

# 3 Grundlagen

In der Spektroskopie wird die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit Atomen oder Molekülen meßtechnisch genutzt. Beobachtet wird die Strahlungsabsorption oder -emission einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge ( $\lambda/\mu\text{m}$ ) oder deren reziproken Wert der Wellenzahl ( $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ). In dieser Arbeit wird der Spektralbereich von  $2,5 - 10 \mu\text{m}$  ( $4000 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) ausgenutzt.

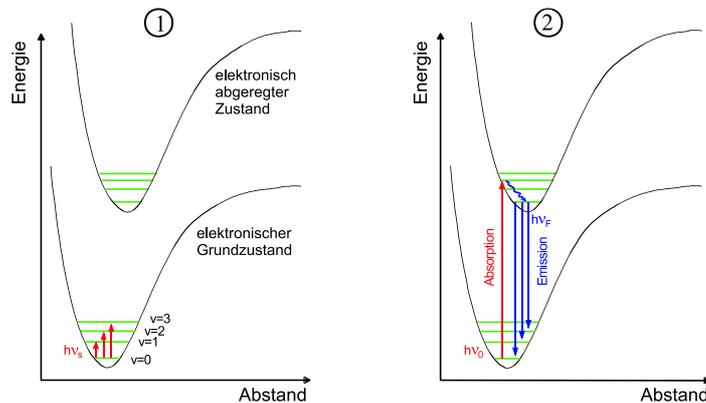


Abbildung 3.1: Termschema für Infrarot-Absorption (1) und Fluoreszenz (2).

Im Mittleren Infrarot (MIR) ( $4000 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) werden im wesentlichen Grundschnwingungen von Molekülen angeregt, im energiereicheren Nahen Infrarot Kombinationen und Obertöne dieser Schnwingungen [43]. In Abbildung 3.1 (1) sind die Anregungen einer Schnwingung aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand (Grundschnwingung) und in zwei höhere Energieniveaus ( $v=2$  und  $v=3$ , 1. und 2. Oberton) dargestellt. Im Mittleren Infrarot können die Spektren eher im Hinblick auf Teilstrukturen und funktionelle Gruppen interpretiert werden. Diese strukturelle Information ist im Prinzip auch im NIR enthalten, aber durch die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten der Grundschnwingungen zu Oberton- und Kombinationsbanden im allgemeinen wesentlich schwieriger zu entschlüsseln.

## 3.1 Rotationsschwingungsspektren

Die Struktur der IR-Spektren wird durch Rotation und Schwingung der Moleküle bestimmt. Bei gasförmigen Substanzen besitzen die Schwingungsbanden häufig eine ausgeprägte Rotationsstruktur. Man spricht in diesem Fall von Rotationsschwingungsbanden.

### 3.1.1 Rotationsübergänge

Zur Spektren-Beschreibung werden Modelle benutzt, bei denen Absorptionslinien durch den Übergang zwischen zwei diskreten Energieniveaus (Termen) beschrieben werden.

$$\Delta E = h \cdot \nu = E_2 - E_1 \quad (3.1)$$

Für ein zweiatomiges Molekül (z.B. CO) kann zur Beschreibung der Rotationspektren ein starrer Rotator als Modell angenommen werden. Setzt man

$$B = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot I} \quad (3.2)$$

wobei  $I$  das Trägheitsmoment darstellt, so läßt sich das entsprechende Term-schema mit folgender Formel beschreiben:

$$F(J) = \frac{E \cdot J}{hc} = B \cdot J \cdot (J + 1) \quad (3.3)$$

$J$  ist hierbei die Rotationsquantenzahl mit  $\Delta J = \pm 1$  als Auswahlregel. Die Rotationslinien, die auf Übergänge mit  $\Delta J = +1$  zurückzuführen sind, bilden den R-Zweig des Spektrums und diejenigen mit  $\Delta J = -1$  den P-Zweig. Für bestimmte Schwingungen von mehratomigen Molekülen mit einer Änderung des Dipolmomentes senkrecht zur Molekülachse ist auch der Übergang  $\Delta J = 0$  erlaubt. In diesem Fall tritt ein zusätzlicher Q-Zweig im Zentrum der Bande auf (s. Abb. 3.2).

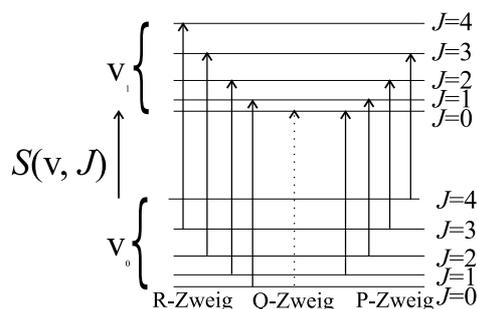


Abbildung 3.2: Starrer Rotator.

### 3.1.2 Schwingungsübergänge

Um das Schwingungsverhalten annähernd zu beschreiben wird als Modell ein harmonischer Oszillator angenommen (s. Abb. 3.3), wobei das Termschema folgender Gleichung gehorcht:

$$G(v) = \frac{E \cdot v}{h \cdot c} = \bar{\nu} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3.4)$$

$v$  ist hierbei die Schwingungsquantenzahl und  $\bar{\nu}$  die Schwingungswellenzahl. Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1$ . Sollen Übergänge in höhere Anregungszustände betrachtet werden, so ist das Modell des anharmonischen Oszillators anzuwenden, für den auch Übergänge mit  $\Delta v = 1$  erlaubt sind. Für gewinkelte Moleküle mit  $N$  Atomen sind insgesamt  $3N-6$  ( $3N-5$  bei linearen

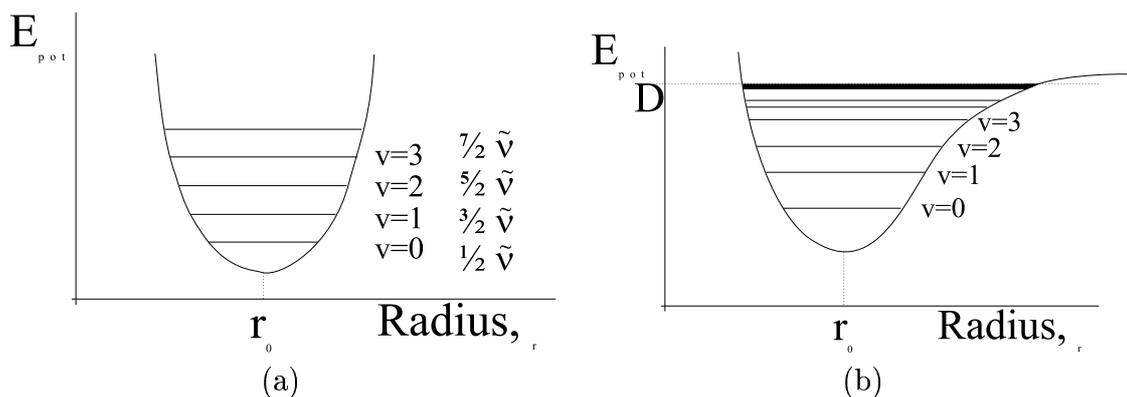


Abbildung 3.3: Harmonischer (a) und anharmonischer (b) Oszillator

Molekülen) Schwingungsfreiheitsgrade zu erwarten (s. Abb. 3.4 und 3.5). Aus der Kombination der Rotations- und Schwingungsübergänge ergeben sich somit Rotationsschwingungsspektren.

A.  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül (gewinkelt)

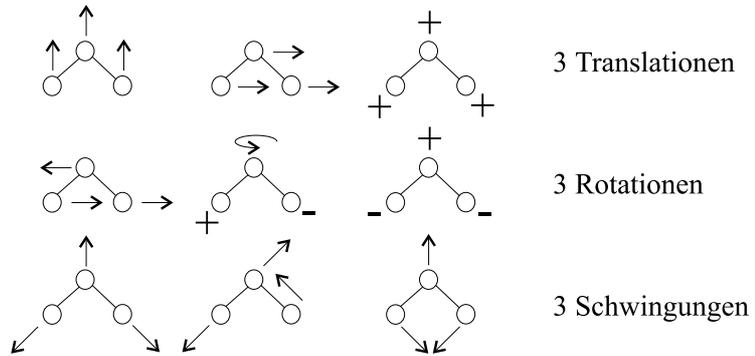


Abbildung 3.4: Bewegungsfreiheitsgrade bei gewinkelten Molekülen am Beispiel des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls.

B.  $\text{CO}_2$ -Molekül (linear)

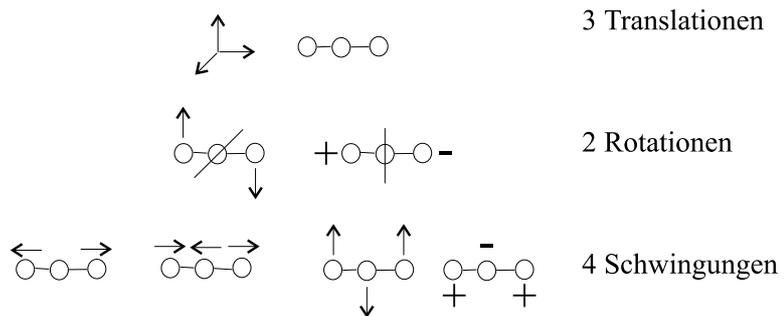


Abbildung 3.5: Bewegungsfreiheitsgrade bei linearen Molekülen am Beispiel des  $\text{CO}_2$ -Moleküls.

Hochaufgelöste Spektren für die in dieser Arbeit relevanten Gaskombinationen CO/CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zeigen folgende Abbildungen 3.6 und 3.7. Die einzelnen Rotationslinien und die P- und R-Zweige sind deutlich zu erkennen. Beide Zweige enthalten eine Schar äquidistanter Rotationslinien. Diese Struktur ist am ausgeprägtesten bei leichten Molekülen mit geringem Trägheitsmoment. Bei der hier vorliegenden Aufgabenstellung muß eine geringe Konzentration von CO in einem hohen Überschuß von CO<sub>2</sub> bestimmt werden. Hier kommt es zu Überlappungen zwischen CO-Linien mit Linien des CO<sub>2</sub>, die von einer Obertonbande ( $3\nu_2$ , PQR) des CO<sub>2</sub> stammt. Ein etwas komplizierteres Beispiel einer Mischung aus SO<sub>2</sub> und

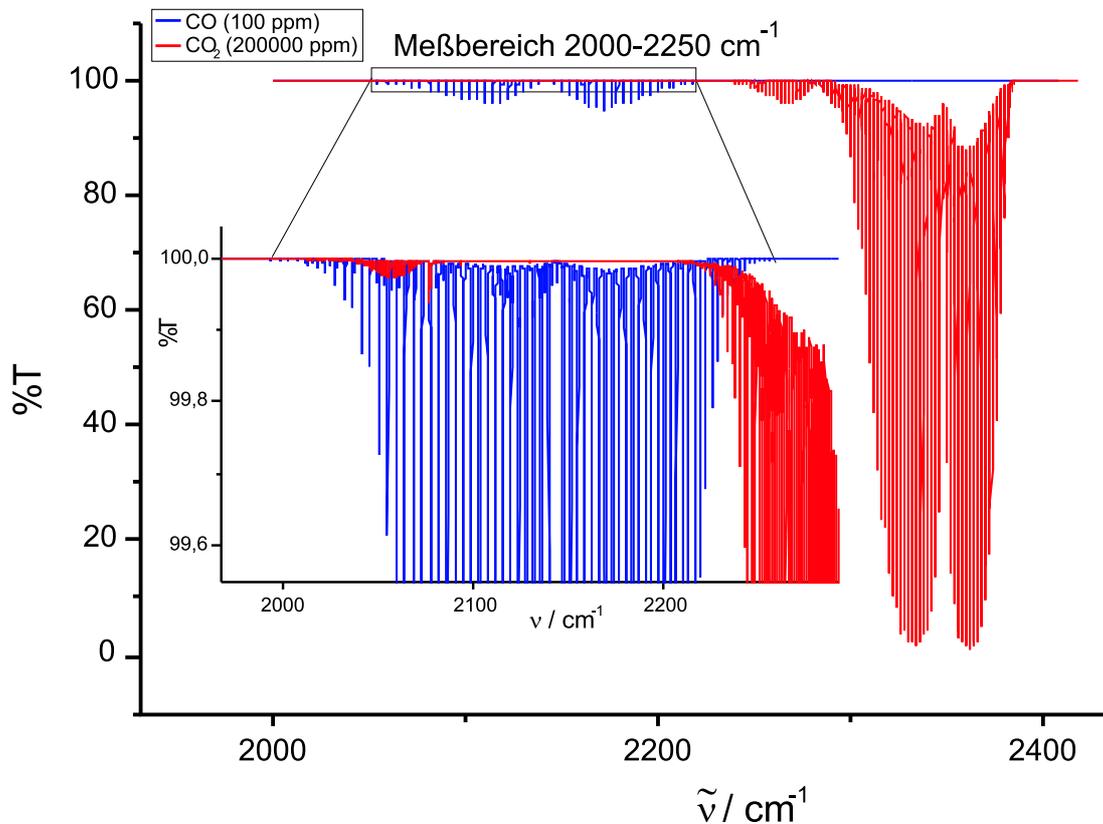


Abbildung 3.6: Transmissionsspektren von CO und CO<sub>2</sub>

Wasserdampf, das im weiteren Verlauf der Arbeit noch eine wichtige Rollen spielen wird, zeigt die nächste Abbildung 3.7. Aus dieser ist deutlich ersichtlich, daß im Falle SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O eine wesentlich stärkere Überlappung auftritt, so daß dieses Analysenproblem im Vergleich zu CO und CO<sub>2</sub> auch wesentlich schwieriger zu lösen ist.

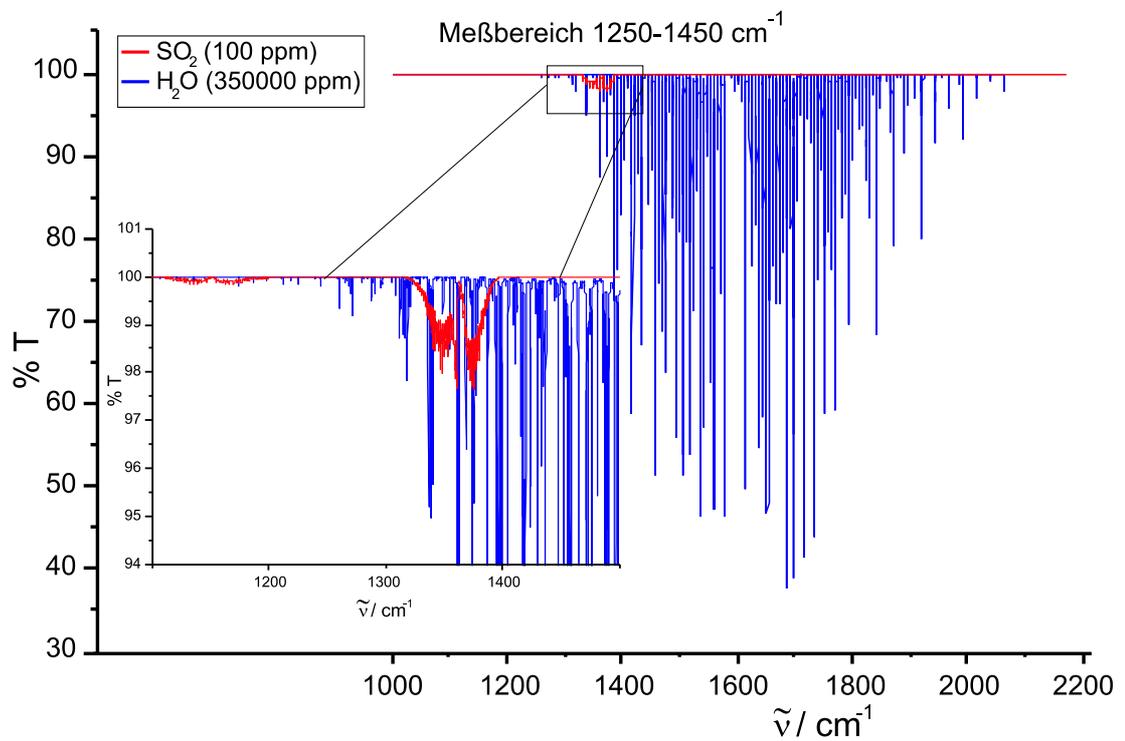


Abbildung 3.7: Transmissionsspektren von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$

## 3.2 Funktionsweise und Signalverarbeitung beim opto-akustischen Empfänger

Ein opto-akustischer Empfänger kann im einfachsten Fall als eine mit einem absorbierenden Gas gefüllte Kammer angesehen werden. Um den opto-akustischen Empfänger besser beschreiben zu können, wird der Verlauf der Absorption einer Rotationslinie über die Frequenz durch die sogenannte Lorentz-Funktion beschrieben [16, 33, 44, 45]. Sei  $1 - T$  die breitbandige Strahlungsabsorption innerhalb eines Linien- oder Bandenspektrums, dann ergibt sich für das Detektorsignal  $D$  folgende Gleichung:

$$D \sim \int_{\nu_1}^{\nu_2} L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) d\nu \quad (3.5)$$

bei der  $L(\tilde{\nu})$  die Strahlungscharakteristik der Strahlungsquelle beschreibt.

Wird im Empfänger Strahlung absorbiert, so ist die daraus resultierende Druckerhöhung  $\Delta p_A$  proportional zum Quotienten aus der Leistung  $W$  und dem Volumen  $V$ :

$$\Delta p_A \sim \frac{W}{V} = \frac{1}{V} \int A(\tilde{\nu}) d\nu \quad (3.6)$$

Im Falle einer Vorabsorption in der Meßküvette wird die auf den Detektor einfallende Strahlungsintensität vermindert. Die entsprechend geringer ausfallende Differenz der Drücke, die sich beim Vermessen des Proben- und des Referenzkanals ( $N_2$ ) ergibt, entspricht im Falle eines einfachen Einkammerdetektors dem Meßsignal.

An dieser Stelle soll nun entsprechend der geschichtlichen Entwicklung zunächst ein *Einkammerempfänger* in seinem Verhalten beschrieben werden, bevor anschließend die Beschreibung des *Zweikammerempfängers* folgt. Die Beschreibung der Strahlungsverläufe erfolgt dabei zunächst rein qualitativ in Anlehnung an die Arbeiten von Kessler [33] bevor die theoretischen Zusammenhänge berücksichtigt werden. Betrachtet wird jeweils die durch eine Meßkomponente hervorgerufene Vorabsorption in der Meßküvette mit anschließender Berücksichtigung des Einflusses von Störeffekten.

Bei den folgenden qualitativen Betrachtungen werden folgende Annahmen gemacht: Der Strahler weist innerhalb des betrachteten Spektralbereiches eine konstante Intensität ( $I_0$ ) auf. Desweiteren wird angenommen, daß die einzelnen Linien des Linienspektrums des Meßgases die Gestalt einer Lorentz-Funktion besitzen.

Die Vorgänge werden vereinfacht für nur eine einzige Linie mit der Zentralfrequenz  $\tilde{\nu}_z$  beschrieben [33]. Die eingestrahelte Intensität des Strahlers (A) verläßt

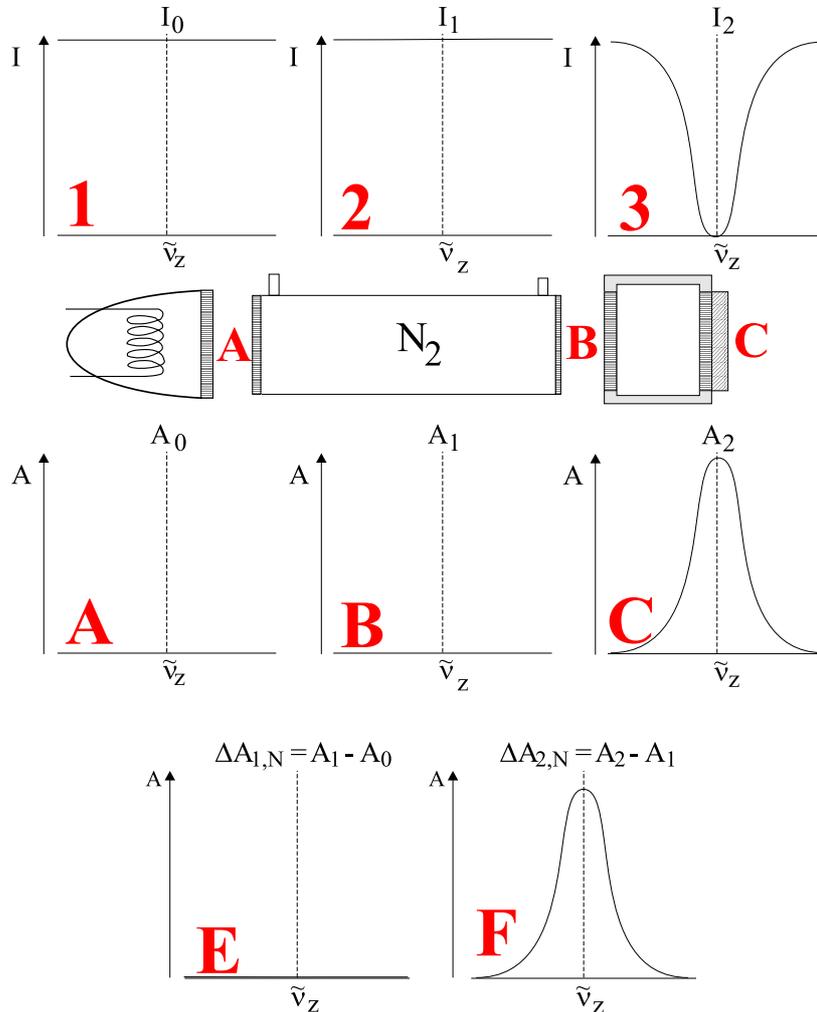


Abbildung 3.8: Strahlungsverläufe in einem Einschichtempfänger ohne Vorabsorption durch ein Meßgas (leere Küvette)((A) Vor Eintritt in die Küvette ( $A_0$ ), (B) Nach Austritt aus der Küvette ( $A_1$ ), (C) Nach Austritt aus dem Detektor ( $A_2$ ), (D)  $\Delta A_{1,N}=A_1-A_0$ , (E)  $\Delta A_{2,N}=A_2-A_1$ ). Der Index N steht für Nullgas.

in dem Fall, daß keine Vorabsorption d.h. keine Absorption in der Küvette stattfindet die Küvette ungeschwächt (B)(s. Abb. 3.8). Am Ausgang des Detektors hat jedoch wegen seiner Füllung eine beträchtliche Absorption in der Umgebung von  $\tilde{\nu}_z$ , dem Zentrum der Absorptionbande des Füllgases stattgefunden (C). Die Abbildungen (D) und (E) beschreiben die Differenzen zwischen (A) und (B) bzw. (B) und (C), wobei  $A = 1 - I$  gilt und  $I_0$  auf den Wert 1 normiert wird.

### 3.2 Funktionsweise und Signalverarbeitung beim opto-akustischen Empfänger

Wird nun ein absorbierendes Meßgas in den Strahlengang gebracht so entsteht durch die Vorabsorption ein Druckabfall in der Detektorkammer, der in ein Signal umgewandelt werden kann (s.Abb. 3.9). Durch die in der Küvette vorliegende Konzentration des Meßgases erfolgt nun eine um die Zentralfrequenz  $\tilde{\nu}_z$  (B) auch deutlich an den geänderten Differenzen (D) und (E) zu erkennende Absorption.

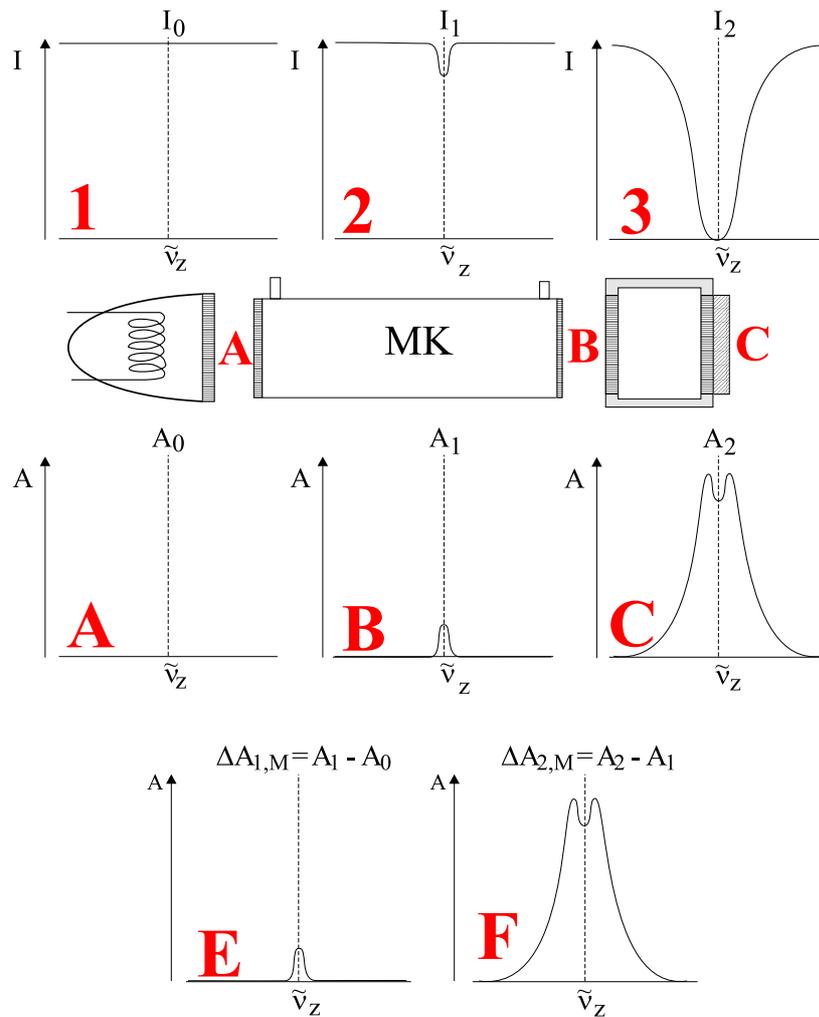


Abbildung 3.9: Strahlungsverläufe in einem Einschichtempfänger mit Vorabsorption durch ein Meßgas ((A) Vor Eintritt in die Küvette ( $A_0$ ), (B) Nach Austritt aus der Küvette ( $A_1$ ), (C) Nach Austritt aus dem Detektor ( $A_2$ ), (D)  $\Delta A_{1,M} = A_1 - A_0$ , (E)  $\Delta A_{2,M} = A_2 - A_1$ ). Der index M steht für Meßgas.

In den Abbildungen 3.10 und 3.11 sind die Strahlungsverläufe vor und nach dem Durchlaufen der einzelnen Gasschichten in einem *Zweischichtempfänger* aufgetragen. Während Abbildung ?? die Vorgänge bei Abwesenheit von Meßgas in der Meßküvette beschreibt, sind in Abbildung ?? die Effekte bei Anwesenheit von Meßgas beschrieben. Auch hier gelten die zuvor angenommenen Bedingungen der konstanten Intensität ( $I_0$ ) des Strahler innerhalb des betrachteten Spektralbereiches, sowie die Annahme, daß die einzelnen Linien des Linienspektrums des Meßgases die Gestalt einer Lorentz-Funktion besitzen. Liegt keine Vorabsorption vor

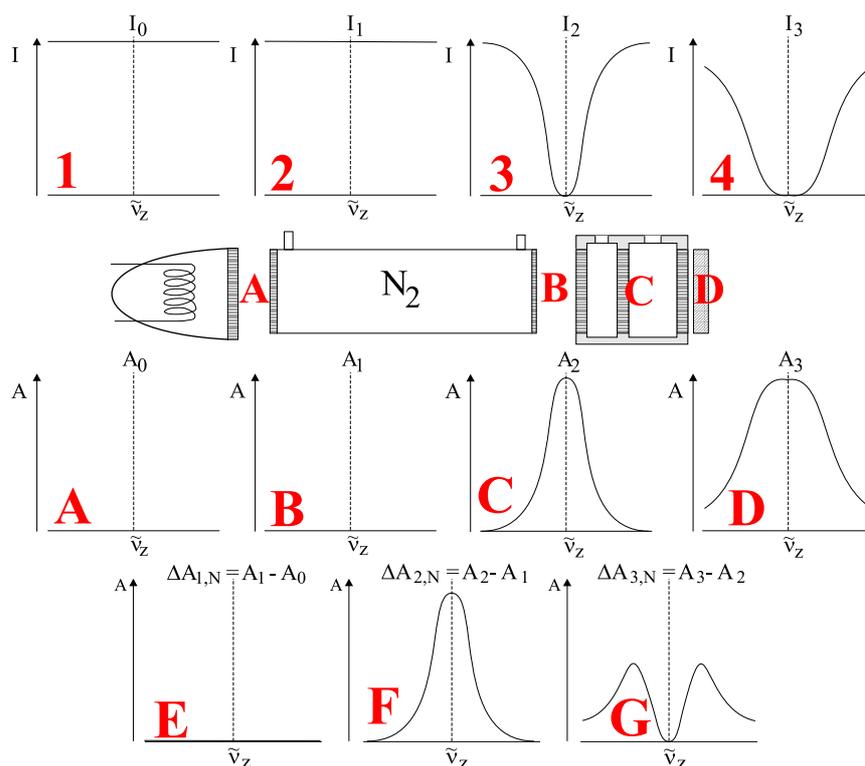


Abbildung 3.10: Strahlungsverläufe in einem Zweischichtempfänger ohne Vorabsorption durch ein Meßgas ((A) Vor Eintritt in die Küvette ( $A_0$ ), (B) Nach Austritt aus der Küvette ( $A_1$ ), (C) Nach Austritt aus der ersten Kammer des Detektor ( $A_2$ ), (D) Nach Austritt aus der zweiten Kammer des Detektor ( $A_3$ ), (E)  $\Delta A_{1,N} = A_1 - A_0$ , (F)  $\Delta A_{2,N} = A_2 - A_1$ , (G)  $\Delta A_{3,N} = A_3 - A_2$ ).

verläßt die eingestrahle Intensität des Strahlers (A) die Küvette ungeschwächt (B). Am Ausgang der ersten Kammer des Detektors hat wegen seiner Füllung eine Absorption in der Umgebung von  $\tilde{\nu}_z$  stattgefunden (C). Beim Durchstrahlen der zweiten Kammer des Detektors wird weitere Energie absorbiert (D).

### 3.2 Funktionsweise und Signalverarbeitung beim opto-akustischen Empfänger

Der jeweilige Intensitätsverlust<sup>1</sup> zwischen den einzelnen Gasschichten ergibt sich aus der Differenz zwischen der einfallenden und der austretenden Intensität. Für die Küvette ergibt sich ein Wert Null (E), und für die Detektorkammern, die in (F) und (G) dargestellten Absorptionen.

Im zweiten Fall (s. Abb 3.11 wird jetzt angenommen, daß sich in der Küvette eine bestimmte Konzentration des Meßgases befindet, so daß bereits am Küvettenausgang eine Absorption um die Zentralfrequenz  $\tilde{\nu}_z$  herum erfolgt ist (B), ehe die Strahlung in den Detektor gelangt. Die Absorption durch das Meßgas macht sich überwiegend in der ersten Detektorkammer (s. Differenz (F)) bemerkbar, während sie in der zweiten Kammer kaum in Erscheinung tritt (s. Differenz (G)), da in der Umgebung von  $\tilde{\nu}_z$  ohnehin kaum Energie aufgenommen werden kann.

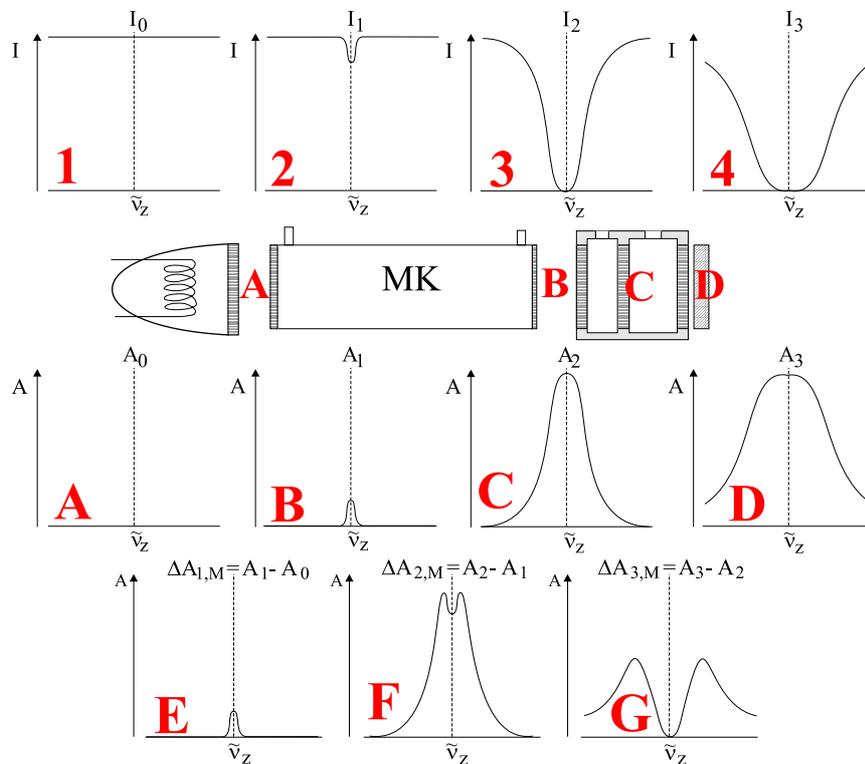


Abbildung 3.11: Strahlungsverläufe in einem Zweischichtempfänger mit Vorabsorption durch ein Meßgas((A) Vor Eintritt in die Küvette ( $A_0$ ), (B) Nach Austritt aus der Küvette ( $A_1$ ), (C) Nach Austritt aus der ersten Kammer des Detektor ( $A_2$ ), (D) Nach Austritt aus der zweiten Kammer des Detektor ( $A_3$ ), (E)  $\Delta A_{1,M} = A_1 - A_0$ , (F)  $\Delta A_{2,M} = A_2 - A_1$ , (G)  $\Delta A_{3,M} = A_3 - A_2$ ..

<sup>1</sup>logarithmisch betrachtet, wobei  $E = -\lg I$ .

Alle in der Küvette enthaltenen Gase, d.h. der Analyt selbst, das Trägergas und eventuelle Begleitgase beeinflussen die Linienform. Da der Empfänger auch auf Störgase, deren Absorptionslinien mit denen des Empfängergases überlappen, reagiert, ergibt sich für diese Störungen ebenfalls ein Signalbeitrag. Ein störender Signalbeitrag kann auch durch nichtselektive Vorabsorption (z.B. durch Küvettenverschmutzung, im folgenden „Grauanteil“ genannt) hervorgerufen werden. Durch den direkten Einfluß der Störung auf die Selektivitätsfunktion des Empfängers ist der Einfluß bei den Einschichtempfängern stärker ausgeprägt als bei den Zweischichtempfängern. An einem Beispiel einer nichtselektiven Vorabsorption (Grauanteil) soll der Unterschied in der Wirkungsweise eines Ein- und Zweischichtempfängers anhand von Abbildungen (s. Abb.3.12 und 3.14) veranschaulicht werden.

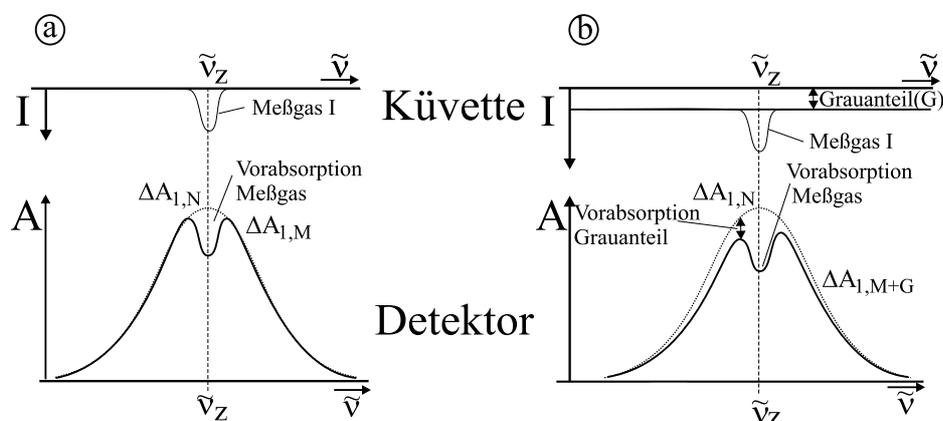


Abbildung 3.12: Meßgaseinfluß ohne (a) und mit (b) Störkomponente beim Einschichtempfänger.

In Abbildung 3.12(a) ist eine Intensitätsverteilung eines *Einschichtempfängers* dargestellt, die durch eine Meßgas-Absorption ohne Störkomponente hervorgerufen wird. Diese Darstellung entspricht der Kessler'schen Beschreibung aus Abbildung ??(E). In (b) ist dann zusätzlich die nichtselektive Vorabsorption einer Störung berücksichtigt. Durch die Störung wird die Intensität der gesamten Linie verringert.

In *Zweischichtempfängern* liegt im Vergleich zu *Einschichtempfängern* eine andere Situation vor. Aus den Gesetzmäßigkeiten der Strahlungsabsorption in Gas-schichten [33] geht hervor, daß die Absorptionskurven in den beiden Kammern unterschiedlich verlaufen (s. Abb.?? und ??). Während in der vorderen, kleineren Kammer die Absorption vorwiegend in und um das Zentrum der Absorptionsbande hin erfolgt, tragen in der hinteren, größeren Kammer hauptsächlich die Linienflanken zur Absorption bei.

Die Vorabsorption des Meßgases in der Meßküvette wirkt sich praktisch nur in der vorderen Kammer aus, was wiederum zu einer Druckdifferenz zwischen den

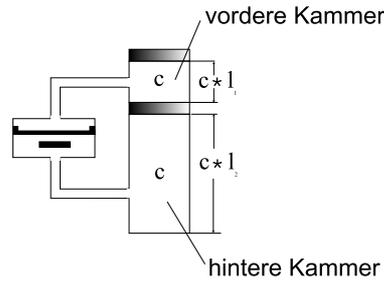


Abbildung 3.13: Schema eines Zweischichtempfängers.

beiden Kammern führt, die dem Anteil der Vorabsorption proportional ist. Die einzelnen Kammern des Zweischichtempfängers haben unterschiedliche Größen (s. Abb.3.13), damit die absorbierten Strahlungsenergien in den Empfängerkammern und die daraus resultierenden Drücke zu beiden Seiten der Membran bei der Verwendung eines Nullgases (z.B. Stickstoff) gleich groß sind ( $F_3=2 \times F_4$  s.h. Abb.3.15). Tritt nun neben der Absorptionslinie des Meßgases noch eine nichtselektive Vorabsorption auf, wirkt sich dies auf beide Kammern aus. Der Verlauf, der durch einen solchen Grauanteil beeinflussten Absorption bei einem Zweischichtempfänger soll in der nächsten Abbildung dargestellt werden.

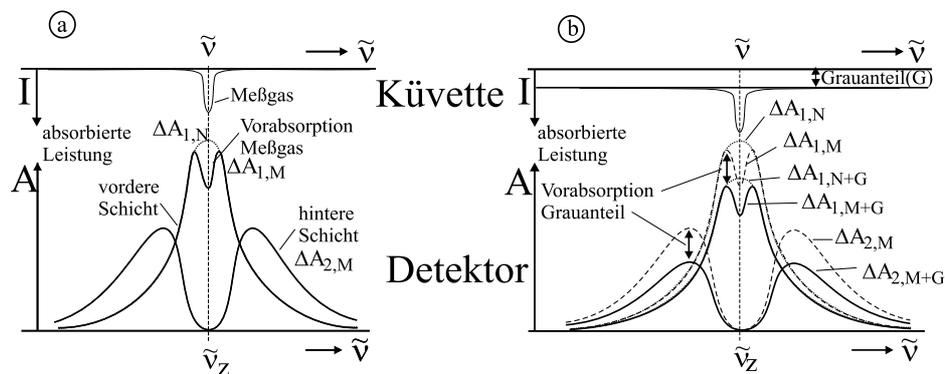


Abbildung 3.14: Meßgaseinfluß ohne (a) und mit (b) Störkomponente beim Zweischichtempfänger.

In Abbildung 3.14 ist wie zuvor beim Einschichtempfänger eine Absorption durch ein Meßgas ohne Störkomponente beschrieben. Diese Darstellung entspricht der Kessler'schen Beschreibung aus Abbildung ??(F und G). In der nächsten Teilabbildung (b) ist dann zusätzlich die nichtselektive Vorabsorption einer Störung berücksichtigt. Diesmal wirkt sich die Störung auf die Intensitätsverteilungen der beiden Detektorkammern aus. Beide Funktionen werden um den der Störkomponente entsprechenden Anteil verringert. Dabei ist zu erwähnen, daß bei den Kessler'schen Überlegungen eine Phasenbeziehung völlig außer Acht ge-

lassen wird. Ebenso betrachtet Kessler immer nur die einzelnen Kammern des Detektors und einzelne Linien und dies rein qualitativ. Er unterläßt jedoch den Versuch der Beschreibung einer „Selektivitätsfunktion“.

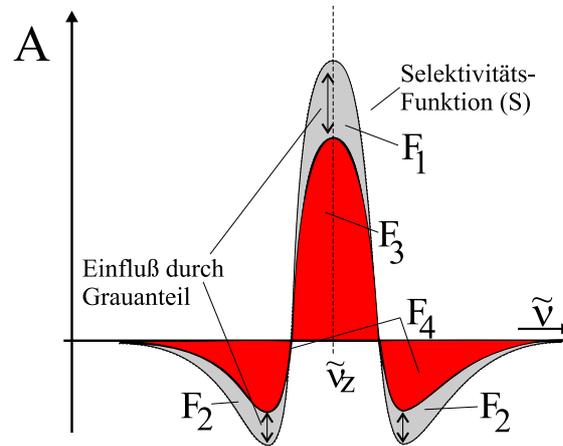


Abbildung 3.15: Selektivitätsfunktion des Zweikammerdetektors.

Eine solche Funktion der Empfängercharakteristik für einen Zweikammerempfänger ist in der Abbildung 3.15 dargestellt. Bei einem Zweikammerdetektor entspricht die Selektivitätsfunktion des gesamten Detektors der Differenz der Selektivitätsfunktionen der ersten und zweiten Detektorkammer. Die Selektivitätsfunktion beschreibt somit die Absorptionscharakteristik des Detektors. Ihr Integral entspricht für den Fall, daß  $T(\tilde{\nu}) = 1$  und  $L(\tilde{\nu}) = 1$  sind dem gemessenen Signal. Die jeweiligen Selektivitätsfunktionen, die nach Kessler [33] qualitativ als  $A_2 - A_1$  und  $A_3 - A_2$  (ohne Meßgas) verstanden werden können, wurden erstmals in einem 1995 erschienenen Artikel von Schaefer, Fabinski und Zöchbauer [25] als Differenz der Absorptionen vor und nach dem Detektor erwähnt und hergeleitet. Abbildung 3.15 zeigt weiterhin, daß die Absorption, welche durch die Störkomponente hervorgerufen wird, im Zentrum der Bande und in den beiden negativen Flanken gerade gleich groß ist (Fläche  $F_1 = 2 \times F_2$ ) und damit kompensiert werden kann.

$$D = k \cdot \left\{ \frac{1}{V_v} \int_0^\infty L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cdot S_v(\tilde{\nu}) d\nu - \frac{1}{V_h} \int_0^\infty L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cdot S_h(\tilde{\nu}) d\nu \right\} \quad (3.7)$$

In Gleichung 3.7 steht  $D$  für das Meßsignal, das sich als Druckdifferenz aus den Drücken der vorderen und der hinteren Kammer ergibt,  $L(\tilde{\nu})$  für die Strahlungscharakteristik der Lampe,  $T(\tilde{\nu})$  für das Transmissionsspektrum der Probe,  $S_v(\tilde{\nu})$  und  $S_h(\tilde{\nu})$  für die Selektivitätsfunktionen der vorderen bzw. hinteren

### 3.2 Funktionsweise und Signalverarbeitung beim opto-akustischen Empfänger

Detektorkammer und  $V_v$  bzw.  $V_h$  für das Volumen der vorderen bzw. hinteren Detektorkammer.

Das Resultat der theoretischen Untersuchungen ist die als Selektivitätsfunktion ( $S(\tilde{\nu})$ ) bezeichnete Funktion, welche die Charakteristik des Zweikammerdetektors beschreibt. Dabei steht  $S_v(\tilde{\nu})$  für die Selektivitätsfunktion der vorderen Detektorkammer und  $S_h(\tilde{\nu})$  für die Selektivitätsfunktion der hinteren Detektorkammer, welche sich aus dem eigenen Betrag der hinteren Kammer und einen Abschwächungsfaktor, der durch die vordere Kammer hervorgerufen wird, zusammensetzt.

$$S_v(\tilde{\nu}) = 1 - e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_v} \quad (3.8)$$

$$S_h(\tilde{\nu}) = (1 - e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_h}) \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_v} \quad (3.9)$$

Die Selektivitätsfunktion ( $S(\tilde{\nu})$ ) des Detektors ergibt sich aus der Differenz dieser beiden Terme:

$$S(\tilde{\nu}) = S_v(\tilde{\nu}) - S_h(\tilde{\nu}) \quad (3.10)$$

$$S(\tilde{\nu}) = 1 - e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_v} - (1 - e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_h}) \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_v} \quad (3.11)$$

$$S(\nu) = 1 - 2 \cdot e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l_v} - e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot (l_h + l_v)} \quad (3.12)$$

Auf die detaillierte Herleitung soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Unter Berücksichtigung der vollzogenen Herleitung der Selektivitätsfunktion  $S(\nu)$  ergibt sich die komplexe Darstellung von D, mit der sich das Ansprechverhalten eines Zweikammerdetektors mit zwei Gleichungen beschreiben läßt. Eine Gleichung stellt den Realteil und die andere den Imaginärteil des Detektorsignals dar. Eine weitere Beschreibung, in der explizit das Vorhandensein einer Phasenverschiebung erwähnt wird, ist die Patentschrift zur „Mehrkomponentenmessung mit einem nichtdispersiven Infrarotspektrometer“ aus dem Jahre 1997 [46].

$$Re(D) = k \cdot \left\{ \frac{1}{V_v} \int_0^\infty L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cdot Re[S_v(\tilde{\nu})] d\nu - \frac{1}{V_h} \int_0^\infty L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cdot Re[S_h(\tilde{\nu})] d\nu \right\} \quad (3.13)$$

$$Im(D) = k \cdot \left\{ \frac{1}{V_v} \int_0^\infty L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cdot Im[S_v(\tilde{\nu})] d\nu - \frac{1}{V_h} \int_0^\infty L(\tilde{\nu})(1 - T(\tilde{\nu})) \cdot Im[S_h(\tilde{\nu})] d\nu \right\} \quad (3.14)$$

Somit bietet sich bei Zweikammerempfängern die Möglichkeit neben der Intensität auch die Phase als Signal bei der Auswertung zu berücksichtigen. Abbildung

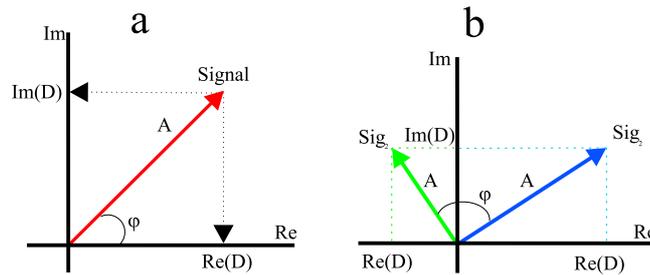


Abbildung 3.16: Vektorielle Darstellung eines Meßsignals.

3.16 verdeutlicht die Zusammenhänge in einer komplexen Zahlenebene. Dabei wird durch die Länge des Vektors der Betrag des Signals beschrieben, welcher proportional zur Konzentration der Meßkomponente in der Meßküvette ist. Der Winkel zwischen der x-Achse und dem Vektor beschreibt den Phasenwinkel  $\varphi$ . Ist eine zweite gasförmige Komponente in der Meßzelle vorhanden, so kann sich das Signal der ersten Komponente sowohl in Bezug auf Amplitude wie auch auf Phase von der zweiten Komponente unterscheiden. Eine solche Phasenverschiebung kann bei einem Einschichtempfänger nicht beobachtet werden. Hierauf begründet sich die Möglichkeit einer Zweikomponentenanalyse. Dies setzt allerdings die Möglichkeit voraus, neben dem Betrag auch die Phase des Signals zu messen. Dazu wird der beim Uras eingesetzte phasensensitive Gleichrichter oder ein Lock-in Verstärker herangezogen.

### 3.2.1 Signalverarbeitung mit Lock-in Verstärkern

Immer dort, wo periodisch modulierte Signale vorliegen, bietet sich ein Lock-in Verstärker zur Signalverarbeitung an. Die Arbeit mit einem Lock-in Verstärker gestattet sowohl die Messung der Signalamplitude als auch der Signalphase. In der Optik wird die Modulation des Signals im allgemeinen mit einem Chopper durchgeführt. Die durch den Chopper gleichzeitig erzeugten Meß- und Referenzsignale werden dazu in einen Meß- und Referenzkanal eingespeist. Das Referenzsignal dient dabei zur Steuerung der Phasenmodulation, während das Meßsignal zunächst verstärkt und gefiltert wird, bevor es mit Hilfe des Referenzsignals verarbeitet wird. Der typische Aufbau eines solchen Lock-in Verstärkers ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Der Lock-in Verstärker besteht im wesentlichen aus vier Baugruppen: einem Verstärker, einem Referenzkanal, einem Demodulator bzw. „phasenempfindlichen Gleichrichter“ und einem Tiefpaßfilter (Integrierer).

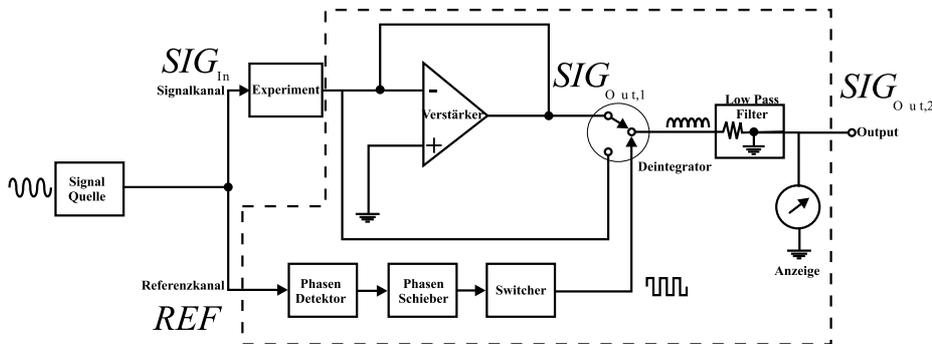


Abbildung 3.17: Lock-in Verstärker.

Das anliegende Eingangssignal kann nach Verstärkung als

$$SIG_{in} = A \cdot \sin(\omega t) \quad (3.15)$$

beschrieben werden, wobei A die Amplitude,  $\omega$  die Grundfrequenz und t die Zeit ist. Das in ein Rechtecksignal mit auf 1 normierter Amplitude umgeformte Referenzsignal kann in eine Fourier-Reihe zerlegt werden, die alle ungeraden Harmonischen der Grundfrequenz  $\omega$  enthält.

$$REF = \frac{4}{\pi} \left[ \sin(\omega t) + \frac{1}{3} \cdot \sin(3\omega t) + \frac{1}{5} \cdot \sin(5\omega t) + \dots \right] \quad (3.16)$$

Nach dem „phasenempfindlichen Gleichrichter“ hat das resultierende Signal, welches sich als Produkt ( $SIG \times REF$ ) aus Signal und Referenz zusammensetzt, die Form:

$$SIG \times REF = \frac{2}{\pi} \cdot A \left[ 1 - \frac{2}{3} \cdot \cos(2\omega t) - \frac{2}{15} \cdot \cos(4\omega t) - \frac{2}{35} \cdot \cos(6\omega t) + \dots \right] \quad (3.17)$$

Dieses Produkt enthält alle geraden Harmonischen der Grundfrequenz  $\omega$ . Mit einem entsprechend angepaßten Tiefpaßfilter lassen sich diese Harmonischen wirkungsvoll unterdrücken, so daß als Ausgangssignal ein der Amplitude des Eingangssignals proportionales Gleichspannungssignal erhalten wird (s.Abb.3.18).

$$SIG_{out,2} = \frac{2}{\pi} \cdot A \quad (3.18)$$

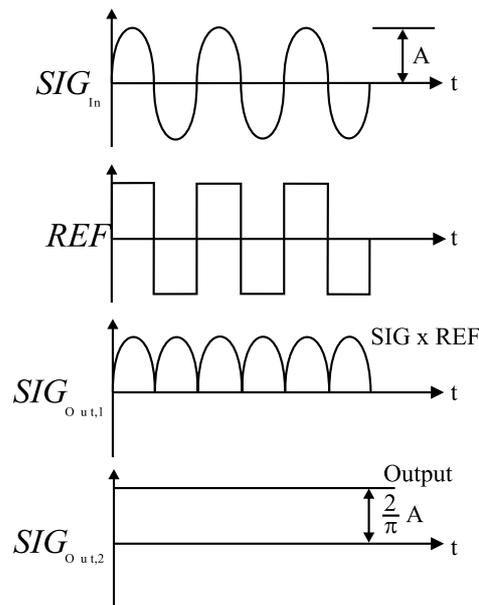


Abbildung 3.18: Signalformen am phasenempfindlichen Gleichrichter - Teil 1.

### 3.2.2 Konzept der Zweikomponentenmessung mit Lock-in Verstärkern

Bei der Signalverarbeitung in einem URAS geht es im vorliegenden Fall weniger um die Rauschunterdrückung, sondern um eine möglichst effektive Behandlung von Begleitkomponenten. Hier soll zunächst von einem Zweikomponentensystem ausgegangen werden. Dann ist das erste Ziel, die Querempfindlichkeit der Störkomponente auf die Meßkomponente möglichst gering zu halten. Dies ist dadurch möglich, daß sich der Phasenwinkel zwischen den Signalen der beiden Komponenten durch die konstruktive Auslegung des URAS und hier insbesondere des Detektors bis zu einem gewissen Maße beeinflussen läßt. Um z.B.  $SO_2$  neben Wasserdampf bestimmen zu können, wurde der URAS so ausgelegt, daß die Meßsignale für  $SO_2$  und  $H_2O$  annähernd orthogonal zueinander stehen und sich daher gegenseitig praktisch nicht beeinflussen. Mit der Lock-in Technik wird

### 3.2 Funktionsweise und Signalverarbeitung beim opto-akustischen Empfänger

dann das H<sub>2</sub>O-Signal elektronisch unterdrückt, um SO<sub>2</sub> störungsfrei zu messen. Das Prinzip dieser Signalunterdrückung soll im weiteren Verlauf näher erläutert werden. Das Grundprinzip ist dabei die zuvor beschriebene Arbeitsweise eines Lock-in Verstärkers.  $SIG_{Mess}$  und  $SIG_{Stoer}$  seien die Signale der Meß- und der Störkomponente:

$$SIG_{Mess} = A_1 \cdot \sin(\omega t + \varphi_1) \quad (3.19)$$

$$SIG_{Stoer} = A_2 \cdot \sin(\omega t + \varphi_2) \quad (3.20)$$

$SIG_{Mess}$  und  $SIG_{Stoer}$  kommen als ein überlagertes Signal am Lock-in Verstärker an und müssen aufgetrennt werden.

$$SIG = SIG_{Mess} + SIG_{Stoer} = A \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (3.21)$$

Um die Störkomponenten zu unterdrücken ist es nötig, die Phase der Referenz frei wählen zu können. Diese Aufgabe übernimmt der Phasenschieber im Lock-in (s. Abb.3.17). Der Phasenschieber erzeugt ein periodisches Rechtecksignal (SQ), das gegenüber dem ursprünglichen Referenzsignal (REF) um einen frei wählbaren Winkel  $\phi$  verschoben werden kann. Das Ausgangssignal entspricht dann der Projektion des Eingangssignals auf SQ. Die Unterdrückung einer Störung ist besonders einfach, wenn Meßsignal und Störsignal orthogonal zueinander sind, wie in den Beispielen von Abbildung 3.20 und 3.21. Die Wirkungsweise dieser Unterdrückung einer Störung kann in Form von Vektordiagrammen in einem Koordinatensystem, bestehend aus reeller und imaginärer Achse, veranschaulicht werden (s. Gleichungen 3.13 und 3.14). In der Grundeinstellung ist der Phasen-

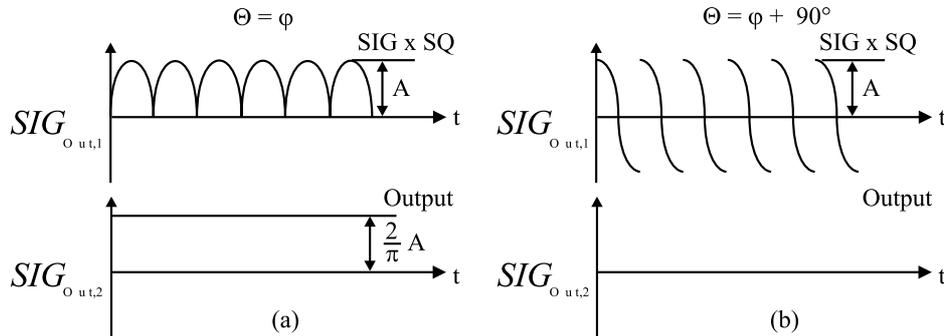


Abbildung 3.19: Signalformen am phasempfindlichen Gleichrichter - Teil 2.

schieber des Lock-in auf  $\Theta=0^\circ$  (SQ=REF) eingestellt (s. Abb. 3.20(a)). Mit dieser

Einstellung erhält man den Realteil des Eingangssignals. Den Imaginärteil erhält man durch Einstellung des Phasenschiebers auf  $\Theta = \varphi + 90^\circ$  (s. Abb. 3.20(b)). Auf diese Weise lassen sich Real- und Imaginärteil und damit Betrag und Phase des Signals bestimmen. Eine andere Möglichkeit, die Phase zu bestimmen ist den Phasenschieber so lange zu verstellen, bis man an der Stelle  $\Theta = \varphi$  ein Maximum (s. Abb. 3.19(a) und 3.20(c)) bzw. an der Stelle  $\Theta = \varphi + 90^\circ$  (s. Abb. 3.19(b)) ein Minimum für das Ausgangssignal erhält. Beim Maximum des Ausgangssignals ( $\Theta = \varphi$ ) fällt die Einstellung des Phasenschiebers mit der Phase des Eingangssignals zusammen, und somit entspricht an dieser Stelle der Betrag des Ausgangssignals dem des Eingangssignals. Nachdem Amplitude und Phase des

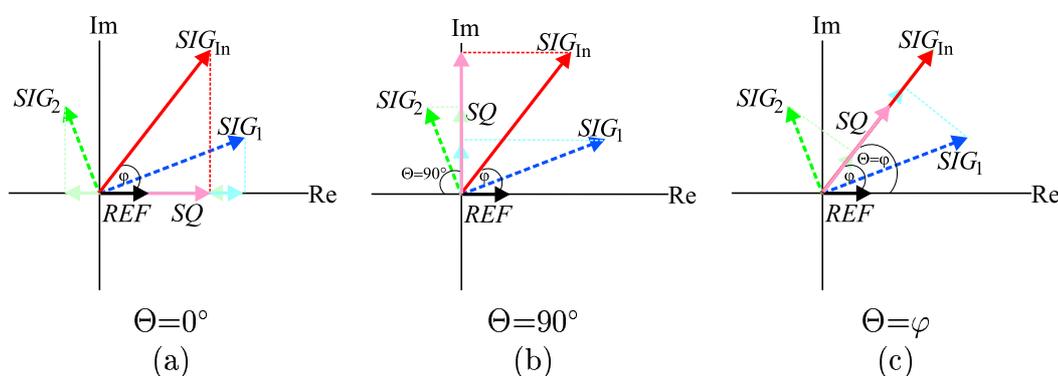


Abbildung 3.20: Vektorielle Beschreibung eines Zweikomponentensystem bei unterschiedlicher Lock-in Stellung in Form von Zeigerdiagrammen.  $SIG_1$  = Meßkomp.,  $SIG_2$  = Störkomp.,  $SIG_{in}$  = resultierendes Eingangssignal.

Eingangssignals nach der obigen Methode bestimmt worden sind, wird der Phasenschieber wiederum variiert und mit  $\Theta = \varphi_2$  auf das Signal der Störkomponente eingestellt (s. Abb. 3.21(c)). Dadurch wird der Beitrag der Meßkomponente am Ausgangssignal auf Null reduziert. Die Störkomponente ließe sich dann aus dem Eingangs- und Ausgangssignal berechnen. Einfacher ist es jedoch, den Phasenschieber auf den Wert der Phase der Meßkomponente ( $\Theta = \varphi_1$ ) einzustellen, denn dies ergibt das durch die Störkomponente unbeeinflusste Signal der Meßkomponente (s. Abb. 3.21(b)). Zur Bestimmung von  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  ist jedoch eine vorherige Messung mit der reinen Meß- und Störkomponente erforderlich.

Wenn die beiden Signale wie gesagt orthogonal zueinander stehen kann die Querempfindlichkeit auf einfache Weise vollständig kompensiert werden. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß mit Hilfe von Lock-in Verstärkern auch im Falle nicht orthogonaler Signale eine Auftrennung des Meßsignals in die einzelnen Anteile, d.h. der an der Messung beteiligten Meßkomponente und Störkomponente möglich ist, was einer echten Zweikomponentenanalyse entspricht. Dies ist allerdings nur mit Zweischichtempfängern möglich, denn nur bei diesen treten Phasenbeziehungen auf. Voraussetzung ist ferner, daß Stör- und Meßkomponente

### 3.2 Funktionsweise und Signalverarbeitung beim opto-akustischen Empfänger

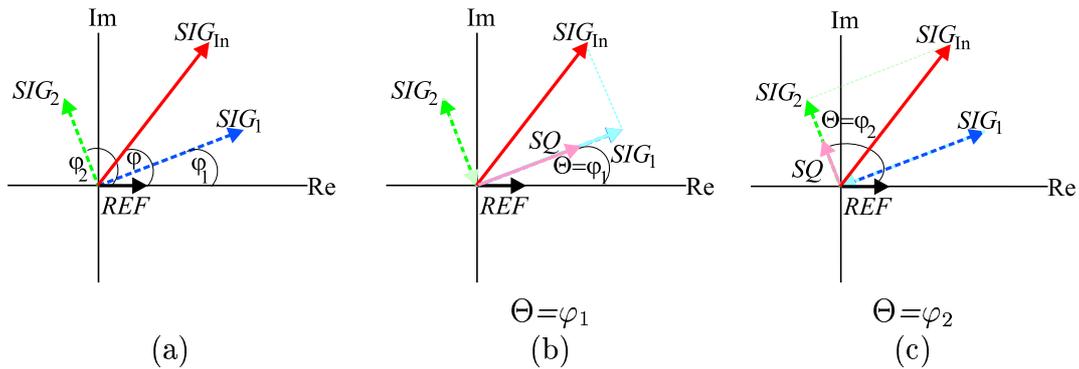


Abbildung 3.21: Vektorielle Beschreibung eines Zweikomponentensystem bei unterschiedlicher Lock-in Stellung in Form von Zeigerdiagrammen.  $SIG_1$  = Meßkomp.,  $SIG_2$  = Störkomp.,  $SIG_{in}$  = resultierendes Eingangssignal.

eine ausreichend große Phasendifferenz zueinander ausweisen. Ein weiteres Problem stellt die Tatsache dar, daß die Phase nicht immer unanhängig von der Konzentration ist. In der vorliegenden Arbeit soll im folgenden auf der Basis von Simulationsrechnungen überprüft werden unter welchen Randbedingungen eine Zweikomponentenanalyse von  $CO/CO_2$  und  $SO_2/H_2O$  möglich ist.