

Digitaler Zwilling photoakustischer Spurengassensoren zur Prozessüberwachung

Lukas Escher¹, Max Müller^{1,2}, Thomas Rück¹, Simon Jobst^{1,2}, Rudolf Bierl¹

¹Sensorik-ApplikationsZentrum (SappZ), Ostbayerische Technische Hochschule (OTH), Regensburg

²Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg, Regensburg

Kontakt: lukas.escher@othr.de

Einleitung

Stickstoffdioxid (NO₂) wird hauptsächlich durch anthropogene Verbrennungsprozesse in Verkehr und Industrie in die Umgebungsluft eingebracht [1]. Die stark reaktive, oxidative Wirkung von NO₂ kann bei Exposition mit höheren Konzentrationen Reizungen und allergische Reaktionen in den Atemwegen hervorrufen. Weiter führt NO₂ zur Bildung von saurem Regen, Smog und Ozon (O₃) die sich ebenso negativ auf die menschliche Gesundheit und Umwelt auswirken [2,3]. Aufgrund dieser Effekte wird die Spurengaskonzentration von NO₂ in der Luft in Deutschland an ausgewählten, verkehrsreichen Orten gemessen.

In den meisten Fällen werden im Feld Chemilumineszenz-Detektoren (CLD) als Messgeräte eingesetzt. In der wissenschaftlichen Literatur gibt es jedoch verschiedene Arten von Gassensoren, die für den Nachweis von NO₂ in Umgebungsluft im einstelligen parts-per-billion (ppbV, 10⁻⁹) Bereich geeignet sind. Metalloxid-Sensoren [4], Cavity-ring-down-Spektroskopie (CRDS) [5], Tunable-Diode-Laser-Absorptions-Spektroskopie (TDLAS) [6] oder die photoakustische Spektroskopie (PAS) [7] zählen zu den am häufigsten untersuchten Messmethoden. Hohe Kosten, große Bauformen, schnelle Degeneration oder Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen und Stoffen in der Umgebungsluft sprechen derzeit noch gegen einen großflächigen, kommerziellen Einsatz dieser alternativen Sensorprinzipien.

Das in dieser Arbeit verwendete Messsystem basiert auf der PAS, die neben NO₂ auch z.B. für CH₄ [8], N₂O [9] und CO [10] zur Konzentrationsmessung in Umgebungsluft erforscht wird. PAS bietet, im Vergleich zu anderen optischen Methoden, großes Potential zur Miniaturisierung und damit zur Verringerung des Probenvolumens, da die Sensitivität photoakustischer Messsysteme nicht mit der optischen Weglänge korreliert. Außerdem sind PAS Sensoren oft aus günstigen Komponenten aufgebaut, ohne Einbußen hinsichtlich Sensitivität in Kauf nehmen zu müssen [11].

Die Herausforderung PAS basierter Sensoren für die Luftqualitätsüberwachung besteht vor allem in der Abhängigkeit des Messsignals von wechselnden Umweltbedingungen und Gaszusammensetzungen. Akustische Dämpfungseffekte, spektrale Querempfindlichkeiten, Änderungen in der

Schallgeschwindigkeit der Messumgebung und nicht-strahlende Relaxationsprozesse beeinflussen das photoakustische (PA) Messsignal, was eine zuverlässige Interpretation der Ergebnisse erschwert, oder gar unmöglich macht. Während durch geeignete Messmethoden akustische wie auch spektrale Effekte in Echtzeit quantifiziert werden können, gestaltet sich die Beschreibung der zugrunde liegenden Relaxationsprozesse vergleichsweise komplex. Mit CoNRad (Collision based non-radiative efficiency and phase lag of energy relaxation on a molecular level) wurde ein algorithmischer Ansatz zur Lösung dieses Problem publiziert und das Potenzial anhand von CH₄ demonstriert [12]. In [13] wird die Entwicklung eines digitalen zwillings (DT) eines PA Sensors beschrieben, welcher es ermöglicht das photoakustische Messsignal präzise her vorzusagen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Querempfindlichkeiten im Zuge der NO₂ Detektion zu untersuchen und den DT auf PA Sensoren zur NO₂ Überwachung in Luft zu transferieren. Dadurch können Quereinflüsse auf das PA Signal kompensiert und Messfehler reduziert werden.

Methoden

Photoakustisches Signal

Der photoakustische Effekt beschreibt die Umwandlung von absorbiertem elektromagnetischer Strahlung in ein akustisches Signal [14]. Zur spektroskopischen Messung der NO₂ Konzentration wird das Probenvolumen mit amplitudenmoduliertem (50% Duty-Cycle) Licht mit einer Wellenlänge von 445nm ausgeleuchtet. Die Absorption des Lichts führt zu einer elektronischen Anregung des NO₂ Moleküls. Die hierdurch gespeicherte innere Energie wird über superelastische Stöße mit umgebenden Molekülen in Translationsenergie umgewandelt (Vibrations-Translations Energieübertragung, VT) oder über inelastische Stöße Molekülschwingungen des Stoßpartners angeregt (Vibrations-Vibrations Übertrag, VV). Den größten Anteil zur PA Signalerzeugung liefern VT Prozesse, welche einen Eintrag von kinetischer (translatorischer) Energie bedeutend, die zu einer lokalen Wärmeerzeugung führt. Da die Anregung moduliert erfolgt, herrscht im Probegas ein Wechsel von Ausdehnung und Kontraktion und somit eine periodische Druckschwankung. Um die Amplitude der Druckschwankung zu erhöhen, wird

die Messzelle als zylinderförmiger, akustischer Resonator konzipiert und die Modulationsfrequenz an die Resonanzfrequenz der Zelle angepasst. Die angeregte stehende akustische Welle wird in der Mitte des Resonators ausgekoppelt, mit einem Mikrofon detektiert und das elektrische Signal mit Hilfe eines Lock-in Verstärkers (LIA) ausgewertet. Die Amplitude ist dabei proportional zur gemessenen NO_2 Konzentration [15].

Formel 1 zeigt die Abhängigkeiten des PA Signals. Relevante Größen sind der Radius r des Resonators, die Resonanzfrequenz f_{res} , der Gütefaktor Q der Resonanz-Verstärkung, die Avogadro Konstante N_A , das temperatur- und druckabhängige molare Volumen V_{mol} , die optische Leistung P_0 , der Absorptionsquerschnitt σ_i bei der Anregungswellenlänge λ , der Adiabatenexponent γ , die Mikrofonsensitivität B_{mic} und die Volumenkonzentration des Analyts N_i .

$$U_{\text{LIA}} = \frac{1}{\sqrt{2}} U_{\text{mic}} = C_{\text{cor}} B_{\text{mic}} (\gamma - 1) \frac{Q}{f_{\text{res}}} \frac{1}{2\pi^2 r^2} \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} N_i \sigma_i(\lambda) P_0 \epsilon_{\text{relax}} \quad (1)$$

ϵ_{relax} steht dabei für die Effizienz der nicht-strahlenden Relaxation über VT und VV Übergänge und ist stark von Umweltparametern wie Temperatur T , Druck p und den Stoßraten sowie Energieniveaus der Gas-Komponenten $\sum \chi_i$ abhängig. Der Faktor C_{cor} dient der Skalierung der DT Berechnung zu den realen Messwerten [13].

Tab. 1 fasst die Abhängigkeit einiger vom DT berechneter Größen zusammen. Alle weiteren Werte müssen ebenso bekannt sein, um das theoretische PA Signal berechnen zu können.

Tab. 1: Wirkung und Determinierung der einzelnen variablen Parameter für die PAS und den DT. Parameter sortiert nach Relevanz.

Parameter	Mechanismus	PAS	DT
$T, \sum \chi_i, p$	Stehende akust. Welle	$\left(\frac{Q}{f_{\text{res}}}\right)$	Messung mit Lautsprecher
$\sum \chi_i, p, T$	Energietransfer durch Molekül-Stöße	ϵ_{relax}	simuliert
p, T	Molares Volumen	$V_{\text{mol}} = RTp^{-1}$	simuliert
$T, \sum \chi_i$	Thermisch aktivierte Freiheitsgrade	γ	simuliert
$p, \sum \chi_i, T$	Peak-Verformung	σ_i	simuliert

Messsystem

Die in dieser Arbeit verwendete Messzelle ist baugleich zu der in einer vorherigen Veröffentlichung beschriebenen [16]. Als Lichtquelle wird ein fasergekoppelter, blauer Laser (Lasertack FCLD-445-4500) eingesetzt und direkt an die Zelle angeflanscht. Hinter der Zelle misst ein thermisches Powermeter die Laserleistung. Zudem wird in das Puffervolumen ein Lautsprecher integriert, mit dem der Resonator akustisch angeregt und damit Q und f_{res} vor jedem Messpunkt bestimmt werden [13, 17]. Als Sekundärsensor für T, p und Feuchte ist ein BME280 (Bosch) in den Gaslauf der Zelle integriert.

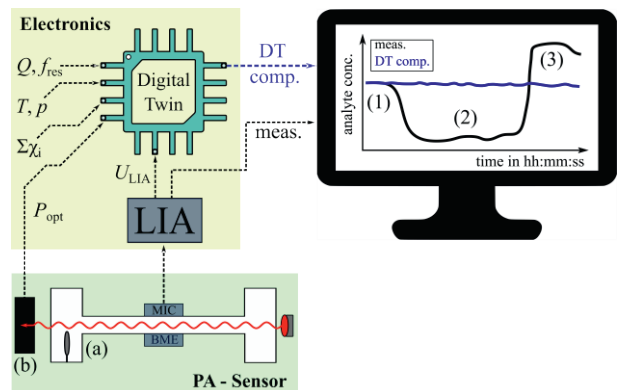


Abb. 1: Schematische Darstellung des PA Sensors (grüner Block) in Kombination mit dem DT und LIA zur Signalauswertung (gelber Block). Der Lautsprecher (a) im Puffervolumen und ein Powermeter (b) nach der Messzelle werden zur Bestimmung relevanter Parameter verwendet. Auf der rechten Seite ist die gemessene (schwarz) und die mit dem DT kompensierte Analytkonzentration (blau) dargestellt. Während (1) - (3) unterschiedliche Umweltbedingungen symbolisieren sei über die gesamte Messdauer der tatsächliche Analytanteil konstant.

Die Gasgemische der in den Ergebnissen gezeigten Messkurven werden über die Labor-Gasmischanlage erstellt und durch die Zelle geleitet. Für Messungen zur Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte, kann das Gas mit zwei Nadelventilen über einen Bypass dosiert werden, der durch die Gasphase eines Wasserreservoirs geleitet und dadurch befeuchtet wird. Bei der Befeuchtung findet eine Reaktion von NO_2 mit H_2O statt. Um diese Änderung von N_i für den DT zu quantifizieren wird ein CLD Referenzgerät (Horiba APNA-370) in Serie geschaltet (siehe Abb. 2).

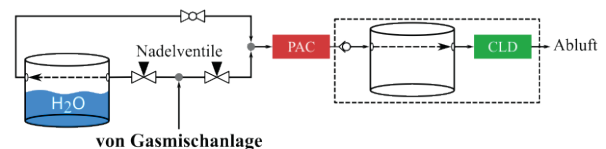


Abb. 2: Schema des Messaufbaus der photoakustischen Zelle (PAC) mit Feuchtebeimischung, Rückschlagventil und Puffervolumen sowie CLD-Referenzgerät.

Da der CLD über eine eigene Gasförderung mit einer Pumpe verfügt, ist es nötig ein Puffervolumen

mit Rückschlagventil zwischen photoakustischer Zelle (PAC) und CLD zu schalten. Dies beugt Druckschwankungen und Signalstörungen in der PAC vor.

Ergebnisse

Die Querempfindlichkeiten des PA Signals von NO_2 gegenüber O_2 , Druck, Temperatur, H_2O und CO_2 wurden mit dem beschriebenen Aufbau untersucht. Als Messbedingungen wurde für jeden Messpunkt dreimal über eine Messdauer von 20 s mit je 100 aufgenommenen Werten bei einer LIA Zeitkonstante von 2 s gemittelt. Wenn nicht anders angemerkt beträgt die Temperatur $35\text{ }^\circ\text{C}$ und der Druck 1030 mbar in der Messzelle. Um den Verlauf der resultierenden Messkurven mit dem DT zu erklären ist es notwendig, die beteiligten Energieniveaus und mögliche Übergänge der Stoßpartner zu identifizieren. Abb. 3 zeigt das für alle durchgeführten Berechnungen angewandte Jablonski-Diagramm. Da in der Literatur keine Werte für die entsprechenden Reaktions- bzw. Stoßraten k bei diesen Niveaus gefunden wurden, werden die k 's an die Messkurven für das NO_2 System angepasst.

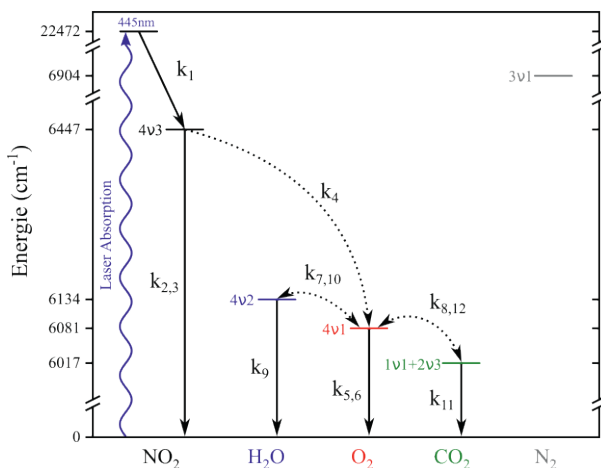


Abb. 3: Grundlegendes Jablonski Diagramm für die Berechnung der Querempfindlichkeiten von NO_2 bei nicht-strahlender Relaxation. Während durchgehende Pfeile VT Relaxationspfade darstellen, stehen gestrichelte für VV Übergänge. Die Lage der Energieniveaus wurde entnommen aus: NO_2 [18], CO_2 und H_2O [19]. Für O_2 und N_2 wurden die Niveaus berechnet [20].

In den nachfolgenden Graphen wird die gemessene PA Magnitude (schwarze Vierecke) mit der DT berechneten (rote Kreise) verglichen. Die in Abb. 4 dargestellte Messkurve zeigt die Zugabe von O_2 zu 5ppmV NO_2 in N_2 . In reinem N_2 wird ϵ_{relax} als 100% angenommen, wobei N_2 als VT Stoßpartner des angeregten NO_2 dient ($k_{1,2}$). Der Signalabfall mit zunehmender O_2 Konzentration hängt mit einer VV Energie-Übertragung auf O_2 zusammen (k_4). Während die Übergangsgeschwindigkeit und -wahrscheinlichkeit in Konkurrenz zu k_2 steht, ist die Reaktion des angeregten O_2 mit den zur Verfügung

stehenden Stoßpartnern sehr langsam ($k_{5,6}$). Dadurch trägt dieser nicht zur Generierung des PA Signals bei und die Amplitude nimmt mit kontinuierlicher Beimengung von O_2 ab.

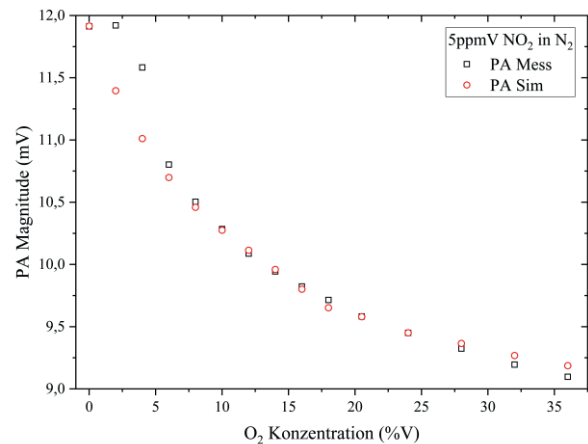


Abb. 4: Quereinfluss von Sauerstoff auf die PA Magnitude durch VV Energieübertragung von NO_2 auf O_2 .

Mit diesem System lässt sich der Signalverlauf, mit Ausnahme der größeren Abweichung am zweiten und dritten Punkt, gut reproduzieren. Beim Messpunkt, der synthetische Luft widerspiegelt (SL, 20,5%V O_2), sinkt ϵ_{relax} auf 80,7%. Dieser Wert dient als Ausgangspunkt für die folgenden Messreihen mit SL als Trägergas.

Die Erhöhung der Messzellentemperatur von 25 auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt für NO_2 in SL einen linearen Abfall der Magnitude um 12%, obwohl ϵ konstant bleibt. Ursache für die Signalabnahme sind akustische Verluste an den Grenzflächen des Resonators ($Q \downarrow$), Einfluss einer veränderten Resonanzfrequenz ($f_{res} \uparrow$) sowie die Zunahme des molaren Volumens ($V_{mol} \uparrow$).

Der Zusammenhang des Druckes mit der PA Amplitude im Bereich 1230-330 mbar ist ebenso linear. Auch hier bleibt ϵ_{relax} konstant, obwohl das Signal mit abnehmendem Druck um bis zu 85% abfällt. Hintergrund ist eine geminderte Schallfortpflanzung im Resonator ($Q \downarrow$) sowie einem deutlich größeren $V_{mol}(\uparrow)$. Der Absorptionsquerschnitt σ_i von NO_2 bleibt im oben genannten Druck- und Temperaturbereich hingegen nahezu unverändert.

Je nach Jahreszeit variiert die Menge an Wasser in der Umgebungsluft in etwa zwischen 0,2 und 4%V. H_2O ist in der PAS auch bei anderen Analyten als beschleunigender Stoßpartner mit schnellen VT Relaxationen bekannt [12]. Eine Untersuchung der Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte ist daher für Messungen in Umgebungsluft essenziell.

Bei der Messreihe von NO_2 in N_2 mit Befeuchtung ist trotz des schnellen VT-Übergangs von NO_2 und H_2O (k_3) kein Signalanstieg zu beobachten. Dies stützt die Annahme, NO_2 relaxiere in N_2 zu 100%. Statt einer unveränderten Signalamplitude wurde mit zunehmender Feuchte jedoch eine nicht funktionelle Abnahme der Magnitude beobachtet. Dies

liegt an der Abreaktion von NO_2 mit H_2O in der Gasphase (vgl. saurer Regen), was die effektive NO_2 Konzentration in der Probe verringert. Während der PAS Messung kann allerdings eine Konzentrationsänderung nicht von Relaxationsprozessen unterschieden werden. Daher ist der Einsatz des CLDs in Serie zur PAC (Abb. 2) zur Quantifizierung von N_i während der Messreihe unabdingbar. Nur so ist es möglich, den chaotisch wirkenden Signalverlauf bei Befeuchtung von 1ppmV NO_2 in SL mit dem DT nachzubilden (Abb. 5).

In SL ist H_2O in der Lage, die von NO_2 auf das O_2 übertragene und hinsichtlich PAS verlorene Energie so schnell zurückzugewinnen, dass diese zur Signalgenerierung beiträgt. Dies erfolgt einerseits mit einem VT Übergang von O_2 (k_5), welcher andererseits in Konkurrenz zur etwas schnelleren VV Reaktion (k_7) auf das Energieniveau von H_2O steht, welches seine Energie anschließend durch Stöße mit sehr hoher Übergangswahrscheinlichkeit mit sich selbst (k_9) wieder abgeben kann. Die Rückführung auf O_2 (k_{10}) verzögert diesen Effekt leicht. So steigt ϵ_{relax} , ausgehend von 80,7% auf 98% bei 1%V Feuchte und verläuft zu höheren H_2O Konzentrationen asymptotisch gegen 100%. Der rapide Anstieg macht sich, abgedämpft durch die Abreaktion, im PA Signals deutlich bemerkbar. Da ab 1%V die Effizienz beinahe am Optimum ist, überwiegt ab hier die Abreaktion und die Magnitude sinkt wieder. Abb. 5 zeigt, dass dieser Verlauf mit dem DT sehr gut nachgebildet wird. Die Abnahme der NO_2 Konzentration über den gesamten Feuchtebereich beträgt bei dieser Messung 12,7%.

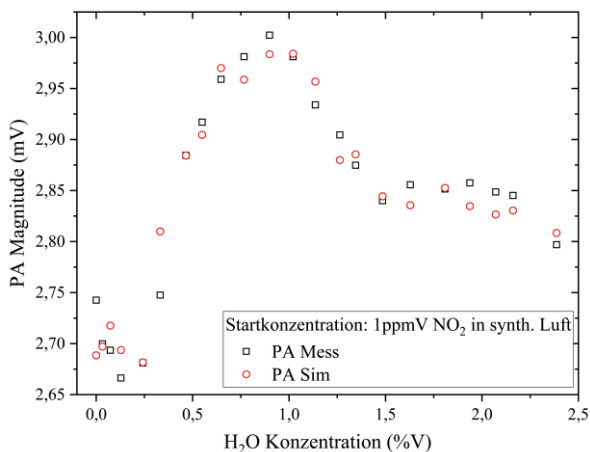


Abb. 5: Einfluss von Wasser im Probegas auf das PA und DT Signal. Es zeigt sich ein komplexer Signalverlauf, der sich als Überlagerung von Relaxationseffekten und Abreaktion von NO_2 mit H_2O ergibt.

CO_2 ist in der Umgebungsluft in bedeutend geringeren Konzentrationen und weniger schwankend als H_2O vorhanden (ca. 400ppmV). Die Auswirkung von derart geringen Konzentrationen auf das Signal ist vernachlässigbar, da die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes sehr gering ist. Dennoch stellt die Untersuchung zu höheren CO_2 Konzentrationen hin

einen interessanten Fall dar, der hinsichtlich des Einsatzes in anderen Umgebungen, z.B. nahe an Emissionsquellen wie Schornsteinen, relevant ist. In N_2 hat CO_2 keinen Einfluss auf ϵ_{relax} . Der dennoch beobachtete annähernd lineare Abfall liegt an der starken Abnahme des Q-Faktors durch akustische Verluste. In SL wird diese Abnahme, ähnlich wie bei H_2O , durch Rückgewinnung der auf O_2 übertragene Energie überkompensiert. So nimmt mit zunehmender CO_2 Konzentration die PA Magnitude zu, dargestellt in Abb. 6. Der moderate Signalanstieg wird im DT über einen VV-Pfad auf CO_2 (k_8) mit anschließendem VT-Übergang in den Grundzustand (k_{11}) realisiert. Das relativ zu k_8 langsamere k_{11} sowie die Rückreaktion (k_{12}) erklärt die Abweichung gegenüber den starken Anstiegs im Falle der Befeuchtung. Gleichzeitig nimmt die O_2 Konzentration durch Verdrängung durch CO_2 ab, was ebenso zu einer leichten Erhöhung des Signals beiträgt (vgl. Abb. 4) Das beschriebene System versagt jedoch für höhere CO_2 Konzentrationen (>10 %V) nicht, da ϵ_{relax} hier bei 96% sättigt und die akustischen Verluste wieder überwiegen. Das bedeutet, dass das aufgestellte System mit 12 Übergängen nicht ausreichend ist, um den Verlauf bei hohen CO_2 Konzentrationen zu beschreiben.

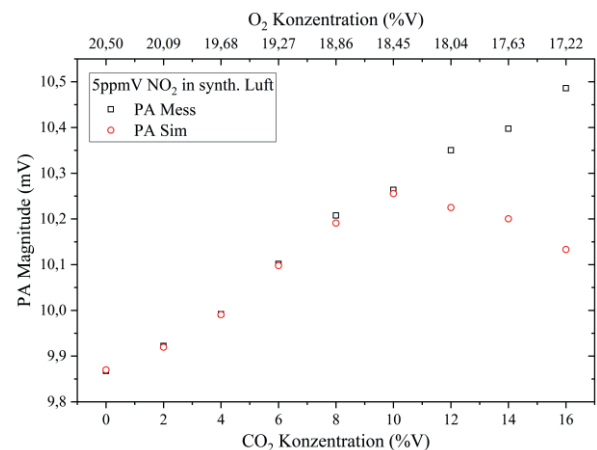


Abb. 6: Querempfindlichkeit von CO_2 auf die gemessene und berechnete Magnitude. Die Diskrepanz bei den letzten drei Punkten ist durch ein unvollständiges Relaxationssystem des DT zu begründen.

Diskussion

Zum Vergleich von DT Kompensation zu einer üblichen Kalibrierung eines Sensors in SL bei Normaldruck und 35°C Messzellentemperatur für NO_2 wurde jeweils der Mean-absolute-percentage-error (MAPE) berechnet. Die Abreaktion von NO_2 mit H_2O wurde dabei berücksichtigt. Um das Potential des DT zu verdeutlichen werden zusätzlich die Ergebnisse eines digitalen Zwillinges für die CH_4 Detektion berücksichtigt [13] und in Tab. 2 gegenübergestellt.

Tab. 2: Vergleich des MAPE (%) hinsichtlich NO₂ und CH₄ Detektion für unterschiedliche Messmatrixen. Bei der CH₄ Messung vermessene Bereiche sind: O₂ (0-19 %V), T (28-40 °C), H₂O (0,12-1,93 %V) in O₂ (10,25 %V), p (744-1040 mbar), CO₂ (0-9 %V) in N₂ und CO₂ (0-9 %V) in O₂ (0-7,3 %V)

Gas	Querempfindlichkeit	DT kompensiert	Standardkalibriert
NO ₂	O ₂	0,99	8,37
	T in SL	0,6	3,77
	p in SL	1,98	41,5
	H ₂ O in SL	0,63	6,58
	CO ₂ in SL	0,78	3,13
CH ₄	O ₂	0,54	58,404
	T in N ₂	0,28	3,97
	p in N ₂	0,97	12,7
	H ₂ O in O ₂	2,13	14,57
	CO ₂ in N ₂	0,39	3,27
	CO ₂ in O ₂	0,55	23,77

Die Gegenüberstellung in Tab. 2 zeigt deutlich, dass eine Standardkalibrierung photoakustischer Sensoren Fehler mit sich bringt, sobald sich Umweltparameter oder die Gaszusammensetzung ändern. Der DT erzielt demgegenüber signifikante Verbesserungen und bereitet so den Weg, die photoakustische Technologie auch für schwankende Messbedingungen industriell tauglich zu machen

Zusammenfassung

Es wird ein photoakustisches Messsystem zur Detektion von NO₂ in Umgebungsluft beschrieben und Querempfindlichkeiten gegenüber Änderungen des Drucks, der Temperatur oder Zusammensetzung der Probe untersucht. Es wurde ein geeignetes System an Relaxationspfaden aufgestellt und die zugehörigen Raten ermittelt. Der darauf basierende digitale Zwilling zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und bereitet den Weg des Transfers der vielversprechenden photoakustischen Technologie vom Labor in die Industrie.

Literatur

- [1] A. Schneider *et al.*, "Quantifizierung von umweltbedingten Krankheitslasten aufgrund der Stickstoffdioxid-Exposition in Deutschland," (Abschlussbericht), *Umwelt & Gesundheit*, Nr. 01, 2018.
- [2] Weltgesundheitsorganisation, *Air quality guidelines: Global update 2005 ; particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2006. Zugriff am: 20. Oktober 2022.
- [3] J. J. Zhang, Y. Wei und Z. Fang, "Ozone Pollution: A Major Health Hazard Worldwide," *Frontiers in*

- immunology*, Early Access. doi: 10.3389/fimmu.2019.02518.
- [4] B. Urasinska-Wojcik, T. A. Vincent, M. F. Chowdhury und J. W. Gardner, "Ultrasensitive WO 3 gas sensors for NO 2 detection in air and low oxygen environment," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 239, S. 1051–1059, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.080.
- [5] R. Wada und A. J. Orr-Ewing, "Continuous wave cavity ring-down spectroscopy measurement of NO2 mixing ratios in ambient air," *The Analyst*, Early Access. doi: 10.1039/b511115c.
- [6] Kristin Julianne Wall, "A Review of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)," 2006, doi: 10.13140/RG.2.2.19384.65280.
- [7] Y. Pan, L. Dong, X. Yin und H. Wu, "Compact and Highly Sensitive NO2 Photoacoustic Sensor for Environmental Monitoring," *Molecules (Basel, Switzerland)*, Early Access. doi: 10.3390/molecules25051201.
- [8] A. Zifarelli *et al.*, "Compact and Versatile QEPAS-Based Sensor Box for Simultaneous Detection of Methane and Infrared Absorber Gas Molecules in Ambient Air," *Front. Environ. Chem.*, Jg. 3, 2022, Art. Nr. 926233, doi: 10.3389/fenvc.2022.926233.
- [9] M. Da Gomes Silva, A. Miklós, A. Falkenroth und P. Hess, "Photoacoustic measurement of N2O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator," *Appl. Phys. B*, Jg. 82, Nr. 2, S. 329–336, 2006, doi: 10.1007/s00340-005-2004-1.
- [10] J. Hayden, B. Baumgartner und B. Lendl, "Anomalous Humidity Dependence in Photoacoustic Spectroscopy of CO Explained by Kinetic Cooling," *Applied Sciences*, Jg. 10, Nr. 3, S. 843, 2020, doi: 10.3390/app10030843.
- [11] T. Rück, R. Bierl und F.-M. Matysik, "Low-cost photoacoustic NO2 trace gas monitoring at the pptV-level," *Sensors and Actuators A: Physical*, Jg. 263, S. 501–509, 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.06.036.
- [12] M. Müller *et al.*, "An Algorithmic Approach to Compute the Effect of Non-Radiative Relaxation Processes in Photoacoustic Spectroscopy," *Photoacoustics*, Jg. 26, S. 100371, 2022, doi: 10.1016/j.pacs.2022.100371.
- [13] T. Rück *et al.*, "Digital Twin of a Photoacoustic Trace Gas Sensor for Monitoring Methane in Complex Gas Compositions," *SSRN Journal*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4215170.
- [14] A. G. Bell, "LXVIII. Upon the production of sound by radiant energy," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Jg. 11, Nr. 71, S. 510–528, 1881, doi: 10.1080/14786448108627053.
- [15] A. Miklós, P. Hess und Z. Bozóki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology," *Review of Scientific Instruments*, Jg. 72, Nr. 4, S. 1937–1955, 2001, doi: 10.1063/1.1353198.
- [16] J. Pangerl, M. Müller, T. Rück, S. Weigl und R. Bierl, "Characterizing a sensitive compact mid-infrared photoacoustic sensor for methane, ethane and acetylene detection considering changing ambient parameters and bulk composition (N2, O2 and H2O)," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg.

- 352, S. 130962, 2022, doi: 10.1016/j.snb.2021.130962.
- [17] I. V. Sherstov, V. A. Vasiliev, A. M. Goncharenko, K. G. Zenov, R. V. Pustovalova und A. I. Karapuzikov, "Method for measuring the resonant frequency of photoacoustic detector in the real-time mode," *Instrum Exp Tech*, Jg. 59, Nr. 5, S. 749–753, 2016, doi: 10.1134/S0020441216050079.
- [18] J. V. J. Vijayasekhar, K. A. Kumar und N. Srinivas, "Overtone Frequencies of NO₂ using Lie algebraic model," *Orient. J. Chem*, Jg. 37, Nr. 6, S. 1493–1495, 2022, doi: 10.13005/ojc/370631.
- [19] G. Guelachvili und N. Picqué, Hg. *Numerical data and functional relationships in science and technology: New series* (20). Berlin: Springer, 2012.
- [20] W. Knippers, K. van Helvoort und S. Stolte, "Vibrational overtones of the homonuclear diatomics (N₂, O₂, D₂) observed by the spontaneous Raman effect," *Chemical Physics Letters*, Jg. 121, 4-5, S. 279–286, 1985, doi: 10.1016/0009-2614(85)87179-7.