

Signalverarbeitung in der direkten Absorptionsspektroskopie zur Gaskonzentrationsbestimmung

Thomas Strahl^{1,2}, Dr. Johannes Herbst¹, Eric Maier¹, Dr. Sven Rademacher¹, Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein^{1,2}, Dr. Katrin Schmitt^{1,2}*

¹Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Georges-Köhler-Allee 301, 79110 Freiburg, Deutschland

²Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK, Professur für Gassensoren, Universität Freiburg, Deutschland

Zusammenfassung

Die abstimmbare Laserspektroskopie hat sich als leistungsfähiges Messprinzip zur Gaskonzentrationsbestimmung in verschiedenen Anwendungen bewiesen. Insbesondere die direkte Absorptionsspektroskopie (DAS) basierend auf dem Lambert-Beer-Gesetz ermöglicht eine sensitive, selektive und kalibrationsfreie Ermittlung der Konzentration des Zielgases unter Berücksichtigung der spektroskopischen Absorptionslinienparameter aus der HITRAN-Datenbank. Durch die Kohärenz des Laserlichts ist DAS oft durch sinusartige optische Störungen wie sog. „Etalons“ oder optisches 1/f-Rauschen und sekundär durch weißes Rauschen limitiert. In dieser Arbeit wird eine DAS-Systemmodellierung durchgeführt, um in detaillierten Simulationen verschiedene DAS-Konzepte in Abhängigkeit von Etalon-Effekten zu untersuchen. Diese Konzepte analysieren verschiedene Merkmale der Gasabsorptionslinie wie die Fläche (DAS-F), das Maximum (DAS-f) oder Merkmale der ersten bzw. zweiten Ableitung (DAS-1f bzw. DAS-2f) der Absorption zur kalibrationsfreien Gaskonzentrationsbestimmung. Insbesondere das DAS-2f-Konzept weist vielversprechende Eigenschaften auf, wie Genauigkeit, Präzision, Unterdrückung von niederfrequenten Etalons bzw. 1/f-Rauschen. Darüber hinaus wird gezeigt, dass eine näherungsweise Implementierung von DAS-2f-Signalverarbeitung ohne Basislinienkorrektur des Lasers machbar ist, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten von DAS erheblich erweitert werden können.

Keywords: Gassensorik, Laserspektroskopie, Direkte Absorptionsspektroskopie, Signalverarbeitung und Modellierung.

Einleitung

Die abstimmbare Laserspektroskopie (TLS) wird in verschiedenen Konfigurationen wie extraktiven, in-situ, kamerabasierten, handgehaltenen oder drohnenbasierten Anwendungen eingesetzt. Hierbei ermöglicht die TLS eine sensitive und selektive Konzentrationsbestimmung von Gasen durch Analyse der Absorptionslinien im nahen und mittleren Infrarotbereich (NIR/MIR). [1-7].

Die TLS umfasst mindestens zwei verschiedene Varianten, die Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) und direkte Absorptionsspektroskopie (DAS). Bei der DAS wird monochromatisches Laserlicht über eine Absorptionslinie des Zielgases abgestimmt und die spektrale Abschwächung des Lichts gemäß des Beer-Lambert-Gesetz (kurz BLL) analysiert. Insbesondere für die DAS-Variante ist eine

kalibrationsfreie Ermittlung der Konzentration des Zielgases [8,9] möglich.

Die etablierte DAS-Signalverarbeitung basierend auf einer Basislinienkorrektur (BLC) des Lasers in Kombination mit einem nicht-linearen Linienfit oder einer Flächenauswertung der Absorptionslinie ist primär durch niederfrequentes Rauschen und sekundär durch weißes Rauschen limitiert. Dieses niederfrequente Rauschen kann auch durch Etalons und Fringes, (optische Störungen, „optisches 1/f Rauschen“) beschrieben [10,11] werden. Bei Etalonrauschen handelt es sich beispielsweise um interferierendes Laserlicht, welches durch teilreflektierende Oberflächen oder Streulicht verursacht werden kann [12-17]. Bislang wurde nach bestem Wissen der Autoren nur eine simulative Untersuchung von Rauscheffekten bei WMS und DAS im Hinblick auf den Einfluss des Quantisierungsrauschens der Analog-Digital-Wandlung (ADC) des Photodetektorsignals durchgeführt [9]. Eine

systematische Analyse der Etalon-Effekte wurde bislang ausgeklammert. Zum besseren Verständnis der Erfahrungen und Beobachtungen wurde in dieser Arbeit ein DAS-Systemmodellierung anhand eines durchstimmbaren Interbandkaskadenlaser (ICL) zur Methananalyse bei einer Emissionswellenlänge von 3271 nm realisiert. Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene DAS-Auswertungskonzepte im Hinblick auf Etalon-Effekte („1/f Rauschen“) zu entwickeln und zu bewerten.

Systemmodellierung der direkten Absorptionsspektroskopie

Um diese Konzepte zu entwickeln, zu verstehen und zu analysieren, ist ein geeignetes TLS-Modell basierend auf DAS erforderlich. Diese Systemmodellierung besteht im Wesentlichen aus den elektrooptischen Komponenten des Sensors (Laser und Detektor) sowie dem optischen Pfad durch eine Gasprobe (Messzelle) wie in Abb. 1 dargestellt. Im Folgenden wird das TLS-System bzw. seine Komponenten und Eigenschaften

mathematisch beschrieben. Das Verhalten von spektroskopisch geeigneten Lasern bzw. spektral monomodigen Lasern lässt sich über die optische Frequenz (ν in Hz bzw. Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ in nm bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ in cm^{-1}) und optische Leistung (P_L) beschreiben. Das statische elektrooptische Verhalten des Lasers kann anhand des Injektionsstroms (i in mA) und Lasertemperatur (T in $^{\circ}\text{C}$) für einen spezifischen Arbeitspunkt mit $\tilde{\nu}_p = \tilde{\nu}(T_p, i_p)$ bzw. $P_L^p = P_L(T_p, i_p)$ charakterisiert werden. Bei diesen Lasern verhält sich die optische Leistung und Wellenlänge linear zum Laserstrom, d.h. eine kleine Stromänderungen über die Zeit führt zu einer Leistungs- und Wellenlängenänderung. Das spektrale Abstimmverhalten des Lasers um den Arbeitspunkt ($\tilde{\nu}_p$) kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$P_L(\tilde{\nu}) = P_L^{\tilde{\nu}_p} + \eta_{P_{\tilde{\nu}}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_p), \quad (1)$$

Hierbei beschreibt $\eta_{P_{\tilde{\nu}}}$ (in mW/cm^{-1}) das Verhältnis von Leistungs- bzw. Intensitäts- ($P \sim I$) und Wellenlängenmodulation (kurz IM /WM Verhältnis, vgl. Abb. 2a).

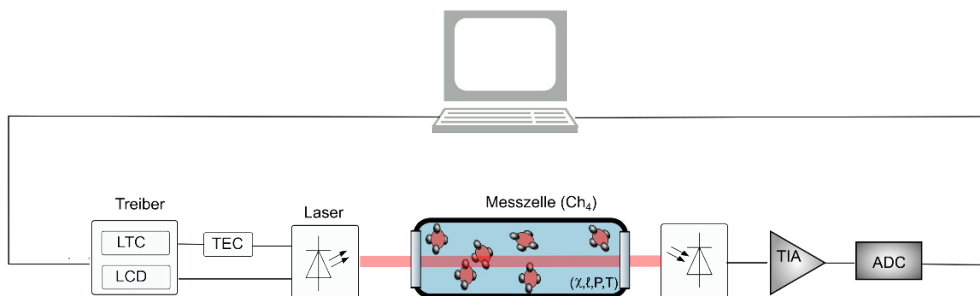


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Laserspektrometers.

Durch das Beer-Lambert Gesetz lässt sich die Abschwächung des Laserlichts durch ein absorbierendes Medium (z.B. Messzelle mit dem Zielgas) in Abhängigkeit der Wellenzahl beschreiben. Das Verhältnis zwischen transmittierter Intensität und einfallender Intensität des Lasers (I bzw. I_0) lässt sich durch die Transmission beschreiben:

$$\tau_g(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = e^{-\alpha(\tilde{\nu}) \ell} = e^{-A(\tilde{\nu})} \quad (2)$$

wobei $\alpha(\tilde{\nu})$ der spektrale Absorptionskoeffizient und ℓ die optische Wegstrecke durch das Gas (Messzellenlänge) ist. Das Produkt wird auch spektrale Absorbanz genannt, welche in Verbindung mit der Transmission steht ($A(\tilde{\nu}) = \alpha(\tilde{\nu}) \ell = -\ln(\tau_g)$), sodass BLL auf unterschiedlichen Wegen eingeführt oder auch ausgedrückt werden kann. Des Weiteren lässt sich der spektrale Absorptionskoeffizient durch die Teilchenzahldichte (n), die Linienstärke ($S(T)$) und entsprechende Linienform (ϕ) des

Zielmoleküls in Bezug setzen ($\alpha(\tilde{\nu}) = n S(T) \phi(\tilde{\nu})$). Die Teilchendichte des Zielgases ist unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes direkt proportional zur Volumenkonzentration (χ) des Zielgases, sodass die Absorbanz wie folgt beschrieben werden kann:

$$A(\tilde{\nu}) = \chi \frac{P}{k_B T} S \ell \phi(\tilde{\nu}). \quad (3)$$

Die Linienform ($\phi = \phi(\tilde{\nu}) = \phi(\tilde{\nu}, T, P)$), auch Linienprofil genannt, ist normiert, sodass $\int d\tilde{\nu} \phi(\tilde{\nu}) = 1$ gilt. Sie berücksichtigt auch die beiden vorherrschenden Verbreiterungsmechanismen der Linienbreite wie Stoß- und Dopplerverbreiterung, welche druck- (P) bzw. temperaturabhängig (T) sind. Mathematisch wird die Linienform durch ein Voigtprofil beschrieben. Zur Berechnung oder Simulation der Absorptionsline(n) werden die spektroskopischen Parameter aus der HITRAN-Datenbank verwendet [18]. Für eine

Methankonzentration von 1 ppm bei einer optischen Weglänge von 1 m unter Standardbedingungen (296 K und 1013 mbar) ergibt sich ein Maximum der Absorbanz von 5×10^{-3} bei 3271 nm bzw. $3057,7 \text{ cm}^{-1}$ (s. Abb. 2b). Wie oben erwähnt ist TLS praktisch immer durch Etalon-Effekte limitiert. Diese optischen Störungen können durch die Transmission eines Fabry-Perot-Etalons $\tau_e(\tilde{\nu}) = 1 - A_e - A_e \cos(2\pi L_{OPD} \tilde{\nu})$ ausgedrückt werden, unter Annahme einer geringen Güte, d.h. Amplitude des Etalons $A_e \ll 1$ (vgl. Ref. [10,11]). Ein planparalleles Fenster der Dicke L (auch als Etalonlänge bezeichnet), Brechungsindex n ($n \approx 1$ für Luft) und Reflektivität der Oberflächen R kann ein Etalon anhand der Amplitude $A_e = 2R$ und Periode als freier Spektralbereich ($\Delta\tilde{\nu}_{FSR}$) von $1/\Delta\tilde{\nu}_{FSR} = 2nL$ charakterisiert werden. Die optische Wegdifferenz ($L_{OPD} = 2nL$ "optical path difference" auch Gangunterschied genannt) kann auch durch zwei oder mehrere kohärente Wellen motiviert werden (interferierendes Streulicht, etc.). Für die Simulation wurde die Funktion der Etalontransmission modifiziert,

sodass die Periode ($k = 2\pi 2nL$) bzw. Etalonlänge (L) und Lage der Phase (φ) gegenüber einem Arbeitspunkt ($\tilde{\nu}_p$) untersucht werden kann:

$$\tau_e(\tilde{\nu}) = 1 - A_e - A_e \cos(k(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_p) + \varphi) \quad (4)$$

Die transmittierte Lichtleistung ($P_L(\tilde{\nu})\tau_g(\tilde{\nu})\tau_e(\tilde{\nu})$) wird mit einer Photodiode detektiert bzw. in einen elektrischen Strom umgewandelt (linear). Mit einem analogen Transimpedanzverstärker (kurz TIA) wird der Photodiodenstrom linear in eine Spannung übersetzt. Diese Spannung wird üblicherweise noch gefiltert und gegebenenfalls verstärkt um anschließend mit einem Analog-Digital-Konverter (ADC) für die weitere Signalverarbeitung auf dem Mikrocontroller oder PC digitalisiert. Dieser Prozess wird in dieser Arbeit als ideal und linear angenommen, sodass lediglich die Lichtleistung bzw. Intensität berücksichtigt wird. Diese wird mit einem weißen Rauschen versehen um beispielsweise Schrot-, Wärme- (thermisches) oder Quantisierungsrauschen zu berücksichtigen

$$\tau_n(\tilde{\nu}) \sim \mathcal{N}(\mu = 1, \sigma = \sigma_n). \quad (5)$$

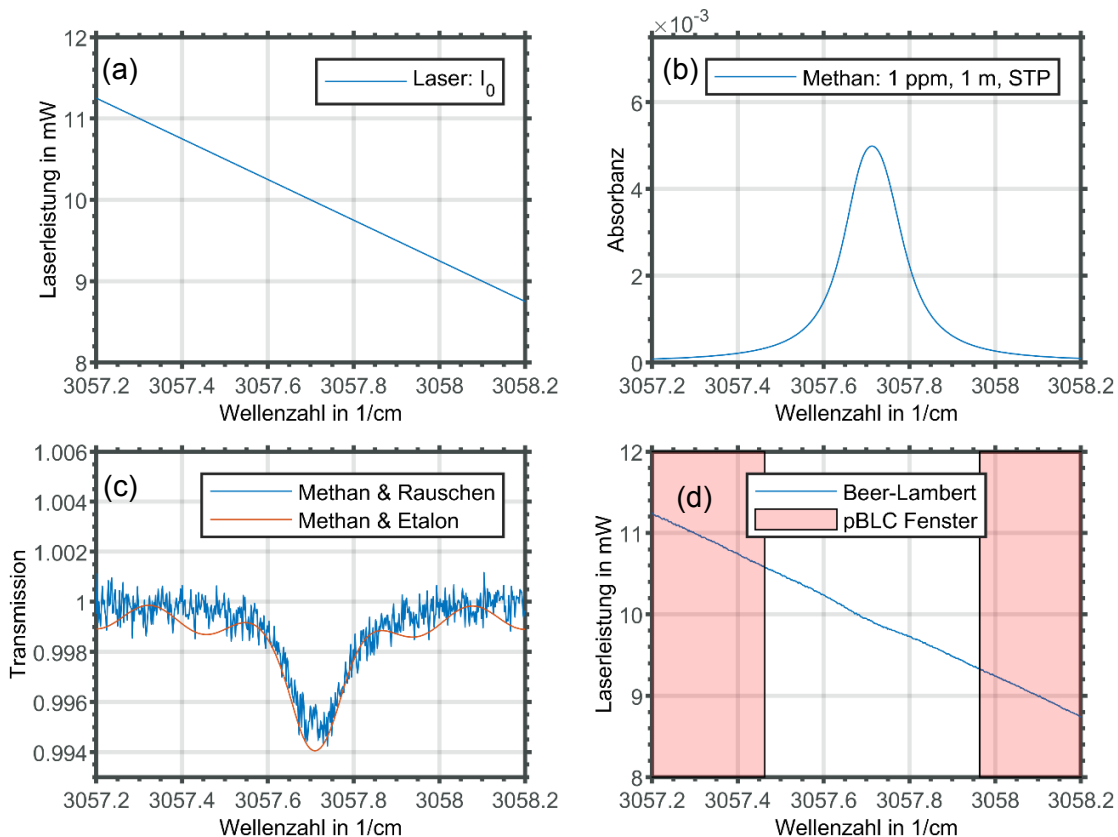


Abb. 2: (a) Das Verhalten der Leistungs- bzw. Intensitäts- und Wellenlängenmodulation des Lasers rund um die (b) Methan Absorbanz (1 ppm, 1 m, STP) bei 3271 nm. (c) Das Transmissionsspektrum von Methan (1 ppm, 1 m, STP) bei 3271 nm überlagert von Rauschen mit einer Standardabweichung von 5×10^{-4} pro Sample bzw. einem Etalon ($A_e = 5 \times 10^{-4}$, $L=20 \text{ mm}$, $\varphi=0$). (d) Das Lambert-Beer-Gesetz zeigt die Laserleistung am Detektor unter Berücksichtigung der Superposition der Transmissionsspektren von Methan, des Etalon bzw. des Rauschens. Bereiche für die Basislinienkorrektur via Polynomfit (pBLC) sind rot markiert.

Zusammenfassend lässt sich das ursprüngliche BLL gemäß Gl.(2) unter Berücksichtigung der Etalon-Effekte und des Rauschens (vgl. Gl.(4-5) und Abb. 2) für eine systematische Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit wie folgt beschreiben:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \tau_g(\tilde{\nu}) \tau_e(\tilde{\nu}) \tau_n(\tilde{\nu}) \quad (6)$$

Hierbei wird das IM und WM Verhalten des Laser (I_0) durch Gl.(1) beschrieben unter Berücksichtigung, dass die optische Leistung proportional zur Intensität ist ($I \sim P$).

Methodenentwicklung der direkten Absorptionsspektroskopie

Ein Ziel der Methodenentwicklung ist eine kalibrationsfreie Ermittlung der Gaskonzentration (χ in ppm, vgl. Gl.(3)). Die etablierte DAS-Signalverarbeitung basiert hierzu zunächst auf einer Basislinienkorrektur (kurz BLC) um idealerweise oder zumindest näherungsweise die Absorbanz gemäß BLL (vgl. Gl.(2)) zu bestimmen.

$$A(\tilde{\nu}) \approx -\ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_{BLC}(\tilde{\nu})}\right) \quad (6)$$

Eine verbreitete BLC basiert auf einem gewichteten Polynomfit (pBLC, hier 2.Ordnung). Hierbei wird in erster Linie das Laserverhalten approximiert ($I_{BLC} \approx I_0$, vgl. Abb. 2d). Je höher die Ordnung desto wahrscheinlicher wird eine Wechselwirkung mit höher frequenteren Etalons oder Ausläufern der Gasabsorptionslinie bei relativ großen Absorptionen. Eine weitere Variante ist ein Referenzspektrum unter Stickstoffatmosphäre (kurz N2-BLC). Hier wird das Laserverhalten, die Etalons bzw. das Rauschen zu einem bestimmten Zeitpunkt aufgenommen und abgebildet ($I_{BLC} \approx I_0 \tau_e$). Eine naheliegende theoretische Alternative ist eine BLC, welche nur den Laser berücksichtigt (L-BLC, $I_{BLC} \approx I_0$).

Gemäß Gl.(3) könnte zur Bestimmung der Konzentration ein Voigtprofil an die Daten angepasst werden. Unter Berücksichtigung der Datenmenge und die relativ geringe Datenqualität (Signal-Rausch bzw. -Etalon Verhältnis) werden komplexere nichtlineare Anpassungsverfahren (Levenberg-Marquardt) für eine Bestimmung der Methankonzentration im Hinblick auf den Rechenaufwand und die Robustheit an dieser Stelle zunächst nicht berücksichtigt.

Im Folgenden werden verschiedene Konzepte, welche in Kurzform DAS-F, -f, -1f und -2f genannt werden, vorgestellt. DAS-F zielt auf die Flächenauswertung der Absorptionslinie ($y^F = \int d\tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) / I_{BLC}(\tilde{\nu})$ vgl. Gl. (6)). Das Maß für die Fläche (y^F) kann nach Gl. (3) unter Berücksichtigung des normierten Linienprofils direkt in die Konzentration $\chi = y^F k_B T / SP \ell$ umgerechnet werden. Neben DAS-F werden weitere Konzepte der DAS-Signalverarbeitung - DAS-f, DAS-1f und DAS-2f - in Tab. 1 mathematisch beschrieben und zusammengefasst. Diese Konzepte zielen auf die Analyse verschiedener Charakteristiken einer Absorptionslinie, wie das Maximum („Peak“, bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_p$) der Absorbanz (DAS-f) bzw. Merkmale der ersten oder zweiten Ableitung der Absorbanz (DAS-1f und -2f). Zur Merkmalsextraktion der Extrema für das jeweilige Maß werden die verschiedenen Spektren der einzelnen Konzepte (DAS-f/-1f/-2f) mit einer Glättung ($h_{\tilde{\nu}}$) zur Rauschunterdrückung kombiniert (spektraler Tief- bzw. Bandpass). Hierbei wurde ein Gauß-Filter mit einer Standardabweichung im Bereich der halben FWHM einer Absorptionslinie gewählt (ca. $\sigma_h \sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$).

Tab. 1: Mathematische Beschreibung der Konzepte DAS-F, -f, -1f und -2f in Form des Spektrums und jeweiligen Maßes zur späteren Bestimmung der Konzentration.

DAS	Spektrum	Maß
-F	$A(\tilde{\nu}) \approx -\ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_{BLC}(\tilde{\nu})}\right)$	$y^F = \int d\tilde{\nu} A(\tilde{\nu})$
-f	$y^f = h_{\tilde{\nu}} * A(\tilde{\nu}) \approx -h_{\tilde{\nu}} * \ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_{BLC}(\tilde{\nu})}\right)$	$y_p^f = y_{max}^f = h_{\tilde{\nu}} * A(\tilde{\nu}) _{\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_p}$
-1f	$y^{1f} = h_{\tilde{\nu}} * \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} A(\tilde{\nu}) \approx -h_{\tilde{\nu}} * \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_{BLC}(\tilde{\nu})}\right)$	$y_{pd}^{1f} = y_{max}^{1f} - 2 y_{min}^{1f}$
-2f	$y^{2f} = h_{\tilde{\nu}} * \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} A(\tilde{\nu})$ $\approx -h_{\tilde{\nu}} * \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_{BLC}(\tilde{\nu})}\right)$	$y_{pdp}^{2f} = \frac{1}{2} (y_{max,\tilde{\nu}<\tilde{\nu}_p}^{2f} - 2 y_{min}^{2f} + y_{max,\tilde{\nu}>\tilde{\nu}_p}^{2f})$

Aus den gefilterten Spektren von DAS-f, -1f und -2f bzw. den jeweiligen Maßen ($y_p^f, y_{pd}^{1f}, y_{pop}^{2f}$) gemäß Tab. 1 lässt sich eine lineare Übertragungsfunktion unter Berücksichtigung der spektroskopischen Parameter (HITRAN, [18]) über einen großen Konzentrationsbereich zwischen 1 ppb und 1000 ppm für alle drei Konzepte aufstellen (vgl. Abb. 3). Daraus folgt, dass alle drei Konzepte überaus geeignet sind für die kalibrationsfreie Bestimmung der Konzentration. Bezüglich DAS-1f und DAS-2f werden noch zwei neuartige, basislinienfreie Varianten erprobt, kurz DAS-1f-Approx mit $y^{1f} \approx -h_{\tilde{\nu}} * \partial \tilde{\nu} / \partial \tilde{\nu} \ln(I(\tilde{\nu}))$ bzw. DAS-2f-Approx. mit $y^{2f} \approx -h_{\tilde{\nu}} * \partial^2 / \partial \tilde{\nu}^2 \ln(I(\tilde{\nu}))$. Hierbei wird die Tatsache genutzt, dass die Ableitung des natürlichen Logarithmus selbstnormierend ist ($\partial / \partial x \ln(x) = 1/x$). Insbesondere im Rahmen von DAS-2f gilt, dass der Laser zu vernachlässigen ist ($\partial^2 / \partial \tilde{\nu}^2 \ln(I_0(\tilde{\nu})) \approx 0$) sofern ein hinreichend lineares IM/WM Verhalten bzw. kleine Leistungsänderung im Verhältnis zur

typischen Leistung des Lasers rund um die Absorption bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_p$ gegeben ist. Die anschließende Konzentrationsbestimmung erfolgt analog zu den ursprünglichen BLC-Varianten von DAS-1f bzw. 2f.

Durchführung der Simulation

Zur Simulation der Absorbanz (vgl. Abb. 2b) wird eine Methankonzentration von 1 ppm bei einer optischen Weglänge von 1 m unter Standardbedingungen (296 K und 1013 mbar) bei 3271 nm (3057,7 cm^{-1}) angenommen. Gemäß Gl.(4) werden Etalons mit einer festen Amplitude von 5×10^{-4} parametrisiert. Die Etalonlänge (Periode) und -phase werden für die Simulation zwischen 1 mm und 40 mm bzw. 0 und 2π variiert. Für den Laser bzw. die Detektion wurden folgende typische Kenngrößen angenommen: Der ICL wird innerhalb von 10 ms (100 Hz) über die Absorptionslinie abgestimmt. Das IM/WM Verhältnis beträgt umgerechnet 2,5 mW/cm^{-1} bei 10 mW optischer Leistung (vgl. Abb.2a).

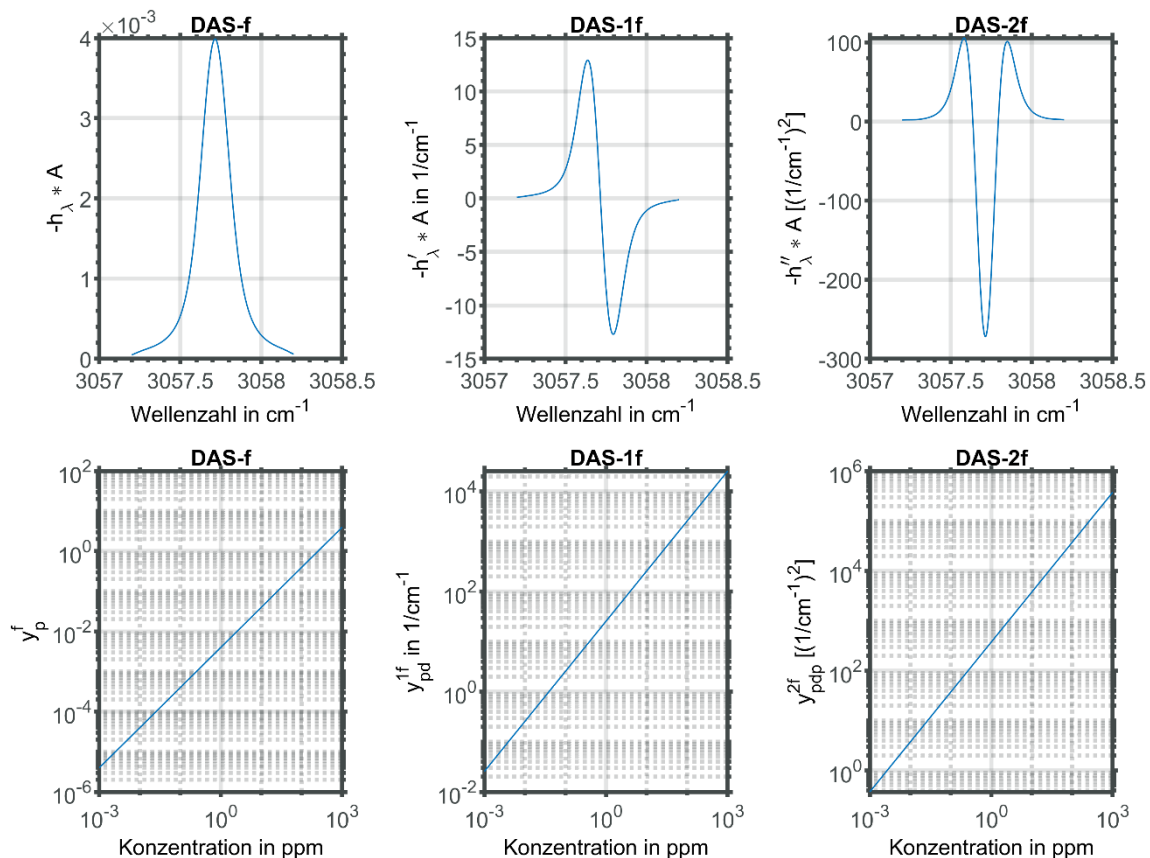


Abb. 3: (oben) Die Methanspektren mit Gauß-Filter ($\sigma \sim 0,075 \text{ cm}^{-1}$) gemäß DAS-f, DAS-1f und DAS-2f bei rund 3271 nm ($\chi=1 \text{ ppm}$, $\ell=1 \text{ m}$, $P=1013 \text{ mbar}$, $T=296 \text{ K}$). (unten) Die Transferfunktion ausgehend von den spektroskopischen Parametern für die verschiedenen Merkmale (Maße) anhand der Minima (kurz „d“ für „dip“) und Maxima (kurz „p“ für „peak“) aus den Spektren für das jeweilige DAS Konzept als Funktion der Konzentration.

Die Absorptionslinie (FWHM $\sim 0,15 \text{ cm}^{-1}$) wird mit 500 spektralen Stützstellen (Samples) in einem Abstimmereich von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ abgetastet ($0,003 \text{ cm}^{-1}/\text{Sample}$ bzw. 50 kHz Abtastrate). Zusätzlich wurde ein weißes Rauschen mit einer Standardabweichung von 5×10^{-4} pro Sample als Absorbanz äquivalent angenommen. Dies entspricht in etwa $0,2 \text{ nW/Hz}^{1/2}$ bei einer Laserleistung von 10 mW . Ein vollständiges DAS-Signal im Rahmen der Simulation gemäß Gl.(6) ist in Abb. 2d dargestellt.

Ergebnisse

Die Leistungsfähigkeit bzw. Filterwirkung der einzelnen Konzepte in Abhängigkeit verschiedener Etalonlängen und -phasen sowie weißem Rauschen sind in Abb. 4 dargestellt. Die Schwächen des etablierten DAS-F für verschiedene BLCs ist anhand der relativ starken Farbkontraste (Abweichung zur Zielgaskonzentration von 1 ppm) in Abhängigkeit der Etalonphase bzw. -länge offensichtlich. Besonders niederfrequente Etalons (z.B.

Etalonlängen $L < 20 \text{ mm}$) in Kombination mit einer Änderung der Phasenlage sind problematisch für die Flächenauswertung (DAS-F), höherfrequente Etalons (z.B. Etalonlängen $L > 20 \text{ mm}$) sind weniger problematisch. Letztere werden über die spektrale Integration unterdrückt. Methodisch bedingt kommt es bei pBLC und L-BLC in Kombination mit DAS-F zu einer Unterschätzung der Konzentration bzw. Überschätzung der Konzentration (siehe Abb. 4 bzw. Abb. 5 als Boxplot). Die Unterschätzung resultiert aus einer Wechselwirkung der Absorptionslinenausläufer mit pBLC und die Überschätzung (L-BLC) resultiert aus der Vernachlässigung der Etalons. Darüber hinaus ist für DAS-F/f (pBLC) eine ausgeprägte Oszillation der Konzentration entlang der Etalonphase und auch -länge zu erkennen, welche auf den gewichteten Polynomfit zurückzuführen ist (vgl. Fensterung in Abb. 2d). Im Gegensatz zu L- bzw. N2-BLC wirkt pBLC wie ein Hochpassfilter zur Unterdrückung (Kompensierung) niederfrequenter Etalons (z.B. Etalonlängen $L < 5 \text{ mm}$).

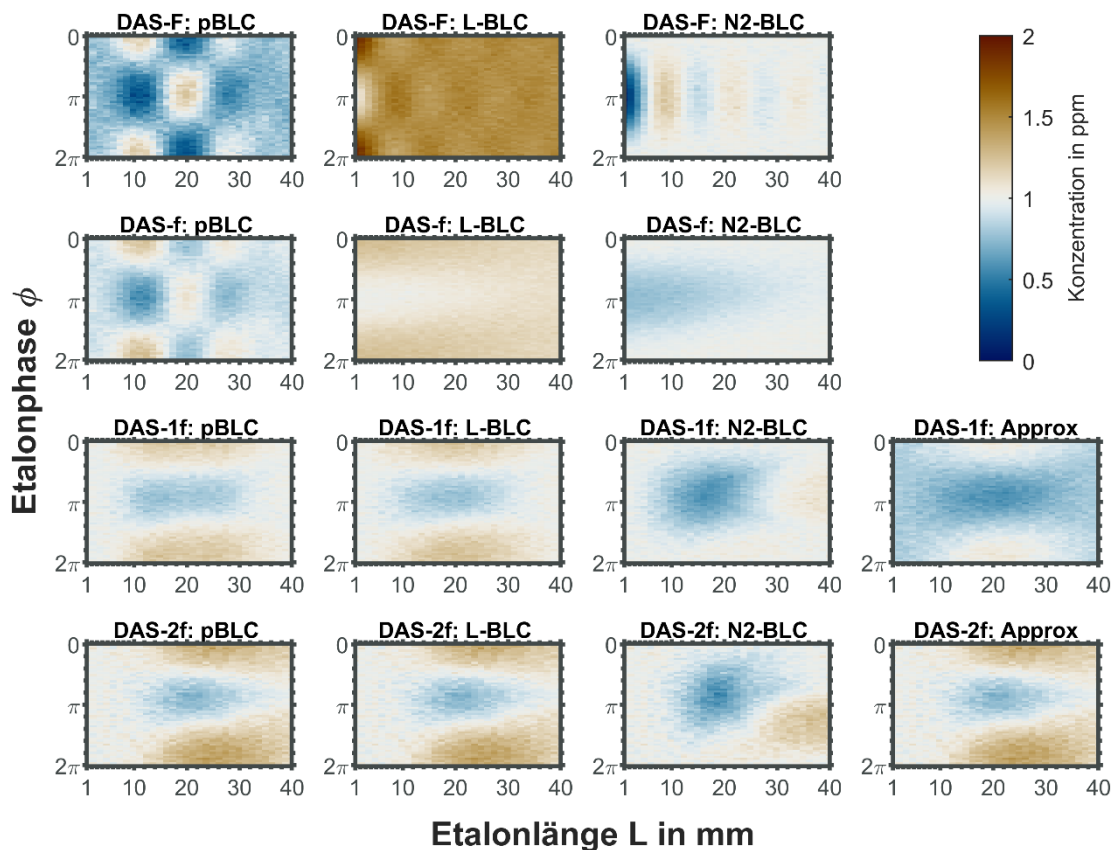


Abb. 4: Vergleich unterschiedlicher DAS-Konzepte bezüglich der Methankonzentrationsbestimmung (ca. 3271 nm , $\chi=1 \text{ ppm}$, $\ell=1 \text{ m}$, $P=1013 \text{ mbar}$, $T=296 \text{ K}$) gegenüber einer Variation der Etalonlänge bzw. -phase. Die Robustheit der DAS Signalverarbeitung (DAS-F,-f,-1f und -2f) ist in verschiedenen Ausführungen mit Basislinienkorrektur (pBLC, L-BLC bzw. N2-BLC) und ohne Basislinienkorrektur (DAS-1f bzw. DAS-2f Approx.) in Abhängigkeit der Etalonlänge und -phase dargestellt.

Hierdurch ergibt sich eine erhöhte Anfälligkeit von L- bzw. N2-BLC in Kombination mit DAS-F für optische Leistungsschwankungen (vgl. 1f-Rauschen, bzw. RIN in [9]). Die Anfälligkeit gegenüber niederfrequenten Etalons (bzw. 1f-Rauschen) nimmt bei der spektralen Analyse der Absorbanz und seiner Ableitungen (vgl. DAS-f, -1f, -2f) ab, da insbesondere die Ableitungen eine Hochpassfilterung bewirken, die mit steigender Ableitungsordnung verstärkt wird (Fourieranalyse). Infolgedessen verschieben sich die kritischen Etalonlängen für die Signalverarbeitung DAS-f, -1f und -2f zu höheren Etalonlängen. Zum Beispiel ist eine Etalonlänge von 10 mm für DAS-f kritisch, während sie für DAS-2f unkritisch ist. Je nach Konzept werden größere Etalonlängen durch den Gauß-Filter effizient unterdrückt, was auch für die Unterdrückung von weißem Rauschen gilt. Für die Ableitungen lassen sich auch basislinienfreie Varianten approximieren (DAS-1f bzw. -2f Approx). Für die Näherung von DAS-1f ist eine globale Unterschätzung zur Zielgaskonzentration aufgrund des

unvollständig kompensierten Laserhaltens sichtbar, während bei der Näherung DAS-2f praktisch kein Unterschied zu der entsprechenden Ableitungsvariante pBLC und L-BLC sichtbar ist. Die Ableitungsvarianten mit N2-BLC weisen eine Variation gegenüber L- bzw. pBLC auf, da das Referenzspektrum zu einer gewissen Phasenlage gehört und im Falle der Änderung der Phasenlage die N2-BLC eine Schwebung verursacht. Aus diesen Ergebnissen können allgemeine Erkenntnisse abgeleitet werden, die bei der optomechanischen Gestaltung eines Laserspektrometers oder der Wahl eines geeigneten Signalverarbeitungskonzepts berücksichtigt werden sollten. Beispielsweise sind Aufbauten mit optischen Elementen oder Anordnungen in der Größenordnung von etwa 10 mm oder kleiner kritisch für eine robuste und empfindliche Flächenauswertung (DAS-F), da niederfrequente Etalon-Effekte sehr wahrscheinlich auftreten. Dies gilt in gewissem Maße auch für DAS-f.

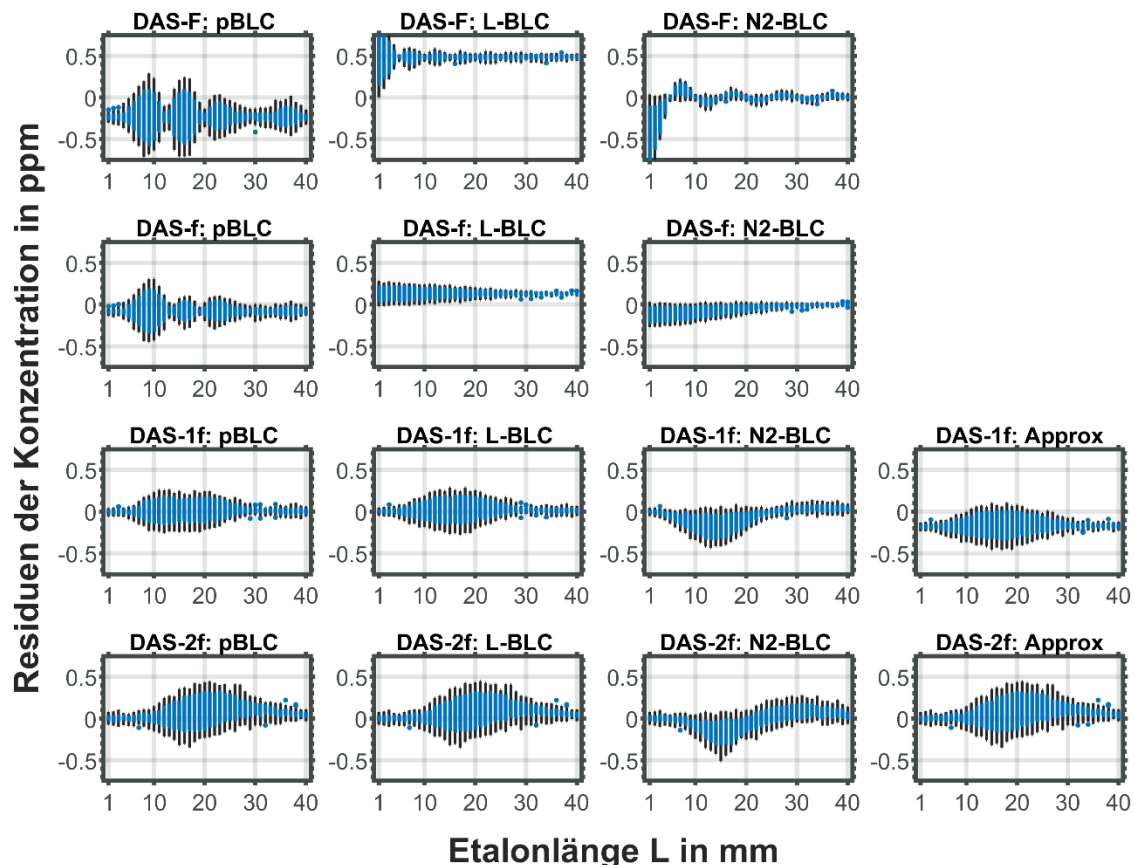


Abb. 5: Boxplot zur Darstellung der Simulationsergebnisse (vgl. Abbildung 4) als Residuum zur Zielkonzentration in ppm inklusive oberes und unteres Quartil (blau), Minimum- und Maximumwerte (schwarz) für die verschiedenen Phasenlagen in Abhängigkeit der Etalonlänge.

Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine DAS-Systemmodellierung durchgeführt, um in detaillierten Simulationen verschiedene kalibrationsfreie DAS-Konzepte in Abhängigkeit von Etalon-Effekten zu untersuchen. Diese Konzepte analysieren verschiedene Merkmale der Gasabsorption, wie die Fläche (DAS-F), das Maximum (DAS-f) oder Ableitungen erster und zweiter Ordnung (DAS-1f bzw. 2f). Insbesondere das neuartige basislinienfreie DAS-2f-Konzept zeigt vielversprechende Ergebnisse zur Unterdrückung von niederfrequenten Etalons (Etalonlängen $L < 10$ mm) bzw. 1/f-Rauschen. Hier zeigt DAS-2f klare Vorteile gegenüber etablierten Auswertungen wie der polynomialen Basislinienkorrektur (pBLC) in Kombination mit DAS-F und höchstwahrscheinlich auch weitverbreitete Linienauswertungen auf Basis eines nicht-linearen Fits. Letzteres ist noch zu untersuchen und in weiterführenden Arbeiten zu zeigen. Laserspektrometer basierend auf kompakten Bauformen für Laserdioden und Detektoren inklusive Gehäuse, Linsen, Fenstern, Spiegeln etc. sind in der Praxis möglicherweise anfälliger für Etalon-Effekte im Bereich von Millimetern gegenüber dem Zentimeterbereich. Dies gilt in geringerem Ausmaß, auch wenn Maßnahmen zur Unterdrückung von Streulicht und Interferenzen bedacht werden (z.B. Keilfenster, Antireflexbeschichtungen oder geschwärzte Oberflächen). Im Rahmen der Ferndetektionsanwendung, bei der zurückgestreutes Laserlicht schnell optische Wegunterschiede von einigen Millimetern aufweist und am Detektor interferiert, könnten die Ableitungsvarianten DAS-1f und -2f ebenfalls zu Vorteilen in Bezug auf Robustheit gegenüber DAS-F, -f oder nicht-linearen Fits zur Linienauswertung bieten.

Die basislinienfreie Variante von DAS-2f bietet nicht nur den Vorteil einer einfachen Implementierung, sondern auch das Potenzial, in Situationen eingesetzt zu werden, in denen keine Basislinienkorrektur (pBLC) möglich ist. Dies kann zum Beispiel bei einem spektralen Überlapp von mehreren Gaslinien der Fall sein. Das Prinzip der DAS-2f Näherung gilt grundsätzlich auch für alle gängigen Laser im Rahmen der TLS wie Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (VCSEL), Dioden-, Interbandkaskaden und Quantenkaskadenlaser (DL, ICL bzw. QCL), da das Abstimmverhalten (mW/cm^{-1}) im Verhältnis zur Laserleistung (mW) ähnlich ist. Allgemein kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse qualitativ auf

andere Moleküle mit Linienspektrum übertragbar sind.

Literaturnachweis

- [1] Z. Du, S. Zhang, J. Li, N. Gao, and K. Tong, *Applied Sciences*, vol. 9, no. 2, p. 338, 2019, doi: 10.3390/app9020338.
- [2] B. Fu et al., *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 57, no. 2, pp. 112–152, 2022, doi: 10.1080/05704928.2020.1857258.
- [3] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1 (2013). doi: 10.1088/0957-0233/24/1/012004.
- [4] S. Lin, J. Chang, J. Sun, and P. Xu, *Front. Phys.*, vol. 10, 2022. doi: 10.3389/fphy.2022.853966.
- [5] Z. Wang, P. Fu, and X. Chao, *Applied Sciences*, vol. 9, no. 13, p. 2723, 2019, doi: 10.3390/app9132723.
- [6] M. A. Bolshov, Y. Kuritsyn, and Y. Romanovskii, *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, vol. 106, pp. 45–66, 2015. doi: 10.1016/j.sab.2015.01.010.
- [7] M. Kwaśny and A. Bombalska, "Sensors 2023, 23, 2834. doi: 10.3390/s23052834.
- [8] A. Klein, O. Witzel, and V. Ebert, *Sensors* 14.11 (2014): 21497-21513. doi: 10.3390/s141121497.
- [9] B. Lins, P. Zinn, R. Engelbrecht, and B. Schmauss, *Appl. Phys. B*, vol. 100, no. 2, pp. 367–376, 2010. doi: 10.1007/s00340-009-3881-5.
- [10] N. Ismail, C. C. Kores, D. Geskus, and M. Pollnau, *Opt. Express, OE*, vol. 24, no. 15, pp. 16366–16389, 2016. doi: 10.1364/OE.24.016366.
- [11] P. Werle, *Appl. Phys. B*, vol. 102, no. 2, pp. 313–329, 2011. doi: 10.1007/s00340-010-4165-9.
- [12] J. B. McManus et al., *Appl. Phys. B*, vol. 119, no. 1, pp. 203–218, 2015, doi: 10.1007/s00340-015-6033-0.
- [13] C. R. Webster, G. J. Flesch, R. M. Briggs, M. Fradet, and L. E. Christensen, *Appl. Opt.*, vol. 60, no. 7, pp. 1958–1965, 2021, doi: 10.1364/ao.417074.
- [14] D. Masiyano, J. Hodgkinson, and R. P. Tatam, *Appl. Phys. B*, vol. 90, no. 2, pp. 279–288, 2008. doi: 10.1007/s00340-007-2896-z.
- [15] D. Masiyano, J. Hodgkinson, S. Schilt, and R. P. Tatam, *Appl. Phys. B*, vol. 96, no. 4, pp. 863–874, 2009, doi: 10.1007/s00340-009-3690-x.
- [16] W. M. Wang, W. J. Boyle, K. T. Grattan, and A. W. Palmer, *Appl. Opt.*, vol. 32, no. 9, pp. 1551–1558, 1993, doi: 10.1364/AO.32.001551.
- [17] C. D. Mansfield and H. N. Rutt, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 206–210, 1999. doi: 10.1088/0957-0233/10/3/016.
- [18] I. E. Gordon et al., *JQSRT* 277:107949, 2022, doi: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.