



Universität Potsdam

Rainer Engelbrecht, Steffen Lau, Katharina Salfner,
Hans-Gerd Löhmannsröben

Fasergekoppelte NIR-Diodenlaser-Spektrometer zur simultanen und isotopenaufgelösten Messung von CO und CO₂ : Anwendungen in Plasma-Diagnostik und Bodengasanalyse

first published in:

Anwendungen und Trends in der optischen Analysenmesstechnik : 5.
Konferenz über optische Analysenmesstechnik in Industrie und Umwelt
: Konferenz Mannheim, 26. bis 27. September 2006. - Düsseldorf : VDI
Verlag, 2006, p. 97 - 114. - (VDI-Berichte ; 1959)
ISBN 3-18-091959-0

Postprint published at the institutional repository of Potsdam University:

In: Postprints der Universität Potsdam :

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe ; 13

<http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2007/1234/>

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-12348>

Postprints der Universität Potsdam

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe ; 13

Fasergekoppelte NIR-Diodenlaser-Spektrometer zur simultanen und isotonen-aufgelösten Messung von CO und CO₂: Anwendungen in Plasma-Diagnostik und Bodengasanalyse

Dr.-Ing. **R. Engelbrecht**; Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik, Universität Erlangen-Nürnberg.

S. Lau, K. Salfner, Prof. Dr. **H.-G. Löhmannsröben**; Professur für Physikalische Chemie, Universität Potsdam.

Kurzfassung:

Die Anwendung zweier ähnlicher fasergekoppelte Diodenlaser-Spektrometer-Systeme werden vorgestellt. Basis sind handelsübliche DFB-Laserdioden der optischen Kommunikationstechnik. Der faseroptische Aufbau, das Detektionsverfahren (2f Wellenlängenmodulations-Spektroskopie mit Balanced Receiver), Rauschverhalten und Detektionslimit werden diskutiert. Zur in-situ Plasma-Diagnostik von CO- und CO₂-Konzentrationen in industriellen CO₂-Lasern der Materialbearbeitung wurde eine Wellenlänge von 1582 nm verwendet. Bei einem Gasdruck von 100 hPa und einer Absorptionsweglänge von 14,9 cm wurden mit einer Laserdiode simultan CO- und CO₂-Konzentrationen von 0% bis 11% im Gasgefäß bei laufender Hochfrequenzgasentladung des CO₂-Lasers zeitaufgelöst gemessen. Vorgestellt und diskutiert werden Aufbau und Eigenschaften des Spektrometers sowie die Ergebnisse der dynamischen Gasanalysen, die zu einer Verbesserung der Katalysator-Technik im CO₂-Laser beigetragen haben.

Mit isotonenaufgelöster CO- und CO₂-Spektroskopie können biologische Gasaustauschprozesse, z.B. in Gasen aus dem Erdboden untersucht werden. Hierzu wurde ein fasergekoppeltes feldtaugliches Diodenlaser-Spektrometer bei Wellenlängen um 1605 nm zur Messung der Isotopologe ¹²C¹⁶O, ¹³C¹⁶O, ¹²C¹⁸O und ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O¹⁶O aufgebaut. Die Messung erfolgt extraktiv in Langwegzellen mit unterschiedlichen Absorptionsweglängen von 100.9 m und 29.9 m. Es werden Kalibrationsmessungen zur Linearität und zur Präzision der Bestimmung der Isotopenverhältnisse sowie Wiederholungsmessungen zur Stabilität vorgestellt. Nachweisgrenzen von wenigen ppm konnten für die CO- und CO₂-Isotopologen erhalten werden.

1. Fasergekoppelte Diodenlaser-Spektrometer im Nahern Infrarot

Die Gasanalyse mit Diodenlaserspektroskopie basiert auf der Messung charakteristischer Absorptionslinien in einer Durchstrahlungstechnik (Bild1). Als Quelle werden Halbleiterlaserdioden eingesetzt, deren Emissionswellenlänge durch ein externes mechanisch

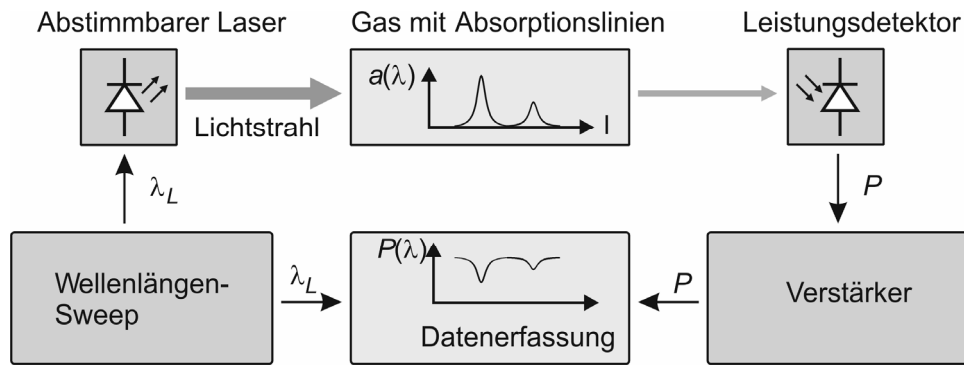


Bild 1: Prinzip der Gasanalyse mit Laser-Absorptionsspektroskopie

drehbares Gitter oder durch Variation von Strom und Temperatur des Halbleiterchips variabel ist. Der gasförmige Analyt kann in-situ durch einen geeigneten optischen Zugang oder extraktiv in speziellen Absorptionzellen vermessen werden. Als Detektoren werden in der Regel Halbleiter-Photodioden verwendet. Zur Unterdrückung von Rauschen und langsamen Drifteffekten werden häufig Modulations- und darauf angepasste elektronische Detektions- und Filterverfahren in Lock-In-Technik (sog. Wellenlängenmodulationsspektroskopie WMS) oder mittels hochfrequenter Lokaloszillatoren und Mischer (sog. Frequenzmodulationsspektroskopie FMS, oder sog. two-tone FMS), eingesetzt [1].

Die In-situ-Messtechnik ist hervorragend geeignet, um Gaskonzentrationen direkt im interessanten Prozess- oder Reaktionsbereich oder am Ort der Entstehung zu messen. Dies kann zur Prozessregelung oder zur Untersuchung von chemischen Reaktionsabläufen verwendet werden. Ein Beispiel ist die hier vorgestellte Untersuchung plasmachemischer Vorgänge in der Gasentladung von industriellen CO_2 -Hochleistungslasern mit dem Ziel, geeignete Katalysatoren zur Vermeidung einer unerwünschten Gaszersetzung zu testen.

Die extraktive Technik erlaubt die präzise Messung kleinster Gaskonzentrationen unter Verwendung von Langweg-Zellen mit großen Absorptionsweglängen und unter kontrollierten Temperatur- und Druckverhältnissen, die die Messgenauigkeit beeinflussen. Dies wird im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten zur isotopenaufgelösten Gasanalyse für biologische Stoffwechselfvorgänge, z.B. in Erdböden, untersucht.

Typischerweise haben einfache Moleküle ihre stärksten Absorptionslinien aufgrund fundamentaler Vibrations-Rotationsübergänge im mittleren Infrarot (MIR). Trotz erheblicher Fortschritte bei Laserlichtquellen im MIR wie bei Bleisalz- bzw. allgemeiner bei II-VI-Halbleiter-Laserdioden oder bei Quantenkaskadenlasern mit Betriebstemperaturen nahe der Raumtemperatur sind diese Bauelemente und ihre Herstellungstechnologie noch nicht so ausgereift und zuverlässig wie bei Laserdioden im nahen Infrarot (NIR). Halbleiterlaserdioden im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis etwa $1.8 \mu\text{m}$ Wellenlänge können auf die extrem bewährte Technologie der Halbleiterlaserdioden für die optische Glasfasernachrichtenübertragung zurückgreifen.

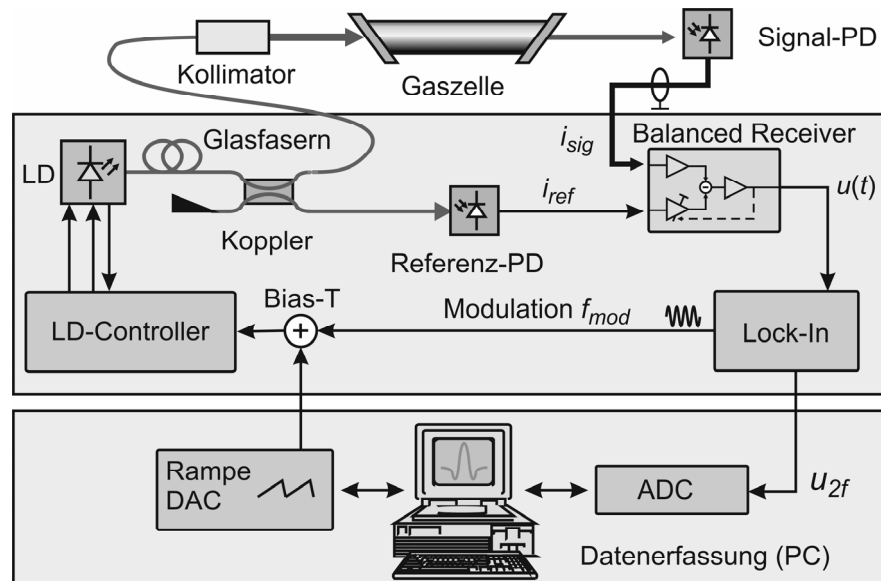


Bild 2: Aufbau der fasergekoppelten Laserdioden-Spektrometer zur Gasanalyse

Nachteilig im nahen Infrarot ist die um ein bis zwei Größenordnungen geringere Absorptionslinienstärke im Vergleich zum MIR, so dass bei gleicher Detektionsschwelle für relative Lichtabsorptionen im NIR schlechtere Nachweisempfindlichkeiten erzielbar sind. Ein wesentlicher Vorteil im NIR ist die Verwendbarkeit üblicher preiswerter Glasoptiken und insbesondere von optischen Glasfasern zur flexiblen und robusten Lichtführung vom Messinstrument zum eigentlichen Messort. Kryogene Komponenten werden im Gegensatz zu MIR-Komponenten (Laser und Detektoren) nicht benötigt. Daher verwenden die vorgestellten Spektrometer fasergekoppelte Laserdioden im NIR, um einen robusten und feldtauglichen Einsatz zu ermöglichen.

2. Aufbau und technische Merkmale der eingesetzten Spektrometer

Bild 2 zeigt ein Blockschaltbild der beiden hier beschriebenen Spektrometer. Als Lichtquellen werden fasergekoppelte DFB-Laserdiodenmodule für optische Kommunikationssysteme im Wellenlängenbereich von 1563 nm bis 1605 nm verwendet. Neben dem eigentlichen Laserdiodenchip enthalten diese Module bereits alle wichtigen Komponenten zur Temperaturregelung (Peltier-Element, Thermistor) und Faserkopplung mit optischem Isolator. Die Laserdioden wurden mit üblichen Controllern zur Strom- und Temperaturregelung betrieben.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten DFB-Laserdiodenmodule

	Laserdiode LD1	Laserdiode LD2
Applikation/Spektrometer	CO/CO ₂ -Plasmaanalyse	CO/CO ₂ -Isotopenverhältnis
Wellenlängenbereich (T=10°C - T=40°C)	1581 nm - 1584 nm	1605 nm - 1608 nm
Leistung Arbeitspunkt / max. bei Wellenlänge	8mW / 12 mW 1581.95 nm	10 mW / 20 mW 1605.5 nm

Die Laserdioden wurden mit einem Wellenlängenmessgerät (Burleigh WA-1100) präzise bezüglich ihrer statischen Strom- und Temperaturabstimmung der Wellenlänge bzw. Frequenz charakterisiert. Die Messung der dynamischen Abstimmeeigenschaften bei rampenförmiger Modulation des LD-Stroms mit $f_{Rampe} = 50$ Hz sowie bei sinusförmiger Modulation mit $f_{mod} = 28$ kHz erfolgte exemplarisch bei LD1 mit Hilfe eines 116,7 mm langen monokristallinen Silizium-Etalons [2]. Während die Abhängigkeit der optischen Emissionsfrequenz vom Strom bei statischer Modulation $FM_{stat} = -958$ MHz/mA beträgt, ist dieser Wert bei sinusförmiger Modulation mit 28 kHz auf $FM_{mod} = -363,4$ MHz/mA zurückgegangen. Bei Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich dominiert der thermische Effekt durch die wechselnde Verlustleistung in der aktiven Zone, der die Brechzahl des Halbleiters und damit die Frequenz des DFB-Lasers moduliert. Bei einigen 10 KHz ist aufgrund der Wärmekapazität und thermischen Trägheit der resultierende FM-Hub deutlich geringer. Dies ist auch am Phasenversatz zwischen Intensitätsmodulation und FM bemerkbar, der für LD1 $-20,7^\circ$ beträgt. Die Intensitätsmodulation ist bei Modulationsfrequenzen unterhalb von 100 MHz fast exakt in Phase mit dem Modulationsstrom und ist der eigentlich primäre Modulationseffekt. Für LD1 beträgt der Koeffizient hierfür $IM = 0.23$ mW/mA, fast unabhängig von der Modulationsfrequenz. Während in der optischen Nachrichtentechnik sich die FM-Modulation als störender Chirp bemerkbar macht, ist dies für die Spektroskopie gerade der gewünschte Effekt. Die Intensitätsmodulation ist hier parasitär, weil durch sie Verzerrungen oder ein von Null verschiedener Hintergrund selbst unter Verwendung von Lock-In-Modulationsverfahren entstehen. Die Kenntnis dieser Laser-Modulationsparameter ist wichtig für eine quantitativ-analytische Interpretation der beobachteten Absorptionsspektren. Zu beachten ist, dass diese selbst eine leichte Abhängigkeit vom Arbeitspunkt (Ruhestrom, mittlere Temperatur) der Laserdiode zeigen.

LD1 und LD2 haben jeweils polarisationserhaltende Singlemode-Glasfaserpigtaills (PMF). Über einen angespleißten faseroptischen 50/50-Koppler (80/20-Koppler für das isotopenaufgelöste Spektrometer) gelangt ein Teil des Lichtes auf eine Referenzphotodiode, die andere Hälfte wird über eine Singlemode-Faser zum Messort geleitet. Über einen 99/1-Koppler (nicht in Bild 2 dargestellt) kann ein kleiner Teil der Lichtleistung online zur Kontrolle der mittleren Wellenlänge mit einem Wellenlängenmessgerät ausgekoppelt werden.

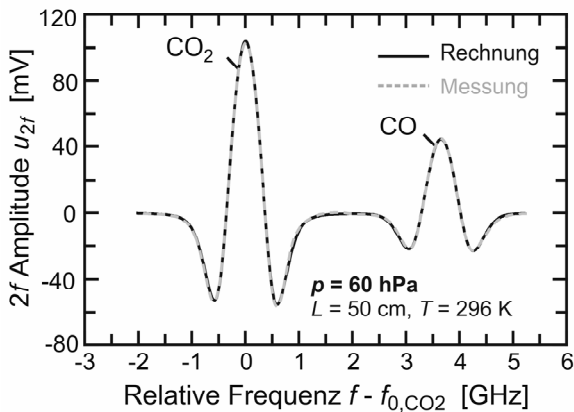
Zum Zeitpunkt der Entwicklung der Spektrometer waren Koppler mit polarisationserhaltenden Fasern noch sehr teuer sowie vor Ort kein Spleißgerät für PM-Fasern verfügbar, so dass der interne faseroptische Aufbau im Spektrometer nicht-PM Standardfasern und Koppler enthält. Um in eine PM-Faser zum Messort trotzdem korrekt polarisiert in die langsame Achse einzukoppeln, wurden intern alle Fasern gegen Bewegungen fixiert und ein faseroptischer Polarisationssteller eingebaut, der einmalig justiert wird. Damit kann bis zum Messort eine

stabile Polarisierung der Lichtwelle gewährleistet werden, um z.B. Brewster-Fenster als reflexionsarme Fenster zum Gasraum einsetzen zu können. Neue Spektrometereaufbauten können aufgrund der jetzt verfügbaren PM-Komponenten und Spleißgeräte komplett polarisationserhaltend realisiert werden, der Polarisationssteller und eine mögliche Degradation des Polarisationszustandes über der Zeit entfallen dann.

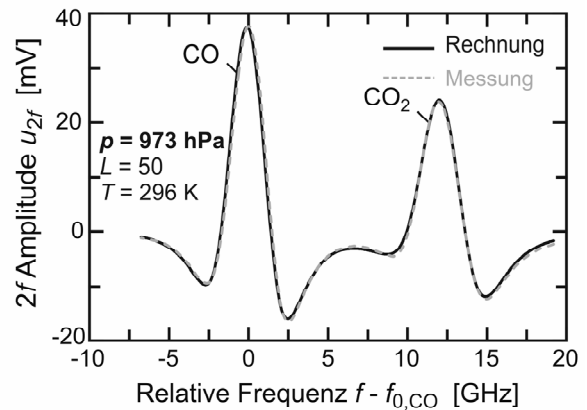
Mit einem faseroptischen Kollimator wird das Licht aus der Faser zu einem kaum divergenten Strahl kollimiert. Durch die Verwendung von Singlemode-Glasfasern hat das Strahlprofil eine fast beugungsbegrenzte Qualität mit minimal möglicher Divergenz, die die Verwendung von langen Absorptionswegen vereinfacht.

Die Wellenlänge der Laserdiode wird mit einer rampenförmigen Modulation des Laserdiodenstromes periodisch über den interessanten Bereich des Absorptionsspektrums geschoben. Unter Ausnutzung des Strombereiches um den Arbeitspunkt kann ein Abstimmbereich von ca. 30 GHz oder in Wellenzahlen ca. 1 cm^{-1} (ca. 0.25 nm bei $\lambda \approx 1590 \text{ nm}$) erzielt werden. Neben analogen Funktionsgeneratoren wurden PC-gesteuerte DA-Wandlerkarten zur Generation rampenförmiger Modulationsspannungen mit verschiedenen Frequenzen im Hz-Bereich eingesetzt. Als Detektionsverfahren für kleine Absorptionen auf einem fast konstanten Hintergrund der transmittierten Lichtleistung wird ein übliches 2f-Wellenlängenmodulationsverfahren (WMS) eingesetzt. Hierzu wird der rampenförmigen Modulation eine schnelle sinusförmige Spannung bei f_{mod} überlagert. Dieser Spannungsverlauf moduliert den Betriebsstrom der Laserdiode um einen voreingestellten Strom-Arbeitspunkt I_0 und erzeugt die gewünschte Wellenlängenmodulation. Der Strom- und Temperaturarbeitspunkt wurde bei beiden Spektrometern so gewählt, dass im Abstimmbereich der Rampenmodulation zwei oder mehr Absorptionslinien der interessanten Spezies zu finden sind (z.B. wie in Bild 3).

Die Detektion des Lichtes nach Durchlaufen der Absorptionsstrecke erfolgt mit ungekühlten InGaAs-Photodioden. Der Photostrom wird von einem Transimpedanzverstärker in eine proportionale Spannung umgesetzt und verstärkt dem Eingang eines Lock-In-Verstärkers zugeführt. Neben laborüblichen Kompletgeräten in DSP-Technik wurden zur Integration in ein transportables Messgerät auch analoge OEM-Lock-In-Verstärkermodule verwendet. Während mit DSP-basierten Geräten eine bessere Langzeitstabilität erzielt wurde, konnte mit dem analogen Lock-In-Board mit analoger Vorfilterung der Eingangsspannung ein größerer Dynamikbereich erzielt werden. Die Lock-In-Verstärker sind für die Messung der 2. Harmonischen der Modulationsfrequenz bei $2f_{mod}$ konfiguriert. Die gemessenen Absorptionsspektren beim Durchfahren der Rampe bzw. des opt. Frequenzbereiches zeigen das typische Profil ähnlich der zweiten Ableitung des Voigt-förmigen Absorptionslinienprofils (Derivativ-Spektroskopie). Aufgrund der großen Modulationsamplitude für maximale 2f-Amplituden, der parasitären Intensitätsmodulation sowohl bei f_{mod} als auch durch die Rampe wie auch durch den Phasenversatz zwischen Intensitäts- und Frequenzmodulation ergeben sich Unsymmetrien und Abweichungen von der Form der zweiten Ableitung (Bild 3). In Abhängigkeit



- Prüfgas AU "A", 13.9% CO₂, 3.58% CO in N₂
- CO₂: (30⁰¹)₁₁ ← (00⁰⁰), P(30); CO: 3←0, P(7)



- Prüfgas AU "A", 13.9% CO₂, 3.58% CO in N₂
- CO₂: (30⁰¹)₁₁ ← (00⁰⁰), P(34); CO: 3←0, P(8)

Bild 3: Vergleich mit LD1 gemessener und berechneter 2f-Spektren und Absorptionen
 Linke Seite: CO/CO₂-Linienpaar bei 1581,95nm bei Unterdruck ($p = 60$ hPa)
 Rechte Seite: CO/CO₂-Linienpaar bei 1583,04 nm bei Atmosphärendruck

vom Druck und der Gastemperatur ergeben sich unterschiedliche Formen der gemessenen Spektren, die nicht durch Kalibration bei nur einem Druck erfasst werden können. Durch Modellierung der gemessenen 2f-Spektren mit den Parametern der Laserdiode konnte über einen größeren Druckbereich eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung erzielt werden, was eine Auswertung gemessener Spektren bei Druckveränderungen auch ohne Rekalibration ermöglicht [2],[5].

Das theoretische Limit der Nachweisgrenze für kleine Absorptionen bei der optischen Spektroskopie ist das Schrotrauschen aufgrund der Quantisierung des Lichtes als auch des Photodiodenstromes. Die verwendeten Laserdioden haben eine ausreichende Lichtleistung, so dass das Schrotrauschen gegenüber dem thermischen Rauschen der verwendeten Transimpedanzverstärker dominiert und sich theoretisch eine Nachweisgrenze für relative Absorptionen von unterhalb von 10^{-7} ergibt.

Eine weitere dominierende Rauschquelle ist das Intensitätsrauschen der Laserdioden, das bei Frequenzen unterhalb einiger 10 MHz deutlich gegenüber dem Schrotrauschen dominiert. Daher wird bei der Frequenzmodulationsspektroskopie ein Modulationsfrequenz und eine Detektion im 100 MHz-Bereich verwendet. Alternativ kann bei den hier beschriebenen Spektrometern eine weitgehende Unterdrückung des Intensitätsrauschens durch automatisch gewichtete Referenzsubtraktion erzielt werden [3]. Hierzu wird über einen faseroptischen Koppler ein Teil des Laserlichtes vor der Absorptionsstrecke abgezweigt und auf eine zur Messphotodiode identische Referenzphotodiode geführt. Der Referenzphotostrom wird mit einem identischen Transimpedanzverstärker in eine Spannung umgesetzt und über einen Analog-Subtrahierer permanent von der Messspannung abgezogen.

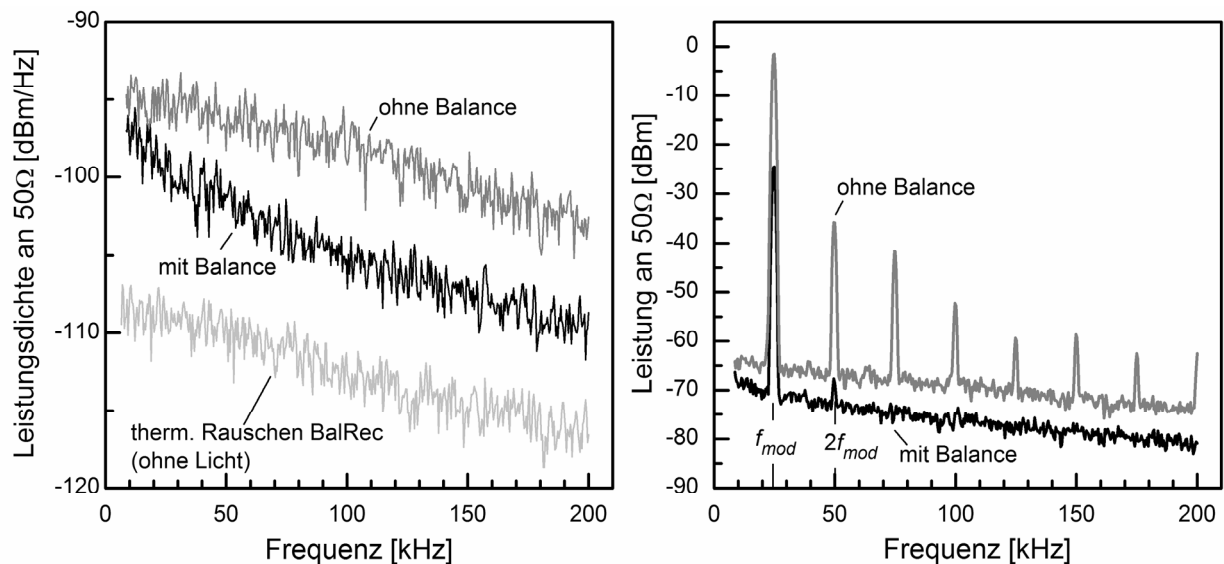


Bild 4: Rauschspektren mit LD2 am Ausgang des Balanced Receiver (linke Seite), Unterdrückung der Intensitätsmodulation durch den Balanced Receiver (rechte Seite).

Da das Intensitätsrauschen auf beiden Photodioden im Gleichtakt vorhanden ist, erfolgt eine Auslöschung nach der Subtraktion. Dies gilt nicht für das eigentliche Absorptionsmesssignal, da es nur im Signalpfad vorhanden ist.

Zur möglichst vollständigen Rauschunterdrückung muss die Amplitude beider Spannungen im Signal- und Referenzzweig gleich sein. Dies ist durch unvermeidbare und zeitlich variable Einflüsse im Messaufbau aber nicht gegeben. Trotz geeignetem Teilungsverhältnis des Lichtes zwischen Signal- und Referenzzweig ergeben sich Unterschiede. Zum einen sind die Lichtpfade im Signal- und Referenzzweig unterschiedlich, speziell im Signalpfad zeigt die Absorptionslichtstrecke in Transmission und optischer Justierung häufig eine gewisse Schwankung. Zum anderen sind Komponenten wie Photodioden und Verstärker Exemplarschwankungen und thermischen Driften unterlegen. Daher wird die Messspannung der Referenzdiode über eine PI-Regelung ständig so gewichtet, dass sich die Gleichanteile von Messsignal und Referenz nach Subtraktion zu Null ergeben. Dies wird auch als „auto-balanced Receiver“ bezeichnet. Die Zeitkonstante des Reglers ist dabei so groß gewählt, dass die interessanten Spektralanteile des Messsignales bei $2f_{mod}$ nicht ausgeregelt werden. Die in unseren Spektrometern verwendete Schaltung ist an [3] angelehnt und optimiert.

Bild 4 zeigt gemessene Rauschspektren am Ausgang des Balanced Receivers. Ohne Licht auf den Photodioden ist das thermische Eigenrauschen der Verstärker zu sehen. Dies ist deutlich kleiner als das Rauschen mit Licht auf den Photodioden. Mit Einsatz des Balanced Receivers wird das Rauschen bei der Messfrequenz von $2f_{mod}$ bei z.B. 50 kHz deutlich reduziert und liegt dort mit ca. -100 dBm/Hz nur um 7 dB über dem berechneten Schrotrauschen für die Messbedingungen (2.8 mW Lichtleistung auf beiden Detektoren, 20.71 kΩ Transimpedanz).

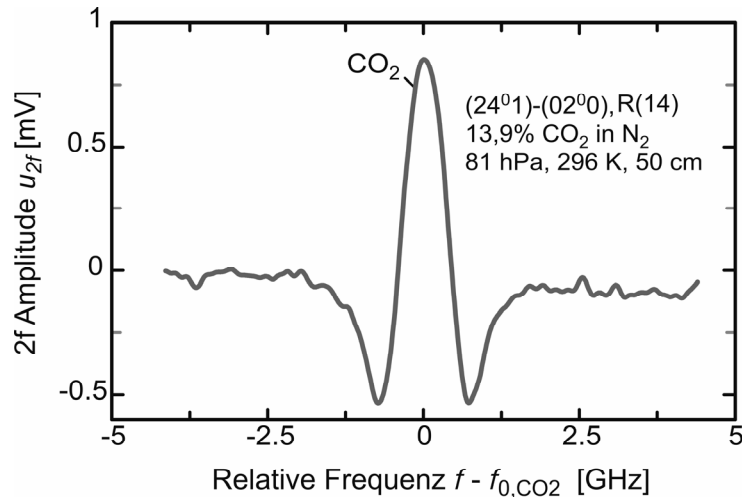


Bild 5: Messung eines schwachen Obertonüberganges, Absorption in Linienmitte $4 \cdot 10^{-5}$.

Die verwendete DFB-Laserdiode LD2 zeigt ohnehin schon ein vergleichsweise geringes Intensitätsrauschen, so dass der Vorteil der Balanced-Receiver-Technik hier im Wesentlichen in einer starken Unterdrückung der parasitären Intensitätsmodulation der Laserdiode liegt. Diese Intensitätsmodulation zunächst bei f_{mod} liegt im Gleichtakt sowohl an der Messsignal- als auch an der Referenzphotodiode an. Durch den Balanced-Receiver kann dies effektiv um mehr als 25 dB unterdrückt werden (s. Bild 4 rechts). Dadurch kann die Eingangsstufe des Lock-in-Verstärkers mit einer höheren Verstärkung ohne Gefahr der Übersteuerung durch das starke Signal bei f_{mod} betrieben werden und reduziert die Anforderungen an den Dynamikbereich. Ein weiterer positiver Effekt des Balanced-Receiver ist auch bei der eigentlichen Messfrequenz $2f_{mod}$ zu sehen. Da die Strom-Leistungskennlinie der Laserdiode nicht streng linear ist, entstehen schon in der Laserdiode bei Modulation mit f_{mod} unerwünschte spektrale Anteile bei $2f_{mod}$ und höheren Harmonischen, die sich dem 2f-Spektrum der Absorption überlagern würden. Dies wird durch den Balanced Receiver um 40 dB und damit fast vollständig unterdrückt.

Die beschriebenen Spektrometer sollten aufgrund der gemessenen Rauscheigenschaften in der Lage sein, relative Absorptionen kleiner als 10^{-6} sicher zu messen. Die Nachweisgrenze wird praktisch begrenzt durch parasitäre Etalons aufgrund von Reflexionen im Strahlengang sowie durch einen zeitlich variablen Hintergrund, der nicht als konstant angenommen und abgezogen werden kann. Sinnvoll ausgewertet können Absorptionen im Bereich von 10^{-5} wie in Bild 5 am Beispiel einer schwachen CO_2 -Absorptionslinie gezeigt. Die Nachweisgrenze für CO und CO_2 beträgt min. 10 ppm pro Meter bei einem Druck von 80 hPa und 1 Hz Systemrauschbandbreite. Bei Atmosphärendruck wurden fast um eine Größenordnung schlechtere Ergebnisse erzielt. Dies kommt von den stärker verbreiterten Absorptionslinien und den notwendigen größeren Modulationsamplituden und der damit verbundenen stärkeren Intensitätsmodulation der Laserdiode. Beide nachfolgend beschriebenen Applikationen arbeiten im Unterdruckbereich.

3. Gas- und Plasma-Analyse in CO₂-Lasern

CO₂-Laser sind Gaslaser im mittleren Infrarot bei einer Wellenlänge von 10,6 µm. Mit Ausgangsleistungen großer industrieller Systeme von über 10 kW und einer hohen Strahlqualität sind CO₂-Laser die dominierenden Strahlquellen für die Materialbearbeitung, speziell zum Schneiden von Stahlblechen. Das aktive Medium ist eine Gasmischung aus Helium, Stickstoff und CO₂ in einem typischen Verhältnis von ca. 3:1:1 bei einem Druck um 100 hPa. Angeregt werden diese Laser mit einer elektrischen Gasentladung, entweder als DC-Längsentladung oder transversal mit einer Hochfrequenzanregung, wie der in Bild 6 gezeigte sogenannte Slab-Laser. In der Gasentladung stoßen beschleunigte energiereiche Elektronen auf das CO₂-Molekül und können es unerwünschterweise zu CO und einem Sauerstoff-Radikal O dissoziieren. Dies ist Ausgangspunkt einer ganzen Reihe weiterer gas- und plasmachemischer Reaktionen, die insgesamt den CO₂-Anteil der Gasmischung reduzieren. Damit einher geht eine Reduktion der Laserleistung und des Wirkungsgrades.

Während bei geströmten CO₂-Lasern durch einen permanenten Gasaustausch oder durch Einleitung in Katalysatoren eine Gasregeneration möglich ist, ist in so genannten Sealed-off-Lasern kein Gasaustausch oder Zirkulation vorgesehen. Um die Funktion katalytischer Beschichtungen der Elektroden zur Reduktion der Dissoziation zu untersuchen, ist eine Messung der CO₂- und CO-Konzentrationen im abgeschlossenen Gasraum des betriebenen CO₂-Lasers erforderlich. Hierzu wurden mit dem beschriebenen faseroptischen Spektrometer Messungen im Neutralgasraum eines 100 W-Lasers dicht oberhalb der Elektroden nach Bild 6 durch Brewster-Fenster im Gasgefäß durchgeführt. Die Länge der Absorptionsstrecke betrug 14,9 cm. Zur simultanen Messung von CO- und CO₂-Konzentrationen wurde ein eng benachbartes CO/CO₂-Absorptionslinienpaar bei 1581,95 nm im Abstand von 3,65 GHz spektroskopiert (s.a. Bild 3 links). Die Auswertung der Spektren erfolgte online in Echtzeit auf einem PC nach vorhergehender Kalibration mit einem Referenzgas.

CO/CO₂-Messungen direkt in der Gasentladung eines CO₂-Lasers wurden mit einem Freistrahl-Spektrometer an einem anderen Aufbau durchgeführt und sind in [4] und [5] beschrieben.

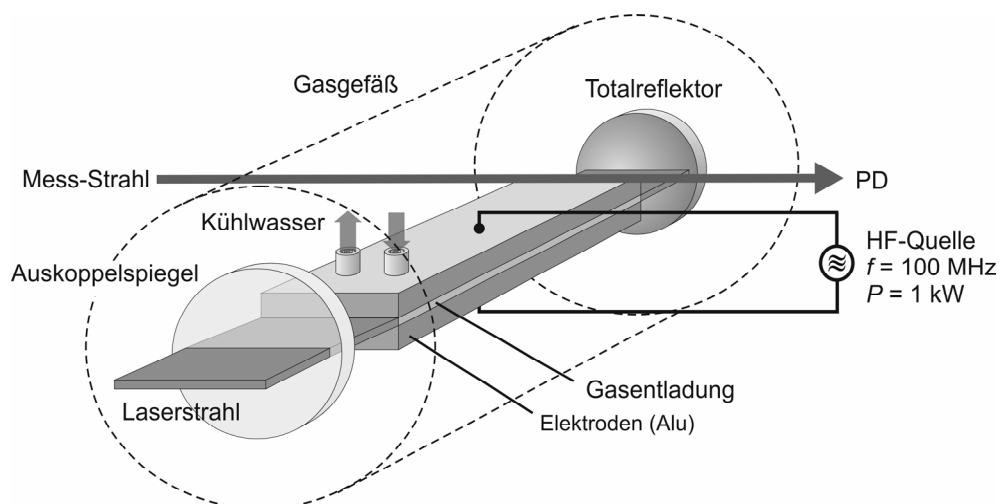


Bild 6: Prinzip eines transversal HF-angeregten CO₂-Lasers in Slab-Technik

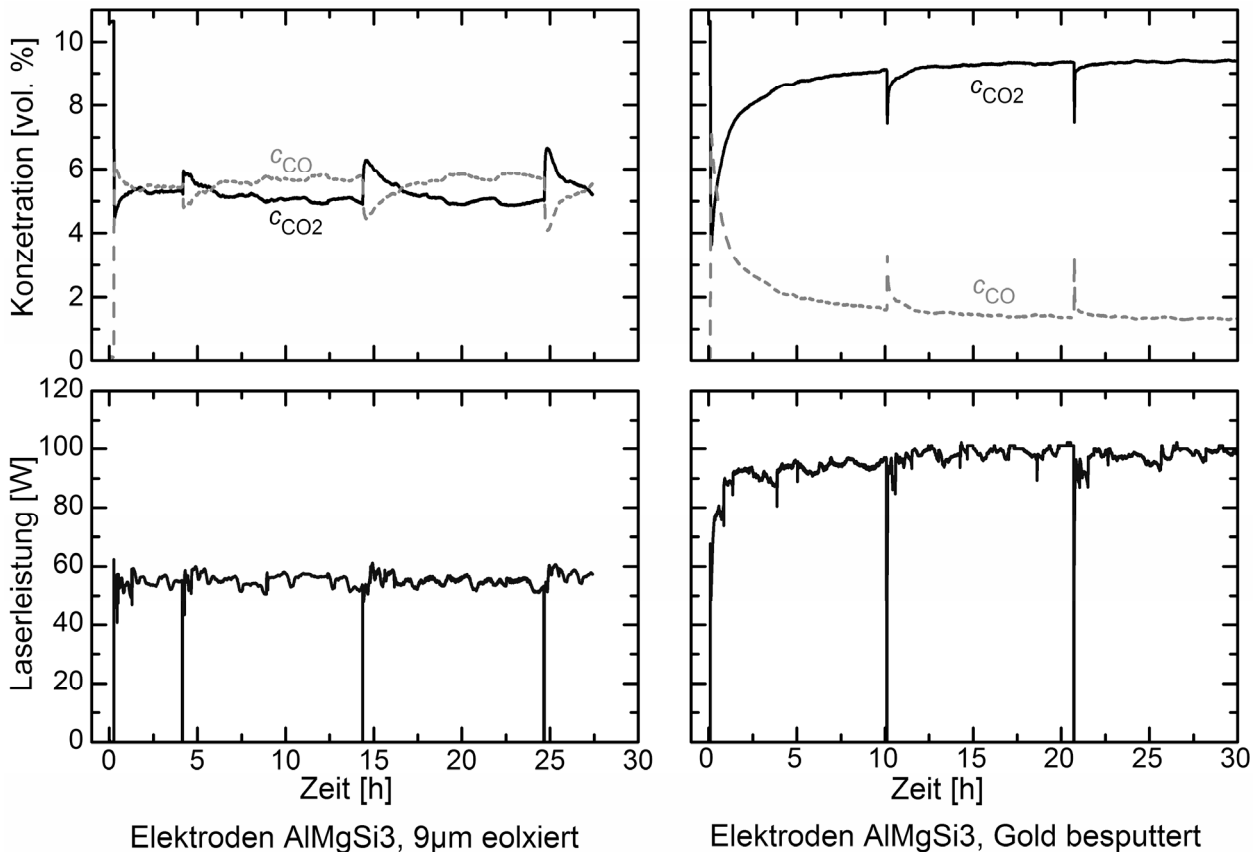


Bild 7: Messungen der CO- und CO₂-Konzentrationen im CO₂-Laser

Für die Messungen wurde die Laserröhre jeweils mit einem Gasgemisch He:N₂:CO₂=75:14,4:11,6 bei einem Druck von 100 hPa befüllt. Zum Zeitpunkt $t=0$ wurde die Gasentladung durch Einspeisen von 700W HF-Leistung gezündet und mit dem Spektrometer wurden über dem Zeitraum von 30 Stunden die CO/CO₂-Konzentrationen gemessen (Bild 7). Exemplarisch sind hier die Ergebnisse an Aluminium-Elektroden (AlMgSi₃) mit 9 µm Eloxalschicht sowie mit einer aufgesputterten Goldschicht dargestellt. Bei den eloxierten Elektroden ist keine katalytische Aktivität zu erkennen, es stellt sich ein Dissoziationsgrad des CO₂ von etwa 50% ein, die Laserleistung beträgt im Mittel 55 W bei einem Wirkungsgrad von 8%. Die Gold-besputterten Elektroden zeigen nach einer Formierungsphase während der ersten Betriebsstunde eine deutlich reduzierte Zersetzung des CO₂. Der Wirkungsgrad bei einer Laserleistung von ca. 100 W ist mit 14% exzellent für einen CO₂-Laser ohne jede Gasströmung. Neben guten elektrischen und optischen Eigenschaften (hohe Leitfähigkeit und IR-Reflektivität), die die Laserleistung ebenfalls positiv beeinflussen, konnte damit die katalytische Wirkung von Gold-besputterten Elektroden eindeutig nachgewiesen werden. Die Messungen mit dem fasergekoppelten Laserdiodenspektrometer liefern somit einen wichtigen Beitrag zur Optimierung industrieller Hochleistungs-CO₂-Laser und sind bestens für eine Reihe anderer Messaufgaben in schwierigen oder schlecht zugänglichen Medien geeignet.

4. Isotopenaufgelöste CO- und CO₂-Spektroskopie zur Untersuchung biologischer Gasaustauschprozesse

Der steile Anstieg der atmosphärischen Kohlendioxidkonzentration und die möglichen Auswirkungen auf den Treibhauseffekt erfordern die Entwicklung von Technologien, die eine weitere Zunahme in der Atmosphäre abschwächen oder gar ganz stoppen. Als eine mögliche Methode wird die geologische Langzeitspeicherung von CO₂ im Untergrund (Sequestrierung) betrachtet. Die Sequestrierung von CO₂, wie z.B. im Testgebiet Ketzin bei Berlin, erfordert anspruchsvolle Beobachtungs- und Kontrolltechniken, die sich speziell mit der Ermittlung möglicher Leckagen befassen [6],[7]. Das vorgestellte NIR-Diodenlaser-Absorptionsspektrometer (DLAS) ermöglicht die selektive Detektion der drei Hauptisotopologe ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂ und ¹²C¹⁸O¹⁶O in einer Langweg-Absorptionsmesszelle vom Herriott-Typ [8]. Der große Durchstimmbereich der Laserdiode ermöglicht ferner die simultane Detektion der drei wichtigsten Isotopologe von Kohlenmonoxid (¹²C¹⁶O, ¹³C¹⁶O und ¹²C¹⁸O), beispielsweise zur Überwachung von Heizungsanlagen oder Verbrennungsmotoren. In Tabelle 2 sind die Absorptionslinien des Übergangs (30⁰1)_{III} ← (000) von CO₂ sowie die des 3 ← 0 Übergangs von CO bei 1605 nm aufgeführt [9].

Isotopenverhältnisse werden in der Regel in der so genannten δ-Notation in Promille (Teile pro tausend, ‰) relativ zu einem Standard angegeben. In Bezug auf das stabile Kohlenstoffisotop ¹³C wird die Pee Dee Belemnite (PDB) Formation als Standard (Gl. 1) verwendet, während die Isotopenanalyse der Sauerstoffisotope sich auf den „Standard Mean Oceanic Water“ (SMOW) (Gl. 2) bezieht.

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} \right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}} \right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (\text{Gl. 2})$$

In Bild 8 ist der schematische Zweistrahl Aufbau des DLAS dargestellt. Der Signalstrahl der DFB- (distributed feedback) Laserdiode wird in die Zelle eingekoppelt, von einer InGaAs-Photodiode detektiert und das resultierende Signal mittels eines Balanced Receivers elektronisch gegen das Referenzsignal abgeglichen. Modulation und Demodulation des Lasers erfolgt durch einen Lock-In-Verstärker (EG&G 7260 DSP Lock-In, Wokingham, UK). Die Wellenlänge wird über ein Wavemeter (Burleigh WA-1100, Harpenden, UK) kontrolliert. In der Laborversion des Spektrometers (Lab-DLAS) wird eine Herriott-Langwegzelle (MPC1000S; Scientia Industria Tecnologia, Florence, Italy) mit 112 cm Zellenlänge, 8,0 l Volumen und einer Gesamtweglänge von 100,9 m verwendet. Ein Diodenlaser mit externem Resonator und größerem spektralen Durchstimmbereich (6000 – 6400 cm⁻¹) kann ebenfalls in die Zelle fokussiert werden [10]. Für die geplanten Feldversuche ist ein kompakteres Spektrometer mit einer kürzeren Absorptionszelle (CMP-30, Toptica Photonics AG, Gräfeling, Deutschland; 50 cm Zellenlänge, 0,9 l Volumen, 29,9 m Gesamtweglänge) und einem deutlich einfacheren optischen Aufbau entwickelt worden (Feld-DLAS). In Hörner et al. [10] ist eine ausführliche

Diskussion über die Bestimmung der optimalen Messparameter wie Druck, Modulationsamplitude und -frequenz beschrieben. Das zertifizierte Analysengas wird über ein Septum in die Messzelle bis zu einem Zellinnendruck von 60 mbar (große Zelle) bzw. 50 mbar (kleine Zelle) geleitet und anschließend vermessen. Das Spektrometer wurde durch Aufstellen von Kalibrierreihen und Bestimmung der Nachweisgrenzen (LOD = limit of detection) mittels Gl. 3 charakterisiert, wobei $\sigma(A_{2f(0)})$ (in Volt) für die Standardabweichung des Rauschens und m (in Volt) für den Anstieg steht. Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messergebnisse und die hohe Stabilität des Spektrometers konnten durch Wiederholungsmessungen ermittelt werden.

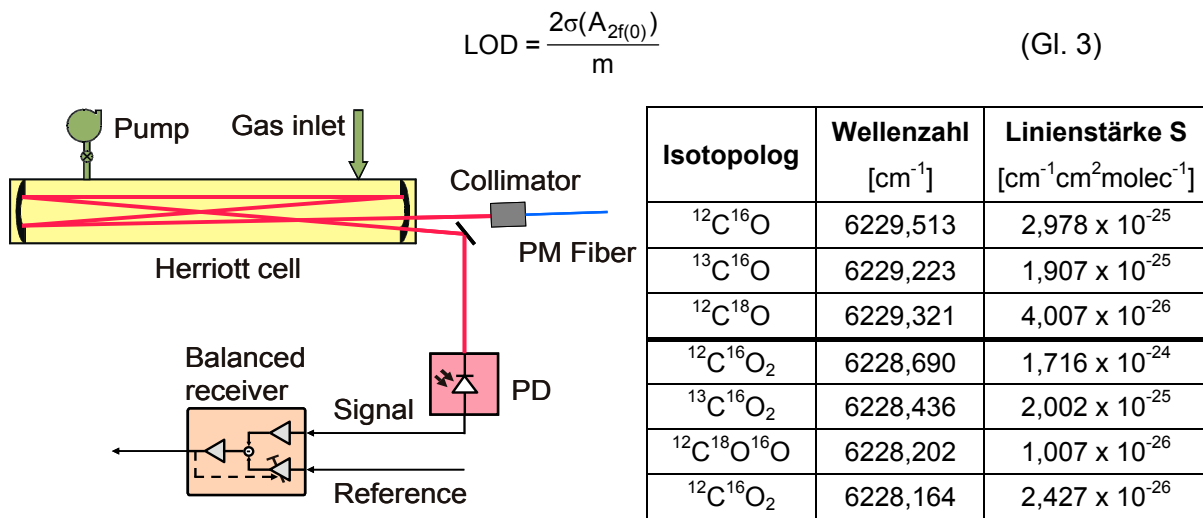


Bild 8: Schematischer Aufbau des Diodenlaserabsorptionsspektrometers.

Tabelle 2: Spektraldaten von CO und CO₂, erhalten aus der HITRAN Datenbank [9].

4.1. Evaluierung des Lab-DLAS (große Zelle)

Isotopenselektive Analyse von CO₂: Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit

Absorptionsspektren bei (0 – 10 Vol.-%) mit bekannten Isotopenverhältnissen ($\delta^{13}\text{C} = -39,5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -16,5\text{‰}$) wurden aufgenommen und die resultierenden Amplituden der Absorptionsmaxima (A_{2f}) gegen die CO₂-Konzentration aufgetragen (Bild 9a und 9b). Eine exzellente Linearität ohne Querempfindlichkeit zu Wasser für die ¹²C- und ¹³C-Isotopologe wurde erhalten. Die Nachweisgrenze von ¹²C¹⁶O₂ liegt bei 13 ppm, von ¹³C¹⁶O₂ bei 0,7 ppm und vom ¹⁸O-Isotopolog bei 6,0 ppm.

In Wiederholungsmessungen bei einer CO₂-Konzentration von 1 % mit bekanntem $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert konnte die hohe Stabilität des Spektrometers bestätigt werden. Dazu wurde das Gas in die Zelle eingeleitet, das Absorptionsspektrum aufgenommen, das Gas aus der Zelle entfernt und die Zelle erneut befüllt. Bild 10 zeigt die Ergebnisse 10 solcher Zyklen, wobei in Bild 10a die 2f-Amplitudenverhältnisse von CO₂ und in Bild 10b die entsprechenden von CO dargestellt

sind. Aus diesen wird eine δ^{13} -Präzision von $\pm 5,6$ ‰ erhalten. Aufgrund der deutlich geringeren ^{18}O -Konzentration ist die Schwankung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte deutlich größer ($\pm 37,1$ ‰).

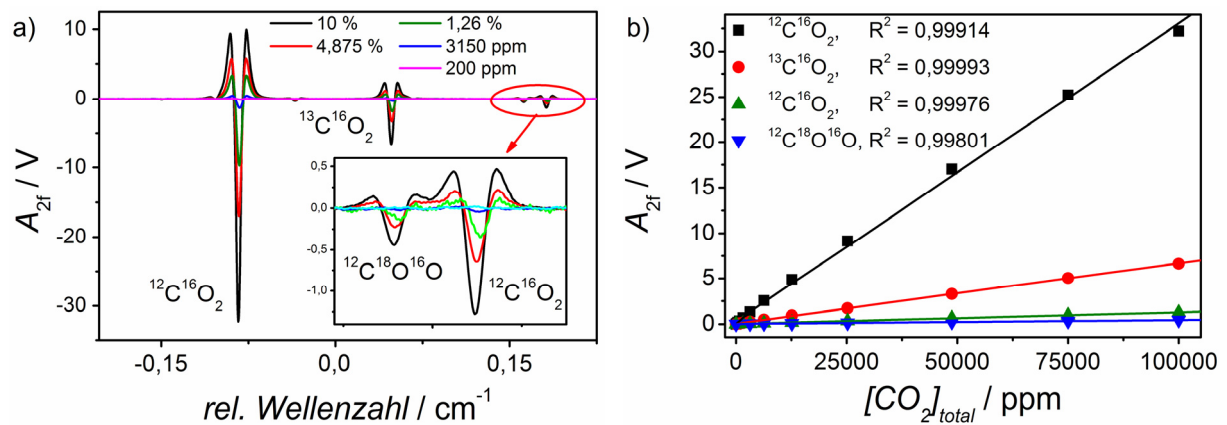


Bild 9: Kalibrierung des Lab-DLAS im Konzentrationsbereich von 0 – 100000 ppm CO_2 bei einem Zellinnendruck von 60 mbar:

a) 2f-Absorptionsspektren.

b) A_{2f} -Maxima von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ aufgetragen gegen die CO_2 -Konzentration; Symbole: experimentelle Daten, Linien: lineare Regression.

Detektion von CO: Nachweisgrenzen und Stabilität

Die Flexibilität des Spektrometers erlaubt durch Variation des Wellenlängenbereichs der DFB-Laserdiode die simultane isotopenspezifische Detektion von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid ohne Querempfindlichkeit zwischen den beiden Probengasen [7]. Bild 11 zeigt das Absorptionsspektrum von CO bei einer Konzentration von 0,5 Vol.-%. Kalibrationsmessungen im Konzentrationsbereich von 0 – 10 Vol.-% CO und einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -56,4 ‰ bzw. einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -5,2 ‰ wurden durchgeführt. Die Auftragung der A_{2f} -Maxima vs. die CO-Gesamtkonzentration ergaben einen linearen Zusammenhang für alle drei Isotopologe mit Nachweisgrenzen von 15 ppm für das ^{12}C -, 0,5 ppm für das ^{13}C - und 8,0 ppm für das ^{18}O -Isotopolog. Die Ergebnisse der Wiederholungsmessungen zeigten $\delta^{13}\text{C}$ -Schwankungen von etwa $\pm 6,9$ ‰ und $\delta^{18}\text{O}$ -Ungenauigkeiten von ± 24 ‰.

In Tab. 3 sind die mit dem Lab-DLAS ermittelten Nachweisgrenzen aller sechs Spezies sowie die bestimmten $\Delta\delta$ -Werte zusammengefasst.

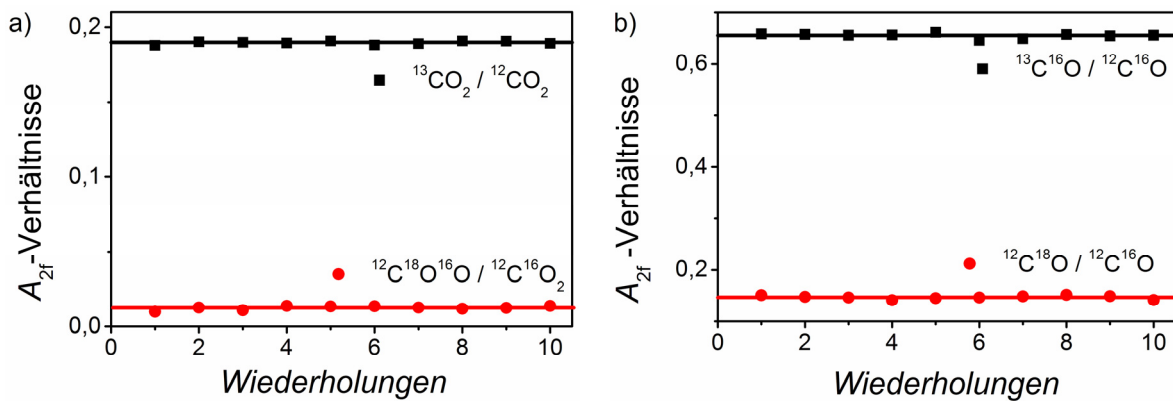


Bild 10: Stabilitätsmessungen mit der langen Zelle durch Wiederholungsmessungen:

a) 2f-Amplitudenverhältnisse bei 1 Vol.-% CO_2 : $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Quadrate) und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Kreise).

b) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - (Quadrate) und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - (Kreise) 2f-Amplitudenverhältnisse bei 1 Vol.-% CO .

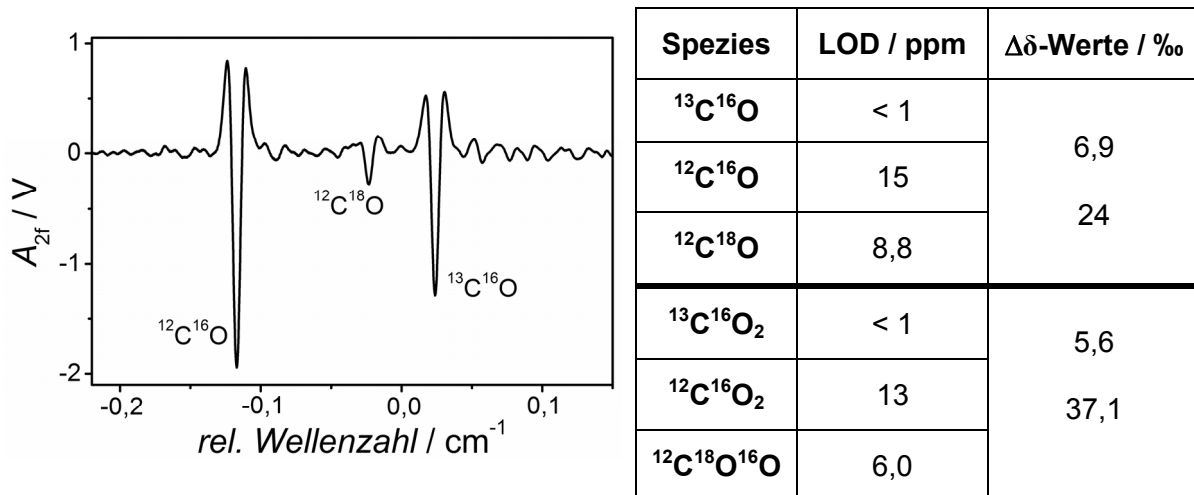


Bild 11: CO-Absorptionsspektrum bei einer CO-Konzentration von 0,5 Vol.-%.

Tabelle 3: Lab-DLAS: Nachweisgrenzen der drei CO- bzw. CO_2 -Isotopologen und deren resultierenden $\Delta\delta^{13}\text{C}$ - und $\Delta\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei einer Konzentration von jeweils 1 Vol.-%.

4.2. Evaluierung des Feld-DLAS (kleine Zelle)

Die A_{2f} -Maxima der Kalibrationsmessungen mit dem Feld-DLAS in der kürzeren Absorptionsszelle im Konzentrationsbereich von 0 – 100000 ppm zeigten gutes lineares Verhalten in Abhängigkeit der Konzentration sowohl für die drei CO_2 - als auch für die CO- Isotopologe. Die Nachweisgrenzen aller sechs Spezies und die Schwankungen der ermittelten δ -Werte sind aufgrund der kürzeren Weglänge größer als die mit dem Lab-DLAS erzielten Ergebnisse. Die jeweiligen Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet. In Bild 12 ist ein Beispielspektrum von CO_2 bei einer Konzentration von 5 Vol.-% CO_2 , das mit dem Feld-DLAS aufgenommen wurde, dargestellt.

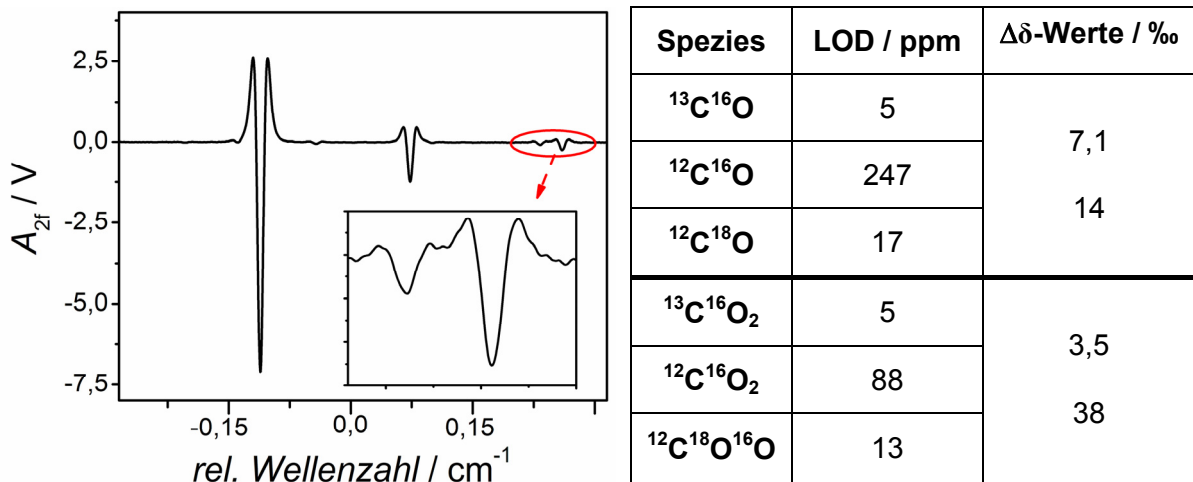


Bild 12: Feld-DLAS: CO_2 -Absorptionsspektrum bei einer Konzentration von 5,0 Vol.-%.

Tabelle 4: Feld-DLAS: Nachweisgrenzen der drei CO- bzw. CO_2 -Isotopologen und deren resultierenden $\Delta\delta^{13}\text{C}$ - und $\Delta\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei einer Gaskonzentration von je 10 Vol.-%.

5. Zusammenfassung und weitere Entwicklungen

Die Diodenlaser-Spektrometer haben sich bei zwei unterschiedlichen Anwendungen bestens bewährt und haben Messungen erlaubt, die mit anderen Gasanalyseystemen so nicht möglich gewesen oder deutlich komplizierter gewesen wären. Die Flexibilität durch den faseroptischen Aufbau erleichtert die Applikation des Spektrometers und erlaubt einen abgesetzten Betrieb der Messgeräte vom Messort. Im Bereich der Untersuchung von CO_2 -Laser könnten durch Erweiterung des Spektrometers mit einer oder mehreren zusätzlichen DFB-Laserdioden weitere Linienpaare simultan gemessen werden, um neben den Gaskonzentrationen gleichzeitig die Gastemperatur oder Vibrationsanregungszustände des CO_2 -Moleküls zu messen, die für den CO_2 -Laserprozess von großer Bedeutung sind.

Die vorgestellten Diodenlaser-Absorptionsspektrometer erlauben die sensitive und isotopenselektive Simultanbestimmung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid. Eine exzellente Linearität zwischen den 2f-Amplituden und der Konzentration der untersuchten Gase über mehr als vier Größenordnungen konnte gezeigt werden. Die ermittelten Nachweisgrenzen liegen im unteren ppm-Bereich für alle drei Isotopologe sowohl des CO_2 - als auch des CO-Moleküls. Feldexperimente werden mit dem neu aufgebauten kompakten und mobilen DLAS (Feld-DLAS) ermöglicht. Eine Querempfindlichkeit zwischen den beiden Probengasen konnte nicht festgestellt werden. Für geplante Feldkampagnen wird das Feld-DLAS gegen mechanische Stöße und Temperaturfluktuationen stabilisiert und gegebenenfalls abgeschirmt. Entsprechende Tests sind in Vorbereitung. Die Erweiterung des Spektrometers für die isotopenselektive Detektion weiterer Gase wie Methan ist geplant.

- [1] J.M. Supplee, E.A. Whittaker, W. Lenth, "Theoretical Description of Frequency Modulation and Wavelength Modulation Spectroscopy". *Applied Optics* **33** (1994), S. 6294-6302.
- [2] R. Engelbrecht, "A compact NIR fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO₂: analysis of observed 2f wavelength modulation spectroscopy line shapes". *Spectrochimica Acta Part A* **60** (2004), S. 3292-3297.
- [3] X. Zhu, D.T. Cassidy, "Electronic subtractor for trace-gas detection with InGaAsP diode lasers". *Applied Optics* **34** (1995) 36, S. 8303-8308.
- [4] R. Engelbrecht, J. Schulz; "Time-resolved measurements of gas parameters inside diffusion-cooled CO₂ lasers with NIR diode laser and UV-VIS emission spectroscopy". *Proc. SPIE Vol. 4184* (2000), S. 278-281.
- [5] R. Engelbrecht, "Gasanalyse im CO₂-Laser mittels Diodenlaser-Spektrometrie". Didacta Verlag, München 2002.
- [6] R.G. Bruant Jr., M.A. Celia, A.J. Guswa, C.A. Peters, "Safe storage of CO₂ in deep saline aquifers", *Environ. Sci. Technol.* **36**, 240A – 245A, 2002.
- [7] J.B. Ridding, C.L. Rochelle (eds.), *The IEA Weyburn CO₂ monitoring and storage Project – Final Report of the European research team*, 2004.
- [8] P. Werle, "A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors", *Spectrochim. Acta A* **54**, S. 197-236, 1998.
- [9] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, "The *HITRAN* 2004 molecular spectroscopic database", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **96**, S. 139-204, 2005.
- [10] G. Hörner, S. Lau, Z. Kantor, H.-G. Löhmannsröben, "Isotope selective analysis of CO₂ with tunable diode laser (TDL) spectroscopy in the NIR", *Analyst* **129**, S. 772-778, 2004.
- [11] S. Lau, K. Salfner, H.-G. Löhmannsröben, "Isotopic resolution of carbon monoxide and carbon dioxide by NIR diode laser spectroscopy", *Optical Sensing II*, B. Culshaw, A.G. Mignani, H. Bartelt, L.R. Jaroszewicz (eds.), *Proc SPIE*, Vol. **6189**, S. 241-246, 2006.