

Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie auf dem Weg zu kommerzieller Bedeutung

042 Johannes Kunsch,
Laser Components GmbH

Die Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie mittels abstimmbarer Laser – oder TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) – erreicht höchste Nachweisempfindlichkeiten in der Analytik vieler Gase. Bisher ist die Anwendung jedoch weitgehend auf das Labor beschränkt, so dass das Verfahren vergleichsweise wenig verbreitet ist. Eine größere kommerzielle Bedeutung ist vom Vordringen in die Prozessmesstechnik zu erwarten, hier ist aber noch nicht der adäquate Applikationsumfang realisiert. Der vorliegende Beitrag erleichtert die Identifikation erfolgversprechender Anwendungsbereiche und zeigt bereits einsetzende Marktentwicklungen auf.

1 Einführung

Die TDLAS ist ein hochauflösendes nicht-dispersives spektrometrisches Verfahren: Der Diodenlaser als selektive Strahlquelle tastet einen charakteristischen Teil des zu untersuchenden Spektrums ab, ein zusätzlicher Spektralapparat wird nicht benötigt. Die spektrale Abstimmung erfolgt mittels Stromänderung; so können Messfrequenzen bis hin zu MHz realisiert werden, und Auflösungen bis hin zu sub-Milliwellenzahlen (10^{-4}cm^{-1} , dies entspricht $0,000004\text{ nm}$ bei der Wellenlänge des HeNe-Lasers von 633 nm). In der Absorptionsspektroskopie wird die transmittierte Strahlung gemessen. **Bild 1** zeigt einen Beispielscan für Sauerstoff. Die Konzentration der gesuchten Substanz wird mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes unter Kenntnis der Linienformen berechnet. Eine allgemeine Einführung gibt Literatur [1], während [2] bis [4] spezifische Aspekte erläutern. In krassem Gegensatz zu den seit Jahrzehnten erzielten hervorragenden wissenschaftlichen Ergebnissen, z.B. in der Spurenanalytik, steht die bisher geringe kommerzielle Bedeutung dieser Analyse-methode. Nach eigener Einschätzung gehen wir von insgesamt nur ca. 2000 bisher weltweit aufgebauten Systemen aus. Die TDLAS fand bisher keinen Eingang in die Routineanalytik oder Prozessmesstechnik.

2 Systematisierung der Anwendungen

Die Diodenlaserspektroskopie ist ein hochauflösendes, aber leider i.a. auch ein relativ teures Verfahren. Es ist deshalb für Nischenanwendungen prädestiniert. Oft ist für die Applikation eine der (oder die Kombination mehrerer) Schlüsseleigenschaften des TDLAS-Verfahrens entscheidend; Eigenschaften, die Alternativverfahren wie FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) nicht bieten. Unsere Erfahrung zeigt, dass sich die Anwendungsfelder nach Besonderheiten der Diodenlaserspektroskopie kategorisieren lassen, und zwar etwa wie unter 2.1 bis 2.4 folgt:

2.1 Hohe Messgeschwindigkeit

Ein gutes Beispiel ist hierbei das DEGAS (Dynamic Exhaust Gas Ana-

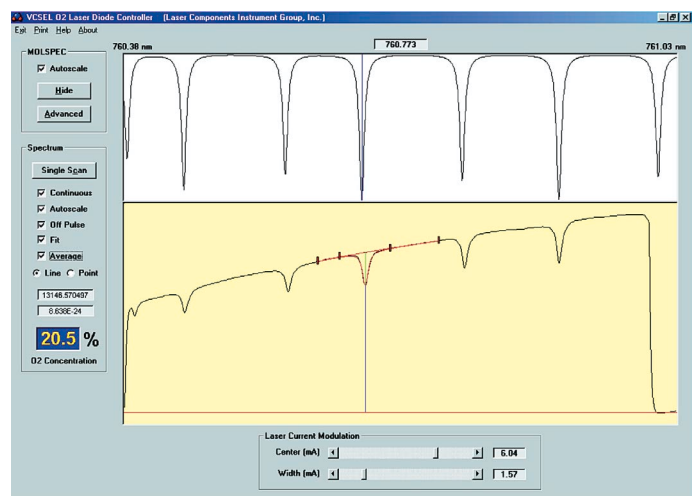


Bild 1: Das gelb hinterlegte TDLAS-Messsignal (unten) zeigt einen Beispielscan für Sauerstoff, bei dem zur Konzentrationsberechnung eine der Linien ausgewählt wurde. Die aus einer Datenbank synthetisch generierte Kurve oben dient zur Linienidentifikation.

lyzer System) des Fraunhofer-Instituts für Physikalische Messtechnik (IPM) in Freiburg. DEGAS ist ein Diodenlaserspektrometer für den schnellen, empfindlichen und selektiven Nachweis von CO und NO. Die hohe Zeitauflösung von 5 Millisekunden erlaubt es, einzelne Verbrennungszyklen und schnelle Übergänge bei der katalytischen Umwandlung auflösen zu können. Genutzt wird hier die schnelle Abstimmbarkeit der Laser über die Variation des Diodenstromes. Die hohe Selektivität der Diodenlaser ermöglicht das Aufspüren geringster Konzentrationsänderungen auch in der komplexen Matrix „Autoabgas“. FTIR Messungen mit ähnlicher Nachweisempfindlichkeit würden ca. 1 Sekunde dauern. Motorenentwickler sind so in der Lage, Situationen mit kurzzeitig hohen Emissionsspitzen erkennen zu können, die bei der heutigen Qualität der Abgasbehandlung für den Löwenanteil der verbleibenden Abgase verantwortlich sind.

2.2 Fernmessung

Eine Beispielapplikation ist die Feuerungsregelung einer Hausmüllverbrennungsanlage [5]. Der zu regelnde Prozess ist als mathematisches Modell nicht abbildbar. Eine wesentliche Prozessgröße ist der Sauerstoffgehalt in der Flamme. Traditionell erfolgt diese Messung mit einer Zirkonoxid-Sonde in der Abluft am Kesselende, da man für regeltechnisch verwertbare Ergebnisse auf eine homogene Messgasverteilung angewiesen ist (die im Feuerungsraum nicht vorliegt). Das TDLA-Spektrometer mittelt über ein größeres Volumen und bekommt so auch unter den inhomogenen Verhältnissen im Feuerungsraum messtechnisch verwertbare Ergebnisse direkt aus der

	V-763	D-1512	IR-1046
Zentrale Wellenlänge [nm]	763	1512	9560 (= 1046 cm ⁻¹)
Erhältlich von ... bis [nm]		1250 ... 1750	3070 ... 10000
Optische Leistung [mW]	0,3	2	0,15
Seitenmodenunterdrückung (SMSR) [dB]	25	25	12
Temperaturabstimmrate [nm/Kelvin]	0,06	0,1	10
Stromabstimmrate [nm/mA]	0,4	0,015	0,2
Linienbreite [MHz]	25	10	25
Betriebstemperatur [°C]	25	25	-185
Lasertyp	VCSEL	DFB	FP

Tabelle 1: Typische Spezifikationen für Laser aus der SPEC-DILAS Serie (siehe Bild 3). Der V-763 ist zur Sauerstoffsensorik geeignet, während die beiden anderen Quellen beispielhaft so gelegt sind, dass sie zur NH₃-Messung geeignet sind.

Flamme. An der Müllverbrennungsanlage Herten wurde nun die traditionelle Messung durch ein TDLA-Spektrometer ersetzt, das direkt durch den Prozessgasstrom hindurch misst. Schon die erste Erprobung, bei der das so gewonnene Signal zur Regelung genutzt wurde, zeigte, dass die optische Messung der konventionellen Betriebsmessung um ca. 70 s voraus eilt und den dynamischen Prozess tatsächlich zeitlich auflöst. Anders gesagt: die Regelung kann nicht mehr nur träge auf Vergangenheitswerte reagieren, sondern jetzt Echtzeitereignisse aufgreifen und dadurch letztlich die Schadstoffemission weiter verringern. Dabei werden die hohe spektrale Leuchtkraft und die Bündelung des Lasers genutzt um den Feuer- raum zu durchstrahlen und auch unter Staubbelastung gute Mess- ergebnisse zu erzielen. Als „Nebennutzen“ kann man hier bei geeigneter Auswertung der Messungen auch die Flammentemperatur berechnen.

2.3 Kombination von hoher Empfindlichkeit, hoher Messgeschwindigkeit und Fernmessung

Eine Messaufgabe bestand zum Beispiel darin, eine Schadstoffwolke geringster Konzentration über eine größere Entfernung vor dem Hintergrund anderer Komponenten mit wesentlich höherer Konzentration selektiv zu messen. Realisiert wurde dies im tragbaren Fernmesssystem DIM 950 des ILK (Institut für Luft- und Kältetechnik gGmbH) in Dresden: Im konkreten Fall wird Ammoniak mit einer Empfindlichkeit von ca. 4 ppb in einer offenen Messstrecke von 200 m rund um die Uhr im Reinraum überwacht, d. h. die geringe Konzentration muss innerhalb der komplexen Matrix „Raumluft“ nachgewiesen werden.

Alternative stationäre Messtechnik (z. B. ein Filterphotometer mit kleinem Probenvolumen) erfasst letztlich nur einen kleinen Raumbereich, d. h. Störungen werden entweder zeitverzögert oder evtl. auch gar nicht nachgewiesen, da sich die Schadstoffwolke auf dem Weg zur Messapparatur verdünnt. Mittels FTIR können zwar auch Fernmessungen erfolgen, aber Versuche des ILK zeigten, dass hier Emissionspeaks verschmiert werden. Dies wird verständlich anhand des Umstandes, dass ein gutes FTIR eine Auflösung von ca. 0,1 Wellenzahlen besitzt, während TDLAS um etwa 3 Größenordnungen höher auflöst. Für eine adäquate Nachweisempfindlichkeit müsste beim FTIR die Messdauer erhöht werden.

Nach Einschätzung eines verantwortlichen Ingenieurs des Endnutzers Infineon, der das System in der Halbleiterfertigung einsetzt, um die Ammoniakkonzentration in der Raumluft zu überwachen, erlaubt es die Online-Messung mit hoher zeitlicher Auflösung, Veränderungen der Raumluftqualität sehr schnell festzustellen. Das kon-

tinuierliche Monitoring ist somit dort ein wesentlicher Bestandteil bei der Schaffung eines stabilen Produktionsumfeldes in der 0,25 µm Technologie.

2.4 Weiter Temperaturbereich

Eine Ausnahmestellung nimmt der laseroptische Sauerstoffsensor ein, der bei 760 nm im nahen Infrarotbereich arbeitet. Bild 2 zeigt als Beispiel einen derartigen Sensor, der allerdings für reine Lehrzwecke konfiguriert ist (Hersteller: Laser Components Instruments Group, Wilmington, MA, USA). In der Chemieindustrie gibt es offensichtlich das Potenzial für die TDLAS, zu einer Allround-Messmethode für die Sauerstoffanalytik zu werden, ohne dass die Messung in jedem Fall genauer oder schneller als Alternativerfah-

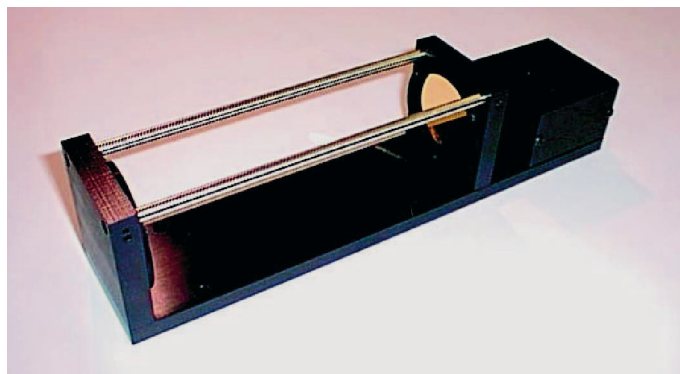


Bild 2: Laseroptischer Sauerstoffsensor für Lehrzwecke. Zu sehen ist rechts die Elektronik samt Laserquelle und links die Mehrfachreflexionszelle.

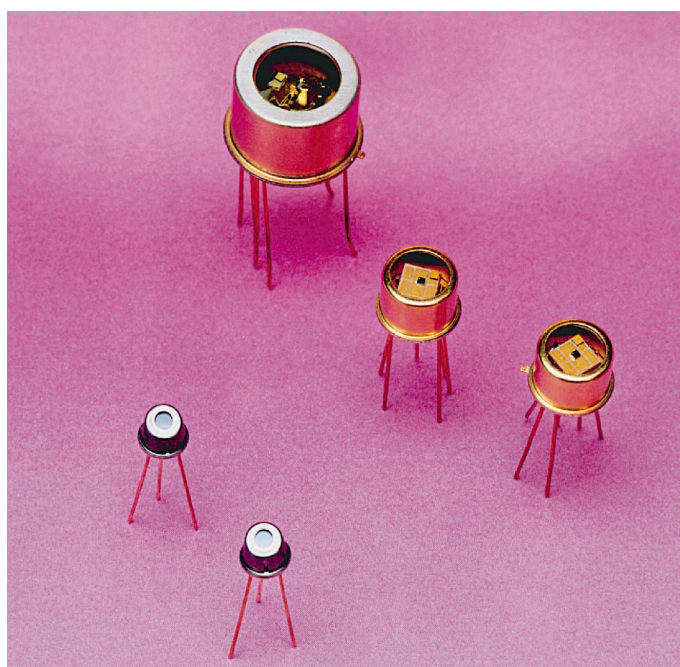


Bild 3: Verschiedene Aufbauten von spektroskopischen NIR Lasern mit und ohne Peltierstabilisierung (Baureihen SPEC-DILAS-V und SPEC-DILAS-D).

ren sein müsste: Der Vorteil liegt darin, dass es mittels TDLS möglich ist, Sauerstoff in Prozessgasen bei jeder beliebigen Temperatur bis oberhalb von 1000 °C zu bestimmen, auch bei Vorliegen brennbarer Bestandteile im Messgas. Paramagnetische Sensoren¹ arbeiten nur unterhalb von ca. 130 °C, ZrO-Sonden (Lambda Sonden) dagegen nur oberhalb von 500 °C [6].

3 Anforderungen an den Diodenlaser

Aufgrund des Messprinzips ergeben sich einige Voraussetzungen:

- Die zu messenden Proben (z.B. Autoabgase) müssen hinsichtlich ihrer Komponenten (z.B. CO) und deren charakteristischer Wellenlängen bereits vorab bekannt sein.
- Prinzipiell wird je ein Laser für jede zu messende Komponente benötigt.
- Die Diodenlaser müssen über den Abstimmbereich modensprungfrei sein. Um dies bauartbedingt sicherzustellen, sind relativ aufwendige Strukturen nötig, wie DFB (Distributed Feedback), DBR (Distributed Bragg Reflector) oder spezielle VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser). Beispielspezifikationen sind in **Tabelle 1** zusammengestellt.
- Die Quellen müssen die charakteristischen Wellenlängen punktgenau treffen können. Die Herstellung der Laser ist daher technisch anspruchsvoll und setzt eine extrem gute Beherrschung der Prozesse voraus. Beispiel: Eine Gitterperiodenänderung um 1 nm (ca. 0,5 %) bedeutet eine Verschiebung der DFB-Mode um 6,5 nm! Schon diese Verschiebung ist bei weitem zu hoch. Geeignete Diodenlaser müssen typischerweise mit ± 1 nm Toleranz spezifiziert werden.

4 Markttrends

Die Anzahl gebauter TDLAS-Systeme wird in Zukunft voraussichtlich stärker durch den industriellen Sektor und nicht mehr primär durch den Forschungsbereich bestimmt werden. Allein für das laufende Jahr erwarten wir weltweit nach eigenen Schätzungen bereits den Aufbau von 2000 TDLAS-Systemen, was in etwa der Gesamtzahl der bisher gebauten Systeme entspricht. Für die nahe Zukunft rechnen wir mit einem jährlichen Wachstum von ca. 50-100 %.

Einen wesentlichen Anteil an dieser Entwicklung wird der laseroptische Sauerstoffsensoren haben. Hier ist als erstes ein Anwendungsschub zu erwarten, insbesondere auch vor dem Hintergrund, dass es bereits mehrere unabhängige Anbieter dieser Technologie gibt. Auf einer VDI-Tagung zu „Anwendungen und Trends in der Optischen Analysentechnik“ im Februar 2002 beschäftigten sich immerhin 4 von 20 Beiträgen ausschließlich mit dem Sauerstoffnachweis mittels Diodenlaser.

Im industriellen TDLAS-Anwendungsbereich zeichnet sich derzeit ganz klar ein Trend hin zum NIR ab. Ein Hauptgrund hierfür ist die Verfügbarkeit von hochwertiger NIR-Faseroptik. Dies ermöglicht es nicht nur, Messstelle und Laser räumlich zu trennen, sondern auch über Multiplexing diese – zwar meist teurere, aber funktionell bessere – Technik simultan an mehreren Messstellen zu nutzen und so die Amortisation zu beschleunigen.

Im MIR (3-10 μ m) ist dagegen noch kein breiter Trend zur Serienapplikation zu erkennen. Hier wird sich die TDLAS vorerst noch weiter in den wissenschaftlichen Bereich und in Nischenanwendungen

ausbreiten. Die Möglichkeiten dieser Technik sind noch viel zu wenig bekannt und ausgeschöpft. Mit dem Durchsetzen des laseroptischen Sauerstoffsensors erwarten wir aber einen Popularitätsschub der Messmethode und in der Folge weitere neue Anwendungen. Mittelfristig sind also ebenfalls im mittleren Infrarotbereich größere Stückzahlen in der Analytik zu erwarten, auch durch die Entwicklung der Quantenkaskadenlaser (QCL).

Literaturhinweise:

- [1] J. STAAB: Industrielle Gasanalyse, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1994
- [2] R. GRISAR: Quantitative Gasanalyse mit abstimmbaren IR-Diodenlasern, IPM-Forschungsbericht 24-4-92, Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik, Freiburg, 1992
- [3] P. WERLE: High Sensitivity Gas Analysis by mid and near Infrared Diode Lasers, VDI Berichte 1366, 5th International Symposium on Gas Analysis by Tunable Diode Lasers, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf (1998) 1-16
- [4] J. RÖPCKE, L. MECHOLD, X. DUTEN, A. ROUSSEAU, A time resolved laser study of hydrocarbon chemistry in H₂-CH₄ surface wave plasmas, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 2336-2345
- [5] M.W. MARKUS, S. SEMER, M. WALTER, W. SCHÄFERS, L. SANDSTRÖM: Feuerungsregelung einer Hausmüllverbrennungsanlage mittels In-Situ-Diodenlaser-Spektroskopie – Betriebserfahrungen und Ausblicke, VDI Berichte 1551, Optische Analysetechnik in Industrie und Umwelt – heute und morgen, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf (2000) 67-72
- [6] W. KASTEN: Inline-Sauerstoffmessung mit Diodenlaser-Spektrometern, VDI Berichte 1667, Anwendungen und Trends in der Optischen Analysentechnik, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf (2002) 67-72

Ansprechpartner:

Dipl.-Phys. Johannes Kunsch
 Gruppenleiter
 IR-Detektoren und Diodenlaser
 Laser Components GmbH
 Werner-von-Siemens-Str. 15
 82140 Olching
 Tel. 08142/2864-28
 Fax 08142/2864-11
 eMail: j.kunsch@lasercomponents.com
 Internet: www.lasercomponents.com



¹ Paramagnetische Sensoren messen das dauerhafte Magnetfeld der O₂-Moleküle und bestimmen die Sauerstoff-Konzentration anhand der Feldstärke. Da der Effekt mit steigender Temperatur abnimmt, ist das Verfahren nur eingeschränkt nutzbar.