

Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

Johannes Herbst, Benjamin Scherer, Armin Lambrecht, Fraunhofer IPM,
Heidenhofstr. 8, 79110 Freiburg, Deutschland

Zusammenfassung

Fraunhofer IPM entwickelt Gasanalysatoren auf Basis der Laserabsorptionsspektroskopie für Anwendungen in der Prozessmesstechnik und Raumluftüberwachung. Es wird die Entwicklung eines Prozessgasanalysators für Acetylen in einer komplexen Gasmatrix vorgestellt. Für das Spektrometer auf Basis eines Quantenkaskadenlasers (QCL), der im Bereich von 14 μm Wellenlänge emittiert, wurde die Interpulsmethode so ausgearbeitet, dass Pyrodetektoren verwendet werden können. Das System zeigt eine Nachweisgrenze von 10 ppb C_2H_2 in N_2 für 20 s unter den Betriebsbedingungen (15 m, 50 mbar, 313 K). Die Separierung der Absorptionslinie in der Gasmatrix gelingt mit der hohen spektralen Auflösung von $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Es wird des Weiteren die Methode der direkten kalibrationsfreien Laserspektroskopie anhand eines Spektrometers für O_2 , CO und HCL auf Basis von VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) vorgestellt. Diese Methode findet ihre Anwendung dort, wo eine hohe Genauigkeit bei stark schwankenden Betriebsbedingungen und langen Wartungsintervallen benötigt werden. Mit dem System werden Nachweisgrenzen von 48 ppm für O_2 , 0,6 ppm für CO und 0,14 ppm für HCL erreicht.

1. Einführung

Die Konzentrationsmessung eines bestimmten Zielgases in einer komplexen Gasmatrix erfordert eine Messmethode, die möglichst insensitiv gegenüber den Begleitgasen ist. Dort, wo es einen hohen Anspruch an Messsicherheit und Genauigkeit gibt, eignet sich die Laserspektroskopie hervorragend, weil mit ihr die intrinsisch schmalen Gasabsorptionslinien spektral gut aufgelöst und damit selektiv gemessen werden können. Dies führt zu dem entscheidenden Vorteil dieser Messtechnik: der geringen Querempfindlichkeit. Dieser Aspekt ist besonders wichtig, wenn in einer Gasmatrix, die aus mehreren Gasen besteht, die Konzentration eines bestimmten Gases gemessen werden muss. Solche Gasmatrizen findet man beispielsweise im Verbrennungsabgas, Erdgas oder bei der Prozessgasherstellung. Neben dem Vorteil der Selektivität bietet die Laserspektroskopie die Möglichkeit kalibrationsfrei zu messen, so dass über eine lange Zeit eine hohe Messsicherheit und Genauigkeit gewährleistet werden kann. Diese Messtechnik bedient Anwendungen, bei denen ein Austausch und/oder eine Kalibration der Messsysteme über einen langen Zeitraum nicht möglich sind.

Die hier betrachteten optischen Gasanalysatoren zur Bestimmung von Gaskonzentrationen arbeiten mit der Laserabsorptionsspektroskopie. Die Alternativmesstechniken hierzu sind beispielsweise die Gaschromatographie, die FTIR-Spektroskopie oder die Verwendung elektrochemischer Zellen. Im Vergleich hat jede

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

dieser Messmethoden ihre speziellen Vor- und Nachteile. Die Gaschromatographie bietet hohe Empfindlichkeit, jedoch keine ausreichende Messfrequenz, da ein Messprozess mehrere Minuten dauert. Mit der FTIR-Spektroskopie ist die Analyse unbekannter Gasgemische möglich, aber Empfindlichkeit und mechanische Robustheit sind vergleichsweise gering. Die elektrochemische Zelle ist kostengünstig, aber sie zeigt teilweise starke Querempfindlichkeiten und eine geringe Langzeitstabilität. Die Laserspektroskopie ist sehr selektiv, schnell und rückführbar, zeichnet sich jedoch nicht durch gute Nachweisempfindlichkeiten bei kurzen optischen Wegstrecken aus. In den Systemen mit Multireflexionszellen wird dieser Nachteil durch lange Absorptionsstrecken wieder kompensiert.

Das Messkonzept der Laserspektroskopie sieht die Auswertung eines Absorptionsspektrums einer Gaslinie nach dem Beer-Lambertschen Gesetz vor. Entscheidende Parameter sind die Wellenlänge, der Absorptionsquerschnitt der Absorptionslinie und der optische Weg. Da Gase durch ihre zahlreichen Rotations- und Schwingungsniveaus viele Absorptionslinien bei entsprechenden Wellenlängen bieten, wird bei bekanntem Begleitgasspektrum die Absorptionslinie ausgewählt, die keine spektrale Überlappung mit der Gasmatrix hat. Ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium ist die Verfügbarkeit eines entsprechenden Lasers für diese Wellenlänge. Die Nachweisempfindlichkeit wird durch das Systemrauschen und die Länge der Absorptionsstrecke bestimmt.

2. Spektrometer für Acetylen auf Basis eines Quantenkaskadenlasers

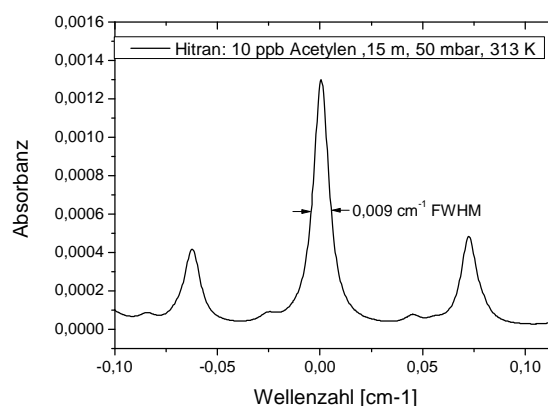


Abb. 1: Simulation der Absorptionslinie beim geforderten Detektionslimit von 10 ppb. Es wurden hierfür die Betriebsbedingungen von 15 m, 50 mbar und 313 K berücksichtigt.

Die hier vorgestellte Spektrometerentwicklung basiert auf den folgenden Anforderungen:

- Messung von Acetylen im ppb-Konzentrationsbereich in einer komplexen Gasmatrix
- die Antwortzeit im Sekundenbereich
- deutliche Reduktion der Unterhaltskosten gegenüber der alternativen Gaschromatographie.

Um eine Nachweisgrenze im ppb-Konzentrationsbereich zu erreichen, wird eine möglichst starke Absorptionslinie im Wellenlängenbereich der Grundschwingung des C_2H_2 -Moleküls bei $14 \mu m$ ausgewählt. Die Linienstärke liegt im Bereich von 10^{-18} mol/cm ,

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

was für 10 ppb C_2H_2 bei einer optischen Weglänge von 15 m zu einer Transmissionsänderung von 0,14 % führt (Abb. 1). Die Abschätzung erfolgt durch die in der HITRAN-Datenbank hinterlegten Linienparameter. Die entscheidenden spektralen Informationen zu den Begleitgasen erhält man durch hoch aufgelöste FTIR-Messungen ($\Delta\nu=0,0075\text{ cm}^{-1}$) (Abb. 2). Dies ist dann notwendig, wenn in denen die Gasabsorptionen für den entscheidenden Spektralbereich nicht in der HITRAN-Datenbank hinterlegt sind. Das stark strukturierte Spektrum der Begleitgase macht es notwendig, der Druckverbreiterung der Absorptionslinien durch einen geringen Absolutdruck entgegenzuwirken, um die Separierung der Ziellinie zu fördern. Die Auswertung des Hintergrundspektrums ergab, dass bei 50 mbar Absolutdruck die Linien eine FWHM von ca. $0,009\text{ cm}^{-1}$ und einen Abstand zu den anderen Linien von $0,08\text{ cm}^{-1}$ haben. Diese Ergebnisse haben zur Folge, dass das Laserspektrometer eine spektrale Auflösung von $0,01\text{ cm}^{-1}$ oder geringer besitzen muss.

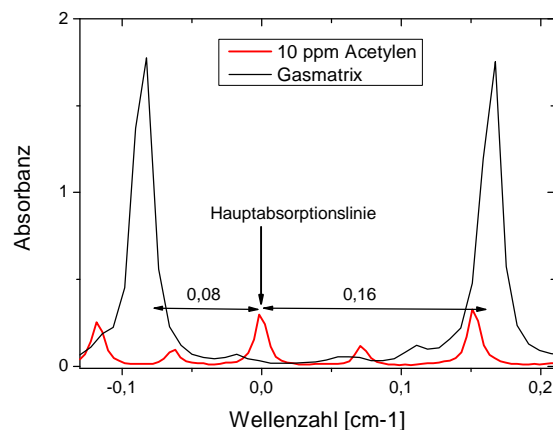


Abb. 2: Das spektrale Messfenster für Acetylen liegt im Bereich von $14\text{ }\mu\text{m}$. Die gezeigten Spektren von Acetylen und der Gasmatrix sind mit einem hochauflösenden FTIR-Spektrometer in einer 5 m-Multireflexionszelle bei 50 mbar aufgenommen worden. Die Ziellinie zeigt nur einen geringen spektralen Überlapp mit der Gasmatrix.

Eine wichtige Voraussetzung ist, dass die Emissionswellenlänge des Lasers mit der Gasabsorptionslinie übereinstimmt, sodass dieser Spektralbereich durch gezielte Temperatur- oder Stromabstimmung überstrichen werden kann. Im BMBF Projekt QUIP, in dessen Rahmen der optische Acetylenanalysator entwickelt wird, haben die Verbundpartner Univ. Würzburg und Nanoplus für die Zielwellenlänge DFB-Quantenkaskadenlaser für den $14\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlängenbereich mit max. 20 mW Durchschnittsleistung hergestellt. Merkmale dieser Laser sind die geringe Stromdichte und eine geringe Chirprate im Laserpuls. Im Pulsbetrieb können bei 1 MHz Wiederholrate Tastverhältnisse von bis zu 5 % erreicht werden. Die Zielwellenlänge wird bei einer Lasertemperatur von 15°C erreicht.

Für das Laserspektrometer wird die Detektorauswahl durch den besonderen Wellenlängenbereich um $14\text{ }\mu\text{m}$ sowie durch die Auswertemethode deutlich eingeschränkt. In diesem Fall hat man sich für ein Interpulsverfahren [1, 2] mit Pyrodetektoren entschieden. Für das alternative Intrapulsverfahren [3, 4] würden Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT)-Detektoren und Elektroniken mit Bandbreiten $>200\text{ MHz}$ benötigt, was den Einsatz in der Prozessmesstechnik erheblich einschränkt.

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

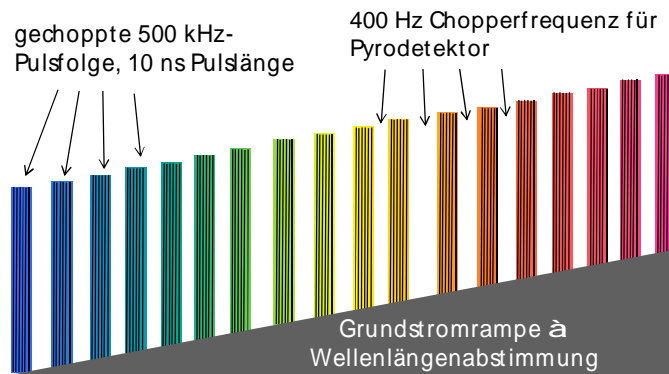


Abb. 3: Das Messschema für die Interpulsmethode mit Pyrodetektoren wurde so angepasst, dass es sowohl der langsamen Antwortzeit der Pyrodetektoren als auch der hohen spektralen Auflösung gerecht wird.

Interpulsverfahren (Abb. 3) bedeutet, dass der QCL im kürzesten Pulsmodus betrieben wird, sodass ein möglichst spektral schmaler Puls entsteht und dass zwischen und während der Emission die Emissionswellenlänge mit einem Grundstrom unterhalb der Laserschwelle verschoben wird. Die aufeinanderfolgenden Pulse haben dadurch jeweils eine verschobene Zentralwellenlänge und tasten somit die Gasabsorptionslinie innerhalb einer Grundstrommodulationsperiode ab. So bietet die Interpulsmethode den Vorteil, dass die einzelnen Pulse nicht mehr zeitlich aufgelöst werden müssen und somit die Periodenlänge der Antwortzeit des Detektors angepasst werden kann.

Die Verwendung von Pyrodetektoren erfordert eine zusätzliche schnelle Lichtmodulation (400 Hz) durch optisches Choppfen, sodass bei offenem Blatt über eine dichte Laserpulsfolge (500 kHz) integriert wird. Dieser dichten Pulsfolge unterliegt eine langsame rampenförmige Grundstrommodulation (1 Hz), die für die spektrale Abstimmung von ca. $0,2 \text{ cm}^{-1}$ sorgt. Das Detektorsignal wird mit dem Lock-in-Verfahren ausgelesen, das auf der Chopperfrequenz arbeitet. Die Lock-in-Integrationszeit wird gegenüber der Periode der Grundstrommodulation klein gehalten, um ein spektrales Verschmieren zu vermeiden. Hinsichtlich der notwendig hohen spektralen Auflösung wurden die Parameter entsprechend so aufeinander abgestimmt, dass sie nur noch durch die spektrale Pulsbreite dominiert wird. Um diese gering zu halten, wird die Pulsweite mit 10 ns möglichst kurz gewählt.

Der Laboraufbau in Abbildung 4 besteht aus dem Messzweig mit der Multireflexionszelle und dem Referenzzweig mit Etalon. Die Multireflexionszelle vom Typ White-Zelle [5] bietet einen optischen Weg von 15 m bei einem Probengasvolumen von 320 ml. In der Zelle wird bei 50 mbar und 313 K gemessen. Im Referenzzweig wird mit Hilfe eines Germanium-Etalons mit einem freien Spektralbereich von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ eine Wellenzahlkalibrierung sowie ein Intensitätsmonitoring durchgeführt.

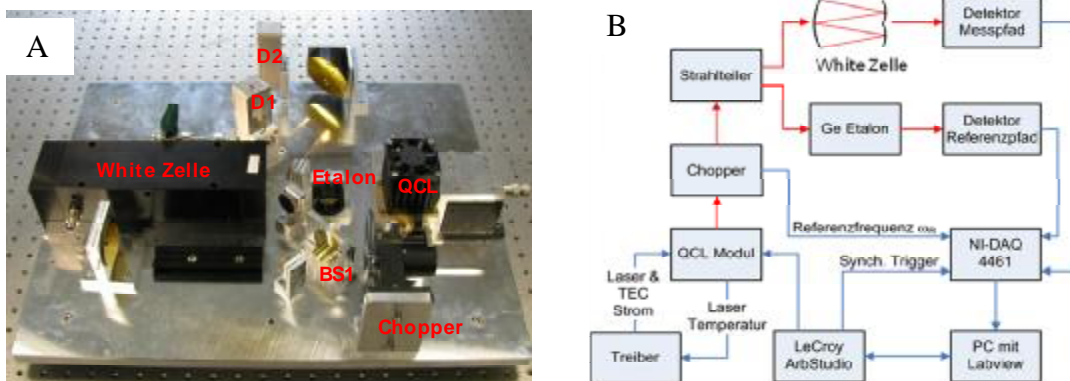


Abb. 4 A) Die Abmessung des optischen Aufbaus (400x300 mm) ist kompatibel zu 19"-Rack-Einschüben. Die wichtigen Komponenten (D1, D2) sind der QCL, der Strahlteiler (BS1), die Multireflexionszelle mit 15 m optischem Weg, die Pyrodetektoren (D1, D2) und das Etalon für die Wellenzahlkalibrierung. B) Im Blockschema des Systems zeigen die roten Pfeile den Lichtweg, die blauen elektronische Verbindungen an. Die National Instruments ADC Karte (USB 4461) wird gesteuert durch eine LabView-Software, die unter anderem als Zwei-Kanal-Software-Lock-in arbeitet.

2.1 Ergebnisse

Die Leistungsfähigkeit des Spektrometers wurde mit Konzentrationen aus Prüfgasflaschen von C_2H_2 in Stickstoff überprüft. In Abbildung 5 wird der Ablauf einer Messung mit dem Laserspektrometer von 10,3 ppm C_2H_2 gezeigt. Vor der Messung wurde mit dem Etalon eine Wellenzahlkalibrierung des spektralen Abstimmbereichs im Referenzweig durchgeführt. Die Rohsignale werden gefiltert und skaliert, sodass man ein rauscharmes hochaufgelöstes Absorptionsspektrum erhält. Die Rauschamplitude (2σ) beträgt 0,003 bei einer Datenaufnahmezeit von einer Sekunde (ohne Mittelung). Um die zentrale Absorptionslinie mit der Absorbanz von 0,7 wird ein Teil des Spektrums integriert, da die Fläche proportional zu der Acetylen-Konzentration ist. Mit einer hinterlegten Kalibration wird der Konzentrationswert ausgegeben.

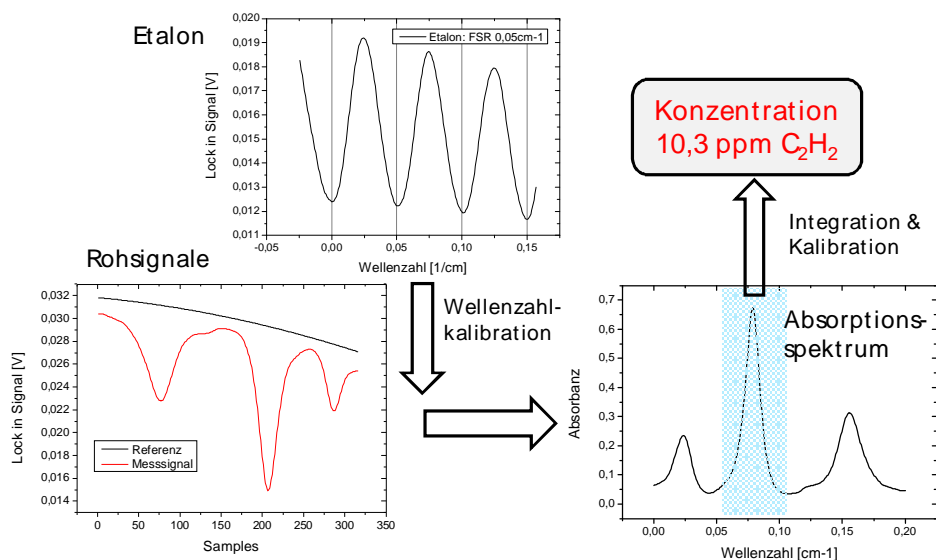


Abb. 5: Messung einer Prüfgasflaschenkonzentration von 10,3 ppm C_2H_2 in N_2 mit dem QC-Laserspektrometer. Die Rohsignale aus dem Mess- und Referenzweig werden mit der Wellenzahlkalibrierung zu einem Absorptionsspektrum verrechnet. Ein Teil des Spektrums (blau) wird integriert und dann mithilfe der Kalibrationsdaten eine entsprechende Konzentration zugeordnet.

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

Die spektrale Auflösung des Systems hat einen starken Einfluss auf das Signal-Rausch-Verhältnis, da eine schlechte Auflösung die Absorptionsamplitude stark reduziert und die Querempfindlichkeiten erhöht. Die Bestimmung der Auflösung wurde anhand der schmalen Gaslinie aus Abbildung 1 durchgeführt. Die spektrale Breite der C_2H_2 -Absorptionslinie ist aus Hitran bekannt und beträgt bei 50 mbar $0,009\text{ cm}^{-1}$. Die Messung dieser Linie ergibt eine FWHM von $0,014\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 6). Aus der Entfaltung der Gaslinie mit der bekannten theoretischen Breite ergibt sich die Auflösung von $0,01\text{ cm}^{-1}$. Die Faltung der simulierten Absorptionslinie mit einem Gauss-Puls zeigt die Übereinstimmung mit der Messung in Abbildung 6.

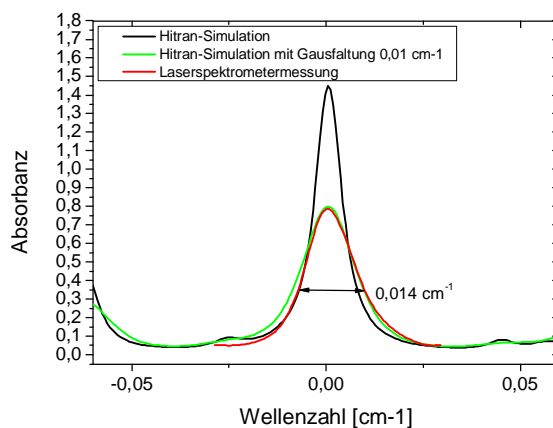


Abb. 6: Bestimmung der spektralen Auflösung. Die gemessene Breite der Absorptionslinie beträgt $0,014\text{ cm}^{-1}$ (FWHM). Die Berechnung der spektralen Pulsbreite durch Entfaltung mit der Absorptionslinienbreite ergibt $0,01\text{ cm}^{-1}$. Die grüne Kurve zeigt die Übereinstimmung der Faltung des simulierten Spektrums mit einem Gauß-Puls von $0,01\text{ cm}^{-1}$ mit der Messung (rot).

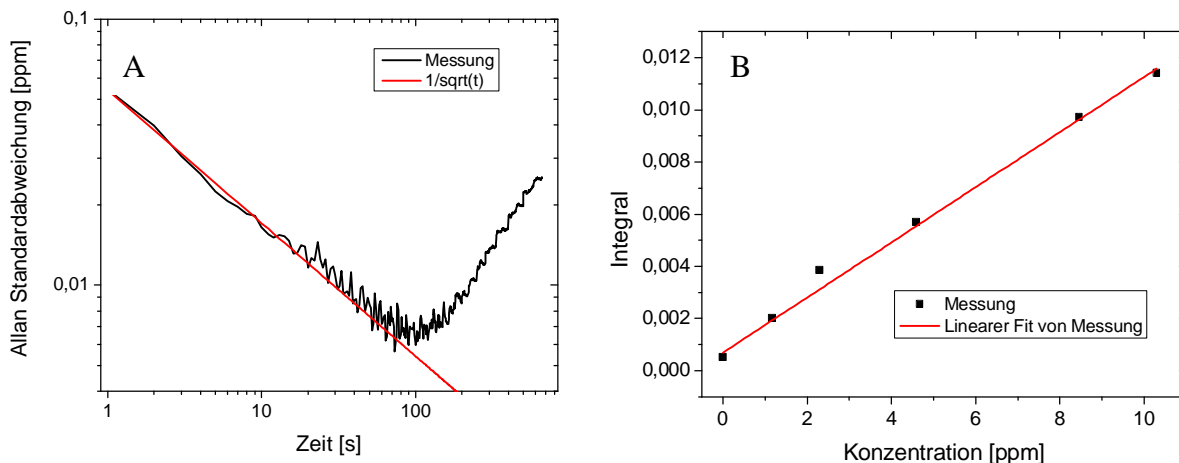


Abb. 7: A) Die Berechnung der Allan-Standardabweichung einer Messung von $10,3\text{ ppm } C_2H_2$ in N_2 zeigt die Rauschäquivalente Konzentration (NEC) in Abhängigkeit der Mittelungszeit. Es lässt sich abschätzen, dass nach 10 s 20 ppb NEC erreicht werden. Die rote Linie zeigt die \sqrt{t} -Abhängigkeit. B) Mit der Messung von Konzentrationsstufen zwischen 0 und $10,3\text{ ppm}$ wurde eine Konzentrationskalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierfunktion zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang.

Eine von $10,3\text{ ppm}$ Acetylen in Stickstoff unter 50 mbar und 313 K über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde mit dem Allan-Varianz-Algorithmus analysiert (Abb. 7). Die dargestellte Allan-Standardabweichung entspricht der rauschäquivalenten Konzentration

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

(NEC) (1σ). Das NEC liegt bei 55 ppb ohne Mittelung. Das geforderte NEC von 10 ppb wird nach 20 s Mittelungszeit erreicht.

Durch die Messung einer Konzentrationstreppe wurde die lineare Kalibrierfunktion aus Abbildung 7A für die Ausgabe von Konzentrationswerten bestimmt und hinterlegt. Eine Langzeitmessung über 8 h zeigt die Driftstabilität der Konzentrationsmessung des Laserspektrometers, die Abweichung ist geringer als 0,05 ppm/h. Parallel zur Konzentration werden die spektrale Position des Absorptionslinienmaximums, die Linienbreite sowie Druck und Temperatur mit aufgezeichnet. Diese Parameter haben wie die Konzentration ebenfalls konstantes Verhalten gezeigt. Drückt man die Schwankung der Lasertemperatur in Wellenzahlen aus, ergibt sich eine Verschiebung von $0,003 \text{ cm}^{-1}$ innerhalb von 8 h. Zukünftig lässt sich Laserdriften mit einer Rückkopplung zur Wellenlängenstabilisierung nachregeln und damit vermeiden.

Die Gasmatrix aus Abbildung 2 zeigt einen geringen Überlapp mit der Hauptabsorptionslinie von C_2H_2 im Messfenster. Wenn aber die Konzentration von Acetylen sehr gering wird, muss dieser Überlapp berücksichtigt werden, da eine kleinere Linie der Gasmatrix bei Acetylenkonzentrationen im ppb-Bereich den Spektralbereich der Ziellinie dominiert (Abb. 8). Dadurch kann nicht die gleiche Auswertung wie bei C_2H_2 in N_2 angewendet werden, sondern wird eine Linearkombination von Reinspektren der Gasmatrix und von Acetylen genutzt, um eine Anpassung des Messspektrums zu erhalten. Der entsprechende Faktor des Acetylenpektrums korrespondiert mit der Konzentration. In Abbildung 8A sind die Reinspektren der Gasmatrix und von 10,3 ppm Acetylen dargestellt. Die Absorptionslinie der Gasmatrix, die links vom Hauptpeak liegt, verschmilzt im Spektrum des Gasgemisches (schwarz, Abbildung 8B) mit dem Acetylenpeak. Die Linearkombination (rot, Abb. 8B) aus den Reinspektren bildet das Messspektrum genau ab. Der Faktor von 0,5 für das Acetylenpektrum entspricht dem Gasgemisch aus 50 % Prüfgasflasche und 50 % Gasmatrix.

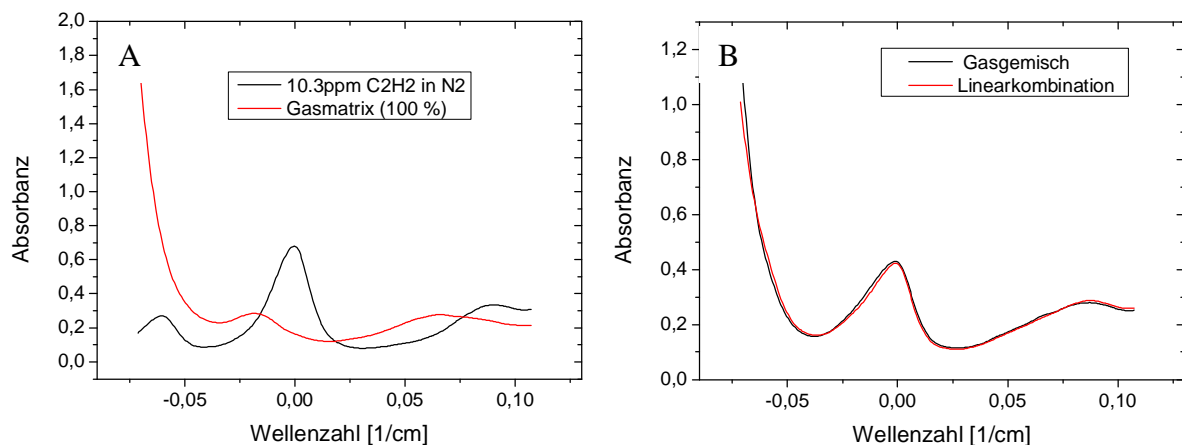


Abbildung 8: A) Die Reinspektren der Gasmatrix (100%) und von C_2H_2 in N_2 . B) Mit den Ergebnissen aus einem linearen Fit mit den Reinspektren lässt sich ein Mischspektrum als Linearkombination darstellen.

2.2 Diskussion Acetylenspektrometer

Das neu entwickelte Laserabsorptionsspektrometer auf der Basis neuartiger Quantenkaskadenlaser ist durch die Verwendung von Pyrodetektoren ein kostenoptimiertes Messsystem für Acetylen. Pyrodetektoren sind 40-mal günstiger als thermoelektrisch gekühlte MCT-Detektoren, die bis 15 μm Wellenlänge empfindlich sind. Die ausgewählte Absorptionslinie liegt im Bereich von 14 μm , um einerseits die stärksten Linien für eine gute Nachweisempfindlichkeit zu nutzen, andererseits den starken Querempfindlichkeiten durch die Gasmatrix auszuweichen. Vergleichbare Gasmesssysteme arbeiten mit Diodenlasern mit Absorptionslinien im Bereich von 1,5 oder 3 μm [6, 7]. In diesen Bereichen sind die spektralen Überlappungen mit der Gasmatrix aufwendiger zu handhaben, und die Linienstärke ist bis zu 100-mal geringer.

Für die gute Nachweisempfindlichkeit des QC-Laserspektrometers war eine hohe spektrale Auflösung notwendig, um bei 50 mbar Absolutdruck die Absorptionslinien zu messen. Mit cw-Lasern sind spektrale Auflösungen bis zu $0,001 \text{ cm}^{-1}$ [8], mit der besten Interpulsmethode mit MCT-Detektoren bis zu $0,0065 \text{ cm}^{-1}$ [9] möglich. Für den Spektralbereich um 14 μm gibt es jedoch keine entsprechenden cw-QCLs, die wie erwähnt wegen ihrer intrinsisch schmalen Linienbreite die erste Wahl für diese Aufgabe darstellen würden. Die Interpulsmethode wurde für die Verwendung von Pyrodetektoren so angepasst, dass mit 10 ns-Laserpulsdauer und geringen Chirp das Messfenster mit einer Auflösung von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ abgetastet wurde. Dieser Wert stellt eine deutliche Steigerung gegenüber anderen hochauflösenden QC-Laserspektrometern mit Pyrodetektor- [10] oder Photoakustikdetektion [11] da, die auch für einen Wellenlängenbereich um 14 μm geeignet wären.

Die Messfrequenz von 1 Hz wird erreicht, indem aus jedem Messfenster, das mit einer Periode von 1 s wiederholt wird, die Absorptionsamplitude ausgewertet wird. Die Nachweisempfindlichkeit wurde über eine Allan-Varianz-Analyse abgeschätzt und ergab ein NEC von 10 ppb nach 20 s Mittelungszeit. Für eine Regelung in der Prozessmesstechnik bedeutet dies im Vergleich zur Messfrequenz eines Gaschromatographen eine erhebliche Verbesserung, da das Laserspektrometer ca. 10mal schneller auf Konzentrationsänderungen reagieren kann. Im Bereich Kalibrationsintervalle und Unterhaltskosten steht ein solches QC-Laserspektrometer wesentlich günstiger da als die Gaschromatographie. Mit der Messung einer Konzentrationstreppe wird das System kalibriert. Da Druck und Temperatur in der 15 m White-Zelle konstant gehalten werden, braucht nur mit wenig Aufwand ein enger Regelbereich entsprechend kalibriert zu werden. Wenn das Laserabstimmverhalten und damit die spektrale Auflösung über Monate konstant bleiben, wird erwartet, dass entsprechend lang die Kalibrationsintervalle ausfallen.

3. Diodenlaserspektrometer für O₂, CO und HCL

Gase haben häufig Absorptionslinien sowohl im mittleren infraroten Spektralbereich $> 3 \mu\text{m}$ (mit ihren Molekülgrundschnwingungen) als auch im Nahinfraroten zwischen 0,7-3 μm (mit ihren Oberschnwingungen). Die Grundschnwingungen weisen zwar die stärkeren Absorptionslinien auf, im NIR kompensiert die Laserspektroskopie diesen Nachteil jedoch

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

durch die bessere optische Transmissionsauflösung, da Diodenlaser und rauscharme Detektoren (z.B. InGaAs-Photodioden) verwendet werden können. Deshalb bietet es sich an, für bestimmte Anwendungen abzuwägen, in welchem Spektralbereich die geforderten Gase gemessen werden sollen. Zum Beispiel sind die Linienstärken für CO und HCL im NIR eine Größenordnung kleiner als im MIR, sodass es sich anbietet diese Gase mit bewährten Diodenlasern nach dem Prinzip der TDLS (Tunable Diode Laser Spectroscopy) zu messen. Für die Laserabsorptionsspektrometer eignen sich wegen ihrer kompakten Bauweise (TO5-Gehäuse, 8,3 mm Durchmesser), der geringen Leistungsaufnahme von < 200 mW und dem guten optischen Strahlprofil als Laserlichtquelle besonders die VCSEL. Für die Messung von HCL und CO wurden Neuentwicklungen von VCSEL auf InP-Basis der Firma Vertilas verwendet [12].

Für die Bestimmung der Gaskonzentrationen von Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Chlorwasserstoff wurden für O₂ 763 nm, für CO 2360 nm und für HCL 1742 nm als Absorptionslinienwellenlänge ausgewählt. Das Laserspektrometer hat als Anwendungshintergrund die Raumluftüberwachung zur Branddetektion bei der bemannten Raumfahrt. Hierfür müssen hohe Nachweisempfindlichkeiten und Genauigkeiten über einen Druckbereich von 100 -1000 mbar erreicht werden. Ein weiteres Kriterium ist, dass das Messsystem während des jahrelangen Einsatzes nicht durch Testgase nachkalibriert werden kann. Aus diesen Gründen wurde hierfür die direkte kalibrationsfreie Laserspektroskopie eingesetzt. Hierbei wird die Absorptionslinie mit dem realen physikalischen Linienprofil für die Druck- und Temperaturbedingungen gefittet und die Konzentration ausgegeben, bei der der Fit die geringsten Abweichungen zur Messung zeigt. Grundlage hierfür bilden die physikalischen Parameter der Absorptionslinie, die der HITRAN-Datenbank entnommen wurden, sowie die bekannte Absorptionslänge und die konstante spektrale Abstimmrate [13, 14].



Molecule	Wavelength µm	Line strength cm/molecule	NEC 3 σ
O ₂	0.7648	8.364 E-24	48 ppm
CO	2.362	2.719 E-21	600 ppb
HCL	1.742	1.16 E-20	141 ppb

Abb. 9: Das NIR Laserspektrometer besteht aus drei White-Zellen für die Gase O₂, CO und HCL. Diese Gase haben aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Linienstärke deutlich unterschiedliche Nachweisempfindlichkeiten. Das NEC ist durch Messungen in der White-Zelle mit 2 m optischen Weg bei 1000 mbar und Raumtemperatur bestimmt worden.

Das Messsystem (Abb. 9) besteht aus drei White-Zellen mit 2 m optischem Weg für das jeweilige Gas. Die direkte Ankopplung der VCSEL an die White-Zellen ermöglicht einen kompakten Aufbau (Ø 25 x 20 cm). Die White-Zellen wurden hinsichtlich der Vermeidung von Interferenzen optimiert. Die gemessenen Spektren zeigen, dass eine Transmissionsauflösung von $2 \cdot 10^{-5}$ erreicht wird. Mit dieser Eigenschaft werden für Sauerstoff 48 ppm, für CO 0,6 ppm und für HCL 0,14 ppm NEC nachgewiesen. Die

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

Unterschiede in den Grenzkonzentrationen entstehen hauptsächlich durch die verschieden großen Linienstärken der Gase (Abb. 9). Die Messungen von O₂ und CO (Abbildung 10) zeigten die hohe Konstanz der gleichbleibenden Konzentration bei Variation des Drucks zwischen 100 -1000 mbar, ohne dass dieser Bereich kalibriert wurde. Das Messsystem kann daher für Anwendungen mit großer Variation der Betriebsbedingungen eingesetzt werden.

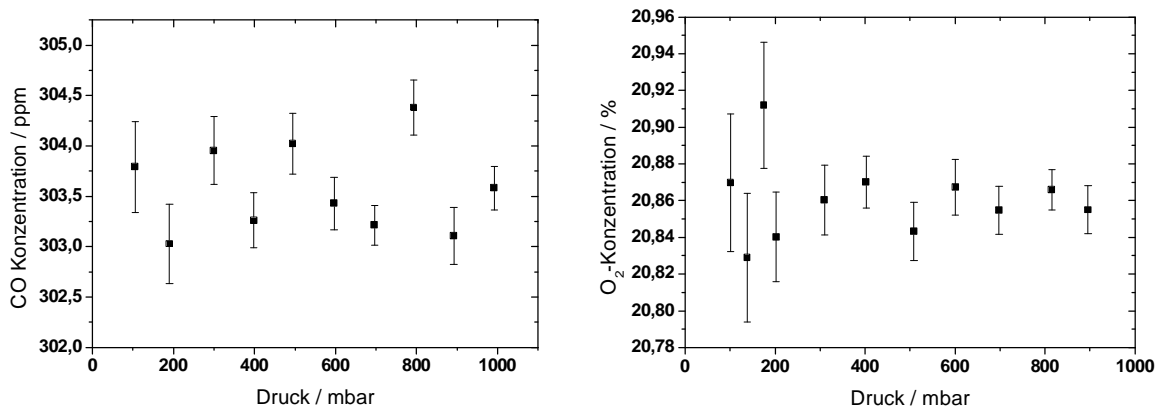


Abb. 10: Mit der direkten Spektroskopie wird die Gaskonzentration ohne eine Konzentrationskalibrierung bestimmt. Bei diesen Messungen wurde bei variierendem Druck zwischen 100 und 1000 mbar die Testgaskonzentration im Laserspektrometer gleich gelassen. Das Ergebnis ist, dass der gemessene Konzentrationswert weniger als 0,5 % vom Messwert über den gesamten Druckbereich abweicht.

4. Ausblick

Laserspektrometer als Gasanalytoren sind schon jetzt in einigen Anwendungsbereichen etablierte Messsysteme, aber es gibt durch die fortschreitende Laserentwicklung und der positiven Kostenentwicklung bei Lasern neue erfolgversprechende Einsatzbereiche. Am Beispiel der hier vorgestellten Laserspektrometerentwicklungen für die Gase Acetylen, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Chlorwasserstoff wird die gute Handhabung der Querempfindlichkeiten und die hohe Genauigkeit für einen breiten Druck und Temperaturbereich deutlich. Diese Messsysteme stellen bessere zukunftsweisende Alternativen zu den herkömmlichen Messmethoden dar.

Danksagung

Die Arbeit zum QC-Laserspektrometer wurde durch das BMBF im Rahmen des Projektes QUIP gefördert. Besonderen Dank gilt unseren Projektpartnern Herrn Filip und Herrn Dr. Rathke von ABB Automation, sowie der Firma Nanoplus und der Universität Würzburg. Die VCSEL-Spektrometer sind im Auftrag des Jet Propulsion Lab (USA) entwickelt worden.

Literatur

- [1] Kosterev, A. A., Curl, R. F., Tittel, F. K., Gmachl, C., Capasso, F., Sivco, D. L., Baillargeon, J. N., Hutchinson, A. L., Cho, A. Y., "Trace gas detection in ambient

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik

- air with a thermoelectrically cooled QC-DFB laser," *Appl. Opt.* 39, 6866–6872 (2000).
- [2] Nelson, D. D., Shorter, J. H., McManus, J. B., Zahniser, M. S., "Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer," *Appl. Phys. B* 75, 343–350 (2002).
- [3] McCulloch, M. T., Normand, E. L., Langford N., Duxbury, G., Newnham, D. A., "Highly sensitive detection of trace gases using the time-resolved frequency downchirp from pulsed quantum-cascade lasers," *J. Opt. Soc. Am. B* 20, 1761–1768 (2003).
- [4] Beyer, T., Braun, M., Lambrecht, A., "Fast gas spectroscopy using pulsed quantum cascade lasers," *J. Appl. Phys.* 93, 3158–3160 (2003).
- [5] White, J. U., "Long Optical Paths of Large Aperture," *JOSA* 32, 285-288 (1942).
- [6] Linh, D. J., Tate, J.D., Seasholtz, M.B., Gupta, M., Owano, T., Baer, D., Knittel, T., Cowie, A., Zhu, J., "Development of a Rapid On-Line Acetylene Sensor for Industrial Hydrogenation Reactor Optimization Using Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy," *Applied Spectroscopy* 62(1), 59-65 (2008).
- [7] Lundqvist, S., Kluczynski, P., "Mid Infrared Tunable Diode Laser spectrometer for sensitive detection of acetylene" LACSEA, OSA Technical Digest Series (CD), paper LPDP1 (2010)
- [8] McManus, J. B., Nelson, D. D., Herndon, S. C., Shorter, J. H., Zahniser, M. S., Blaser, S., Hvozda, L., Muller, A., Giovannini, M., Faist, J., "Comparison of cw and pulsed operation with a TE-cooled quantum cascade infrared laser for detection of nitric oxide at 1900 cm⁻¹," *Applied Physics B*. 85, 235-241 (2006). Manne, J., Jäger, W., Tulip, J., "Sensitive detection of ammonia and ethylene with a pulsed quantum cascade laser using intra and interpulse spectroscopic techniques," *Appl. Phys. B* 94, 337-344 (2009).
- [10] Kosterev A. A, Tittel, F. K, Curl, R. F., Rochat, M., Faist, J., "Chemical sensing applications with long wavelength mid-infrared QC-lasers," *Applied Physics B* 75, 351-357 (2002).
- [11] Germer, M., Wolff, M., "Quantum cascade laser linewidth investigations for high resolution photoacoustic spectroscopy," *Applied Optics* 48(4), 80-86 (2009).
- [12] G. Böhm, M. Grau, O. Dier, K. Windhorn, E. Rönneberg, J. Roskopf, R. Shau, R. Meyer, M. Ortsiefer, and M.-C. Amann: "Growth of InAs-containing quantum wells for InP-based VCSELs emitting at 2.3 μm", *Journal of Crystal Growth*, 301-302, 2007, 941-944
- [13] Gordley et al., LINEPAK: Algorithm for Modeling Spectral Transmittance and Radiance, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* Vol. 52, No. 5, pp.563-580, 1994
- [14] Scherer, B., Hamid, H., Frouhar, S., Roskopf, J., "Compact spectroscopic sensor for air quality monitoring in spacecrafts," *SPIE Proceedings, Photonics West* (2011).

Referent: Johannes Herbst, Fraunhofer IPM | Vortrag: Laser-Spektrometer für die optische Gasanalyse in der Prozessmesstechnik