

Doppel-Frequenzkamm-Spektroskopie für die Spurengasanalyse

Jens Goldschmidt¹ und Jürgen Wöllenstein^{1,2}

¹Professur für Gassensoren – Institut für Mikrosystemtechnik IMTEK, Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

²Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Freiburg, Deutschland

Kontakt: jens.goldschmidt@imtek.uni-freiburg.de

Einleitung

Die quantitative Analyse von Gasgemischen wird in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, von der Prozesskontrolle über die Medizintechnik bis hin zur Umweltsensorik [1-3]. Etablierte Verfahren sind die Massen-Spektrometrie [4] und die Gas-Chromatographie [5]. Diese Methoden ermöglichen zwar hohe Sensitivitäten bei der Analyse komplexer Gasgemische, erlauben jedoch keine hohen Messgeschwindigkeiten. Optische Analyseverfahren basierend auf durchstimmbarem einmodigen Lasern (Tunable Laser Absorption Spectroscopy - TLAS) ermöglichen hohe Messgeschwindigkeiten bei gleichzeitig hoher Sensitivität durch Ausnutzen der Absorption der Laserstrahlung bei Wellenlängen, welche für die Gasprobe charakteristisch sind. Komplexe Gasgemische weisen jedoch mitunter stark überlappende Absorptionen auf, was wiederum zu Querempfindlichkeiten zwischen den Gasspezies führt [6]. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) umgeht dies durch die Erhöhung der spektralen Abdeckung, jedoch auf Kosten der Sensitivität [7]. Die Doppel-Frequenzkamm-Spektroskopie (Dual Comb Spectroscopy - DCS) besetzt dabei die Nische zwischen hochsensitiven TLAS-Systemen und breitbandigen FTIRs. Optische Frequenzkämme bieten hohe spektrale Auflösungen bei gleichzeitig moderater bis hoher spektraler Abdeckung, was das Verfahren

besonders für die Detektion der schmalen Absorptionen kleiner Gasmoleküle interessant macht [8].

Hier stellen wir einen neuartigen Ansatz eines Doppel-Frequenzkamm-Spektrometers vor, das auf der Frequenzkamm-Erzeugung im Nahinfrarot (NIR) durch elektro-optische Intensitätsmodulation und anschließender wellenlängenflexibler Frequenzkonversion ins mittlere Infrarot (MIR) basiert. Aufgrund seiner intrinsischen Eigenschaften ermöglicht das Doppel-Frequenzkamm-Spektrometer eine Spektralmessrate von 10 Hz mit hoher Sensitivität, flexibler spektraler Auflösung und Abdeckung sowie einer flexiblen Positionierung des Spektralbereichs, um eine Vielzahl von Gasen im MIR adressieren zu können [9]. In Kombination mit Machine-Learning-Algorithmen lassen sich so präzise Konzentrationsbestimmungen von Gasgemischen in Echtzeit durchführen, was dieses System im Bereich der Umweltsensorik, aber auch im Bereich der Prozesskontrolle in industriellen Großanlagen sehr interessant macht. Die Nützlichkeit des hier gezeigten Spektrometers für die Spurengasanalyse in komplexen Gasgemischen wird anhand von sensitiven Messungen von CO₂ mit atmosphärischen Konzentrationen präsentiert. Besonders die Bestimmung der Isotopen-Zusammensetzung der stabilen CO₂-Isotope ¹²CO₂ und ¹³CO₂, welche von besonderer Relevanz für die Untersuchung von Quellen und Senken von atmosphärischem CO₂ ist, wird gezeigt [10].

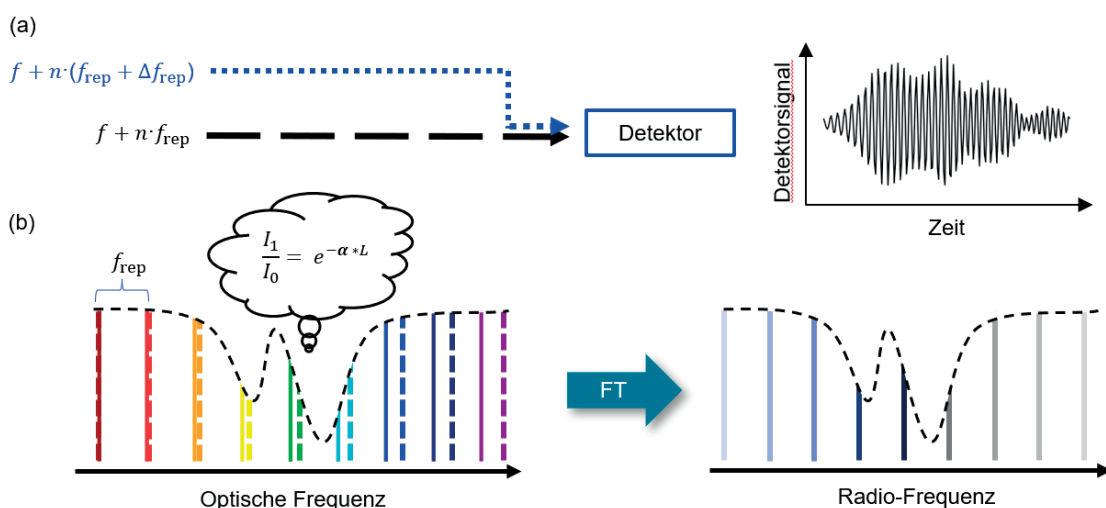


Abb. 1: Schema der Doppel-Frequenzkamm-Spektroskopie. (a) zwei Frequenzkämme mit den spektralen Modenabständen von f_{rep} und $f_{\text{rep}} + \Delta f_{\text{rep}}$ werden auf einem Photodetektor überlagert. (b) paarweise Schwebungen zwischen den Moden beider Kämme führt zu einem Interferogramm, dessen Frequenzspektrum einen Frequenzkamm im Radio-Frequenzbereich bildet.

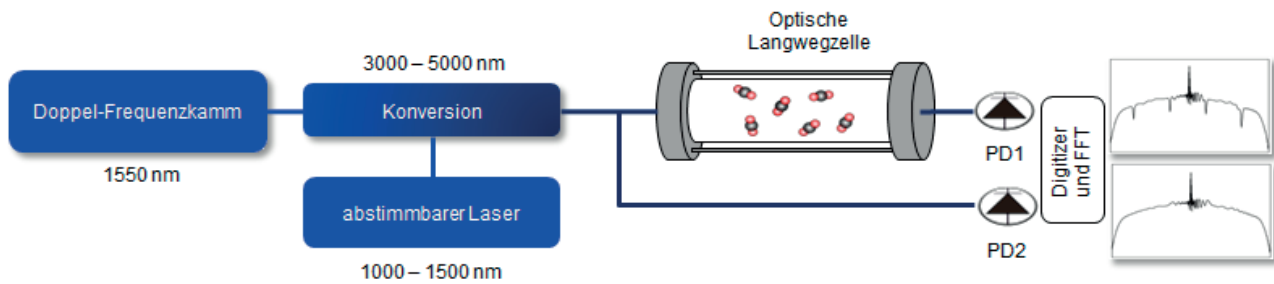


Abb. 2: Schema des Doppel-Frequenzkamm-Spektrometers. Der über elektro-optische Modulatoren im NIR bei 1550 nm erzeugte Doppel-Frequenzkamm wird mit Hilfe eines weit abstimmbaren Lasers zu Wellenlängen von 3000 bis 5000 nm konvertiert. Nach Durchlaufen einer optischen Langwegzelle werden die beiden Photodiodensignale digitalisiert und mit einer schnellen Fourier-Transformation (FFT) in den Frequenzraum konvertiert.

Methoden und Materialien

Infrarot-Absorptions-Spektroskopie und Doppel-Frequenzkamm-Spektroskopie

Optische Gasanalyse-Verfahren basierend auf der Infrarot-Absorptions-Spektroskopie machen sich die Absorption von Licht bei Wellenlängen, welche für die zu untersuchende Gasprobe charakteristisch ist, zunutze. Die Stärke der Absorption beschreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 1). Demnach ist die Transmission gegeben aus dem Verhältnis von eingestrahler Lichtintensität I_0 und der Intensität nach der zu untersuchenden Probe I_1

$$T = I_1/I_0 = e^{-\alpha(c, \nu) \cdot L} \quad (1)$$

wobei L der Absorptionswegstrecke und α dem gasspezifischen Absorptionskoeffizienten entspricht, welcher von der Wellenzahl ν und der Gaskonzentration c abhängt [6]. Abbildung 1 (b) zeigt eine schematische Gasabsorption auf einem optischen Frequenzkamm-Spektrum. Ein optischer Frequenzkamm ist ein gepulster Laser mit einer Puls-Repetitionsrate von f_{rep} . Das Spektrum dieses Lasers besteht aus äquidistanten Spektrallinien, deren Abstand durch die Puls-Repetitionsrate bestimmt wird. Wenn die Trägerfrequenz f des Kamms bekannt ist, ist das Spektrum voll definiert und gegeben mit

$$\nu_n = f + n \cdot f_{\text{rep}} \quad (2)$$

wobei $n = \pm 0, 1, 2 \dots$ ist. Um ein solches Spektrum zu erfassen, bedarf es Spektrometers (FTIR), die jedoch aufgrund der resultierenden Instrumentenfunktion die spektrale Auflösung stark beeinflussen. Überlagert man den optischen Frequenzkamm mit einem zweiten mit einem leicht verschiedenen Modenabstand führt dies zu paarweisen Schwebungssignalen zwischen den Moden der beiden Käme (Abbildung 1). Diese Schwebungen führen zur Ausbildung eines Interferogramms. Führt man nun eine Frequenzanalyse dieses Interferogramms mit Hilfe einer Fourier-Transformation durch, erhält man ein Frequenzkammspektrum, das aus dem optischen in den Radio-Frequenzraum konvertiert ist und das die optische Information der Gasabsorption enthält. Mit Hilfe eines einzelnen schnellen Photodetektors kann so das gesamte Frequenzkammspektrum ohne die Nutzung eines Spektrometers aufgelöst werden. Die maximale Messrate des

Spektrometers ist dabei durch die Differenz der Modenabstände der beiden Frequenzkäme gegeben, welche typischerweise zwischen einigen hundert Hertz bis einigen Kilohertz liegen [8].

Doppel-Frequenzkamm-Spektrometer

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Doppel-Frequenzkamm-Spektrometers. Ein schmalbandiger Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 1550 nm wird dazu in zwei unterschiedliche Arme aufgeteilt und durch elektro-optische Intensitätsmodulatoren mit leicht verschiedenen Frequenzen moduliert. Diese Modulatoren prägen dem Laser symmetrisch um die optische Trägerfrequenz Seitenbänder auf und erzeugen so einen Frequenzkamm. Die Modulationsfrequenz kann dabei innerhalb von 130 bis 500 MHz frei eingestellt werden, was es ermöglicht, je nach Messszenario unterschiedliche spektrale Auflösungen und Signal-zu-Rauschverhältnisse zu erhalten. Da die so erzeugten Frequenzkäme eine geringe spektrale Bandbreite aufweisen, werden sie zusätzlich nach einer zusätzlichen optischen Verstärkung in sogenannten dispersionskompensierenden Fasern spektral verbreitert. Je nach Einstellung kann so eine spektrale Abdeckung von 5 bis 20 cm^{-1} erreicht werden. Der so entstehende Doppel-Frequenzkamm wird anschließend mit Hilfe eines weit abstimmbaren Lasers (optische parametrischer Oszillator – OPO) in einem optisch-nichtlinearen Kristall mit Hilfe der Differenzfrequenzerzeugung zu Wellenlängen von 3000 bis 5000 nm konvertiert. Diese wellenlängenflexible Frequenzkonversion kompensiert somit die im Vergleich zu anderen Doppel-Frequenzkamm-Systemen [11] moderate spektrale Abdeckung des Doppel-Frequenzkamm-Spektrometers, um so verschiedenste Gase analysieren zu können. Für die Untersuchung einer Gasprobe wird der MIR-Doppelkamm in zwei Pfade aufgeteilt, wovon einer durch eine optische Langwegzelle des Herriott-Typs, welche mit dem Zielgas gefüllt wird, und auf einen schnellen HgCdTe-Detektor geleitet wird. Der zweite Pfad wird direkt auf einen zweiten HgCdTe-Detektor geführt, welcher als Referenz dient, und es ermöglicht das spektrale Hintergrundsignal des Doppel-Frequenzkamms herauszurechnen. Die detektierten Interferogramme werden anschließend von einem Digitizer digitalisiert. Alle

Frequenzen von der Signalerzeugung bis hin zur Datenerfassung sind auf eine einzelne Master-Clock referenziert. Die aufgenommenen Interferogramme werden mit einer schnellen Fourier-Transformation (FFT) ausgewertet. Durch die intrinsische Kohärenz des Spektrometers können wir anschließend die reinen Kammmodes aus dem Amplitudenspektrum der FFT auswählen. In klassischen Doppel-Frequenzkamm-Systemen, die auf sogenannten Mode Locked Lasern basieren, müssen die beteiligten Frequenzkämme genau aufeinander stabilisiert werden und die aufgenommenen Interferogramme durch eine Phasenkorrektur nachbearbeitet werden, um ein Doppel-Frequenzkamm-Spektrum zu erhalten [8]. Da im hier vorgestellten Spektrometer alle Frequenzen innerhalb des Spektrums genau definiert und auf eine Master-Clock zurückzuführen sind, ist es möglich Kammspektren mit einer Rate von 10 Hz zu generieren und zu speichern, ohne die die genannten Nachbearbeitungsschritte, wie Phasenkorrekturen, durchführen zu müssen.

Um die Absorptionslinien der zu untersuchenden Gasen mit möglichst hoher Auflösung untersuchen zu können, wird ein f_{rep} von 130 MHz ($0,004 \text{ cm}^{-1}$) gewählt. Das vom Detektor PD1 (siehe Abbildung 2) aufgezeichnete Signal wird mit S_{Sample} bezeichnet und das von PD2 mit S_{Ref} . Das Absorbanzspektrum A (siehe Gleichung 3) ergibt sich aus dem Quotienten dieser beiden Signale, wobei die Gaszelle mit dem Zielgas gefüllt ist und dem Quotienten der Signale, wenn die Zelle mit Stickstoff gefüllt wird, welches nicht infrarotaktiv ist und somit ein Referenzspektrum liefert.

$$A = -\ln \left(\frac{\left(\frac{S_{\text{Sample}}}{S_{\text{Ref}}} \right)_{\text{Gas}}}{\left(\frac{S_{\text{Sample}}}{S_{\text{Ref}}} \right)_{\text{Stickstoff}}} \right) \quad (3)$$

Die verwendete Langwegzelle hat einen optischen Weg von 10,439 m und ein Volumen von 700 ml (Thorlabs HC10L/M-M02). Um die Konzentrationswerte der im Probegas enthaltenen Moleküle zu bestimmen, wurde ein Absorptionsmodell auf Basis der spektroskopischen Datenbank HITRAN [12] erstellt, welches zusätzlich eine

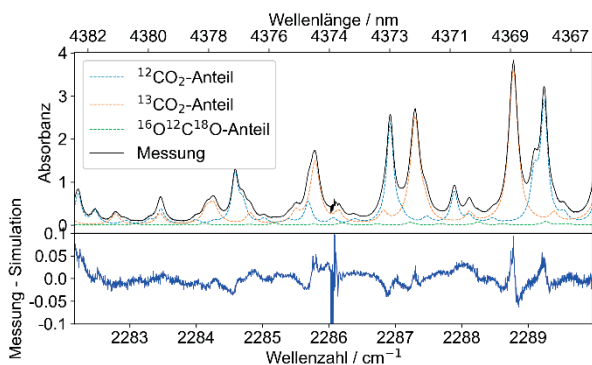


Abb. 3: oben: gemessenes Absorptionsspektrum des in der Laborluft enthaltenen CO_2 , und der dazugehörigen Anteile der drei im Spektrum vorhandenen Hauptisotope. Unten: Differenz des gemessenen Spektrums und des angepassten Modells.

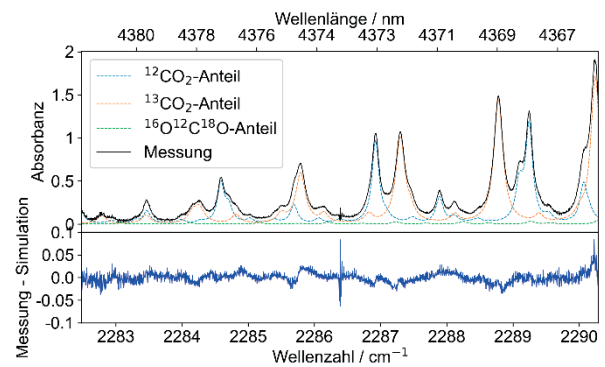


Abb. 4: gemessenes Absorptionsspektrum von 300 ppm CO_2 in synthetischer Luft einer kalibrierten Prüfgasflasche.

Baseline-Korrektur, bestehend aus einem Polynom zweiten Grades, und einen globalen Wellenlängenoffset enthält. Die Wellenlänge wird dabei durch die Differenz der Wellenlängen bestimmt, die an der Differenzfrequenzerzeugung beteiligt sind und aktiv mit einem Wellenlängenmessgerät (HighFinesse WS7) gemessen werden. Um die Gaskonzentrationen mit Hilfe des Modells zu bestimmen, wird das Modell an die gemessenen Absorptionsspektren über Fit-Algorithmen angepasst [9].

Ergebnisse

Konzentrationsbestimmung von CO_2

Abbildung 3 zeigt ein gemessenes Absorptionsspektrum von Laborluft bei einer Wellenlänge um 4375 nm (2285 cm^{-1}) mit einer spektralen Auflösung von 130 MHz ($0,004 \text{ cm}^{-1}$) und einer spektralen Abdeckung von 7 cm^{-1} . Der Spektralbereich wurde entsprechend gewählt, da dort die beiden CO_2 -Hauptisotope $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ ähnlich starke Absorptionsstärken aufweisen. Die Absorptionslinien der drei am häufigsten natürlich vorkommenden stabilen Isotope von CO_2 sind zu erkennen. Der Druck und die Temperatur in der Zelle werden dabei gemessen und wurden zu 0,99 atm und $24,6^\circ\text{C}$ bestimmt. Das Spektrum wurde mit einer Integrationszeit von 1 s aufgenommen (jeweils 1 s für die Gasproben- und 1 s für die Stickstoffmessung), was zehn gemittelten Spektren entspricht. Die aus der Modellanpassung resultierenden Konzentrationswerte wurden zu $740,6(7) \text{ ppmV}$, $7,957(6) \text{ ppmV}$ und $3,37(9) \text{ ppmV}$ für $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ und $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bestimmt. Die in den Klammern gegebenen Unsicherheiten auf die Konzentrationswerte sind durch die Unsicherheit der Modellanpassung gegeben.

Um die Plausibilität dieser Messergebnisse zu überprüfen, wurde zusätzlich die Gaszusammensetzung in einer kalibrierten Prüfgasflasche gemessen. Die Genauigkeit der CO_2 -Gesamt-Konzentration wurde vom Hersteller mit $\pm 6 \text{ ppmV}$, bei einer CO_2 -Konzentration von 300 ppmV in synthetischer Luft (80% N_2 und 20% O_2) angegeben. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 4 zu sehen. Die daraus resultierenden Konzentrationen wurden zu

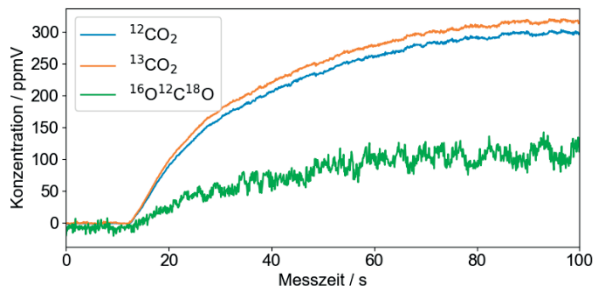


Abb. 5: Konzentrationsverlauf der drei CO₂ Hauptisotope der Zellspülung bis 100 s. Die Konzentrationen von ¹³CO₂ und ¹⁶O¹²C¹⁸O wurden für die bessere Sichtbarkeit um den Faktor 100 skaliert.

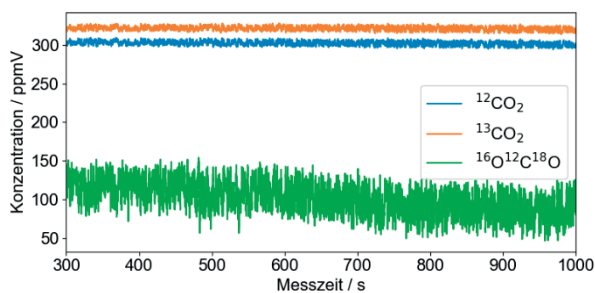


Abb. 6: Konzentrationsverlauf der drei CO₂ Hauptisotope der Zellspülung von 300 bis 1000 s Messzeit.

296,1(4) ppmV, 3,164(3) ppmV und 1,15(5) ppmV bestimmt, bei einem gemessenen Druck von 1,0 atm und einer Temperatur von 25,8°C. Diese Werte liegen innerhalb der vom Prüfgashersteller angegebenen Unsicherheit. Hierbei ist anzumerken, dass sich die Wellenlänge des optisch-parametrischen Oszillator zwischen den beiden Messungen verschoben hat, weshalb in Abbildung 4 weitere Absorptionen zu erkennen sind, was sich jedoch nicht signifikant auf die Konzentrationsbestimmung auswirkt.

Präzision des Spektrometers

Zur Bestimmung der Präzision des Spektrometers, wurde eine Messung der Prüfgasflasche mit definiertem CO₂-Gehalt durchgeführt. Dafür wurden Daten über 1000 s aufgenommen und die Gaskonzentrationen mit einer Integrationszeit von 0,1 s (welche der Spektrenaufnahmerate des Spektrometers von 10 Hz entspricht) bestimmt. Die Zielgaspektren wurden dabei mit einer nachfolgenden Stickstoffmessung mit einer Integrationszeit von 1 s normiert. Dazu wurde die Gaszelle zunächst mit Stickstoff gefüllt und die Datennahme gestartet. Nach etwa 10 s wurde die Zelle mit einer Durchflussrate von 1000 ml/min für 240 s mit dem Zielgas befüllt. Abbildung 5 zeigt den Verlauf der bestimmten Konzentrationen der ersten 100 s der Messung, wobei die Konzentrationenwerte von ¹³CO₂ und ¹⁶O¹²C¹⁸O um den Faktor 100 für Darstellungszwecke skaliert wurden.

Um eine Präzisionsbestimmung der gemessenen Konzentrationen durchzuführen, wurde die Allan-Abweichung der Konzentrationsverläufe ab 300 s

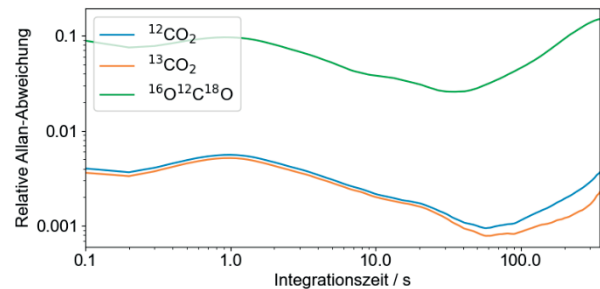


Abb. 7: Relative Allan-Abweichung der drei CO₂ Hauptisotope für einen Messzeitraum von 300 bis 1000 s.

Messzeit berechnet, da ab diesem Zeitpunkt ein stabiler Konzentrationswert des Zielgases innerhalb der Zelle zu erwarten ist. Der Verlauf der bestimmten Gaskonzentrationen von 300 bis 1000 s ist in Abbildung 6 zu sehen. Die entsprechende Allan-Abweichung [13] ist in Abbildung 7 als Allan-Werte-Plot dargestellt [14]. Die Minima der Allan-Abweichungen (definiert als 1σ) werden für die beiden Hauptisotope nach einer Integrationszeit von 50 s erreicht mit $9,5 \cdot 10^{-4}$ für ¹²CO₂ und $7,9 \cdot 10^{-4}$ für ¹³CO₂. Für ¹⁶O¹²C¹⁸O wurde das Minimum der Allan-Abweichung mit $2,6 \cdot 10^{-2}$ nach 30 s erreicht.

Diskussion

Die CO₂-Messung in Laborluft konnte durch Analyse der Prüfgasflasche verifiziert werden. Es ist zu erwarten, dass in geschlossenen Räumen oberhalb der zu erwarteten Atmosphärenkonzentration von 422 ppmV liegt (<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>), da die sich im Labor befindlichen Personen kontinuierlich CO₂ ausatmen und somit die Konzentration innerhalb des Raums erhöhen. Die Residuen aus Abbildung 3 und 4 (unten), gegeben aus der Differenz des gemessenen Spektrums und des Anpassungsmodells, zeigen deutliche Strukturen. Die Struktur im Zentrum des Spektrums ist darauf zurückzuführen, dass die Trägerfrequenz des Lasers durch die elektro-optischen Modulatoren bei der Frequenzkammerzeugung nicht vollständig unterdrückt wird, da ein gewisser Anteil dieses Lichts nicht moduliert wird. Dies ist auf das begrenzte Extinktionsverhältnis der Intensitätsmodulatoren zurückzuführen [15]. Bei der anschließenden spektralen Verarbeitung fluktuieren deshalb diese Bereiche stark und können nicht komplett herausnormiert werden. Die Form der residualen Strukturen außerhalb des Spektrumszentrums weist darauf hin, dass die in der Anpassungsfunktion enthaltenen Parameter der Verarbeitungskoeffizienten (zum Beispiel Druckverbreiterung) von der Realität abweichen. Zusätzlich kann dies bedeuten, dass die für die Anpassungsfunktion zugrunde liegende Linienform, welche einem Voigt-Profil entspricht [16], durch komplexere Linienformen, wie des sogenannten Speed-Dependent Voigt-Profils [17] oder des Hartman-Tran-Profils [18], welche zusätzlich Geschwindigkeits-

abhängige Prozesse der Gasmoleküle berücksichtigen, ersetzt werden sollte.

Eine Präzisionsanalyse aus den Minima der berechneten Allan-Abweichungen (1σ) der Konzentrationsbestimmung ergab Nachweisgrenzen (3σ) von 281 ppbV für $^{12}\text{CO}_2$, 2 ppbV für $^{13}\text{CO}_2$ und 30 ppbV für $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ für die Messung der Prüfgasflasche mit 300 ppm CO_2 in synthetischer Luft. Diese Nachweisgrenzen lassen sich durch eine zusätzliche Temperaturstabilisierung und verbesserte Sensorik der Gaszelle minimieren. Die Temperaturstabilisierung würde sich besonders auf die Nachweisgrenze von $^{12}\text{CO}_2$ auswirken, da die Absorptionslinien des Hauptisotops $^{12}\text{CO}_2$ auf sogenannten „Hotbands“ liegen, und somit die Stärke dieser Linien stark temperaturabhängig ist [19].

Diese Arbeit zeigt jedoch, dass das Spektrometer in der Lage ist, die Konzentrationen der drei CO_2 -Hauptisotope präzise zu bestimmen, trotz der sich stark überlappenden Absorptionslinien unter atmosphärischen Bedingungen. Besonders die mögliche Konzentrationsbestimmung des Isotops $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ist hier hervorzuheben, da die schwachen Absorptionen dieses Moleküls vollständig durch die Absorptionslinien der anderen beiden Isotope überlagert werden. Dies wäre mit klassischen TLAS nur unter erhöhtem Aufwand möglich, bspw. nur durch starke Reduktion des Gaszelleninnendrucks [20]. Dies könnte durch den Einsatz von FTIR-Spektrometern kompensiert werden, was jedoch die Genauigkeit und Präzision der Messung durch die geringere spektrale Auflösung verringert, sowie die Messzeit signifikant erhöht [21]. Das hier vorgestellte Doppel-Frequenzkamm-Spektrometer ermöglicht es also genau diese Nische zu besetzen und komplexere Spurengasgemische präzise und mit hoher Zeitauflösung zu analysieren. Die hohe Zeitauflösung konnte anhand der Konzentrationsbestimmung des Zielgases während des Füllvorgangs der Gaszelle gezeigt werden. In Kombination mit Machine-Learning-Algorithmen lassen sich somit komplexe Gasgemische in Echtzeit mit einer Rate von 10 Hz zu analysieren, was in [22] bereits gezeigt werden konnte.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit haben wir den Einsatz eines Doppel-Frequenzkamm-Spektrometers für die Spurengasanalyse in Gasgemischen anhand der Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der drei Hauptisotope von CO_2 aus der Umgebungsluft gezeigt. Die Plausibilität der Messung wurden anhand der Konzentrationsbestimmung einer kalibrierten Prüfgasflasche bestätigt. Durch eine Allan-Werle Analyse konnte die hohe Präzision der Multigasanalyse gezeigt werden, bei gleichzeitig hoher zeitlicher Auflösung der Konzentrationsbestimmung. Dies bietet ein breites Anwendungsfeld des präsentierten Doppel-Frequenzkamm-Spektrometers innerhalb der Analyse von Spurengasgemischen.

Literatur

- [1] BAK, J.; CLAUSEN, S. *FTIR emission spectroscopy methods and procedures for real time quantitative gas analysis in industrial environments*. *Meas. Sci. Technol.* (2002), 13, 150–156.
- [2] YAMAZOE, N.; Miura, N. *Environmental gas sensing*. *Sens. Actuators B* (1994), 20, 95–102.
- [3] WANG, C.; SAHAY, P. *Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits*. *Sensors* (2009), 9, 8230–8262.
- [4] LINDINGER, W.; HANSEL, A.; JORDAN, A. *On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research*. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* (1998), 173, 191–241.
- [5] SANTOS, F.J.; GALCERAN, M.T. *The application of gas chromatography to environmental analysis*. *Trends Anal. Chem.* (2002), 21, 672–685.
- [6] DEMTRÖDER, W. *Laserspektroskopie 1*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; ISBN 978364221306.
- [7] GRIFFITHS, P.R.; DE HASETH, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd ed.*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, USA, 2007; ISBN 9780470106297.
- [8] CODDINGTON, I.; NEWBURY, N.; SWANN, W. *Dual-comb spectroscopy*. *Optica* (2016), 3(4), 414–426.
- [9] NITZSCHE, L.; GOLDSCHMIDT, J.; KIEßLING, J.; WOLF, S.; KÜHNEMANN, F.; WÖLLENSTEIN, J. *Tunable dual-comb spectrometer for mid-infrared trace gas analysis from 3 to 4.7 μm* . *Opt. Express* (2021), 29, 25449–25461.
- [10] NELSON, D.D.; MCMANUS, J.B.; HEMDON, S.C.; ZAHNISER, M.S.; TUZSON, B.; EMMENEGGER, L. *New method for isotopic ratio measurements of atmospheric carbon dioxide using a 4.3 μm pulsed quantum cascade laser*. *Appl. Phys. B* (2008), 90, 301–309.
- [11] YCAS, G.; et al. *High-coherence mid-infrared dual-comb spectroscopy spanning 2.6 to 5.2 μm* . *Nature Photonics* (2018), 12, 202–208.
- [12] GORDON, I. E.; et al. *The HITRAN2020 molecular spectroscopic database*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* (2017), 203, 3–69.
- [13] ALLAN, D. W. *Statistics of atomic frequency standards*. *Proc. IEEE* (1966), 54, 2
- [14] WERLE, P.; Mücke, R.; SLEMR, R. *The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)*. *Appl. Phys.* (1993), 57, 131–139.
- [15] PARRIAUX, A.; HAMMANI, K.; MILLOT, G. *Electro-optic frequency combs*. *Adv. Opt. Photon.* (2020). 12, 223–287.
- [16] REILLY, J. T.; WALSH, J. M.; GREENFIELD, M. L.; DONOHUE, M. D. *Analysis of FT-IR spectroscopic data: The Voigt profile*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (1992). 48, 10, 1459–1479.
- [17] SCHREIER, F. *Computational aspects of speed-dependent Voigt profiles*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (2017). 187, 44–53.

- [18] NGO, N. H.; LISAK, D.; TRAN, H.; HARTMANN, J.-M. *An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes*. *JQSRT* (2013), 129, 89-100.
- [19] SCUTARU, D.; ROSENMANN, L.; TAINE, J. *Approximate intensities of CO₂ hot bands at 2.7, 4.3, and 12 μ m for high temperature and medium resolution applications*. *JQSRT* (1994), 52, 6, 765, 781.
- [20] TUZSON, B. et al. *High precision and continuous field measurements of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbon dioxide with a cryogen-free QCLAS*. *Appl. Phys. B* (2008), 92, 451-458.
- [21] GRIFFITH, D. W. T.; DEUTSCHER, N. M.; CALDOW, C.; KETTLEWELL, G.; RIGGENBACH, M.; HAMMER, S. *A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications*. *Atmos. Meas. Tech.* (2012), 5, 2481-2498.
- [22] GOLDSCHMIDT, J.; NITZSCHE, L.; WOLF, S.; LAMBRECHT, A.; WÖLLENSTEIN, J. *Rapid Quantitative Analysis of IR Absorption Spectra for Trace Gas Detection by Artificial Neural Networks Trained with Synthetic Data*. *Sensors* (2022), 22, 857.