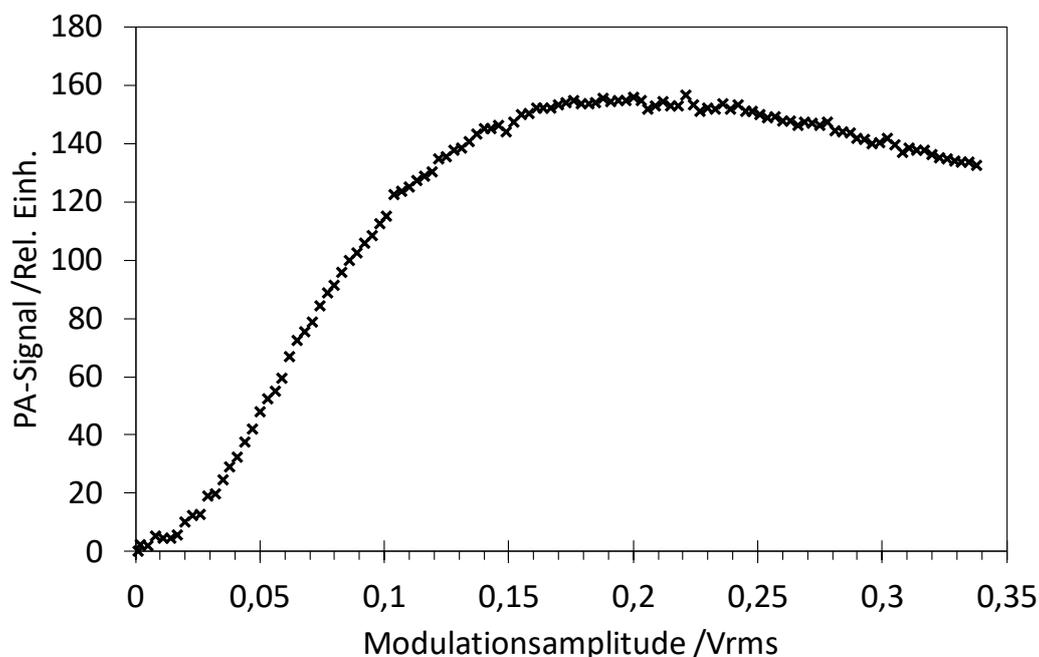


Abb. 37 PA-Signal bei der 2. Harmonischen der Modulationsfrequenz in Abhängigkeit der Modula-
tionsamplitude der Lasermodulation (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentem-
peratur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 2,002 kHz)

Auch beim PA-Signals mittels 2f-Modulationstechnik lässt sich ein deutlicher proportio-
naler Zusammenhang von der N₂O-Konzentration erkennen (Abb. 38). Verglichen mit
den Ergebnissen der ON-OFF-Modulation ist ein deutlich reduzierter Signalhintergrund
und eine kleinere Standardabweichung zu erkennen. Der Blindwert zeigt zudem nicht
dasselbe Ausreißverhalten wie bei der ON-OFF-Modulation. Eine Berechnung der Nach-
weisgrenze ergibt einen Wert von 1,30 ppm.

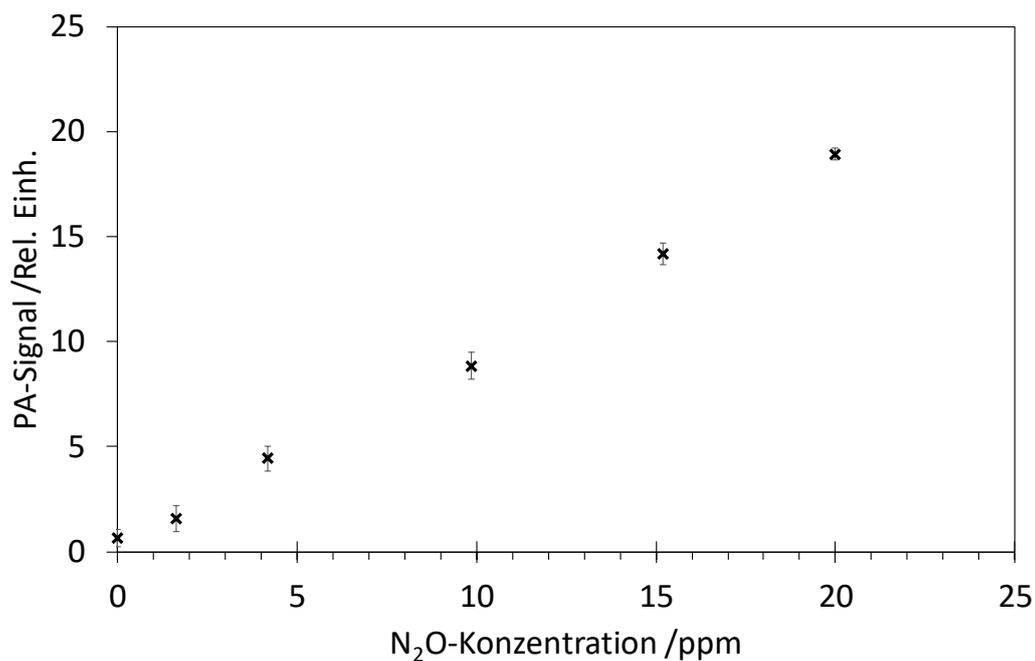


Abb. 38 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration mit 2f-Modulation (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 2,001 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Resonatordurchmesser: 6mm, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

Im Gegensatz zur Messung in Abb. 38 wird in Abb. 39 ein dünnerer Resonator verwendet. Der Resonator mit einem Durchmesser von 4 mm besitzt eine Resonanzfrequenz von etwa 4,1 kHz. Die Modulationsfrequenz der 2f-Modulation wird daher auf 2,049 Hz gesetzt. Alle weiteren Versuchsparameter bleiben gleich. Es ist zu erkennen, dass die Signale um etwa den Faktor 1,75 höher sind als mit dem 6 mm Resonator. Zusätzlich ist die Standardabweichung geringer. Die Nachweisgrenze beträgt 0,82 ppm.

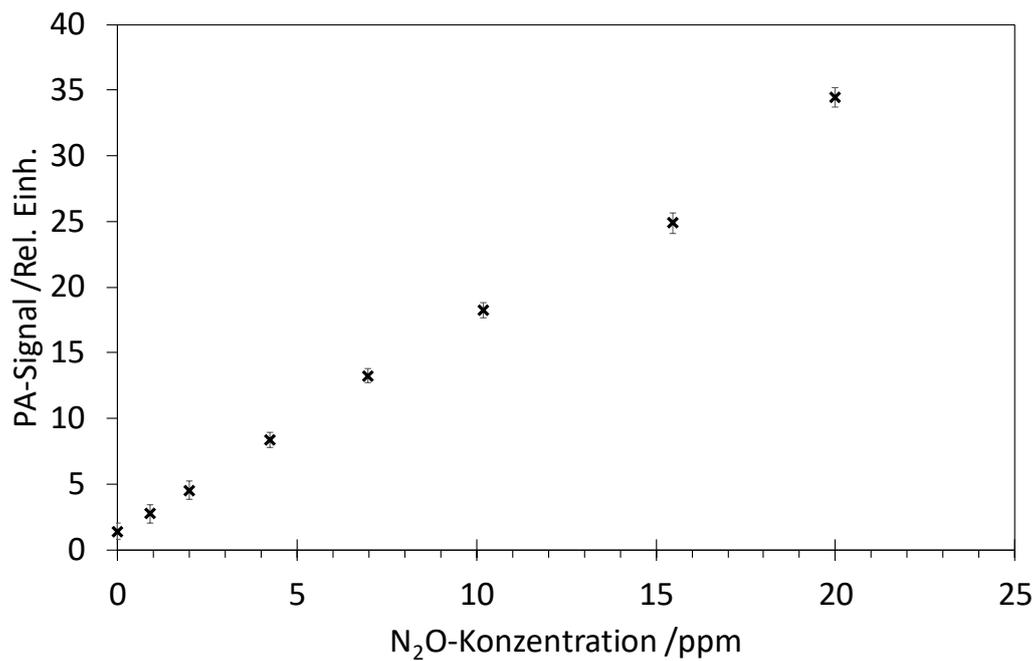


Abb. 39 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration mit 2f-Modulation (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 2,049 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Resonatordurchmesser: 4mm, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Konfidenzniveau: P = 99%).

1.3. Kalibrierung bei hohen Konzentrationen

Das PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration bei Konzentrationen bis zu 1 % zeigt auch bei höheren Konzentrationen einen proportionalen Zusammenhang (Abb. 40). Die Standardabweichung ist aufgrund der Skalierung nicht zu erkennen, liegt aber, relativ zum Messwert gesehen, in der gleichen Größenordnung wie beim Versuch in Abb. 39.

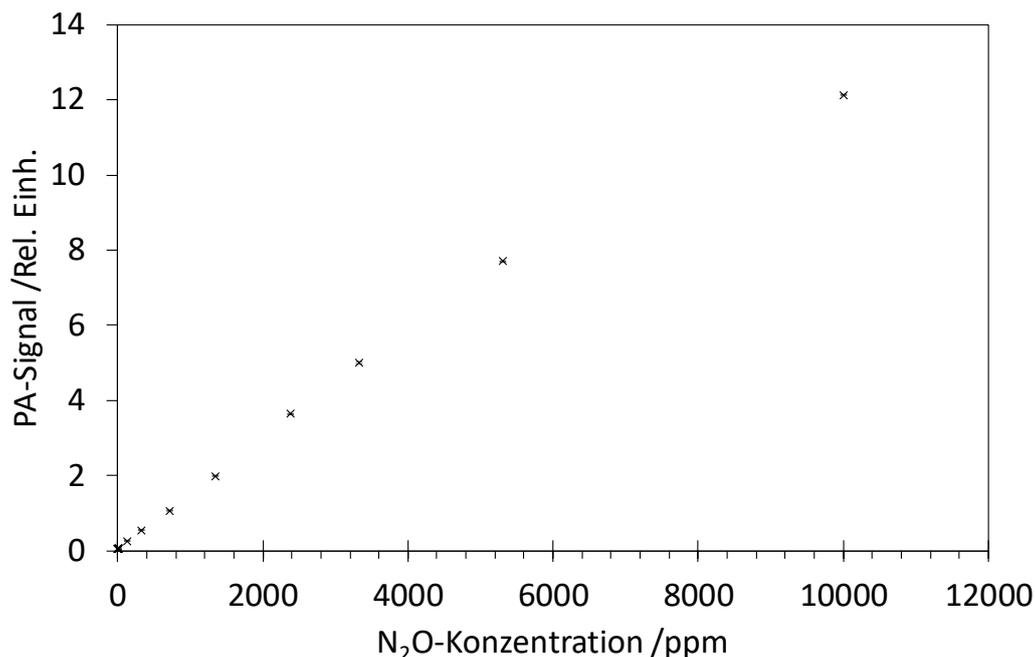


Abb. 40 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration mit 2f-Modulation (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 2,049 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Resonatordurchmesser: 4mm, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

1.4. Test des softwaregestützten Lock-in-Verstärkers

Der Vergleich der relativen Standardabweichung beider Lock-in-Verstärker in Abb. 41 zeigt, dass für alle gemessenen N₂O-Konzentrationen der SR850 Lock-in-Verstärker geringere Abweichungen als der softwarebasierte Lock-in-Verstärker aufweist. Eine genauere Messung erfolgt daher mit dem SR850 Lock-in-Verstärker. In Abb. 42 ist die Auswirkung der erhöhten Standardabweichung der softwarebasierten Variante auf die Nachweisgrenze zu erkennen. Bei ansonsten identischen Versuchsparametern mit dem 6-mm-Resonator ergibt sich für die softwarebasierte Lösung eine Nachweisgrenze von 1,48 ppm gegenüber 1,30 ppm mit dem SR 850 Lock-in-Verstärker. Da für eine praktische und mobile Nutzung des PA-Systems jedoch neben der Sensitivität auch der Preis, die Kompaktheit und die Handhabbarkeit eine wichtige Rolle spielen, ist die softwarebasierte Lösung dem SR 850 vorzuziehen.

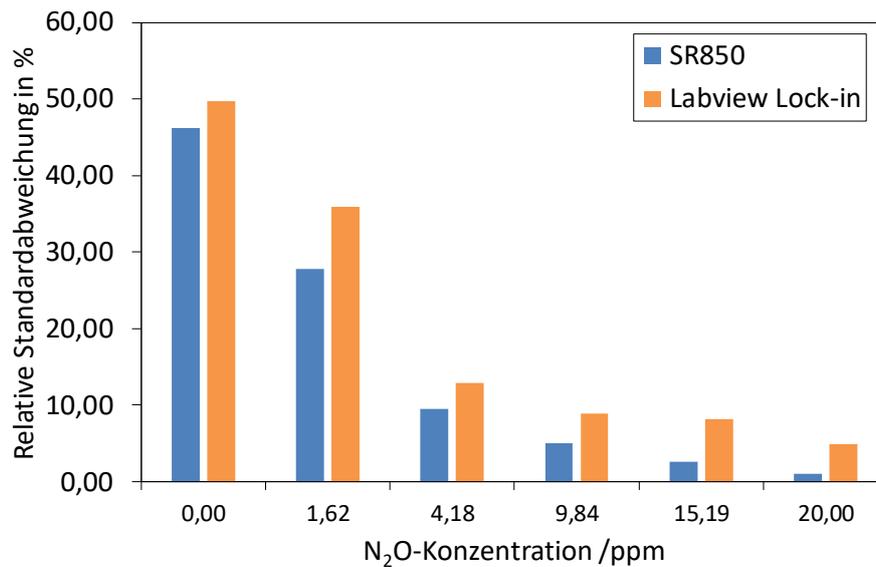


Abb. 41 Relative Standardabweichung in Abhängigkeit der N_2O -Konzentration eines kommerziellen Lock-in-Verstärkers und einer softwaregestützten Variante (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 2,002 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Resonatordurchmesser: 6 mm).

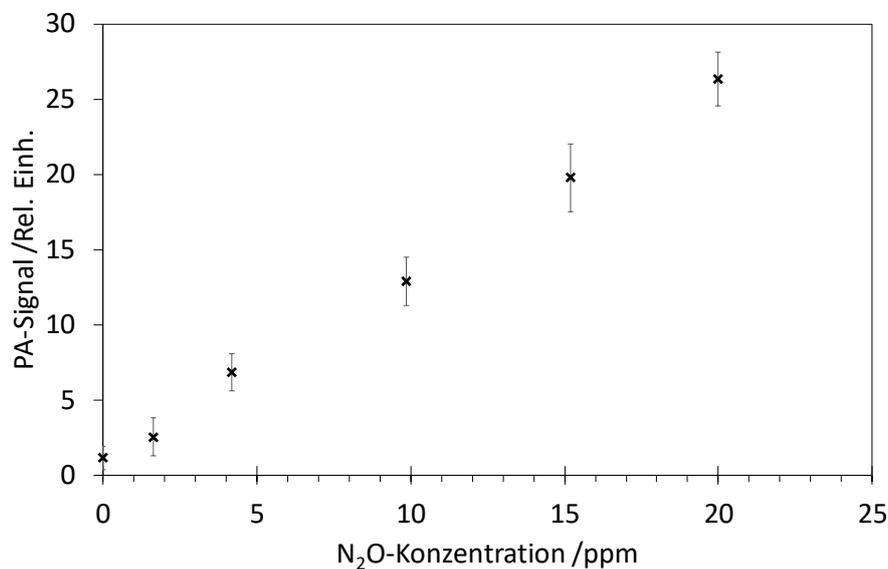


Abb. 42 PA-Signal in Abhängigkeit der N_2O -Konzentration mit 2f-Modulation und softwaregestütztem Lock-in-Verstärker (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 2,001 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Resonatordurchmesser: 6mm, Anzahl der Messungen pro Konzentration: $n = 7$, Fehlerbalken: 3σ).

2. 2,9- μm -PA-System mit alternativem Zelldesign

2.1. Bestimmung der optimalen Parameter

Die PA-Signale des alternativen Zelldesigns in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz ergeben eine Resonanzfrequenz von 3640 Hz (Abb. 43). Die mit Comsol simulierte Resonanzfrequenz von 3506 Hz wird daher im Experiment nicht genau erreicht. Jedoch befindet sie sich in einem Frequenzbereich, der eine hohe Sensitivität des Mikrofons ermöglicht. Die Messung der ON-OFF-Modulation wurde ohne N_2O im inneren der Zelle durchgeführt. Die breitbandige Absorption an den Zellwänden ergibt ein hohes Signal. Dies bedeutet, dass eine ON-OFF-Modulation zum Nachweis von N_2O mit diesem Zelltyp nicht sinnvoll verwendet werden kann. Eine $2f$ -Modulation muss verwendet werden, um die breitbandige Absorption zu umgehen. Die Messung der Resonanzfrequenz mittels $2f$ -Modulation ergibt einen Wert von 1835 Hz.

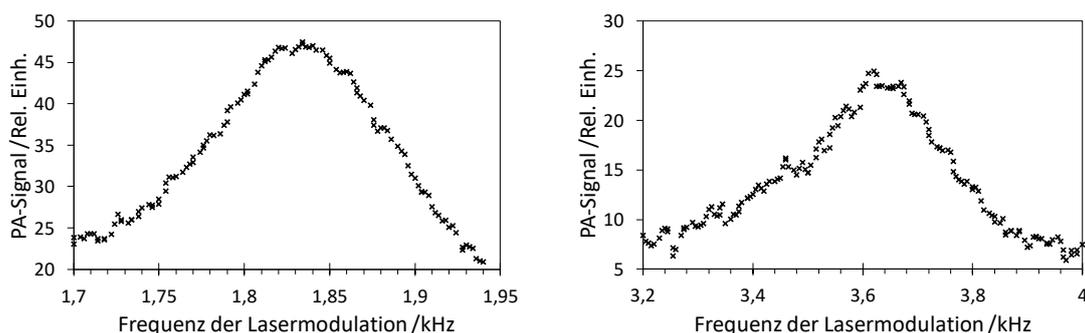


Abb. 43 PA-Signal in Abhängigkeit der Frequenz der Lasermodulation für ON-OFF (links) und $2f$ -Modulation (rechts).

2.2. Bestimmung der Sensitivität

Zur Bestimmung der Sensitivität wurde die zuvor in 2.1 ermittelte Modulationsfrequenz und eine $2f$ -Modulation verwendet. Allgemein und besonders bei geringen Konzentrationen ist eine deutliche Zunahme der Standardabweichung zu erkennen (Abb. 44). Die Nachweisgrenze beträgt 1,98 ppm und liegt damit über dem Wert der beiden Longitudinalresonatoren (4 mm und 6 mm). Das deutlich geringere Zell- als auch Messvolumen

und die Tatsache, dass keinerlei Optiken verwendet werden müssen, machen die alternative PA-Zelle jedoch interessant für Anwendungen, bei denen eine derartige Sensitivität ausreichend ist.

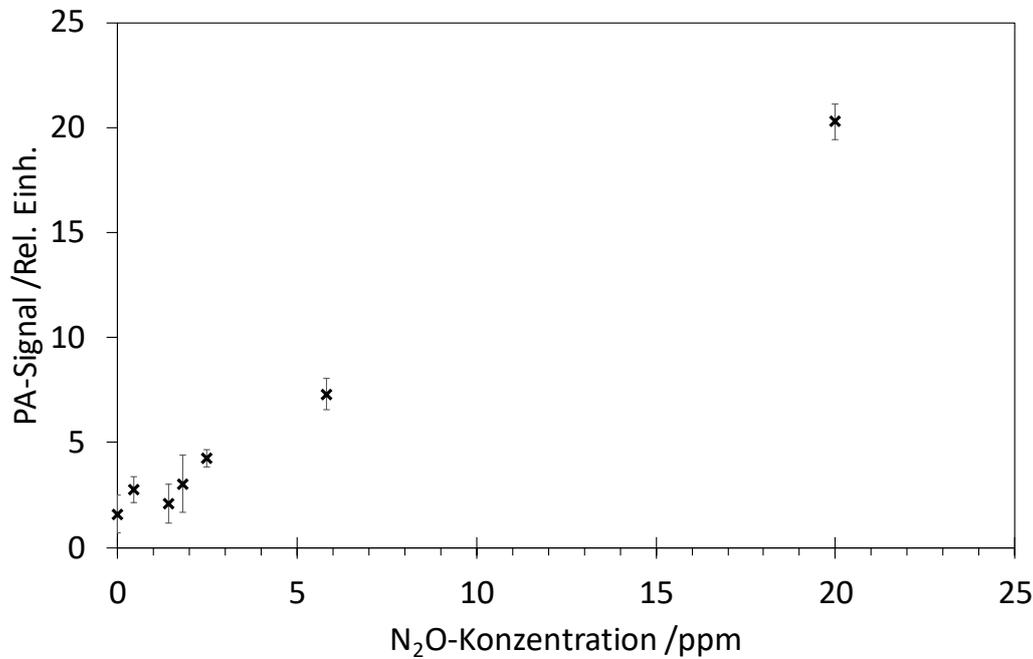


Abb. 44 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration mit 2f-Modulation (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 1,835 kHz, Modulationsbreite: 0,2 V_{rms}, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

2.3. MEMS-Mikrofon und differentielle Messmethode

Der Austausch des Elektretmikrofons gegen ein MEMS-Mikrofon sollte eine höhere Sensitivität des Messsystems ermöglichen. Wie in Abb. 45 zu sehen ist, erhöht sich zwar das Messsignal bei gleichen Konzentrationen auf etwa das Doppelte, jedoch steigt auch die Standardabweichung signifikant an. Dies hat zur Folge, dass die Nachweisgrenze mit 2,75 ppm höher liegt als mit dem Elektretmikrofon. Hinzu kommt, dass das MEMS-Mikrofon äußerst anfällig gegenüber Störgeräuschen ist. Eine sinnvolle Messung bei strömendem Gas war dadurch nicht möglich. Die Messungen wurden daher ausschließlich im *Stop-Flow*-Verfahren durchgeführt. Der Versuch, die Sensitivität mittels zweier MEMS-Mikrofonen und einer differentiellen Messmethode zu erhöhen, war nicht erfolg-

reich. Ein allgemein leicht höherer Messwert wird durch eine deutlich erhöhte Standardabweichung im Bereich zwischen 0 und 5 ppm überkompensiert und führt zu einer Nachweisgrenze von 3,85 ppm. Die Schwankungen der Messwerte scheinen nicht phasengleicher Natur zu sein, da sie ansonsten durch die differentielle Messung eliminiert werden müssen.

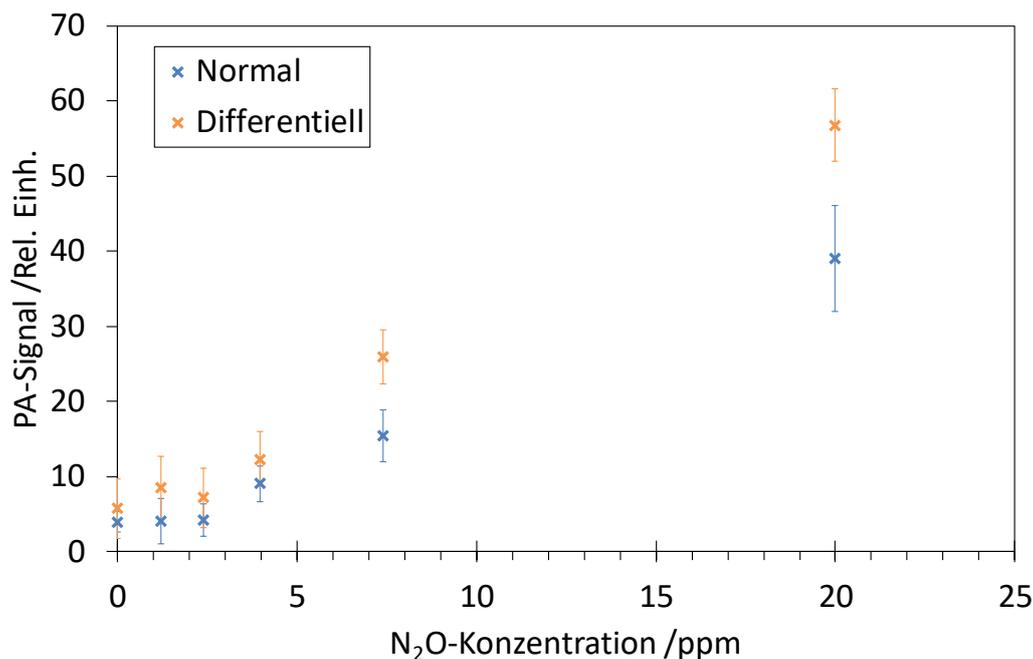


Abb. 45 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration mit 2f-Modulation und normaler und differentieller Messung (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 1,835 kHz, Modulationsbreite: 0,2 V_{rms}, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

2.4. Asymmetrische Volumina im Helmholtz-Resonator

Die Auswirkung der Reduktion des mikrofonseitigen Volumens des Helmholtz-Resonators wird in Abb. 46 dargestellt. Dabei wurde ein EK-23029 Elektretmikrofon verwendet. Aufgrund der veränderten Geometrie erhöht sich die Resonanzfrequenz auf etwa 3950 Hz. Daher wurde eine Modulationsfrequenz von 1972 Hz gewählt. Leicht erhöhte PA-Signale und reduzierte Standardabweichung ermöglichen eine Nachweisgrenze von 1,20 ppm.

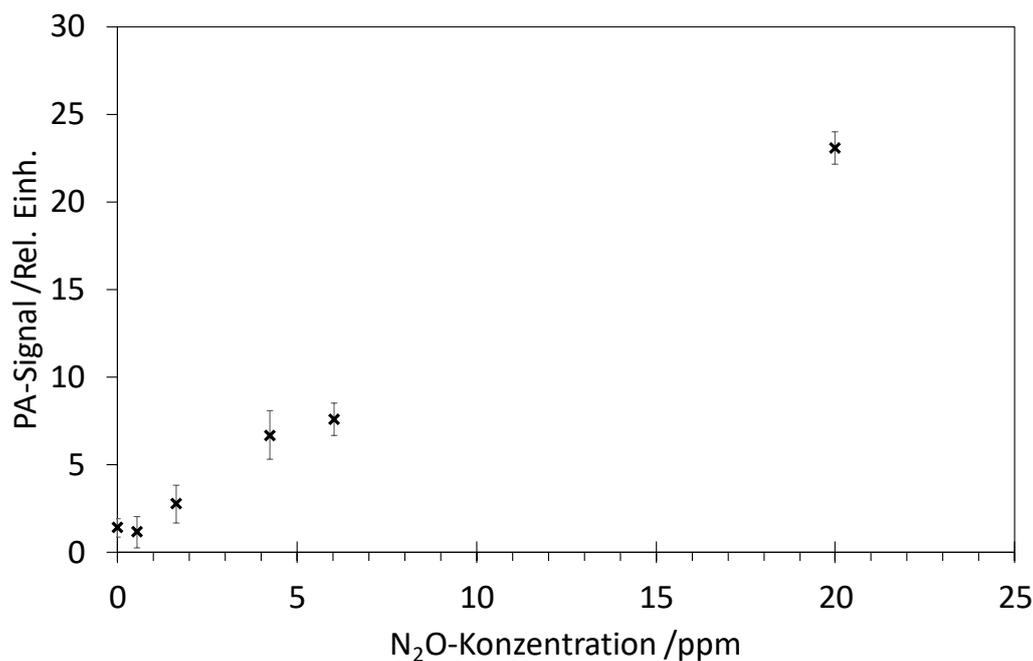


Abb. 46 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration mit 2f-Modulation (Mittlerer Laserdiodenstrom: 160 mA, Laserdiodentemperatur: 27,6 °C, Modulationsfrequenz: 1,972 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

3. 2,9- μm -PA-System mit piezoelektrischem Sensor

3.1. Bestimmung der optimalen Parameter

Wie in der Versuchsdurchführung beschrieben, muss die Resonanzfrequenz des piezoelektrischen Sensors zunächst mittels elektrischer Anregung bestimmt werden. Abb. 47 zeigt den X- und Y-Wert des hier verwendeten Lock-in-Verstärkers in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz. Die Resonanzfrequenz wird mit einem Wert von 32735 Hz bestimmt. Bei diesem Wert erreicht der X-Wert sein Maximum und der Y-Wert ist gleich null.

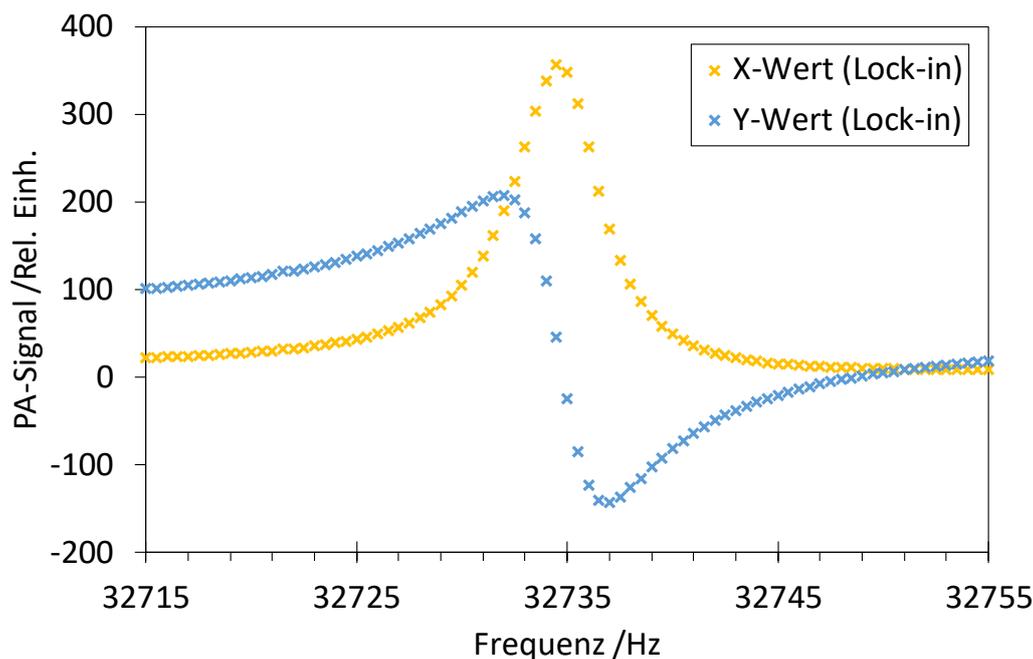


Abb. 47 X- und Y-Wert des Lock-in-Signals des piezoelektrischen Sensors in Abhängigkeit der Frequenz der elektrischen Anregung

3.2. Bestimmung der Sensitivität

Ein schrittweises Erhöhen der Laserdiodentemperatur ermöglicht die Darstellung des Absorptionsmaximums (Abb. 48). Er zeigt sich die typische zweite Ableitung der 2f-Modulation mit einem gut erkennenden Maximum in der Mitte. Die Temperatur, bei der das Maximum auftritt, hat sich aufgrund des höheren mittleren Laserdiodenstroms von 180 mA gegenüber 160 mA auf 26,1 °C gesenkt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der Maxima mit der Konzentration skaliert (Abb. 49). Übersichtshalber wurden nicht alle Konzentrationen in Abb. 48 gezeigt. Ein proportionaler Zusammenhang ist deutlich zu erkennen. Die Nachweisgrenze beträgt 52 ppm, was aufgrund der frühen Phase dieses Versuchsaufbaus jedoch durchaus vielversprechend ist. Eine Optimierung der Elektronik und der Strahlführung sollten erhebliche Verbesserungen ermöglichen. Im Vergleich zu Messungen mittels Longitudinalresonator ließ sich beispielsweise nur etwa 1/3 der verfügbaren, optischen Leistung erfolgreich durch den piezoelektrischen Sensor leiten. Es ist zu vermuten, dass ein Teil der optischen Leistung die Zinken der Miniaturstimmgabel trifft, und dabei einen erhöhten Signalhintergrund hervorruft.

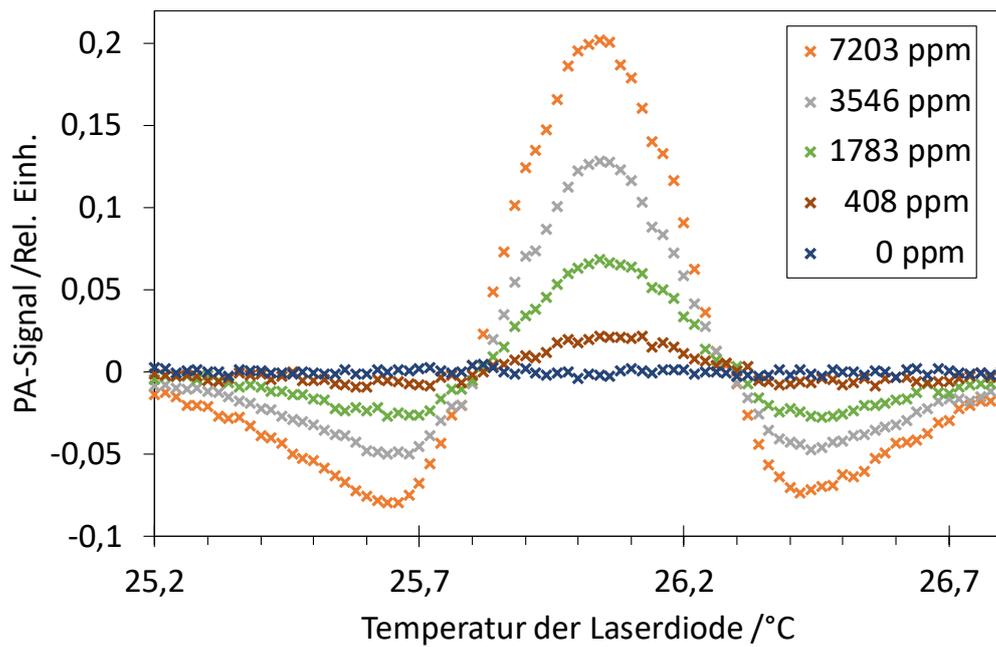


Abb. 48 PA-Signal des piezoelektrischen Sensors in Abhängigkeit der Temperatur der Laserdiode (Mittlerer Laserdiodenstrom: 180 mA, Modulationsfrequenz: 16,367 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms)

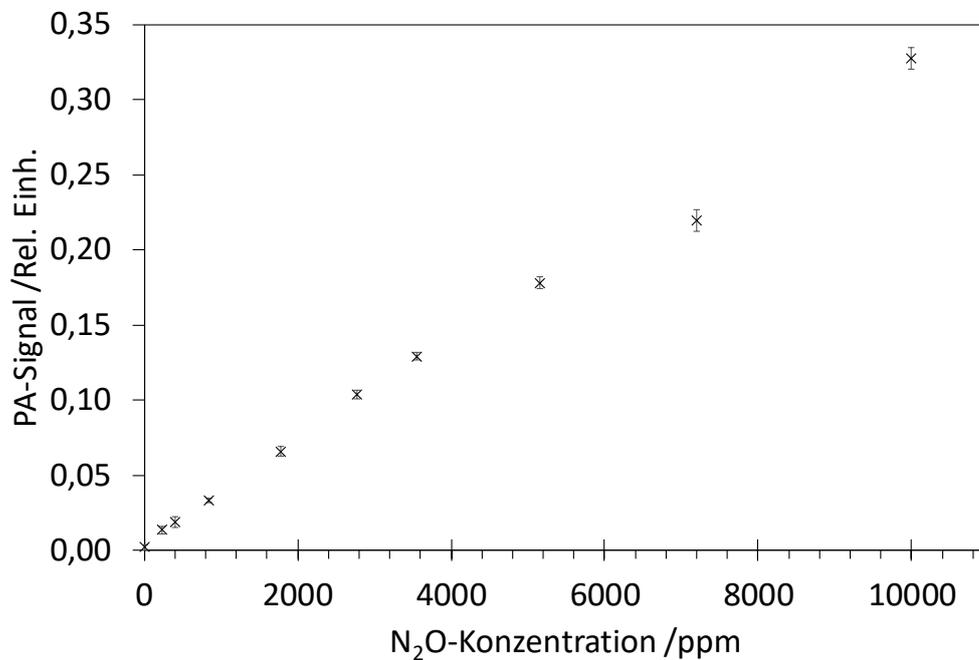


Abb. 49 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration (Mittlerer Laserdiodenstrom: 180 mA, Laserdiodentemperatur: 26,1 °C, Modulationsfrequenz: 16,367 kHz, Modulationsbreite: 0,2 Vrms, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

4. QCL-PA-System

4.1. Bestimmung der optimalen Parameter

Da eine automatisierte Steuerung der Modulationsfrequenz und –breite mit dem QCL PA-System aufgrund der hardwarebedingten Einschränkungen nicht möglich sind, können die optimalen Werte nur durch manuelles Ausprobieren ermittelt werden. Die Resonanzfrequenz der PA-Zelle ist bekannt, da es sich um die PA-Zelle handelt, die im 2,9- μm -PA-System verwendet wurde. Da der Resonator mit einem Durchmesser von 6mm verwendet wurde, verwenden wir im Folgenden eine Modulationsfrequenz von 2 kHz. Für die Modulationsbreite hat sich ein Wert von 30 mA als optimal herausgestellt. Aufgrund der 2f-Modulation und der Tatsache, dass hier das phasenunabhängige R-Signal des Lock-in-Verstärkers verwendet wird, werden die Absorptionsmaxima der Spektren als Dreifachmaxima dargestellt (Abb. 50).

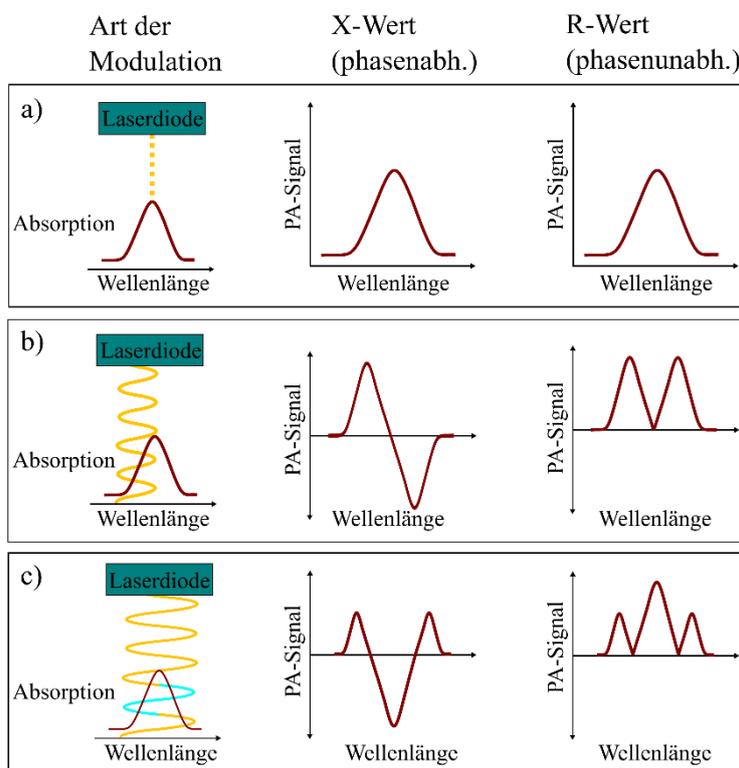


Abb. 50 Form des X- und R-Signals des Lock-in-Verstärkers in Abhängigkeit der Modulationsart: Intensitätsmodulation (a), 1f-Wellenlängenmodulation (b), 2f-Wellenlängenmodulation (c).

4.2. Wellenlängenbestimmung

Zur Ermittlung der emittierten Wellenlänge der Laserdiode, wird die Temperatur über den zulässigen Temperaturbereich der Laserdiode bei festem Laserdiodenstrom erhöht und mit der HITRAN-Simulation im zu erwartenden Wellenlängenbereich verglichen (Abb. 51). Ein Vergleich mit den gemessenen Spektren in Abb. 52 und Abb. 53 zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation. Sowohl die N_2O - als auch der H_2O -Absorptionsmaxima sind deutlich zu identifizieren. Abb. 53 zeigt zudem, dass ein Nachweis von atmosphärischem N_2O möglich ist, da sich die N_2O -Absorptionsmaxima deutlich vom Hintergrund abheben.

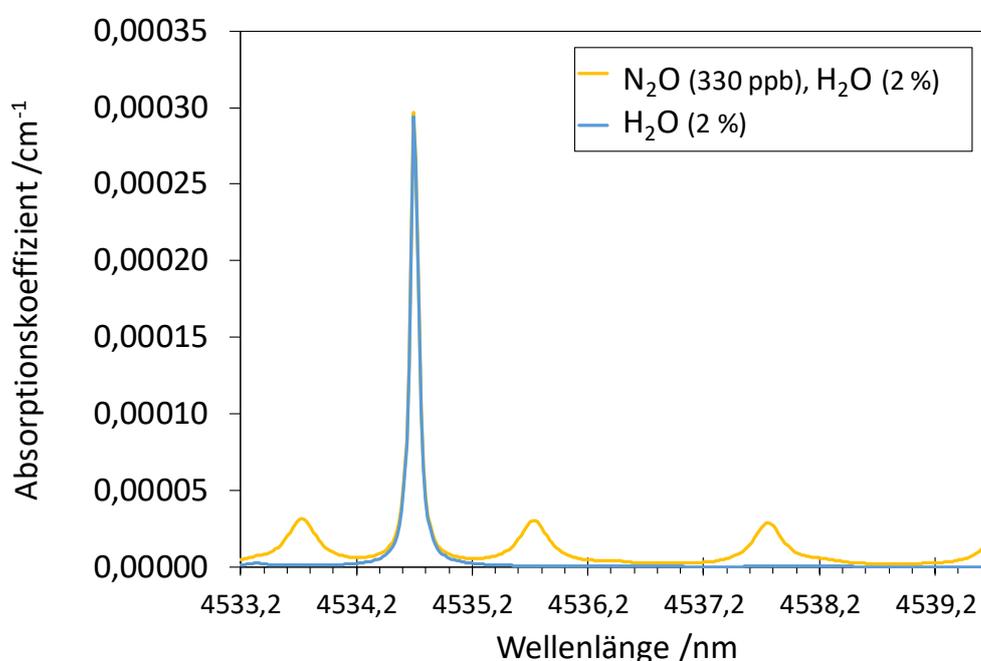


Abb. 51 Absorptionskoeffizienten von H_2O und N_2O in Abhängigkeit der Wellenlänge im Tuningbereich des QCLs. (Datenbank: HITRAN, Temperatur: 296 K, Druck: 1013 mbar, Linienprofil: Voigt-Profil)

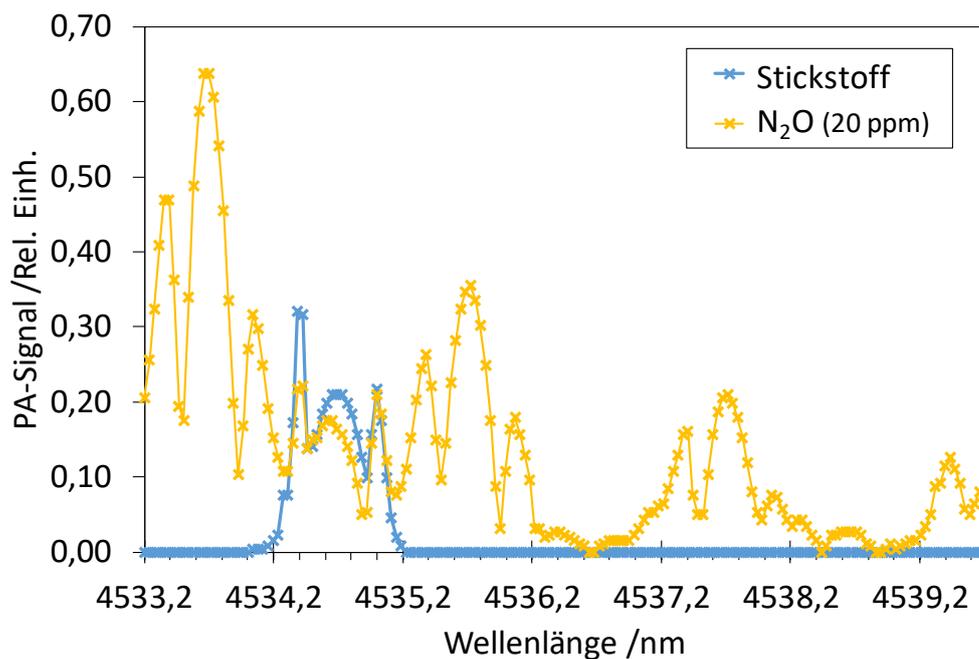


Abb. 52 PA-Signal in Abhängigkeit der Temperatur der Laserdiode mit 2f-Modulation bei Stickstoff und 20 ppm N₂O (Mittlerer Laserdiodenstrom: 280 mA, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA).

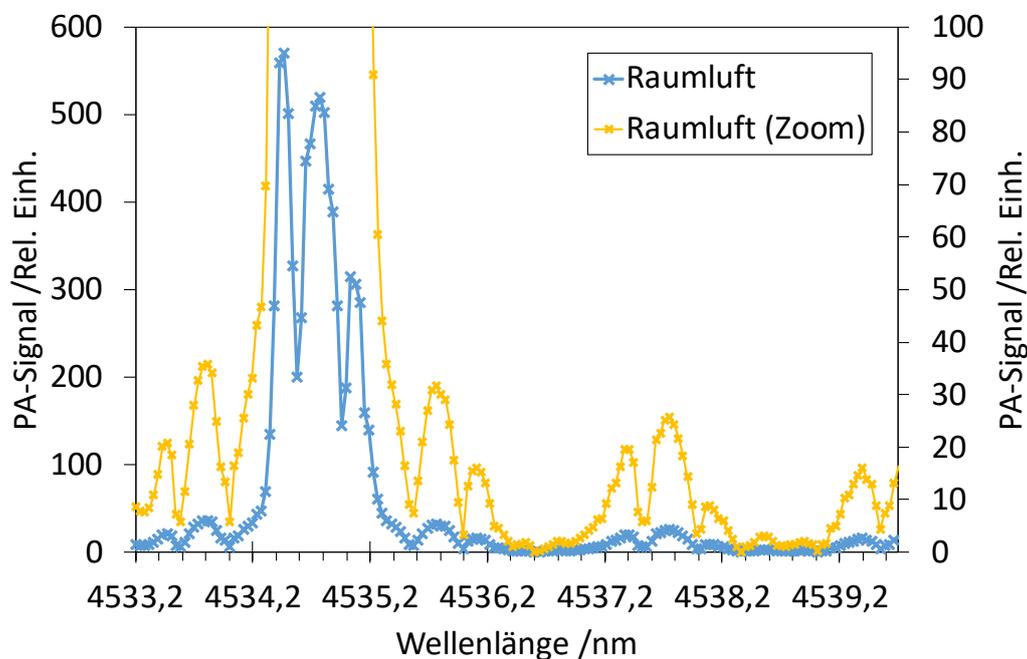


Abb. 53 PA-Signal in Abhängigkeit der Temperatur der Laserdiode mit 2f-Modulation bei Raumluft (Mittlerer Laserdiodenstrom: 280 mA, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA).

4.3. Kalibrierung

Zur Bestimmung der Sensitivität des QCL-PA-Systems wurden zwei Verdünnungsreihen erstellt. Als Ausgangskonzentration wurde 20 ppm N₂O in Stickstoff gewählt (Abb. 54). Zur Maximierung der optischen Leistung der Laserdiode wurde der Laserdiodenstrom von 280 mA auf 320 mA angehoben. Eine Bestimmung der Nachweisgrenze bei diesen Parametern ergibt einen Wert von 77 ppb. In einer zweiten Verdünnungsreihe wird als Ausgangsgemisch Luft aus der Hausleitung mit Stickstoff verdünnt (Abb. 55). Dabei wird angenommen, dass eine N₂O-Konzentration in der Luft von 320 ppb vorliegt. Bis zu einer Konzentration von etwa 100 ppb ist die Korrelation nahezu linear. Unter 100 ppb ist ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zu erkennen, allerdings mit einer geringeren Steigung. Dieses Verhalten ist so nicht zu Erwartung. Ein Grund dafür könnte ein systematischer Fehler bei der Verdünnung sein.

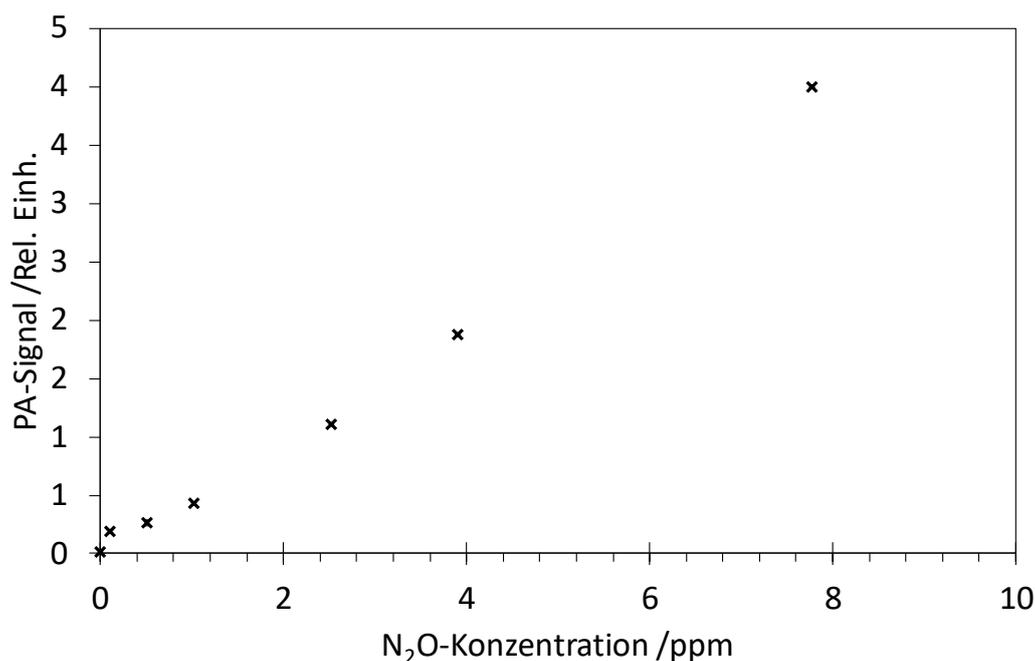


Abb. 54 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdiodentemperatur: 20,1 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

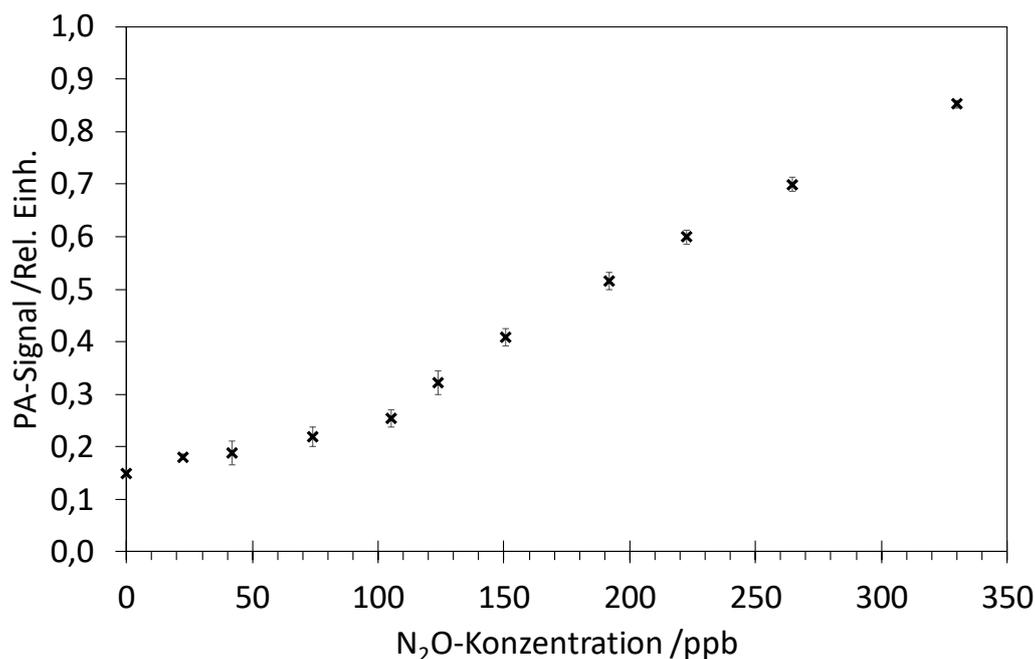


Abb. 55 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdiodentemperatur: 20,1 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

4.4. Einfluss von Feuchtigkeit

Während der Messungen zur Bestimmung der Sensitivität hat sich gezeigt, dass das QCL-PA-System im Gegensatz zum 2,9- μ m-PA-System eine starke Querempfindlichkeit gegenüber H₂O besitzt. Diese Querempfindlichkeit zeigt sich, obwohl eine direkte Anregung der H₂O-Absorptionslinie auszuschließen ist. Zur genauen Untersuchung dieses Effekts wurde, wie in Abb. 56 dargestellt, für verschiedene konstante N₂O-Konzentrationen das PA-Signal am N₂O-Absorptionsmaximum bei unterschiedlichen Luftfeuchten bestimmt. Es zeigt sich, dass für die hier verwendeten N₂O-Konzentrationen jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen dem PA-Signal und der Luftfeuchte zu erkennen ist. Die Steigung der linearen Funktion ist dabei abhängig von der Höhe die N₂O-Konzentration ist. Bei einer einfachen, direkten Anregung der H₂O-Absorptionslinie wäre ein solches Verhalten nicht zu erwarten, da die Steigung der linearen Funktion in diesem Fall immer gleich sein sollte. Die verschiedenen N₂O-Konzentrationen sollten nur für einen unterschiedlichen Offset sorgen, was hier nicht der Fall ist. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist die durch die H₂O-Moleküle vermehrt auftretende V-T-Relaxation der N₂O-Moleküle.

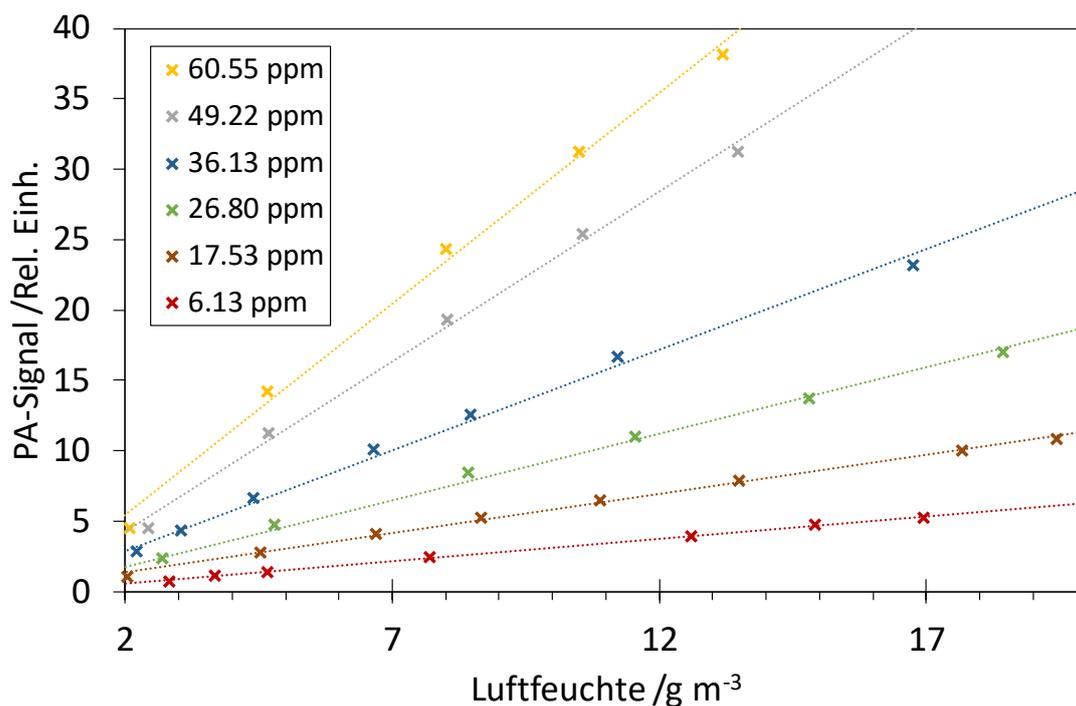


Abb. 56 PA-Signal verschiedener N₂O-Konzentrationen in Abhängigkeit der absoluten Luftfeuchte (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdiodentemperatur: 20,1 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA).

Da der Effekt der H₂O-Abhängigkeit des N₂O-Signals nicht umgangen werden kann, und er sich negativ auf die praktische Anwendbarkeit des QCL-PA-Systems auswirkt, wurde eine Korrektur des Effekts in das System implementiert. Dazu muss zunächst eine genaue, schnelle Bestimmung der Luftfeuchte stattfinden. Abb. 57 zeigt eine photoakustische Messung der Luftfeuchte mittels des QCL-Lasers an der H₂O-Absorptionslinie. Eine lineare Abhängigkeit des PA-Signals zur Luftfeuchte ist zu erkennen. Eine alternierende Anregung der N₂O- und H₂O-Absorptionslinie wäre daher theoretisch machbar, um zunächst die H₂O- und anschließend die N₂O-Konzentration zu bestimmen. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass die Auflösung für eine differenzierte Bestimmung der Luftfeuchte zu gering ist. Hinzu kommt, dass Schwankungen der Laserdiodentemperatur und die Notwendigkeit des Peak-Locking-Mechanismus, die praktische Umsetzung erschweren. Das QCL-PA-System wurde daher mit einem kapazitiven Polymerfeuchtesensor ausgestattet, der, in Reihe mit der PA-Zelle geschaltet, die Temperatur und relative Luftfeuchte bestimmt. Diese beiden Messwerte werden anschließend zur Korrektur und zur Berechnung

der N_2O -Konzentration verwendet. Ein Nachteil dieser Methode ist die räumliche Trennung der Feuchte- und Absorptionsmessung. Auch die eventuelle Alterung des Sensors muss beachtet werden. Eine optimale Lösung des Problems könnte eine zweite Laserdiode sein, die speziell für den Nachweis der H_2O -Konzentration zuständig ist. Dies wäre allerdings mit einem erhöhten Aufwand der optischen Strahlführung und des Messablaufs verbunden.

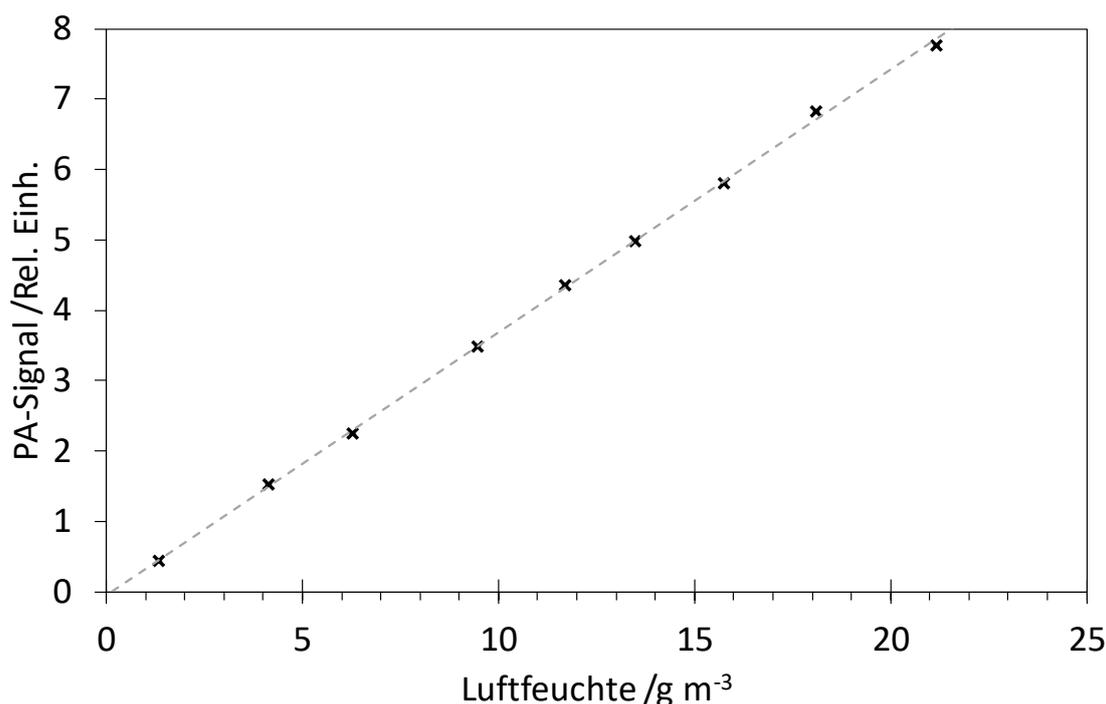


Abb. 57 PA-Signal in Abhängigkeit der absoluten Luftfeuchte (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdiodentemperatur: 18,25 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA).

4.5. Kalibrierung bei hohen Konzentrationen

Um die Anwendbarkeit des QCL-PA-Systems auch bei höheren N_2O -Konzentrationen zu testen, werden Verdünnungsreihen mit 200 ppm und 1 % N_2O durchgeführt. Abb. 58 zeigt die Ergebnisse der Verdünnung von 200 ppm N_2O in Stickstoff. Das PA-Signal zeigt einen nahezu linearen Verlauf zwischen 40 und 120 ppm. Abb. 59 zeigt das PA-Signal in Abhängigkeit der N_2O -Konzentrationen bei Verdünnung eines 1 %-igen N_2O -Gasmisches. Das PA-Signal steigt bis zu einer Konzentration von etwa 3000 ppm an und fällt danach ab. Bei etwa etwa 6000 ppm erreicht das Signal ein lokales Minimum

und steigt anschließend wieder an. Dieses Verhalten lässt sich mit der vorliegenden Theorie nicht nachvollziehen. Die lineare Abhängigkeit des PA-Signals von der Konzentration als auch die Absorption, welche durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden, verlieren bei hohen Konzentrationen ihre Gültigkeit. Das lokale Minimum lässt sich nicht ausschließlich über die hohe Absorption des Laserlichts im Buffervolumen gemäß Lambert-Beer'schen Gesetz erklären. Der Wiederanstieg bei höhere Konzentrationen wird damit nicht plausibel.

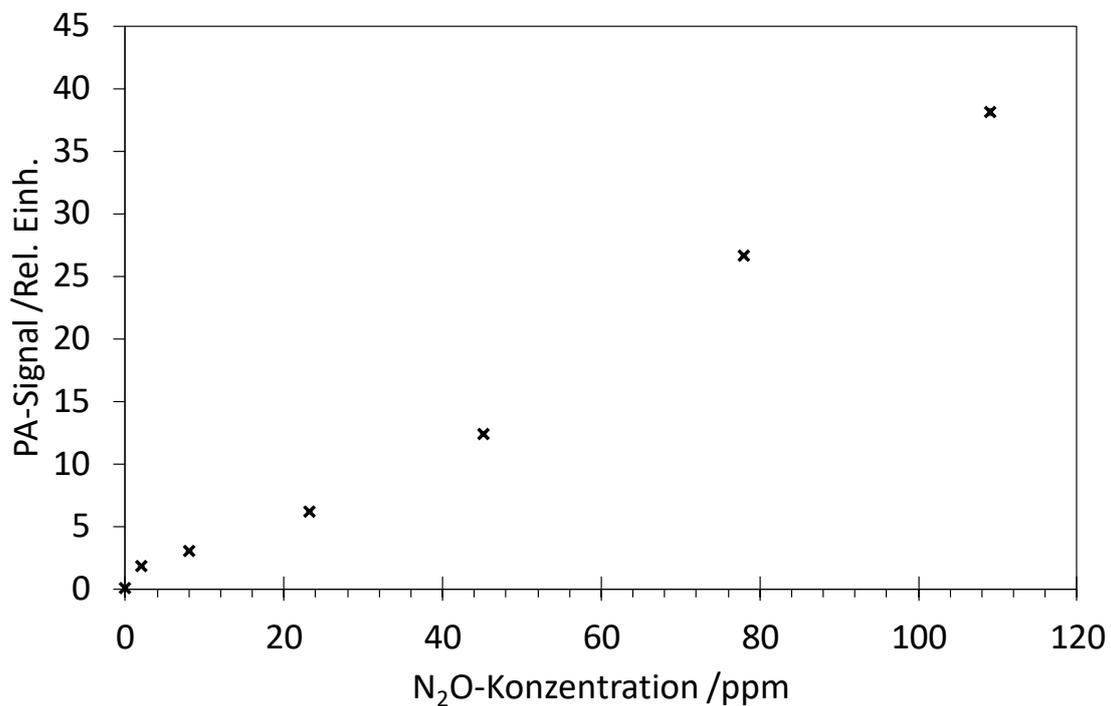


Abb. 58 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdiodentemperatur: 20,1 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA, Anzahl der Messungen pro Konzentration: n = 7, Fehlerbalken: 3 σ).

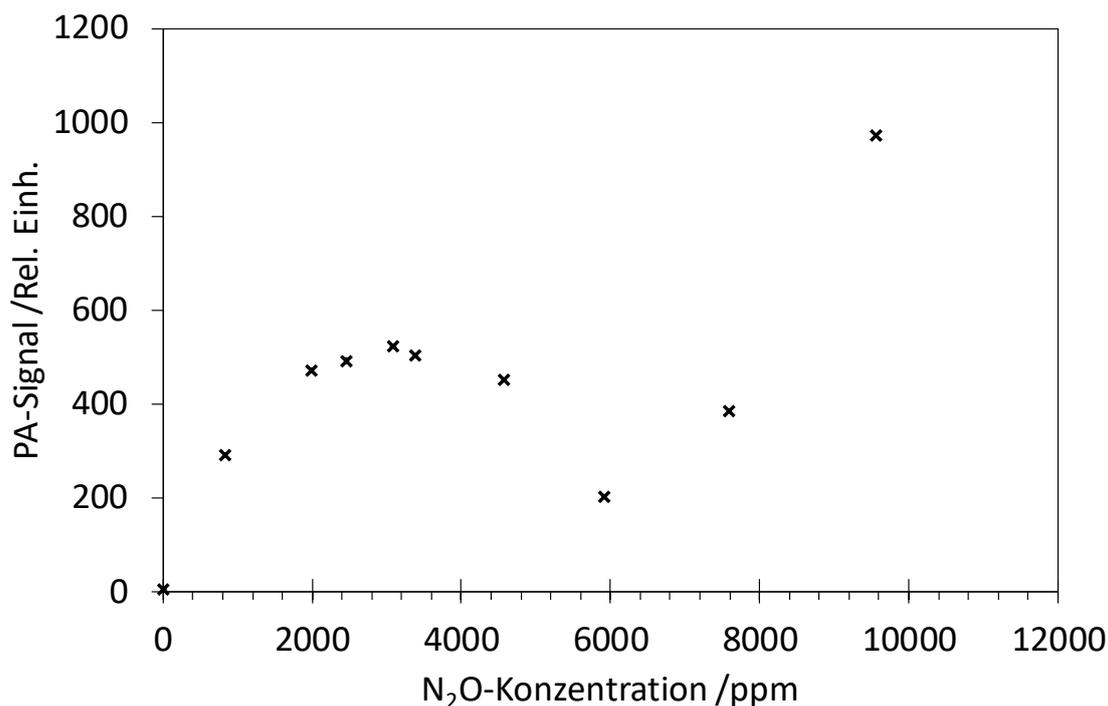


Abb. 59 PA-Signal in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdiodentemperatur: 20,1 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA).

4.6. Soundkarte als Analog-Digital-Wandler

Der softwarebasierte Lock-in-Verstärker stellt eine günstige und platzsparende Alternative zum SR850 Lock-in-Verstärker dar. In einem weiteren Versuch wurde nun das NI-PCI 4474 Datenerfassungsmodul durch eine PC-Soundkarte ersetzt und die relativen Standardabweichungen beider Konfigurationen bei verschiedenen N₂O-Konzentrationen verglichen (Abb. 60). Beide Konfigurationen erzeugen ähnliche relative Standardabweichungen und bieten somit vergleichbare Sensitivität. Für eine genaue Untersuchung müssen Mehrfachmessungen durchgeführt werden. Als Hinweis auf die generelle Machbarkeit bzw. Performance ist der Versuch jedoch ausreichend und zeigt, dass ein Einsatz der um zwei Größenordnungen günstigeren Soundkarte äußerst attraktiv ist. An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass die PC-Soundkarte im Gegensatz zum NI-PCI 4474 Datenerfassungsmodul nur zwei Eingänge (Referenz und Signal) besitzt und somit für Konfigurationen mit zwei PA-Zellen durch eine zweite Soundkarte ergänzt werden muss. Ein Test einer 2-Soundkarten-Konfiguration fand nicht statt.

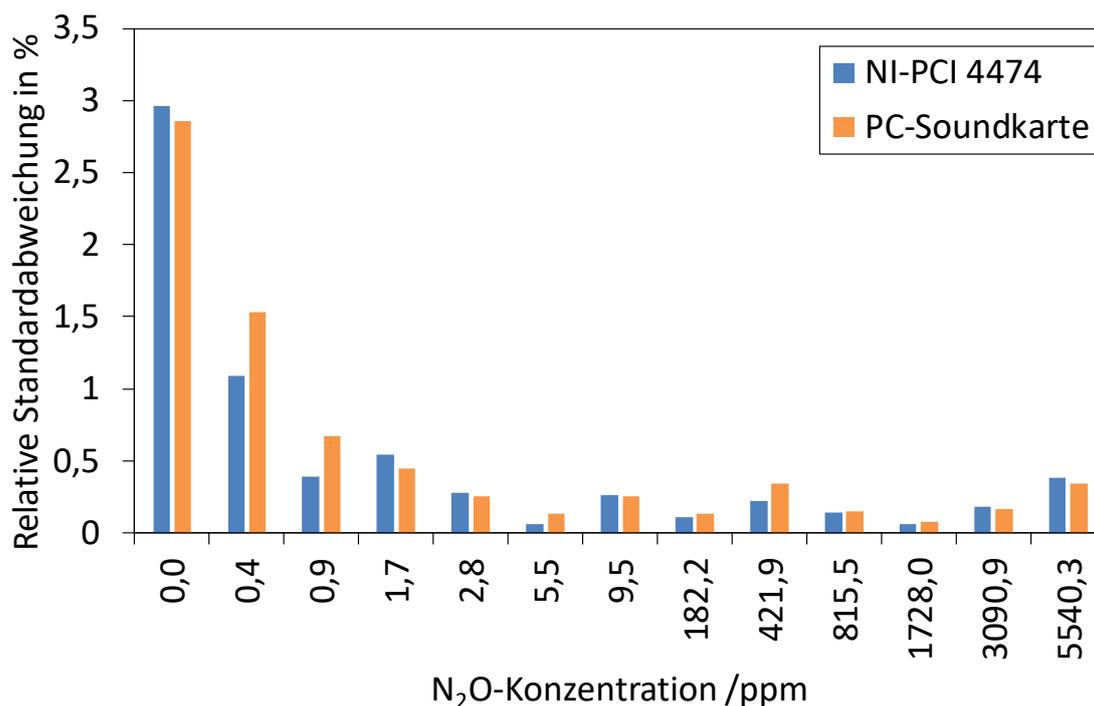


Abb. 60 Relative Standardabweichung in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration des PA-Signals demoduliert mit einem softwaregestützten Lock-in-Verstärker mit einer NI-PCI 4474 und einer PC-Soundkarte als Analog-Digital-Wandler (Mittlerer Laserdiodenstrom: 320 mA, Laserdi-odentemperatur: 20,1 °C, Modulationsfrequenz: 2 kHz, Modulationsbreite: 30 mA).

5. Einsatz des QCL-PA-Systems

Das QCL-PA-System ist mit einem stabilen und transportablen Gehäuse für die mobile Nutzung entwickelt worden und kann daher ohne viel Aufwand im Feldversuch eingesetzt werden. Neben den Versuchen unter Laborbedingungen ist die Erprobung des Systems unter Realbedingungen von großer Bedeutung, um mögliche Einschränkungen und Probleme frühzeitig zu erkennen. Ein Vergleich mit kommerziellen Messsystemen dient dabei als Referenz und ermöglicht eine Einschätzung des Potentials des Messsystems.

5.1. Extraktion mittels Membran

Während die Wassersäule in mehreren Intervallen mit N₂O beladen wird, werden das PA-Signal und das Signal des elektrochemischen Sensors aufgezeichnet (Abb. 61). Es ist zu erkennen, dass beide Messsysteme trotz der verschiedenen Messverfahren einen ähnli-

chen Verlauf aufweisen. Das PA-Signal reagiert schnell auf die Konzentrationsveränderung und zeigt nach etwa 20 s bis 40 s einen nahezu konstanten Messwert. Der elektrochemische Sensor reagiert langsamer auf die Konzentrationsänderung. Da in diesem Versuch ausschließlich sauberes Leitungswasser benutzt wurde, lässt sich hiermit nur die generelle Funktionsweise einer Extraktion mittels Membran zeigen, Aussagen über die Funktionalität im Bioreaktor hingegen nicht. Dazu müssen weitere Versuche zur Bestimmung der Alterung bzw. Verschmutzung der Membran und die Auswirkungen auf das PA-Signal durchgeführt werden.

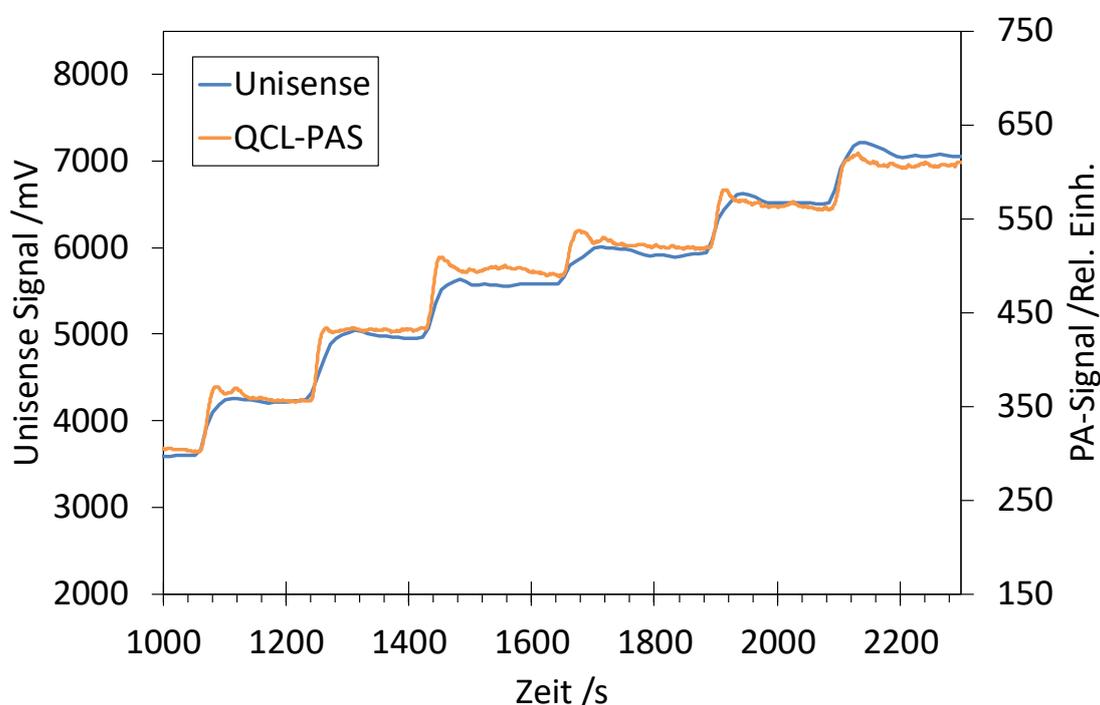


Abb. 61 Signal des elektrochemischen Sensors im Vergleich zum PA-Signal des QCL-PAS in Abhängigkeit der Zeit bei schrittweise Beladung einer Wassersäule mit N_2O .

5.2. Extraktion mittels Ausblasen

Der zweite Feldversuch des QCL-PA-Systems wurde an einem speziell zur Erzeugung von N_2O entwickelten Bioreaktor durchgeführt. Da Messungen mit Membranextraktion aufgrund von Verstopfung der Membran fehlschlagen, wurde eine Extraktion mittels Ausblasen verwendet. Abb. 62 zeigt den zeitlichen Verlauf des PA-Signals für unterschiedlich hohe Wassersäulen während des Vorgangs. Es ist zu erkennen, dass die Signale

nach einer gewissen Zeit stark ansteigen und zum Ende hin abklingen. Dabei lässt sich ein Unterschied zwischen großen und kleinen Volumina feststellen. Bei Messungen mit hohem Flüssigkeitsstand (ab 0,76 m) verändert sich die Form der Kurve und lokale Minima bilden sich aus. Dieses Verhalten konnte bereits bei der Kalibrierung mit hohen Konzentrationen beobachtet werden. Trägt man die integrierte Fläche der kurven gegenüber der Wassersäulenhöhe auf, ist eine nahezu lineare Abhängigkeit für geringe Volumina zu erkennen (Abb. 63). Der erste Messpunkt mit lokalen Minima fällt gegenüber einer linearen Regression stark ab. Eine zuverlässige Bestimmung der Konzentration ist in diesem Bereich nicht möglich.

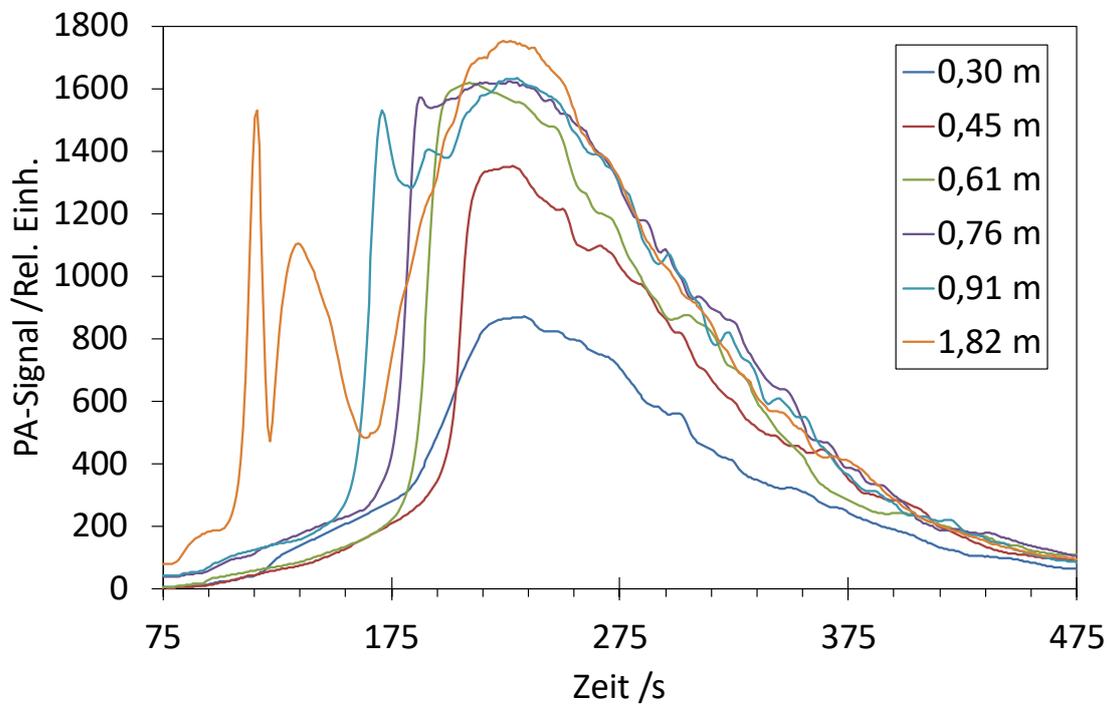


Abb. 62 PA-Signal in Abhängigkeit der Zeit während des Ausblasens der mit N_2O angereicherten Reaktorflüssigkeit für verschiedene Flüssigkeitsvolumina.

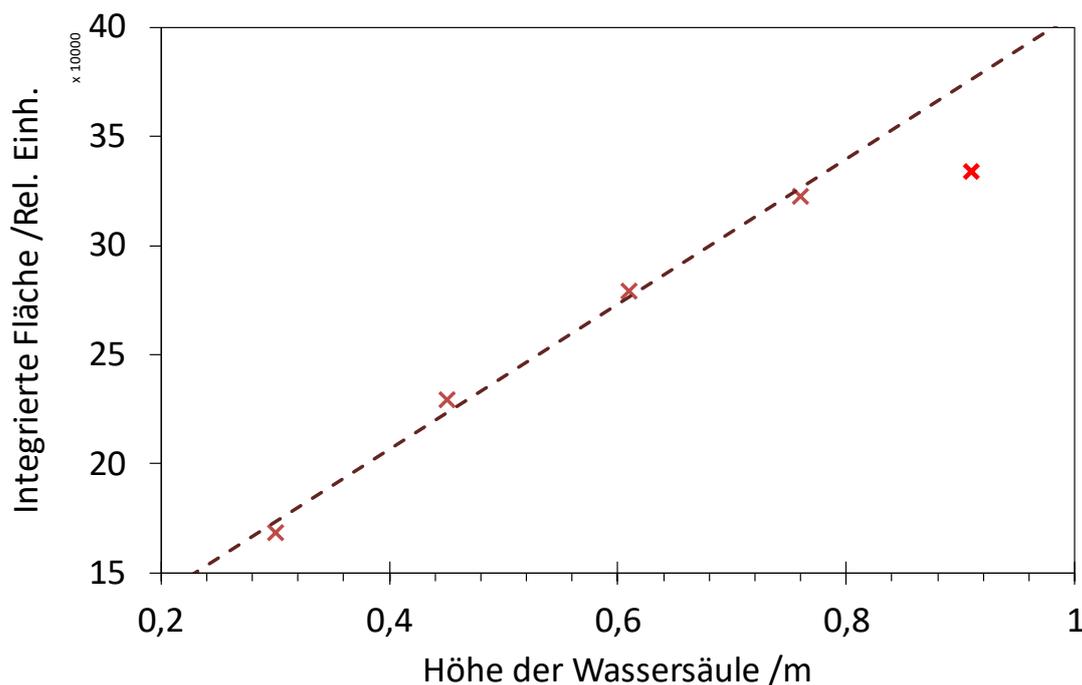


Abb. 63 Integrierte Fläche der Kurven aus Abb. 62 in Abhängigkeit der Höhe der Wassersäulen. Die Ausgleichsgerade wird nur mit Hilfe der ersten 4 Punkte (dunkelrot) berechnet um den Abfall der 5. Punktes (rot) gegenüber dem Trend zu verdeutlichen.

Zur Bestimmung der Zuverlässigkeit der Messmethode und Auswertung wurden bei gleichbleibendem Wasservolumen mit konstanter N_2O -Konzentration Kurven für unterschiedliche Gasflüsse des Trägergases aufgezeichnet (Abb. 64). Eine Integration der Fläche unterhalb Kurven und eine Normierung über den Gasfluss ergibt einen nahezu konstanten Wert. Die umfangreichen Vorbereitungen der einzelnen Messungen und die Instabilität des Bioreaktors verhinderten eine Mehrfachmessung und statistische Auswertung.

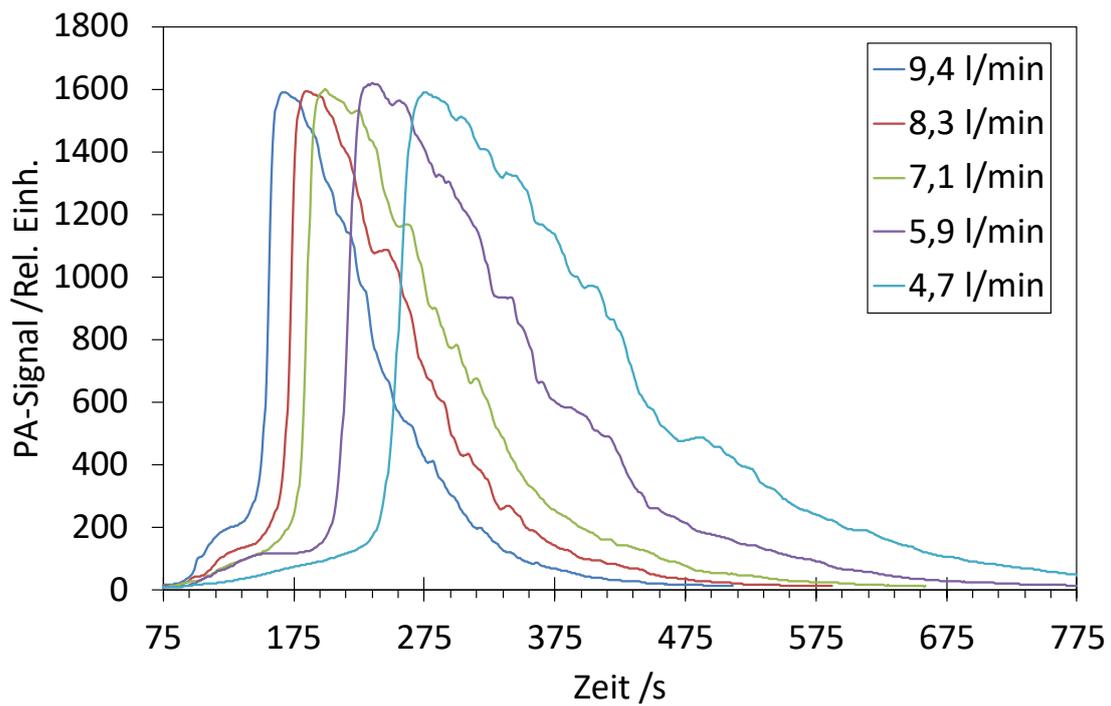


Abb. 64 PA-Signal in Abhängigkeit der Zeit während des Ausblasens der mit N_2O angereicherten Reaktorflüssigkeit für verschiedene Gasflüsse.

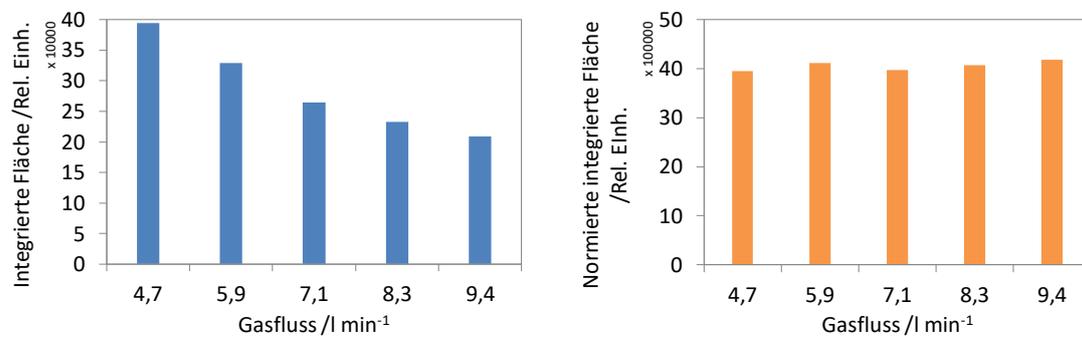


Abb. 65 Integrierte und über den Gasfluss normierte Fläche der Kurven in Abhängigkeit des Gasflusses.

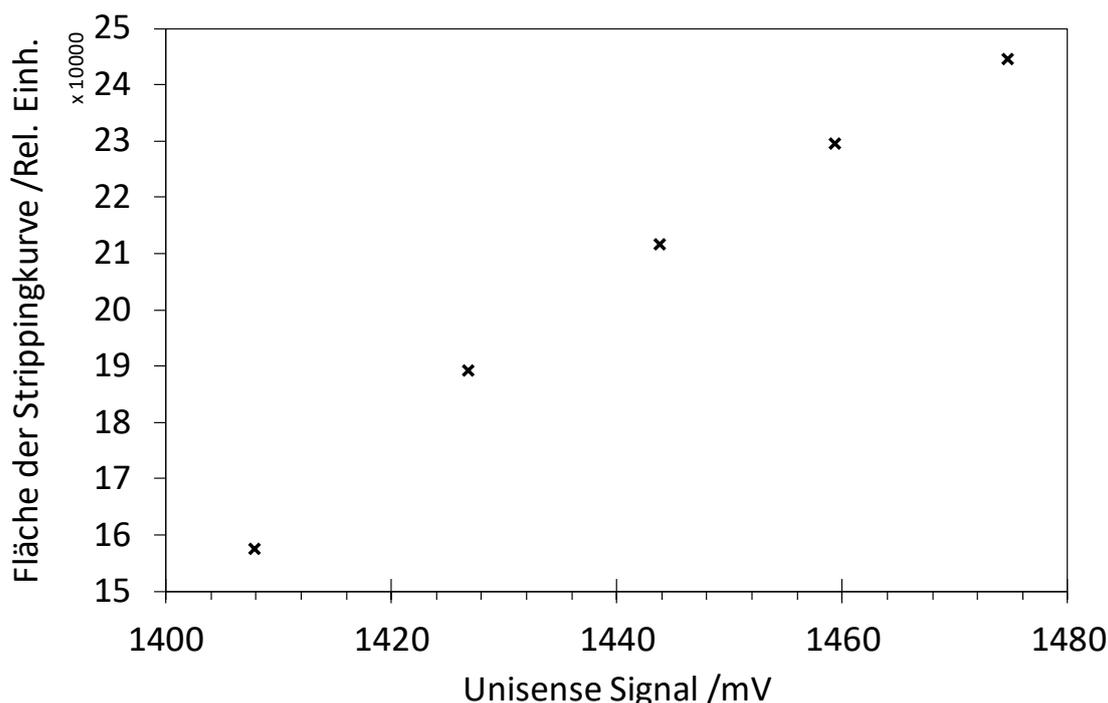


Abb. 66 Integrierte Fläche der Kurve in Abhängigkeit des Signals eines elektrochemischen Sensors.

Da der Bioreaktor je nach Fortschritt innerhalb eines Zyklus unterschiedlich stark beladen ist, lässt sich die Extraktion bei verschiedenen N_2O -Konzentrationen untersuchen. Ein Vergleich mit einem elektrochemischen Sensor erlaubt eine Einschätzung des Ergebnisses. Abb. 66 zeigt die integrierte Fläche der Kurve, welche proportional zur Konzentration ist, in Abhängigkeit des elektrochemischen Sensors. Es ist zu erkennen, dass die Signale eine nahezu lineare Abhängigkeit zeigen. Eine leichte Abweichung ist mit dem Verlassen des linearen Messbereichs des PA-Systems zu erklären. Insgesamt lässt sich jedoch ableiten, dass die Extraktion mittels Ausblasen und die anschließende Auswertung mittels PA-System durchaus Potential besitzt.

6. Vergleich der verschiedenen Systeme

Ein Vergleich der verschiedenen Systeme zeigt zusammengefasst die jeweiligen Stärken und Schwächen und erlaubt die Festlegung mögliche Einsatzgebiete. Das QCL-PA-System besitzt die höchste Sensitivität und ist durch den Einsatz von OEM-Lasertreibern und der Implementierung in ein transportables und stabiles Gehäuse für die mobile Nutzung ausgelegt. Die Möglichkeit, N_2O weit unterhalb der atmosphärischen Konzentration

nachzuweisen, bietet ein hohes Potential und ausreichende Reserven bei Messungen im ppm- und dreistelligen ppb-Bereich. Zwei Nachteile, die sich im Laufe des Aufbaus und der Nutzung des Systems gezeigt haben, sind die starke H₂O-Abhängigkeit und die Instabilität der Laserdiodentemperatur bzw. Wellenlänge. Auch die Abschwächung des Signals bei hohen Konzentrationen ist ein Effekt, der das QCL-PA-System in seinem Dynamikumfang und seinen möglichen Anwendungsgebieten einschränkt. Die Instabilität der Laserdiodentemperatur konnte durch den Peak-Locking-Mechanismus weitestgehend kompensiert werden. Bei hohen Konzentrationen in der Messzelle kann es jedoch dazu kommen, dass der Laserstrahl stark absorbiert wird und das Signal der Referenzzelle für einen Peak-Lock unzureichend ist. Ein Strahlteiler vor der Messzelle würde dieses Problem eliminieren. Die Einschränkungen im Dynamikumfang können durch eine veränderte Zellgeometrie abgeschwächt werden. Auch eine Kombination des QCL-PA-Systems mit dem piezoelektrischen Sensor ist äußerst vielversprechend. Das reduzierte Volumen in der Messzelle lässt erwarten, dass Sättigungs- bzw. Abschwächungseffekte bei deutlich höheren Konzentrationen auftreten. Das Problem der H₂O-Querempfindlichkeit konnte bisher nicht zufriedenstellend kompensiert werden. Trotz der umfangreichen Kalibrierung bei unterschiedlichen Luftfeuchten und N₂O-Konzentrationen zeigt das System unzureichende Genauigkeit bei stark fluktuierender Luftfeuchte. Eine genauere und ortsnahe Bestimmung der Luftfeuchtigkeit innerhalb des Resonators könnte Abhilfe schaffen. Auch das kontrollierte Befeuchten des Eingangsgases ist eine Option.

Tabelle 1 Vergleich der unterschiedlichen PA-Systeme

	QCL-PA-System	2,9- μm -PA-System		
	Standard PA-Zelle	Standard PA-Zelle	Helmholtz-resonator	Piezoelektrischer Sensor
Nachweisgrenze	67 ppb	0,82 ppm	1,98 ppm	52 ppm
Dynamikumfang	10^4	10^4	nicht bestimmt	nicht bestimmt
H₂O-Querempfindlichkeit	stark	schwach	schwach	schwach
Stabilität	-	+	o	-
Mobilität	+	-	o	o

Das 2,9- μm -PA-System besitzt durch die niedrigere optische Leistung und den geringeren Absorptionskoeffizienten eine deutlich reduzierte Sensitivität im Vergleich zum QCL-PA-System. Der geringere Absorptionskoeffizient sorgt gleichzeitig dafür, dass die Absorption im Puffervolumen die eigentliche Messung nicht messbar beeinträchtigt. Somit sind Messungen bei hohen Konzentrationen ohne Einschränkungen möglich. Der Dynamikumfang ist dabei in der gleichen Größenordnung. Eine geringe H₂O-Querempfindlichkeit ermöglicht die Nutzung des Systems ohne Feuchtigkeitssensor und bei schwankender Luftfeuchtigkeit. Ein hochwertiger Laserdiodentreiber und Temperaturkontroller ermöglichen eine stabile Wellenlänge. Es bedarf keiner Nachjustierung. Dies macht das System insgesamt stabiler, schränkt jedoch die Mobilität ein, da das System aus mehreren dedizierten Geräten besteht. Ein möglicher Austausch der Treiber durch integrierbare OEM-Treiber wäre denkbar, um ein autarkes System vergleichbar mit dem QCL-PA-System zu entwickeln. Fraglich ist dabei, ob damit die Stabilitätsprobleme des QCL-PA-Systems übernommen werden. Insgesamt ist das Verbesserungspotential im Vergleich zum QCL-PA-System als geringer einzuschätzen, da die limitierenden Faktoren die Wellenlänge und die optische Leistung sind. Versuche einer Optimierung der Detektion und der Signalverarbeitung führten zwar nicht zu einer Erhöhung der Sensitivität, ermöglichen aber in Zukunft weitere Anwendungs- und Kombinationsmöglichkeiten. Äußerst

vielversprechend ist dabei die Detektion mittels piezoelektrischem Sensor. Trotz des unausgereiften Aufbaus und der frühen Phase der Entwicklung des Sensors war ein Nachweis von N_2O im zweistelligen ppm-Bereich möglich. Beachtet man, dass dabei weniger als 1 mW an optischer Leistung durch den Sensor geführt wurde und der Sensor ein äußerst geringes Totvolumen besitzt, ist eine weitere Untersuchung bzw. Optimierung durchaus vielversprechend.

V LITERATURVERZEICHNIS

1. Ramanathan, V., R.J. Cicerone, H.B. Singh, and J.T. Kiehl, *Trace Gas Trends and Their Potential Role in Climate Change*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1985. **90**(Nd3): p. 5547-5566.
2. Linak, W.P. and J.C. Kramlich, *A Review of Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems*. Air Pollution in the 21st Century: Priority Issues and Policy, 1998. **72**: p. 265-313.
3. Shimanouchi, T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*. 1972: National Bureau of Standards Washington.
4. Kang, S., S. Kim, S. Kang, J. Lee, C.S. Cho, J.H. Sa, and E.C. Jeon, *A Study on N₂O Measurement Characteristics Using Photoacoustic Spectroscopy (PAS)*. Sensors, 2014. **14**(8): p. 14399-14410.
5. Law, Y.Y., L. Ye, Y.T. Pan, and Z.G. Yuan, *Nitrous Oxide Emissions from Wastewater Treatment Processes*. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences, 2012. **367**(1593): p. 1265-1277.
6. Tsai, W.T. and J.M. Chyan, *Estimation and Projection of Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from Anthropogenic Sources in Taiwan*. Chemosphere, 2006. **63**(1): p. 22-30.
7. Wehinger, C. and R. Meyerpittroff, *Exhaust Emissions from Otto Engines with 3-Way Catalysts - Measurement Regarding the Secondary-Emission of Nitrous Oxide*. Staub Reinhaltung Der Luft, 1994. **54**(1): p. 9-15.
8. Lewicki, R., M. Jahjah, Y.F. Ma, F.K. Tittel, P. Stefanski, and J. Tarka. *Mid-infrared Semiconductor Laser Based Trace Gas Sensor Technologies for Environmental Monitoring and Industrial Process Control*. in *Proceedings of SPIE: Quantum Sensing and Nanophotonic Devices X*. 2013.
9. Bova, S. and P. Pulis, *Optimization of Gas Chromatography for Determination of Toxic Chemicals in Mobile Laboratory*. Chemicke Listy, 2014. **108**(6): p. 596-603.
10. Cernat, R., C. Matei, A.M. Bratu, C. Popa, D.C.A. Dutu, M. Patachia, . . . D.C. Dumitras, *Laser Photoacoustic Spectroscopy Method for Measurements of Trace Gas Concentration from Human Breath*. Romanian Reports in Physics, 2010. **62**(3): p. 610-616.
11. Nicoloso, R.D., C. Bayer, G.L. Denega, P.A.V. de Oliveira, M.M. Higarashi, J.C. Correa, and L.D. Lopes, *Gas Chromatography and Photoacoustic Spectroscopy for the Assessment of Soil Greenhouse Gases Emissions*. Ciencia Rural, 2013. **43**(2): p. 262-269.
12. Zhang, Y.Y., Y.J. Mu, S.X. Fang, and J.F. Liu, *An Improved GC-ECD Method for Measuring Atmospheric N₂O*. Journal of Environmental Sciences-China, 2013. **25**(3): p. 547-553.

13. Wang, Y.H., Y.S. Wang, and H. Ling, *A New Carrier Gas Type for Accurate Measurement of N₂O by GC-ECD*. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2010. **27**(6): p. 1322-1330.
14. Wang, Y.H., Y.S. Wang, Y. Sun, Z.J. Xu, and G.R. Liu, *An Improved Gas Chromatography for Rapid Measurement of CO₂, CH₄ and N₂O*. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2006. **18**(1): p. 162-169.
15. Ekeberg, D., G. Ogner, M. Fongen, E.J. Joner, and T. Wickstrom, *Determination of CH₄, CO₂ and N₂O in Air Samples and Soil Atmosphere by Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004. **6**(7): p. 621-623.
16. Loftfield, N., H. Flessa, J. Augustin, and F. Beese, *Automated Gas Chromatographic System for Rapid Analysis of the Atmospheric Trace Gases Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide*. *Journal of Environmental Quality*, 1997. **26**(2): p. 560-564.
17. Lamers, M., J. Ingwersen, and T. Streck, *Nitrous Oxide Emissions from Mineral and Organic Soils of a Norway Spruce Stand in South-West Germany*. *Atmospheric Environment*, 2007. **41**(8): p. 1681-1688.
18. Gomes, J., C. Bayer, F.D. Costa, M.D. Piccolo, J.A. Zanatta, F.C.B. Vieira, and J. Six, *Soil Nitrous Oxide Emissions in Long-Term Cover Crops-based Rotations under Subtropical Climate*. *Soil & Tillage Research*, 2009. **106**(1): p. 36-44.
19. Bakker, E. and M. Telting-Diaz, *Electrochemical Sensors*. *Analytical Chemistry*, 2002. **74**(12): p. 2781-2800.
20. Andersen, K., T. Kjaer, and N.P. Revsbech, *An Oxygen Insensitive Microsensor for Nitrous Oxide*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001. **81**(1): p. 42-48.
21. Kida, T., A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimano, and N. Yamazoe, *Highly Sensitive NO₂ Sensors Using Lamellar-structured WO₃ Particles Prepared by an Acidification Method*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009. **135**(2): p. 568-574.
22. Elmi, I., S. Zampolli, E. Cozzani, F. Mancarella, and G.C. Cardinali, *Development of Ultra-low-power Consumption MOX Sensors with ppb-Level VOC Detection Capabilities for Emerging Applications*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008. **135**(1): p. 342-351.
23. Fine, G.F., L.M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, *Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring*. *Sensors*, 2010. **10**(6): p. 5469-5502.
24. Kanazawa, E., G. Sakai, K. Shimano, Y. Kanmura, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, *Metal Oxide Semiconductor N₂O Sensor for Medical Use*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001. **77**(1-2): p. 72-77.
25. Kanazawa, E., G. Sakai, K. Shimano, Y. Kanmura, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, *Semiconductor Gas Sensor using SrO-modified SnO₂ for the Detection of N₂O in Air*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2000. **3**(12): p. 572-574.

26. Griffith, D.W.T., N.M. Deutscher, C. Caldow, G. Kettlewell, M. Riggenbach, and S. Hammer, *A Fourier Transform Infrared Trace Gas and Isotope Analyser for Atmospheric Applications*. Atmospheric Measurement Techniques, 2012. **5**(10): p. 2481-2498.
27. Rapson, T.D. and H. Dacres, *Analytical Techniques for Measuring Nitrous Oxide*. TRAC-Trends in Analytical Chemistry, 2014. **54**: p. 65-74.
28. Li, J.S., W. Chen, and H. Fischer, *Quantum Cascade Laser Spectrometry Techniques: A New Trend in Atmospheric Chemistry*. Applied Spectroscopy Reviews, 2013. **48**(7): p. 523-559.
29. Galli, I., S. Bartalini, S. Borri, P. Cancio, D. Mazzotti, P. De Natale, and G. Giusfredi, *Molecular Gas Sensing below Parts Per Trillion: Radiocarbon-Dioxide Optical Detection*. Physical Review Letters, 2011. **107**(27).
30. Wu, Z.W., Y.T. Dong, and W.D. Zhou, *Near Infrared Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Study of N₂O*. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014. **34**(8): p. 2081-2084.
31. Nelson, D.D., B. McManus, S. Urbanski, S. Herndon, and M.S. Zahniser, *High Precision Measurements of Atmospheric Nitrous Oxide and Methane using Thermoelectrically Cooled Mid-Infrared Quantum Cascade Lasers and Detectors*. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004. **60**(14): p. 3325-3335.
32. Schilt, S., L. Thevenaz, M. Nikles, L. Emmenegger, and C. Huglin, *Ammonia Monitoring at Trace Level Using Photoacoustic Spectroscopy in Industrial and Environmental Applications*. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004. **60**(14): p. 3259-3268.
33. Szabo, A., A. Mohacsi, G. Gulyas, Z. Bozoki, and G. Szabo, *In Situ and Wide Range Quantification of Hydrogen Sulfide in Industrial Gases by Means of Photoacoustic Spectroscopy*. Measurement Science and Technology, 2013. **24**(6).
34. Haisch, C., *Quantitative Analysis in Medicine Using Photoacoustic Tomography*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **393**(2): p. 473-479.
35. Schramm, D.U., M.S. Stihel, M.G. da Silva, L.O. Carneiro, A.P. Souza, and H. Vargas, *Diesel Engines Gas Emissions Monitored by Photoacoustic Spectroscopy*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(1): p. 513-515.
36. Pogany, A., T. Weidinger, Z. Bozoki, A. Mohacsi, J. Bienkowski, D. Jozefczyk, . . . G. Szabo, *Application of a Novel Photoacoustic Instrument for Ammonia Concentration and Flux Monitoring Above Agricultural Landscape - Results of a Field Measurement Campaign in Choryn, Poland*. Idojaras, 2012. **116**(2): p. 93-107.
37. Patimisco, P., G. Scamarcio, F.K. Tittel, and V. Spagnolo, *Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy: A Review*. Sensors, 2014. **14**(4): p. 6165-6206.
38. Kosterev, A.A., Y.A. Bakhirkin, and F.K. Tittel, *Ultrasensitive Gas Detection by Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy in the Fundamental Molecular Absorption Bands Region*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2005. **80**(1): p. 133-138.

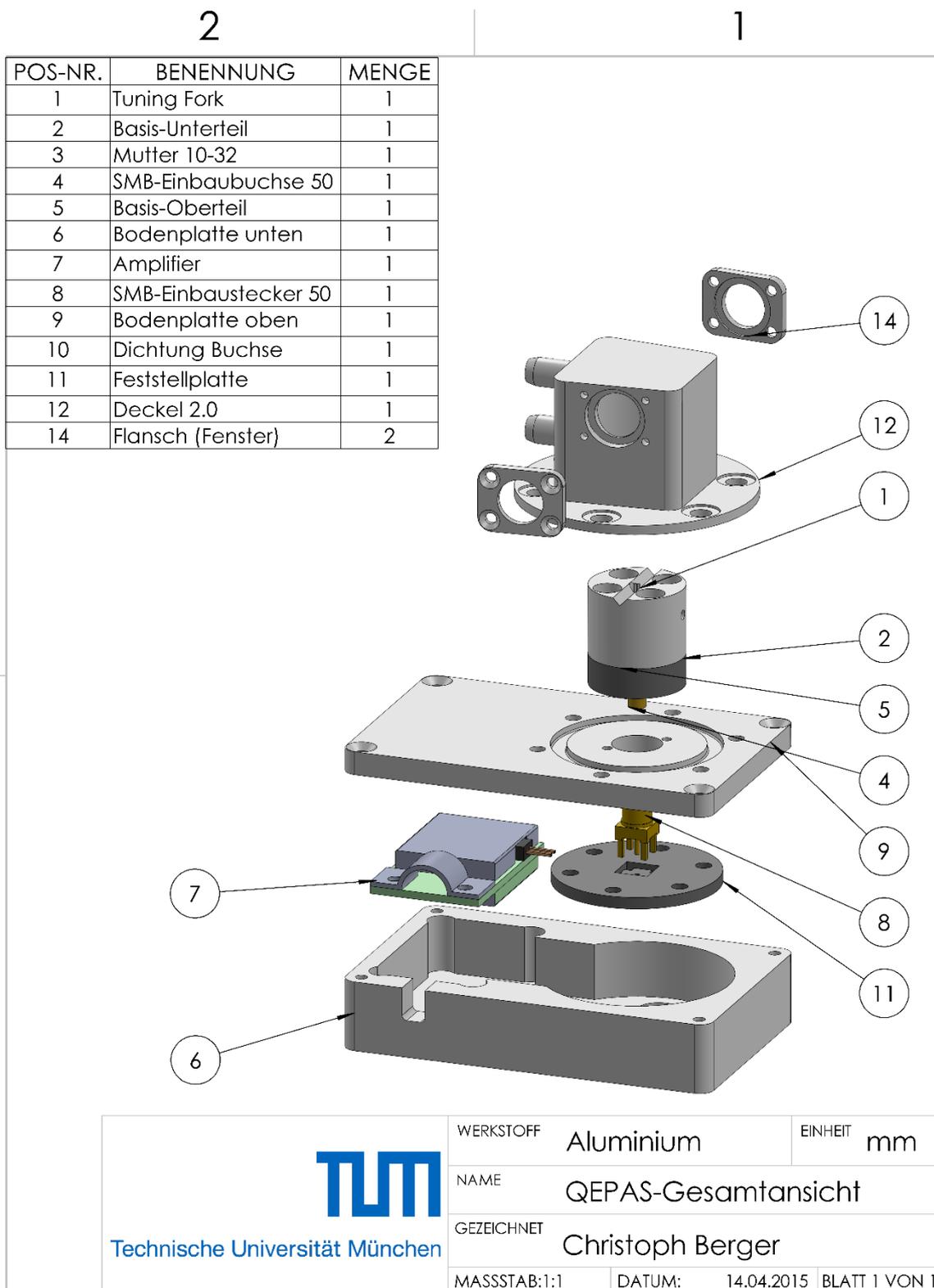
-
39. *Datenblatt: LSE N₂O-4405 Air Monitoring of Nitrous oxide*. Available from: [http://www.et.co.uk/docs/N₂O-4405%20Product%20Datasheet.pdf](http://www.et.co.uk/docs/N2O-4405%20Product%20Datasheet.pdf).
 40. Wolf, J.C., A. Danner, R. Niessner, and C. Haisch, *NO₂ Measurement Artifacts in the Presence of Soot*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014. **406**(2): p. 447-453.
 41. Rocha, A.M., M.S. Sthel, M.P.P. de Castro, G.A. Mothe, W.C. Silva, V.H. Perez, . . . H. Vargas, *Evaluation of Nitrous Oxide Emitted from Diesel/Biodiesel Blends during Combustion in a Diesel Engine at Laboratory Scale by a Photoacoustic Spectroscopy Technique*. *Energy & Fuels*, 2014. **28**(6): p. 4028-4032.
 42. Tittel, F.K., R. Lewicki, R. Lascola, and S. McWhorter, *Emerging Infrared Laser Absorption Spectroscopic Techniques for Gas Analysis*, in *Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases*. 2013, John Wiley & Sons, Inc. p. 71-109.
 43. *Methoden der Molekülspektroskopie, Übersicht*, in *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. 2006, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 153-157.
 44. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. 2007, Thomson Brooks/Cole. p. 402-404.
 45. Demtröder, W., *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
 46. Bell, A.G., *The Photophone*. *Science*, 1880. **1**(11): p. 130-134.
 47. Veingerov, M.L., *New Method of Gas Analysis Based on Tyndall-Roentgen Opto-Acoustic Effect*. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 1938. **19**(687).
 48. Kerr, E.L. and J.G. Atwood, *Laser Illuminated Absorptivity Spectrophone - A Method for Measurement of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths*. *Applied Optics*, 1968. **7**(5): p. 915-922.
 49. Miklos, A. and P. Hess, *Modulated and Pulsed Photoacoustics in Trace Gas Analysis*. *Analytical Chemistry*, 2000. **72**(1): p. 30a-37a.
 50. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*. 2004: Wiley New York.
 51. Demtröder, W., *Laserspektroskopie I*. 2011: Springer Berlin Heidelberg.
 52. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2013: Springer US New York.
 53. Hess, P., R.T. Bailey, S. Bernegger, D. Bicanic, F. Bijnen, C.W.P.M. Blom, . . . F. Harren, *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. 2012: Springer Berlin Heidelberg.
 54. Meyer, P.L. and M.W. Sigrist, *Atmospheric-Pollution Monitoring Using CO₂-Laser Photoacoustic-Spectroscopy and Other Techniques*. *Review of Scientific Instruments*, 1990. **61**(7): p. 1779-1807.
 55. Rooth, R.A., A.J.L. Verhage, and L.W. Wouters, *Photoacoustic Measurement of Ammonia in the Atmosphere - Influence of Water-Vapor and Carbon-Dioxide*. *Applied Optics*, 1990. **29**(25): p. 3643-3653.

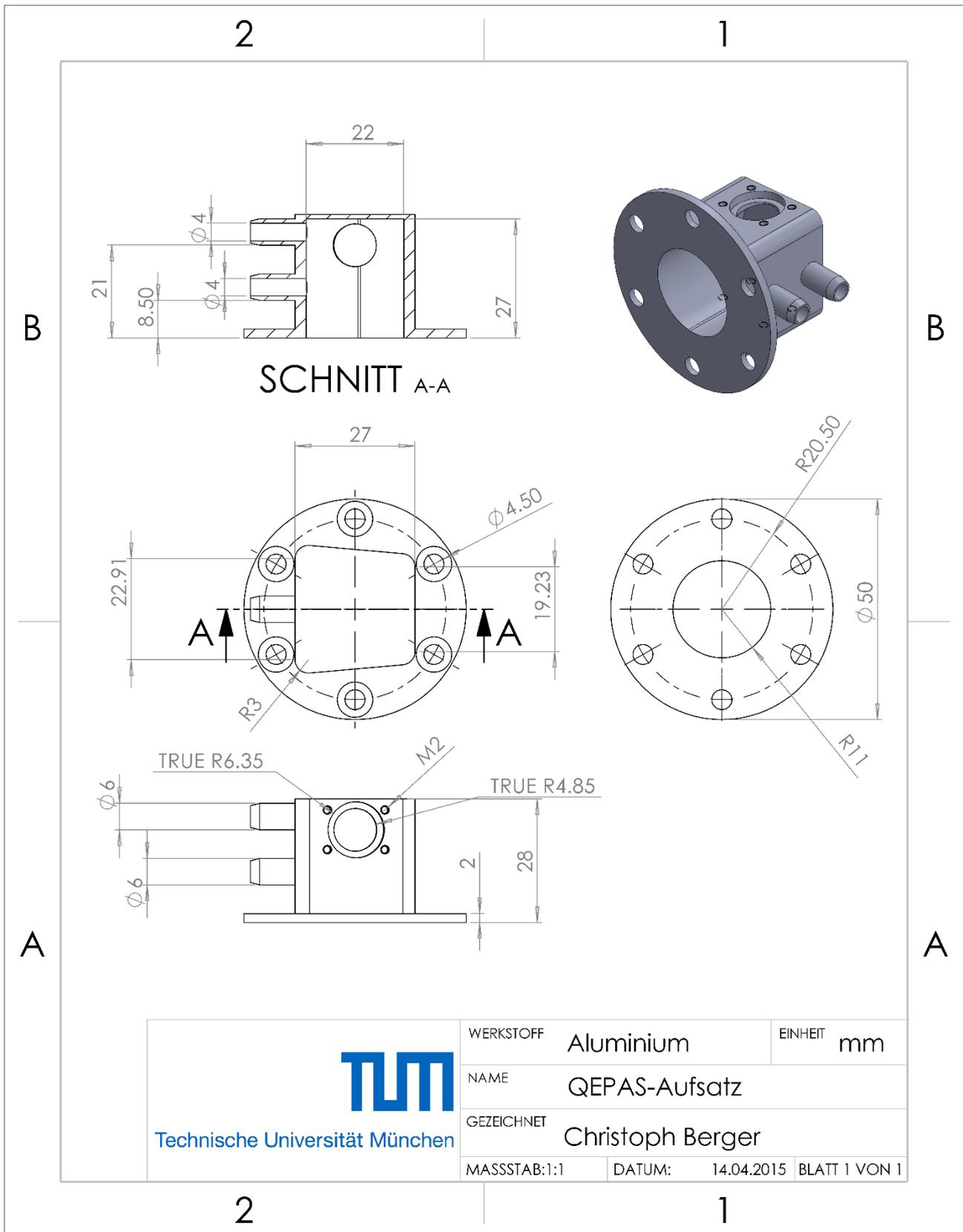
56. Schilt, S., J.P. Besson, and L. Thevenaz, *Near-Infrared Laser Photoacoustic Detection of Methane: The Impact of Molecular Relaxation*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. **82**(2): p. 319-328.
57. Spagnolo, V., A.A. Kosterev, L. Dong, R. Lewicki, and F.K. Tittel, *NO Trace Gas Sensor Based on Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy and External Cavity Quantum Cascade Laser*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2010. **100**(1): p. 125-130.
58. Buldyreva, J., N. Lavrentieva, and V. Starikov, *Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gases: A Practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-classical Approaches*. 2011: Imperial College Press London.
59. Sigrist, M.W., *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. 1994: Wiley New York.
60. Hertel, I.V. and C.P. Schulz, *Atoms, Molecules and Optical Physics 1: Atoms and Spectroscopy*. 2014: Springer Berlin Heidelberg.
61. Pecharsky, V. and P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. 2008: Springer US Boston.
62. Schmid, T., *Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie als Sensorprinzip: Anwendungen in der Prozess- und Umweltanalytik*. 2003: Tenea Verlag Ltd. Berlin.
63. Feher, M., Y. Jiang, J.P. Maier, and A. Miklos, *Optoacoustic Trace-Gas Monitoring with near-Infrared Diode-Lasers*. Applied Optics, 1994. **33**(9): p. 1655-1658.
64. Miklos, A., P. Hess, and Z. Bozoki, *Application of Acoustic Resonators in Photoacoustic Trace Gas Analysis and Metrology*. Review of Scientific Instruments, 2001. **72**(4): p. 1937-1955.
65. Henningsen, J. and N. Melander, *Sensitive Measurement of Adsorption Dynamics with Nonresonant Gas Phase Photoacoustics*. Applied Optics, 1997. **36**(27): p. 7037-7045.
66. Mehl, J.B. and M.R. Moldover, *Precision Acoustic Measurements with a Spherical Resonator - Ar and C₂H₄*. Journal of Chemical Physics, 1981. **74**(7): p. 4062-4077.
67. Dewey, C.F., R.D. Kamm, and C.E. Hackett, *Acoustic Amplifier for Detection of Atmospheric Pollutants*. Applied Physics Letters, 1973. **23**(11): p. 633-635.
68. Haisch, C., *Photoacoustic Spectroscopy for Analytical Measurements*. Measurement Science & Technology, 2012. **23**(1).
69. Kinsler, L.E., *Fundamentals of Acoustics*. 2000: Wiley New York.
70. Morse, P.M.C. and K.U. Ingard, *Theoretical Acoustics*. 1968: Princeton University Press Princeton, N.J.
71. Pao, Y.H., *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*. 2012: Elsevier Science Burlington.

-
72. Dumitras, D.C., D.C. Dutu, C. Matei, A.M. Magureanu, M. Petrus, and C. Popa, *Laser Photoacoustic Spectroscopy: Principles, Instrumentation, and Characterization*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007. **9**(12): p. 3655-3701.
 73. Schafer, S., A. Miklos, and P. Hess, *Quantitative Signal Analysis in Pulsed Resonant Photoacoustics*. Applied Optics, 1997. **36**(15): p. 3202-3211.
 74. Kosterev, A.A., Y.A. Bakhirkin, R.F. Curl, and F.K. Tittel, *Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy*. Optics Letters, 2002. **27**(21): p. 1902-1904.
 75. Borri, S., P. Patimisco, A. Sampaolo, H.E. Beere, D.A. Ritchie, M.S. Vitiello, . . . V. Spagnolo, *Terahertz Quartz Enhanced Photo-acoustic Sensor*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(2): p. 1-3.
 76. Sigrist, M.W., *Trace Gas Monitoring by Laser-Photoacoustic Spectroscopy*. Infrared Physics & Technology, 1995. **36**(1): p. 415-425.
 77. Fonsen, J., V. Koskinen, K. Roth, and J. Kauppinen, *Dual Cantilever Enhanced Photoacoustic Detector with Pulsed Broadband IR-source*. Vibrational Spectroscopy, 2009. **50**(2): p. 214-217.
 78. Sigrist, M.W., *Trace Gas Monitoring by Laser Photoacoustic Spectroscopy and Related Techniques (Plenary)*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(1): p. 486-490.
 79. Seufert, J., M. Fischer, M. Legge, J. Koeth, R. Werner, M. Kamp, and A. Forchel, *DFB Laser Diodes in the Wavelength Range from 760 nm to 2.5 μ m*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004. **60**(14): p. 3243-3247.
 80. Zeller, W., L. Naehle, P. Fuchs, F. Gerschuetz, L. Hildebrandt, and J. Koeth, *DFB Lasers Between 760 nm and 16 μ m for Sensing Applications*. Sensors, 2010. **10**(4): p. 2492-2510.
 81. Rothman, L.S., I.E. Gordon, A. Barbe, D.C. Benner, P.E. Bernath, M. Birk, . . . J. Vander Auwera, *The HITRAN 2008 Molecular Spectroscopic Database*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2009. **110**(9-10): p. 533-572.
 82. Besson, J.P., S. Schilt, E. Rochat, and L. Thevenaz, *Ammonia Trace Measurements at ppb Level Based on Near-IR Photoacoustic Spectroscopy*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. **85**(2-3): p. 323-328.
 83. Vurgaftman, I., C.L. Canedy, C.S. Kim, M. Kim, W.W. Bewley, J.R. Lindle, . . . J.R. Meyer, *Mid-Infrared Interband Cascade Lasers Operating at Ambient Temperatures*. New Journal of Physics, 2009. **11**.
 84. Consolino, L., S. Bartalini, H.E. Beere, D.A. Ritchie, M.S. Vitiello, and P. De Natale, *THz QCL-Based Cryogen-Free Spectrometer for In Situ Trace Gas Sensing*. Sensors, 2013. **13**(3): p. 3331-3340.
 85. Gondal, M.A., A. Dastageer, and M.H. Shwehdi, *Photoacoustic Spectrometry for Trace Gas Analysis and Leak Detection Using Different Cell Geometries*. Talanta, 2004. **62**(1): p. 131-141.

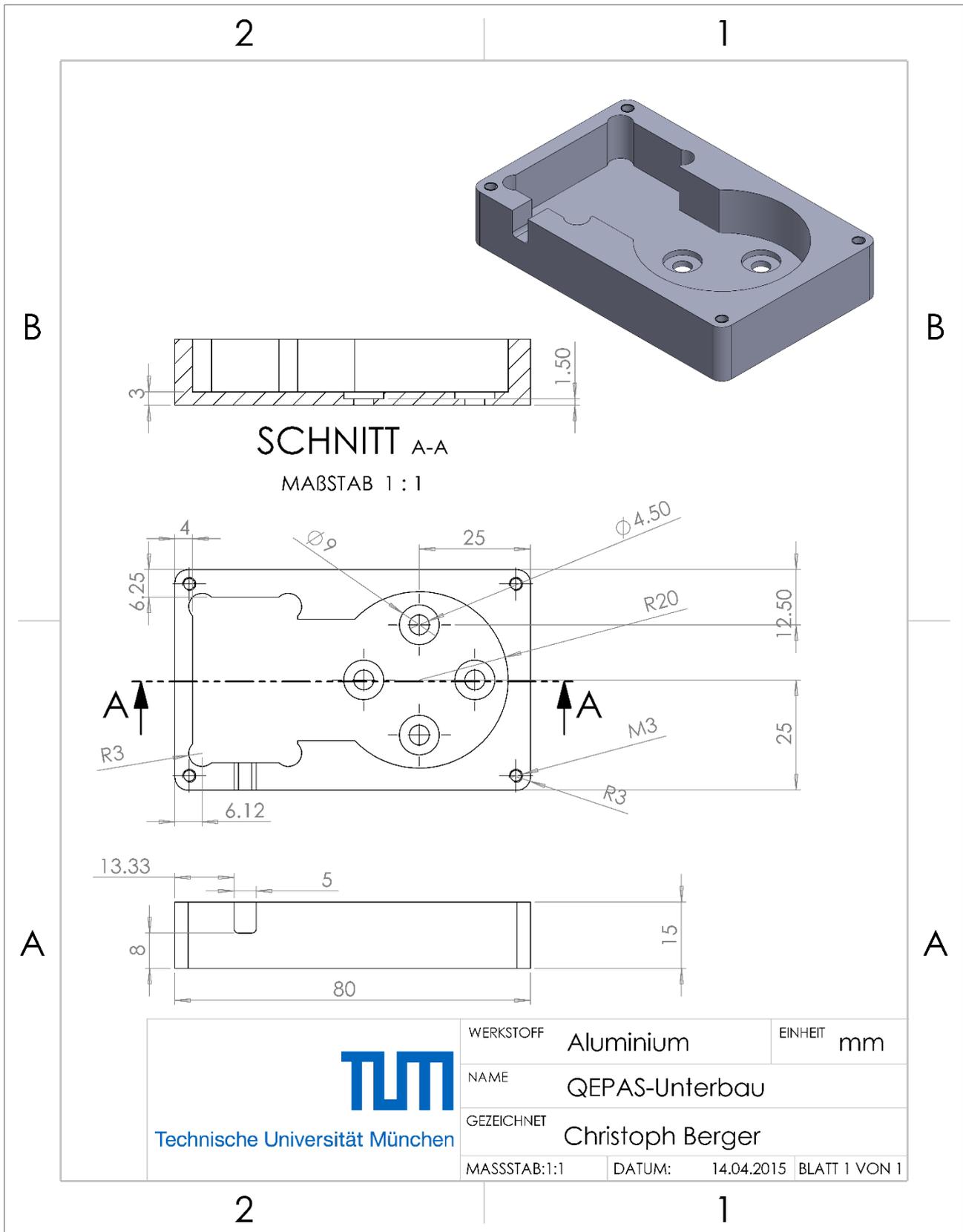
86. Schmohl, A., A. Miklos, and P. Hess, *Effects of Adsorption-Desorption Processes on the Response Time and Accuracy of Photoacoustic Detection of Ammonia*. Applied Optics, 2001. **40**(15): p. 2571-2578.
87. Nagele, M. and M.W. Sigrist, *Mobile Laser Spectrometer with Novel Resonant Multipass Photoacoustic Cell for Trace-Gas Sensing*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2000. **70**(6): p. 895-901.
88. Beck, H.A., R. Niessner, and C. Haisch, *Development and Characterization of a Mobile Photoacoustic Sensor for On-line Soot Emission Monitoring in Diesel Exhaust Gas*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **375**(8): p. 1136-1143.
89. Haisch, C., P. Menzenbach, H. Bladt, and R. Niessner, *A Wide Spectral Range Photoacoustic Aerosol Absorption Spectrometer*. Analytical Chemistry, 2012. **84**(21): p. 8941-8945.

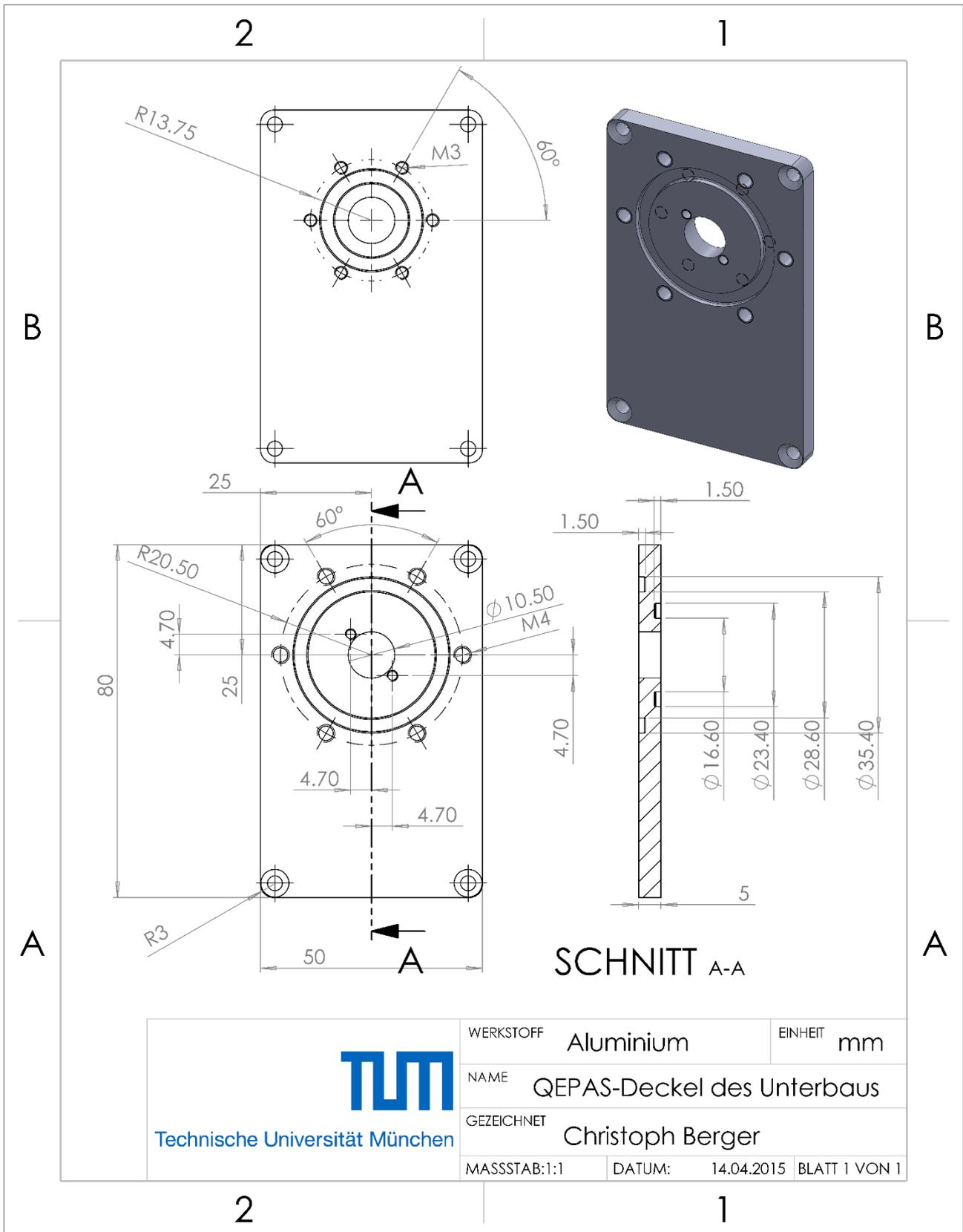
ANHANG



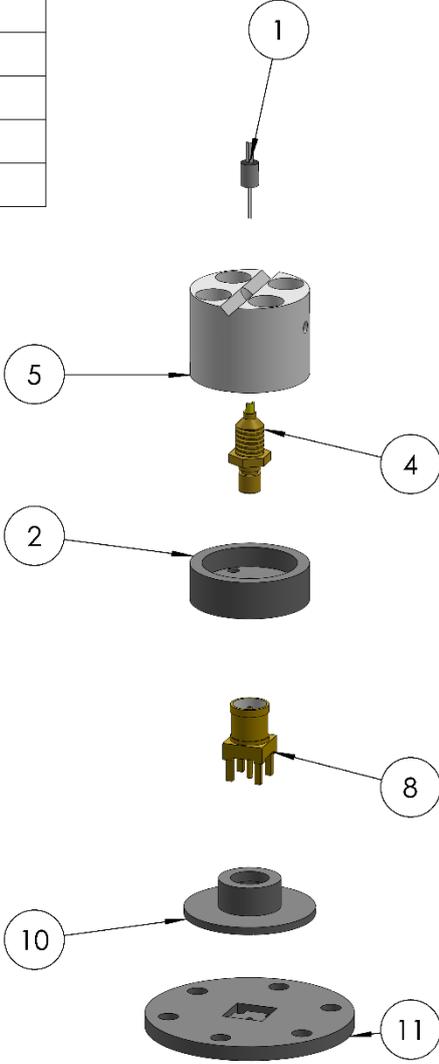


 Technische Universität München	WERKSTOFF	Aluminium	EINHEIT	mm
	NAME	QEPAS-Aufsatz		
	GEZEICHNET	Christoph Berger		
	MASSSTAB: 1:1	DATUM:	14.04.2015	BLATT 1 VON 1





POS-NR.	BENENNUNG	MENGE
1	Tuning Fork	1
2	Basis-Unterteil	1
4	SMB-Einbaubuchse 50	1
5	Basis-Oberteil	1
8	SMB-Einbaustecker 50	1
10	Dichtung Buchse	1
11	Feststellplatte	1



 Technische Universität München	WERKSTOFF	Aluminium	EINHEIT	mm
	NAME	QEPAS - Halterung + Dock		
	GEZEICHNET	Christoph Berger		
	MASSSTAB:1:1	DATUM:	14.04.2015	BLATT 1 VON 1